

双空位缺陷石墨纳米带的电子结构 和输运性质研究^{*}

欧阳方平¹⁾ 徐 慧¹⁾ 林 峰^{2)†}

1) (中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

2) (清华大学物理系, 北京 100084)

(2008 年 5 月 4 日收到, 2008 年 6 月 24 日收到修改稿)

基于第一原理电子结构和输运性质计算, 研究了 585 双空位拓扑缺陷对锯齿(zigzag)型石墨纳米带(具有椅型(armchair)边)电子结构和输运性质的影响. 研究发现, 585 双空位缺陷的存在使得锯齿型石墨纳米带的能隙增大, 并在能隙中出现了一条局域于缺陷处的缺陷态能带, 双空位缺陷的取向也影响其能带结构. 另外, 585 双空位缺陷对能隙较小的锯齿型石墨纳米带输运性质的影响较大, 而对能隙较大的锯齿型石墨纳米带影响很小, 缺陷取向并不显著影响纳米带的输运性质.

关键词: 石墨纳米带, 585 空位缺陷, 电子结构, 输运性质

PACC: 7115H, 7155, 7115M, 8160C

1. 引 言

石墨纳米带(GNRs), 一种准一维蜂窝构型单层带状石墨片(graphene), 因其新颖的电磁学性能和近年来实验制备上的一系列突破, 激发了人们极大的研究兴趣^[1-7]. 在这种具有开放边的 sp^2 碳网状体系中, 拓扑结构影响电子态和材料功能, 边缘碳原子的几何排列在电子态中发挥重要的作用. 与单壁碳纳米管类似, 石墨纳米带可以分成椅型(armchair)石墨纳米带(具有锯齿(zigzag)边缘)和 zigzag 型石墨纳米带(具有 armchair 边缘). 因为类似碳纳米管(CNTs)的结构和量子限域效应^[8-10], 这种石墨纳米带可能具有类似碳纳米管的电子特性, 有人预言利用石墨纳米带, 可能得到碳纳米管的所有性质.

585 双空位缺陷是石墨纳米带的制备过程中存在的一种重要拓扑缺陷^[11-14], 这些缺陷的存在无疑将影响石墨纳米带的性能. 目前, 双空位缺陷效应对石墨纳米带的电子输运和热力学特性影响机理不甚明晰. 我们前期工作报道了石墨纳米带的边缘和单空位缺陷效应^[14-16], 本文工作旨在利用第一性原理

电子结构和输运性质计算, 重点探讨 585 双空位缺陷对单层石墨纳米带的电子结构和输运性质影响.

2. 计算模型与方法

模型石墨纳米带的定义方法与我们以前的工作^[14-16]相同, 在本工作中, 几何结构优化和电子结构的计算是采用基于密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法的 VASP^[17] 软件包完成的. 在进行结构弛豫和电子结构的计算中, 采用广义梯度近似(GGA)处理交换相关势能, 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法自动产生, 用 $1 \times 1 \times 21$ 的 K 点抽样对应简约布里渊区. 收敛判据设为每个原子受力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 能量变化小于 0.0001 eV . 电子输运性质是采用基于密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)的计算程序包 Atomistix ToolKit (ATK)^[18,19] 中的两极体系方法完成的. 交换关联函数采取广义梯度近似(GGA), 用 $1 \times 1 \times 50$ 的 K 点抽样对应简约布里渊区, 自洽计算中的矩阵对角化混合参数设为 0.02 , 能量截断半径取为 120 Ry 以达到计算效率和精度的平衡.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50504017)、湖南省自然科学基金(批准号 07JJ3102)和中南大学理科发展基金(批准号 08SDF02)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: oyfp@mail.csu.edu.cn

3. 计算结果和讨论

3.1. 含 585 双空位缺陷石墨纳米带的优化结构与生成能

在为石墨纳米带构建双空位缺陷时,需要选定一定宽度和一定长度的石墨带作为研究的超原胞 (supercell). 宽度和长度的选择要保证石墨带边缘处的结构以及两个空位缺陷间的石墨带结构不能发生明显的变化. 对于 zigzag 型石墨带,由于宽度 m 等于 7 和 8 时,体系能隙分别为极小值和极大值^[6],因此

我们对这两种情况进行了计算. 出于长度的选择原则和考虑到计算量的限制,选定了 zigzag (7,3) 和 zigzag (8,3) 模型石墨带做为研究的超原胞.

在石墨纳米带中去掉两个相邻原子时,体系的稳定构型会形成一个 8 元环和两个 5 元环,这样的缺陷被称为 585 缺陷,是实验制备中常见的一种拓扑缺陷. 考虑被去掉的两个 C 原子间连线与带轴的取向不同,分两种情况:有斜向和平行两种,我们分别用 zig (m,n)-2s 和 zig (m,n)-2p 表示,结构优化后的构型如图 1 所示.

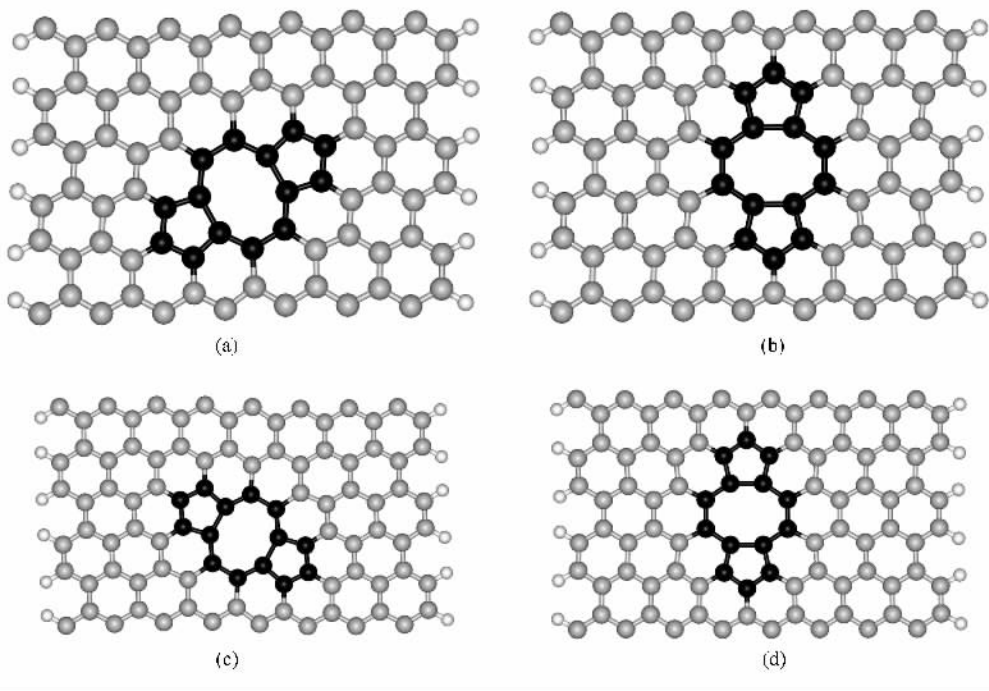


图 1 585 双空位缺陷模型石墨纳米带的超原胞优化结构图 (a) zig(7,3)-2s, (b) zig(7,3)-2p, (c) zig(8,3)-2s, (d) zig(8,3)-2p

同时,我们得到不同取向的 585 双空位缺陷的生成能分别为 6.264 eV (zig (7,3)-2s), 6.577 eV (zig (7,3)-2v), 6.423 eV (zig (8,3)-2s), 6.886 eV (zig (8,3)-2v). 空位缺陷生成能由下列公式计算得到

$$E_{\text{form,vac}} = E_{\text{T,GR/vac}} + n_{\text{C}} U - E_{\text{T,GR}},$$

其中, $E_{\text{T,GR/vac}}$ 是含缺陷石墨纳米带的总能, $E_{\text{T,GR}}$ 是相应的完整石墨纳米带的总能, n_{C} 是去掉的碳原子数, U 为碳原子的化学势. 可以看到,斜向双空位的生成能比垂直的要低,随着石墨纳米带宽度增加,其空位缺陷生成能也都略有增大.

3.2. 含 585 双空位缺陷石墨纳米带的电子性质

图 2 给出了完整的 zigzag (7,3) 和 zigzag (8,3)

的石墨纳米带以及相应的两种含 585 双空位缺陷的石墨纳米带费米面附近的能带结构,图中黑色虚线表示费米能级的位置. 从图 2(a) 可以看出,宽度为 7 的完整 zigzag 型石墨带的能隙是不同宽度石墨带能隙的极小值;从图 2(b) 中可以看出斜向双空位石墨带 (zig (7,3)-2s) 的能带,双空位缺陷的引入使得石墨带的能隙增大到约 1 eV,造成能隙较大的变化原因在于单层纳米带的量子尺寸效应. 纳米带数个原子甚至个别原子的缺失或吸附都有可能较大影响其结构,进而较大影响其能带结构,造成能隙的变化. 同时,在能隙中出现了与缺陷相关的能带. 由于双空位缺陷没有悬挂键,因此能隙中只有一条能带,是局域于 585 缺陷的缺陷态;从图 2(c) 中可以看到平行

585 双空位缺陷石墨带(zig(7,3)-2p)的能带,与斜向双空位缺陷的能带结构相比,平行双空位的能带结构略有变化,主要体现在缺陷态的能量更靠近导带顶,并且缺陷态的能量的最小值不像斜向双空位在 X 点,而是在 Γ 点和 X 点之间.这说明 585 缺陷双空位的取向会对能带结构产生一定影响.从图 2

(d) — (f) 看到完整和两种含 585 空位缺陷的宽度为 8 的 zigzag 型石墨带的能带结构,由于宽度为 8 的 zigzag 型完整石墨带的能隙处于极大值,因此空位缺陷的引入并不使能隙增大.斜向缺陷态的能带的最小值在 X 点,平行缺陷态的能带的最小值在 Γ 点,这也说明 585 缺陷的取向会对能带结构产生一定影响.

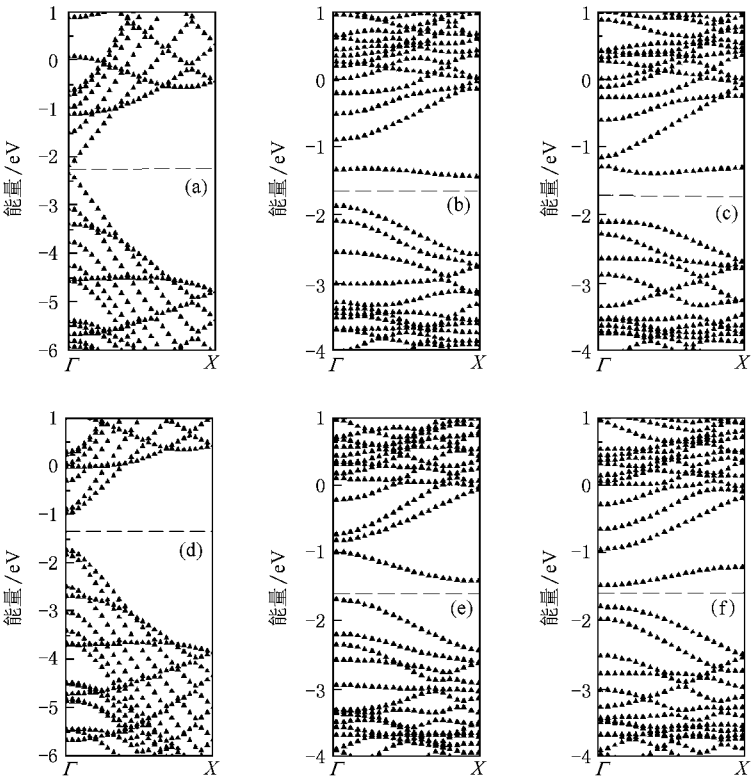


图 2 585 双空位缺陷和完整石墨纳米带费米面附近的能带结构 黑色虚线表示费米能级的位置
(a) zig73 完整, (b) zig(7,3)-2s, (c) zig(7,3)-2p, (d) zig83 完整, (e) zig(8,3)-2s, (f) zig(8,3)-2p

3.3. 完整和含 585 双空位缺陷型石墨纳米带的输运性质

用基于非平衡格林函数和密度泛函理论(DFT)的 Atomistix ToolKit2.0 中的两极体系方法对石墨纳米带的输运性质进行计算.用完整的石墨纳米带作为两边的电极,把前面弛豫的完整或含缺陷的一段石墨纳米带在 Z 方向前后各补上 1 到 2 个最小周期单元作为被研究的中心散射区域.

图 3 给出了 zig7 和 zig8 完整和两种含 585 双空位缺陷石墨纳米带的伏安特性.从图 3 可见,对于宽度为 7 的石墨带,由于其能隙很小只有 0.15 eV,因此有近似线性的伏安曲线,在 2 V 偏压下已有 135 μ A 的电流,而宽度为 8 的石墨带能隙很大,呈现出典型半导体材料的伏安曲线.

对于宽度为 7 的一段 zigzag 型石墨带,两种双空位缺陷则使得电流明显减小,伏安曲线不再近似成线性.这是因为双空位缺陷使得石墨带能隙增大,能隙间产生一条对应于 585 缺陷的较为平直的缺陷态.由于缺陷态较为局域,对输运不作贡献,因此电流明显降低.对于宽度为 8 的一段 zigzag 型石墨纳米带,两种 585 双空位缺陷对石墨纳米带的输运性质影响不大,仍是半导体型的伏安特性,只是电流略有增减.这是因为若去掉空位缺陷产生的局域能带,含缺陷的石墨带的能带结构和完整石墨纳米带的能带结构很相似,所以伏安曲线变化不大,这再次说明缺陷态对输运不作贡献.

由上面的计算结果和分析可以看出,585 双空位缺陷对能隙较小(金属性)的 zigzag 型石墨纳米带输运性质的影响较大,而对能隙较大(半导体性)的

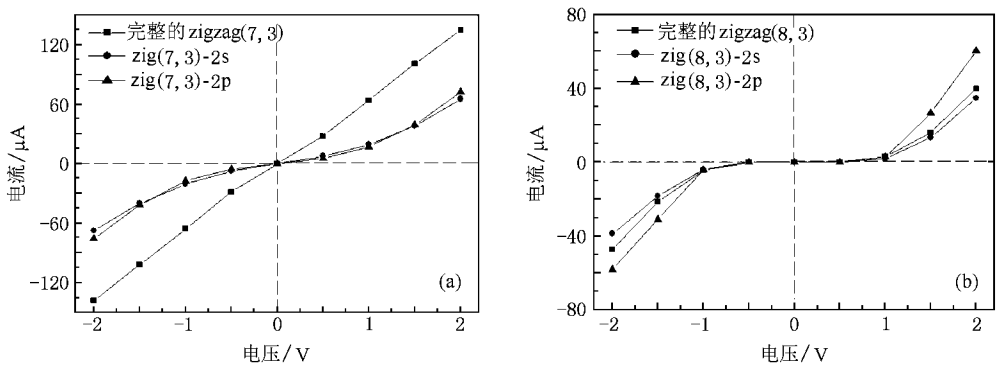


图 3 完整和含 585 双空位缺陷石墨纳米带的伏安特性 (a) 宽度为 7, (b) 宽度为 8

zigzag 型石墨纳米带影响很小,同时,双空位缺陷取向的不同并不会给输运性质带来显著影响.

4. 结 论

利用第一性原理电子结构和输运性质计算方法,研究了 585 双空位拓扑缺陷对 zigzag 型石墨纳米带的电子结构和输运性质的影响.得到了如下结论:1) 585 双空位缺陷的存在使得 zigzag 型石墨纳米带的能隙增大,并在能隙中出现了一条局域于缺

陷处的缺陷态能带;2) 585 双空位缺陷对能隙较小的 zigzag 型石墨纳米带输运性质的影响较大,而对能隙较大的 zigzag 型石墨纳米带影响很小;3) 双空位缺陷的取向对其能带结构产生影响,但并不显著影响纳米带的输运性质.这些研究结果将有助于理解石墨电子学的电子输运规律,对基于石墨纳米带的器件设计与制造具有指导意义.

感谢清华大学物理系李缵轶同学和黄兵博士的有益讨论和帮助.

[1] Wang J J, Zhu M Y, Outlaw R A, Zhao X, Manos D M, Holloway B C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1265

[2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666

[3] Zhang Y B, Joshua P, William V, Philip K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073104

[4] Zhang Y B, Tan Y W, Horst L, Philip K 2005 *Nature* **438** 201

[5] Berger C, Song Z M, Li X B, et al 2006 *Science* **312** 1191

[6] Yan Q M, Huang B, Yu J, Zheng F W, Zang J, Wu J, Gu B L, Liu F, Duan W H 2007 *Nano Lett.* **7** 1469

[7] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805

[8] Zhang Z X, Zhang G M, Du M, Jin X X, Hou S M, Sun J P, Gu Z N, Zhao X Y, Liu W M, Wu J L, Xue Z Q 2002 *Chin. Phys.* **11** 804

[9] Cao J X, Yan X H, Xiao Y, Ding J W 2003 *Chin. Phys.* **12** 1440

[10] Kong W J, Li L, Zhang D L, Pan Z W 2005 *Chin. Phys.* **15** 2090

[11] Stone A J, Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501

[12] Xu S C, Irle S, Musaev D G, Lin M C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1355

[13] Ayako H, Kazu S, Alexandre G, Koki U, Sumio I 2004 *Nature* **430** 870

[14] Ouyang F P, Huang B, Li Z Y, Xiao J, Wang H Y, Xu H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12003

[15] Ouyang F P, Xu H, Li M J, Xiao J 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 328 (in Chinese) [欧阳方平、徐 慧、李明君、肖 金 2008 物理化学学报 **24** 328]

[16] Ouyang F P, Xu H, Wei C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1073 (in Chinese) [欧阳方平、徐 慧、魏 辰 2008 物理学报 **57** 1073]

[17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

[18] Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441

[19] Brandbyge J L, Mozos P, Ordejón J T, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

The electronic structure and transport properties of graphene nanoribbons with divacancies defects^{*}

Ouyang Fang-Ping¹⁾ Xu Hui¹⁾ Lin Feng^{2)†}

1) (School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 4 May 2008 ; revised manuscript received 24 June 2008)

Abstract

Based on first-principles calculation of the electronic structure and transport properties, we study the electronic structure and transport properties of graphene nanoribbons (GNRs) with 585 divacancies defects. It is shown that because of the existence of 585 divacancies defects, there are defected band belts in the energy gap located at the defects for the zigzag graphene nanoribbon (ZGNRs) and their energy gaps will increase. The spatial orientations of the divacancies defects have effect on the electronic structure of the system. In addition, the influences of 585 divacancies defects on the transport properties of the ZGNRs with small energy gaps are great, while that on the transport properties of the ZGNRs with large energy gaps are small. And the spatial orientations of the defects have no obvious influence on the transport properties.

Keywords : graphene nanoribbons, 585 divacancies defects, electronic structure, transport properties

PACC : 7115H, 7155, 7115M, 8160C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50504017), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No.07JJ3102), and the Science Develop Foundation of Central South University, China (Grant No. 08SDF02).

[†] Corresponding author. E-mail :oyfp@mail.csu.edu.cn