

# 扶手椅型石墨纳米带的双空位缺陷效应研究\*

欧阳方平<sup>1)</sup> 王晓军<sup>2)</sup> 张 华<sup>1)</sup> 肖 金<sup>1)</sup> 陈灵娜<sup>1)</sup> 徐 慧<sup>1)†</sup>

1) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

2) 井冈山大学工学院, 吉安 343009)

(2008 年 10 月 15 日收到, 2008 年 12 月 23 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理电子结构和输运性质计算, 研究了扶手椅型石墨纳米带(具有锯齿边缘)的双空位缺陷效应. 研究发现, 双空位缺陷的存在并没有改变石墨纳米带的金属特性, 但改变了费米面附近的能带结构. 同时, 双空位缺陷的取向对石墨纳米带的输运性质有很重要的影响. 对于奇数宽度的纳米带, 斜向双空位缺陷使得石墨带导电性能减弱, 而垂直双空位能基本保留原有的线性伏安特性, 导电性能降低较少; 对于偶数宽度的纳米带, 斜向双空位缺陷会使石墨带导电性能明显增强, 而垂直双空位缺陷则具有完整石墨带的输运性质.

关键词: 石墨纳米带, 585 双空位缺陷, 电子结构, 输运性质

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

## 1. 引 言

单层石墨片的成功剥离和石墨纳米带(graphene nanoribbons)的成功制备引起了人们对此类碳基纳米材料研究的极大热情<sup>[1-6]</sup>. 这种石墨纳米带具有类似碳纳米管(CNTs)的结构和量子限域效应<sup>[7,8]</sup>, 是潜在的新一代微纳电子学的候选基础材料之一. 石墨纳米带具有开放边的  $sp^2$  碳网状体系, 其拓扑结构影响此类碳基纳米体系的电子性质, C 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扶手椅(armchair)型石墨纳米带(具有锯齿边缘)和锯齿(zigzag)型石墨纳米带(具有扶手椅边缘). 扶手椅型石墨纳米带表现为金属性, 锯齿型石墨纳米带随带宽不同表现为金属性或半导体性, 能隙存在振荡现象<sup>[5]</sup>.

石墨片和石墨带在最初的制备过程中不可避免地产生各种缺陷, 如拓扑缺陷、空位和吸附原子<sup>[9,10]</sup>. 实验发现, 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, 这些缺陷的存在会影响其结构和性能<sup>[9,10]</sup>. 我们的前期工作报道了石墨纳米带的边缘和单空位缺陷效应<sup>[11,12]</sup>, 本文工作旨在探讨扶手椅型单层石墨纳米带的双空位

缺陷效应. 利用第一性原理方法研究 585 双空位缺陷对扶手椅型石墨纳米带电子结构和输运性质的影响.

## 2. 计算方法与模型

在本工作中模型石墨纳米带的定义方法与我们以前的工作<sup>[11-13]</sup>相同. 几何结构优化和电子结构的计算采用基于密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法的 VASP 软件包完成. 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  $0.1 \text{ eV/nm}$ , 能量变化小于  $0.0001 \text{ eV}$ . 电子输运性质采用基于 DFT 和非平衡格林函数的计算程序包 ATK (Atomistix ToolKit)<sup>[14,15]</sup> 中的两极体系方法完成. 基于 DFT, ATK 实现了赝势法和原子轨道线性组合方法等现代电子结构计算方法. 在此基础上, 利用非平衡格林函数方法来处理纳米器件在外置偏压下的电子输运性质. 因此能处理纳米器件中的两个电极具有不同化学势时的情况, 可计算纳米器件在外置偏压下的电流、穿过接触结的电压降、电子透射波和电子的透射系数

\* 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: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

等等.交换关联函数采取 GGA,用  $1 \times 1 \times 50$  的  $K$  点抽样对应简约布里渊区,自洽计算中的对角混合参数设为 0.02,格点截断能取为  $120 R_y$  以达到计算效率和精度的平衡.

在石墨纳米带中去掉两个相邻 C 原子时,体系的稳定构型会形成 1 个八元环和 2 个五元环,这样的缺陷被称为 585 缺陷(结构优化后的构型如图 1 所示),是实验制备中常见的一种拓扑缺陷.考虑被去掉的两个 C 原子间连线与纳米带轴的取向不同,

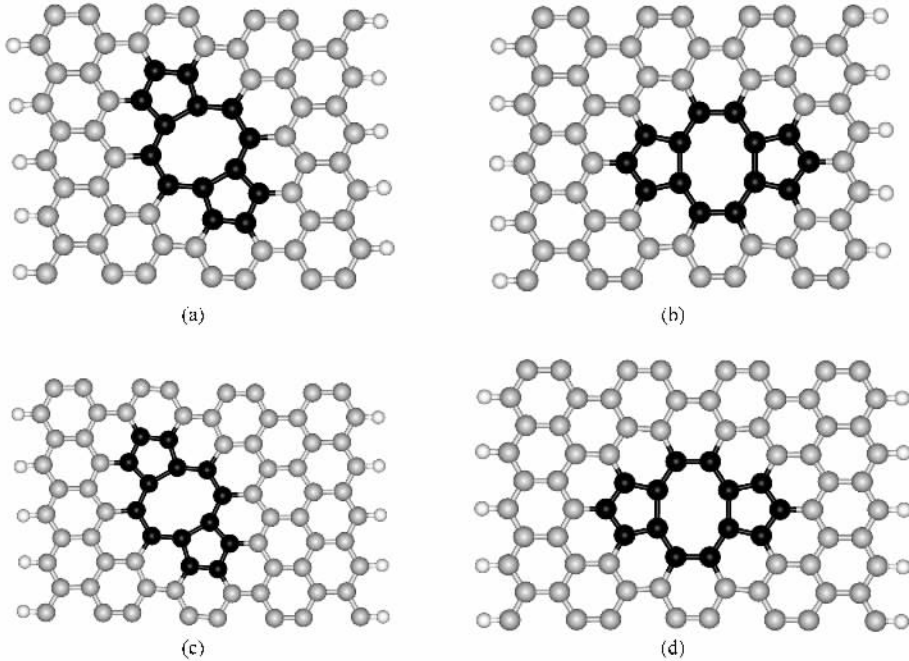


图 1 585 双空位缺陷模型扶手椅型石墨纳米带的超原胞优化结构 (a)  $am(7,5)-2s$  (b)  $am(7,5)-2v$  (c)  $am(8,5)-2s$  (d)  $am(8,5)-2v$

表 1 不同取向的双空位缺陷生成能

缺陷类型	$am(7,5)-2s$	$am(7,5)-2v$	$am(8,5)-2s$	$am(8,5)-2v$
生成能/eV	6.049	6.025	6.227	6.468

### 3. 计算结果和讨论

#### 3.1. 585 双空位缺陷石墨纳米带的电子性质

首先,在表 1 中给出了不同取向的 585 缺陷在不同尺寸的石墨纳米带中的生成能.空位缺陷生成能由下列公式计算得到:

$$E_{\text{form}}^{\text{vac}} = E_{\text{T}}^{\text{CR,vac}} + n_{\text{C}} \mu^{\text{C}} - E_{\text{T}}^{\text{CR}},$$

其中  $E_{\text{T}}^{\text{CR,vac}}$  是含缺陷石墨纳米带的总能,  $E_{\text{T}}^{\text{CR}}$  是相应的完整石墨纳米带的总能,  $n_{\text{C}}$  是去掉的 C 原子数,  $\mu^{\text{C}}$  是 C 原子的化学势.从表 1 数据可以看到,斜

分为斜向和垂直两种情况,我们分别用  $am(m,n)-2s$  和  $am(m,n)-2v$  表示.构建双空位缺陷时,需要选择一定宽度和一定长度的石墨带作为研究的超原胞(supercell).宽度和长度的选择原则是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.对于扶手椅型石墨带,分为奇数边和偶数边(对应体系的左右对称),本工作中选定扶手椅(7,5)和扶手椅(8,5)作为模型石墨带的超原胞.

向双空位的生成能比垂直双空位的生成能要低,随着石墨纳米带宽度的增加,其空位缺陷生成能也都略有增大.

图 2 给出了完整的扶手椅(7,5)和扶手椅(8,5)石墨纳米带以及相应的两种含 585 双空位缺陷石墨纳米带的能带结构,图中短划线表示费米能级的位置.图 2(a)是宽度为 7 的完整扶手椅型石墨带的能带结构,费米面处两条简并的平直能带即为接近  $X$  点的边缘态,而费米面上下两条倾斜的能带对应于边缘态向石墨带中部渗透而发生的能带分裂.图 2(b)是斜向双空位缺陷纳米带的能带图,可以看出紧贴费米能级的仍是两条简并的边缘态,双空位缺陷的引入也不会使边缘态消失.费米能级上的那条较为平直的能带主要来自 585 缺陷的贡献,因此可认为它是一条缺陷态,体现了缺陷间的相互作用.

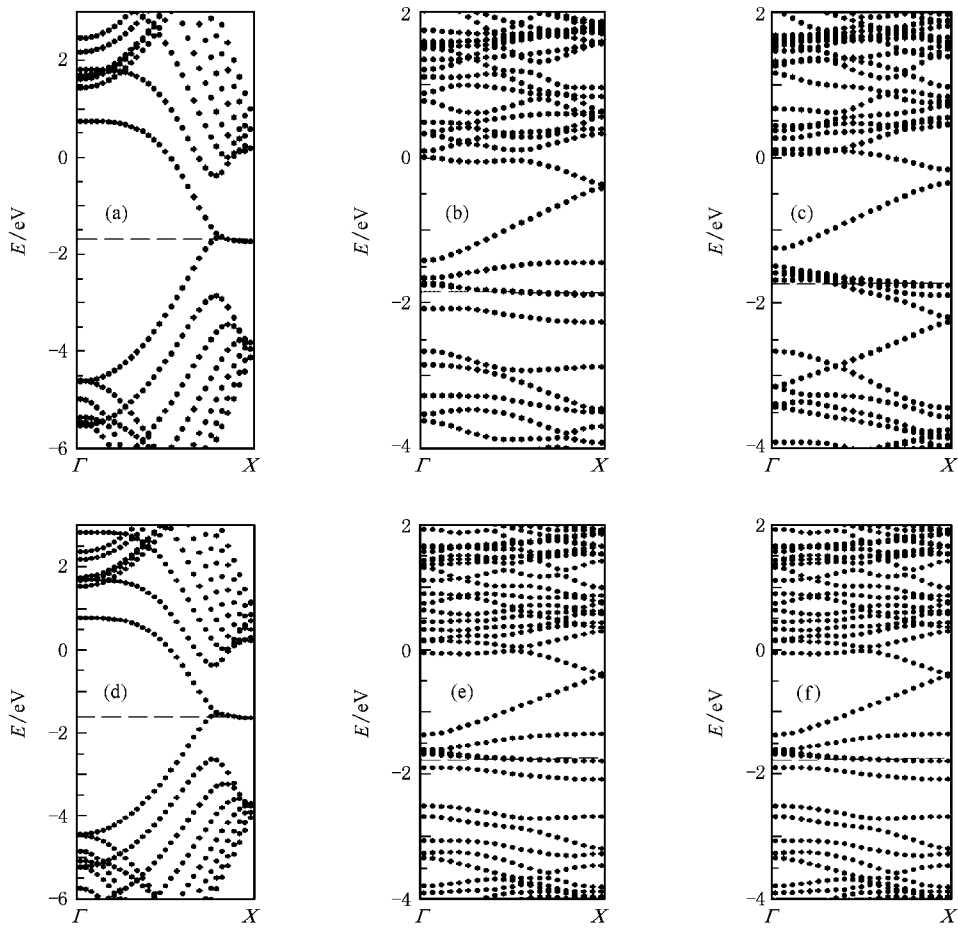


图2 585 双空位缺陷和完整扶手椅石墨纳米带费米面附近的能带结构 (a)  $\lambda_{\text{arm}}(7,5)$  完整 (b)  $\lambda_{\text{arm}}(7,5)-2s$  (c)  $\lambda_{\text{arm}}(7,5)-2v$  (d)  $\lambda_{\text{arm}}(8,5)$  完整 (e)  $\lambda_{\text{arm}}(8,5)-2s$  (f)  $\lambda_{\text{arm}}(8,5)-2v$

费米能级下的那条能带对应于完整石墨带中费米能级下那条斜向的能带,是边缘态向石墨带中部扩展的能带,但是由于 585 缺陷的存在,缺陷态和边缘态发生相互作用,使得这条能带变得较为平直.图  $\chi$  (c) 是垂直双空位缺陷的能带图,接近  $X$  点处紧贴费米能级的两条能带仍是边缘态,和斜向双空位缺陷一样边缘态不会消失.往下约 0.2 eV 的能带主要来自 585 缺陷的贡献,它是一条缺陷态.与斜向双空位的缺陷态不同的是两相邻缺陷间的 C 原子对该能带没有贡献,这是因为这种构型下两缺陷间距要大一些,相互作用较弱.再往下的一条能带是边缘态向石墨带中部渗透和 585 缺陷发生相互作用的一条能带,它同样对应于图  $\chi$  (a) 中费米能级下那条斜向的能带.图  $\chi$  (d)–(f) 为宽度为 8 的完整扶手椅型石墨纳米带和两种 585 双空位缺陷石墨带的能带结构,与宽度为 7 的能带图进行比较,可以看到相同空位缺陷的能带结构十分相似.

从图 2 整体上看,585 双空位缺陷的存在并没

有改变扶手椅型石墨纳米带的金属特性,只是在体系的费米面附近引起了能带结构的改变.

### 3.2. 完整和 585 双空位缺陷石墨纳米带的输运性质

以完整的石墨纳米带作为体系两边的电极,把弛豫的完整或含缺陷的一段石墨纳米带在带轴方向前后各补上 1 个或 2 个最小周期单元作为被研究的中心散射区域.我们用基于非平衡格林函数和 DFT 的 ATK 中的两极体系方法对石墨纳米带的输运性质进行了计算.

图 3 分别出了宽度为 7 和 8 完整的和含两种 585 双缺陷扶手椅型石墨纳米带的电流-电压特性.对于宽度为 7 的完整石墨纳米带,它和金属材料一样有线性的伏安曲线,在 2 V 偏压下已有 150  $\mu\text{A}$  的电流,而宽度为 8 的石墨纳米带则有类似半导体材料的伏安曲线,在小偏压下电流很小且基本不变,当偏压大于某一值时电流开始显著增大,但在 2 V 偏压下仍只有 22  $\mu\text{A}$  的电流,说明它的导电能力远不

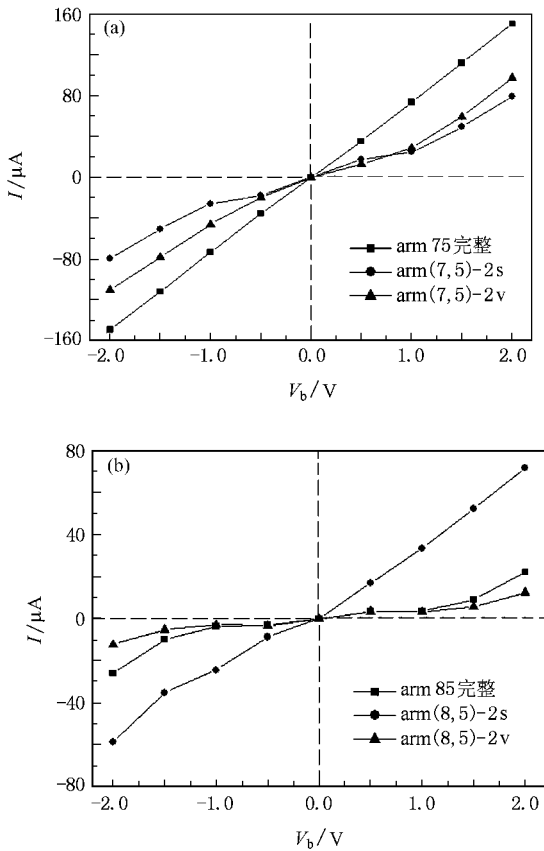


图3 完整和含585双空位缺陷的石墨纳米带的伏安特性  
(a) arm(7,5)带 (b) arm(8,5)带

如宽度为7的石墨带,宽度为7和8完整(锯齿状边缘)石墨纳米带虽然都有着非常相似的金属性的能带结构,却表现出特别的对称性依赖的输运行为,其中不对称的石墨纳米带类似于传统导体而具有线性的伏安曲线,但对称的石墨纳米带伏安特性却严重偏离欧姆关系,这一输运特性上的差异来源于体系电子结构的对称性,这与最近李缙轶等<sup>[16]</sup>所做工作相符合.图3(a)是宽度为7的一段扶手椅型石墨纳米带中分别含有斜向和垂直585双空位缺陷时的电流-电压特性曲线.从图3(a)可以看出,由于空位缺陷的引入使得电流比完整石墨带的电流有所降低,这主要是因为居于中部的空位缺陷破坏了原有的输运通路,使输运受到一定限制.图3(b)是宽度为8的一段扶手椅型石墨带中分别含有斜向和垂直585

双空位时的电流-电压特性曲线.从图3(b)可以看到,斜向双空位缺陷都使得石墨带的电流有显著增大,在正向偏压下伏安曲线基本呈线性,输运能力明显增强,而垂直双空位缺陷则和完整石墨带的伏安特性相似,并且电流还有所减小.这主要是因为斜向双空位缺陷破坏了体系原有的左右对称性,从而使费米能级附近的电子结构发生了明显的变化,因此导电性明显增强;而垂直双空位缺陷保留了体系的左右对称性,使能带结构和完整石墨带较为相似,所以有相同的伏安特性,但是由于缺陷处电子较为局域,对输运起到一定阻碍作用,因而电流略小于完整石墨带.

从以上结果和分析可知,对于奇数宽度的扶手椅型石墨纳米带,斜向585双空位缺陷使得石墨纳米带导电性能减弱,而垂直双空位能基本保留原有的线性伏安特性,导电性能降低较少.对于偶数宽度的扶手椅型石墨纳米带,斜向双空位缺陷会使石墨纳米带导电性能明显增强,而垂直双空位缺陷则具有完整石墨带的输运性质.因此585双空位缺陷的取向对扶手椅型石墨纳米带的输运性质有很重要的影响.

## 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双空位缺陷对单层扶手椅型石墨纳米带的电子结构和输运性质的影响.从整体上看,585双空位缺陷存在并没有改变石墨带金属的特性,只是改变了在费米面附近的能带结构.585双空位缺陷的取向对扶手椅型石墨纳米带的输运性质有很重要的影响.对于左右不对称的扶手椅型石墨纳米带,斜向585双空位缺陷使得石墨纳米带导电性能减弱,而垂直双空位缺陷能基本保留原有的线性伏安特性,导电性能降低较少.对于左右对称的扶手椅型石墨纳米带,斜向双空位缺陷会使石墨纳米带导电性能明显增强,而垂直双空位缺陷则具有完整石墨纳米带的输运性质.

感谢清华大学物理系李缙轶和黄兵博士的有益讨论.

- [ 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 , Tan Y W , Horst L , Philip K 2005 *Nature* **438** 201
- [ 4 ] Berger C , Song Z , Li X B , Wu X S , Brown N , Didier M , Li T B , Joanna H , Alexei N , Edward H C , Phillip N , de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [ 5 ] 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
- [ 6 ] Ouyang F P , Huang B , Li Z Y , Xiao J , Wang H Y , Xu H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12003
- [ 7 ] 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
- [ 8 ] Cao J X , Yan X H , Xiao Y , Ding J W 2003 *Chin. Phys.* **12** 1440
- [ 9 ] Ayako H , Kazu S , Alexandre G , Koki U , Sumio I 2004 *Nature* **430** 870
- [ 10 ] Rodrigo G A , Fazzio A , Alex A , Frederico D N , Silva A J 2007 *Nano Lett.* **7** 2459
- [ 11 ] 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 ]
- [ 12 ] 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 ]
- [ 13 ] Ouyang F P , Wang H Y , Li M J , Xiao J , Xu H C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7132 ( in Chinese ) [ 欧阳方平、王焕友、李明君、肖金、徐 慧 2008 物理学报 **57** 7132 ]
- [ 14 ] Ordejón P , Artacho E , Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441
- [ 15 ] Brandbyge J L , Mozos P , Ordejón J T , Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [ 16 ] Li Z Y , Qian H Y , Wu J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206802

## The divacancy-defect effect of armchair graphene nanoribbons \*

Ouyang Fang-Ping<sup>1)</sup> Wang Xiao-Jun<sup>2)</sup> Zhang Hua<sup>1)</sup> Xiao Jin<sup>1)</sup> Chen Ling-Na<sup>1)</sup> Xu Hui<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 , China )

<sup>2)</sup> Institute of Technology Jinggangshan University , Ji'an 343009 , China )

( Received 15 October 2008 ; revised manuscript received 23 December 2008 )

### Abstract

By using first-principles electronic structure and transport calculations based upon the density functional theory , we have studied the divacancy-defect effect of armchair graphene nanoribbons with zigzag edges. It is shown that the existence of 585 divacancy defects do not change the metallic characteristics of graphene nanoribbon , while changing the energy band structures near the Fermi energy level. Moreover , the spatial orientations of the divacancy defects have obvious effect on the transport properties of armchair graphene nanoribbons : for armchair graphene nanoribbons with odd width , slanting divacancies defects weaken conducting performance of graphene nanoribbons , while graphene nanoribbons with vertical divacancies defects basically remain linear  $I$ - $V$  characteristics and little decrease in conducting capacity . For armchair graphene nanoribbons with even width , inclined divacancy defects increase the conducting property of graphene nanoribbons , while graphene nanoribbons with vertical divacancy defects have  $I$ - $V$  characteristics of the perfect graphene nanoribbons.

**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 Development Foundation of Central South University , China ( Grant No. 08SDF02 ) .

† Corresponding author. E-mail : xuyfp04@mails.tsinghua.edu.cn