

含孔缺陷石墨烯纳米条带的电学特性研究*

魏晓林^{1)†} 陈元平¹⁾ 王如志²⁾ 钟建新¹⁾

1) (湘潭大学量子工程与微纳能源技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

2) (北京工业大学材料学院薄膜实验室, 北京 100124)

(2012 年 8 月 29 日收到; 2012 年 10 月 24 日收到修改稿)

本文系统地研究了不同形状(三方、四方及六方)的孔缺陷对锯齿形石墨烯纳米条带电学特性的影响. 结果表明: 孔缺陷形状对于石墨烯纳米条带的电导及电流特性影响显著, 其可能源于不同形状的孔缺陷边界对于电子散射的不同; 另外, 当缺陷悬挂吸附氢或氮原子, 将引起孔缺陷形状改变, 因此不同孔缺陷吸附对于石墨烯纳米条带的电学特性的影响也各不相同. 本研究将为石墨烯基电子器件失效分析及石墨烯孔结构器件设计提供有价值的理论指导.

关键词: 石墨烯, 孔缺陷, 电学特性**PACS:** 71.15.Mb, 73.63.-b**DOI:** 10.7498/aps.62.057101

1 引言

最近石墨烯由于在电学、力学等方面的优异性质, 引起了人们极大的研究兴趣^[1,2], 尤其是缺陷的引入对于改善石墨烯的性质具有重要意义, 因而缺陷或孔洞石墨烯的研究引起了人们的关注^[3-5]. 研究表明, 如果石墨烯结构中存在多孔缺陷, 其储氢能力将会极大地增强^[6]. 孔和缺陷的引入将改变石墨烯的电子结构, 可以用作增强型分子传感器等石墨烯纳米器件, 如石墨烯纳米孔的引入甚至能导致 DNA 测序技术的革新^[7-10], 哈佛大学和美国麻省理工学院的研究人员证实石墨烯可制成人工膜用于 DNA 测序^[11]. 石墨烯孔结构的形成有多种方法, 包括化学腐蚀、高能粒子轰击^[12-16]等, 石墨烯基电子器件实际应用中可能在高能粒子轰击或化学腐蚀等作用下形成孔缺陷, 从而影响其器件性能. 最近, 研究人员观察到石墨烯孔结构及其悬键的气体吸附可能导致一些特殊电子输运性质^[17-22]. 然而, 迄今很少有文献系统报道石墨烯孔结构形成机理和石墨烯电输运性能的相互关系以及对石墨烯

基器件性能的影响. 因此, 本文将针对含不同形状的孔缺陷石墨烯以及纳米条带, 研究了石墨烯中孔结构对其电子性质及输运行为的影响, 将为石墨烯电子器件的失效分析及其孔纳米器件设计与制作提供可靠的理论基础.

2 理论模型及计算方法

图 1 给出了已经过结构优化弛豫的几种带有不同形状的孔的锯齿形石墨烯条带(ZGNR)的结构示意图. 图 1(a)是一个六边形的孔, 图 1(b)是一个四边形的孔, 而图 1(c)是一个三角形的孔. 在结构优化以后, 六边形和四边形的孔形状几乎没有变化, 而三角形的孔发生了较大的形变, 与孔相连的几个六边形碳环都变成了五边形. 这主要是因为三角形的几个顶点处原子距离较近, 所以发生了明显的重构. 完美 ZGNR 的宽度为 5 (即五条锯齿型碳链), 整个体系包括三部分: 左右两个半无限长的电极和中心散射区域, 所有条带边界碳原子都经氢原子(白色)饱和处理以保证其结构的完美性和电子的稳定性. 结构弛豫及电子结构计算使用 VASP^[23]

* 国家自然科学基金(批准号: 11204262)、湖南省高等学校重点实验室开放项目(批准号: 12K045)和湖南省科技厅计划项目(批准号: 2012SK3166)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xlw@xtu.edu.cn

第一性原理计算软件包进行, 采用广义梯度近似 (GGA)^[24] 用以处理交换关联能, 而采用投影缀加平面波方法 (PAWs)^[25,26] 处理平面波基组. 在对含孔石墨烯初始构型结构弛豫的基础上采用半经验的非平衡格林函数电子输运计算^[27] 对其电输运特性进行研究.

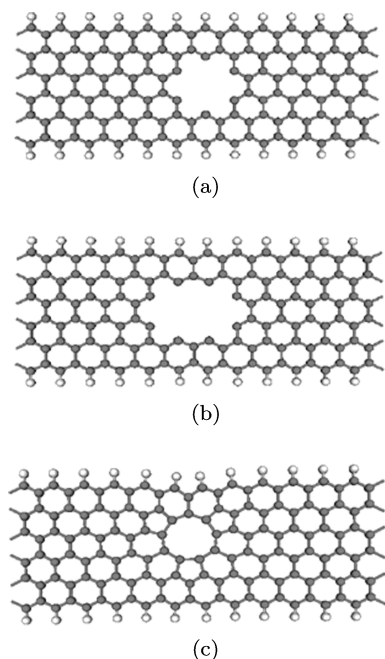


图1 石墨烯条带存在不同形状孔时的结构模型图 (a) 六边形的孔缺陷; (b) 四边形的孔缺陷; (c) 三角形的孔缺陷

3 无吸附孔缺陷的石墨烯纳米条带的电导特性

图2中, 给出了存在这几种孔缺陷的石墨烯条带的电子输运图谱, 其中图2(a)是电导图谱, 图2(b)是态密度图. 作为比较, 给出了没有孔缺陷的完美石墨烯条带的图谱作为对比. 从图中可以看到, 没有孔缺陷的完美石墨烯条带的电导是台阶状, 在费米能附近关于费米能是对称的. 而孔缺陷破坏了条带的结构对称性, 同时也破坏了石墨烯条带中的一些输运通道, 因此电导急剧下降. 在最靠近费米能的很窄的能量区间内, 完美石墨烯条带的电导有一个 $3G_0$ ($G = 2e^2/h$) 的台阶, 这是由锯齿形条带边缘态参与输运的结果. 而孔缺陷破坏了两侧边缘态的耦合, 因此台阶电导下降到了 $2G_0$ 左右. 对于远离费米能的电子, 其输运主要是通过条带内部的输运通道进行. 由于孔缺陷对电子的强烈散射作用, 电子输运受到极大的阻碍, 因此电导台阶被强烈破坏, 一些振荡出现在图谱上, 电导降低. 另外, 还可以看

到孔的形状对电子输运有显著的影响. 虽然三种不同类型的孔缺陷所缺原子数差别不大, 但其电导图谱却存在着明显的差别. 对于六边形的孔缺陷来说, 费米能左侧原来的 G_0 台阶几乎被完全阻碍, 右侧的电导变得较低; 对于四边形的孔缺陷来说, 在费米能的左侧有一个明显的电导峰, 从态密度图来看这个电导峰对应了一个态密度的峰. 这就说明在四边形的孔缺陷上存在这一个局域态, 此局域态与电子传输态相互耦合将导致电子的共振传输. 而三角形的孔缺陷与前两种孔缺陷的输运差别更大, 费米能两侧都有较大的电导, 而且也都有由局域态引起的共振和反共振传输. 在能量 $E = -0.91$ eV 的地方有一个 Fano 共振, 而在 $E = 0.25$ eV 处有一个反共振传输.

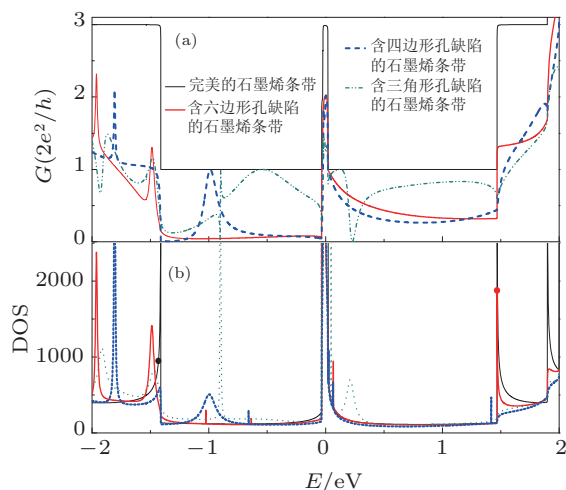


图2 (a) 存在不同形状孔缺陷的石墨烯条带的电导随电子能量的变化曲线; (b) 存在不同形状的孔缺陷的石墨烯条带的态密度随电子能量的变化曲线 (浅色实线、虚线和点线分别代表六边形、四边形和三角形孔缺陷的情况. 深色实线表示的是完美石墨烯条带的情况)

4 H 吸附孔缺陷的石墨烯纳米条带的电导特性

由于缺陷处的原子活性很强, 非常不稳定, 很容易吸附其他的原子, 因此在图3中, 考虑了孔缺陷在吸附了氢原子后的弛豫优化结构. 与图1比较可以看到, 六边形和四边形孔缺陷的形状与没有吸附氢时变化不大, 而三角形孔缺陷在氢饱和后保持了三角形的结构. 图4给出了氢饱和后的孔缺陷对石墨烯条带电导的影响情况. 从图中可以看到吸附氢原子对存在孔缺陷条带的输运有一定的影响. 六边形和四边形孔缺陷的条带其费米能左侧的电导

增加了, 而右侧的电导则降低了, 且两侧电导具有一定程度的对称性. 对三角形孔缺陷的输运影响更大, 主要是因为氢饱和后的孔缺陷形状发生了很大的变化.

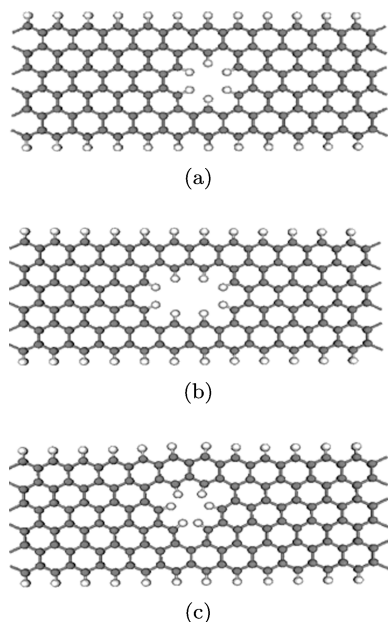


图3 存在孔缺陷的石墨烯条带在吸附氢原子后的结构模型图 (a) 六边形的孔; (b) 四边形的孔; (c) 三角形的孔

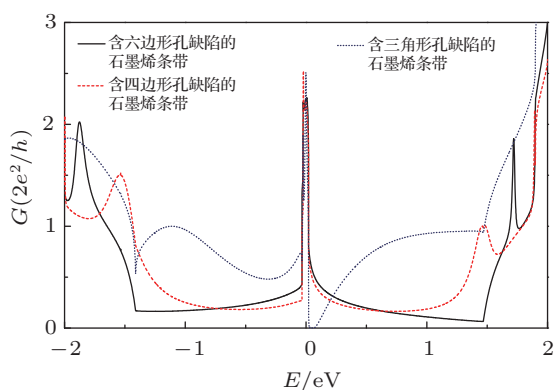


图4 不同形状的孔缺陷的石墨烯条带在吸附氢原子后的电导随电子能量的变化曲线 (实线、虚线和点线分别代表六边形、四边形和三角形孔缺陷的情况)

5 N 吸附孔缺陷的石墨烯纳米条带的电导特性

图5是考虑了孔缺陷吸附氮原子后的结构. 这里只给出了图1中六边形的孔和四边形的孔吸附后的情况. 从结构上来看, 六边形的孔在吸附氮原子以后, 吸附的氮原子与碳原子一起形成了一条新的锯齿通道, 而在四边形的孔内则没有因为氮原子

的吸附形成新的通道. 这种差别导致这两种结构的电子输运存在极大得差别, 如图6所示. 从图中可以看到, 由于氮原子的吸附, 费米能左侧的电导都有了极大的提高. 在费米能右侧, 六边形孔吸附氮原子后电导得到了极大地加强, 主要就是因为吸附的原子修复了原来被破坏的电子输运通道.

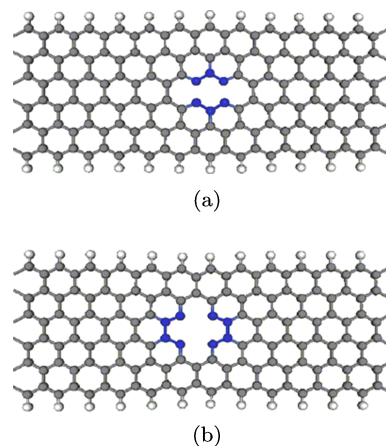


图5 存在孔缺陷的石墨烯条带在吸附氮原子后的结构模型图 (a) 六边形的孔; (b) 四边形的孔

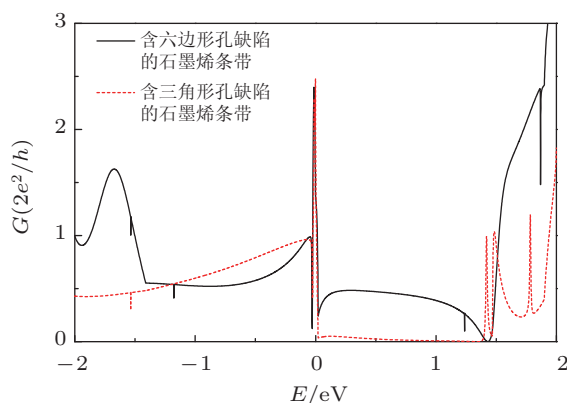


图6 不同形状孔缺陷的石墨烯条带在吸附氮原子后的电导随电子能量的变化曲线 (实线和虚线分别代表六边形和四边形孔缺陷的情况)

6 含缺陷石墨烯纳米条带的电流特性

最后, 在图7中, 计算了六边形和四边形孔缺陷的石墨烯条带的电流随偏压的变化曲线, 即 $I-V$ 曲线. 从图中可以看到孔的形状、孔内吸附的原子类型对 $I-V$ 曲线具有重要影响. 当存在孔内缺陷时, 低偏压下条带的电流比完美条带的电流小. 这与前面电导谱反应的情况是一致的, 孔缺陷的存在抑制了电子的输运. 但是随着偏压的增大存在孔缺陷的条带电流反而比完美条带的电流还要大. 这就

说明在高偏压下孔缺陷条带的有效电阻比完美条带的还小, 这是一个有意义的量子边界增强效应. 由于在高偏压下, 孔的存在使得条带内部特别是孔缺陷周围势的分布变得非常复杂, 此时电流与平衡态下的电导谱没有直接的线性关系, 因此该量子增强效应的物理机制还有待进一步研究. 另外, 可以看到, 当孔内缺陷被氢原子或者氮原子饱和以后

其 I - V 曲线也将发生显著改变. 特别是对于四边形孔缺陷的条带而言, 在较高的偏压下不同原子饱和的条带其 I - V 曲线表现出了较为复杂的行为. 从这些曲线的变化可以看出, 孔缺陷对石墨烯条带的电子输运有明显的调制作用, 通过控制孔的形状、大小以及孔内的原子吸附能有效得调控条带的电流大小.

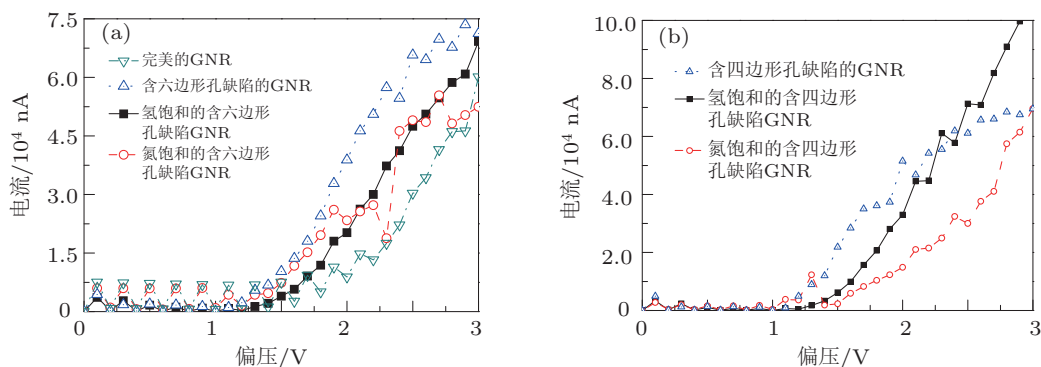


图7 (a) 六边形孔缺陷的石墨烯条带的电流随偏压的变化曲线; (b) 四边形孔缺陷的石墨烯条带的电流随偏压的变化曲线

7 结 论

计算了存在不同形状孔缺陷石墨烯条带的电子输运性质, 并研究了孔缺陷内部吸附氢原子和氮原子后对其输运性质的影响. 结果表明, 孔缺陷极大地抑制了平衡态下的电子输运, 且不同形状的孔缺陷对电子输运的影响也不相同. 三角形缺陷的影响最小, 而六边形缺陷的影响最大. 在孔缺陷内部吸附氢原子和氮原子后, 电子输运能力有所提高,

特别是吸附氮原子后在费米能两侧的电导都急剧上升. 从这些结果可以看到, 通过在石墨烯条带上打孔, 可以对石墨烯条带的电子输运进行调控, 如果能够控制孔的形状, 则可以实现比较精细的调控. 另外, 也可以通过孔内吸附其他原子来实现对输运的调控. 因而, 在石墨烯及其纳米结构中引入缺陷或孔洞结构, 在气体过滤、吸附、传感甚至 DNA 基因测序技术方面具有巨大的应用潜力. 该工作将为多孔石墨烯基纳米器件的实现提供理论支持.

- [1] 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
- [2] Wei X L, Fang H, Wang R Z, Chen Y P, Zhong J X 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 012107
- [3] Zhi Y, Gao R, Hu N, Chai J, Cheng Y, Zhang L, Wei H, Kong E S-W, Zhang Y 2012 *Nano-Micro Lett.* **4** 1
- [4] Wang X M, Liu H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047102 (in Chinese) [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 **60** 047102]
- [5] Xiao J, Yang Z X, Xie W T, Xiao L X, Xu H, OuYang F P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 027102
- [6] Bhattacharya A, Bhattacharya S, Majumder C, Das G P 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10297
- [7] Prasongkit J, Grigoriev A, Pathak B, Ahuja R, Scheicher R H 2011 *Nano Lett.* **11** 1941
- [8] Schneider G F, Kowalczyk S W, Calado V E, Pandraud G, Zandbergen

- H W, Vandersypen L M K, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 3163
- [9] Merchant C A, Healy K, Wanunu M, Ray V, Peterman N, Bartel J, Fischbein M D, Venta K, Luo Z T, Johnson A T C, Drndic M 2010 *Nano Lett.* **10** 2915
- [10] Postma H W C 2010 *Nano Lett.* **10** 420
- [11] Garaj S, Hubbard W, Reina A, Kong J, Branton D, Golovchenko J A 2010 *Nature* **467** 190
- [12] Yamaguchi Y, Gspann J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155408
- [13] Czerwinski B, Samson R, Garrison B, Winograd N, Postawa Z 2006 *Vacuum* **81** 167
- [14] Samela J, Nordlund K, Keinonen J, Popok V N, Campbell E E B 2007 *The Euro. Phys. Jour. D* **43** 181
- [15] Inui N, Mochiji K, Moritani K 2008 *Nanotechnology* **19** 505501
- [16] Wei X L, Zhang K W, Wang R Z, Liu W L, Zhong J X 2011 *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11** 10863

- [17] Gunlycke D, White C T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136806
- [18] Haskins J, Kinaci A, Sevik C, Sevincli H, Cuniberti G, Cagin T 2011 *Acs Nano* **5** 3779
- [19] Zhang Y H, Yue L J, Han L F, Chen J L, Fang S M, Jia D Z, Li F 2011 *Computational and Theoretical Chemistry* **972** 63
- [20] Hu H F, Gu L, Wang W, Jia J F, Wang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017102 (in Chinese) [胡慧芳, 顾林, 王巍, 贾金凤, 王志勇 2011 物理学报 **60** 017102]
- [21] Yao Z D, Li W, Gao X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117105 (in Chinese) [姚志东, 李炜, 高先龙 2012 物理学报 **61** 117105]
- [22] Wei X L, Chen Y P, Liu W L, Zhong J X 2012 *Phys. Lett. A* **376** 559
- [23] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Stokbro K, Petersen D E, Smidstrup S, Oslash, ren, Blom A, Ipsen M, Kaasbjerg K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075420

Studies on electrical properties of graphene nanoribbons with pore defects*

Wei Xiao-Lin^{1)†} Chen Yuan-Ping¹⁾ Wang Ru-Zhi²⁾ Zhong Jian-Xin¹⁾

1) (Laboratory for Quantum Engineering and Micro-Nano Energy Technology, Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

2) (Laboratory of Thin Film Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 29 August 2012; revised manuscript received 24 October 2012)

Abstract

In practical applications of graphene-based electronic devices, they may have some pore defects under energetic particle bombardment, or chemical corrosion, which will inevitably affect their electrical properties. These problems have recently aroused great concern and interest. In this paper, we systematically study the influence of shape (tripartite, tetragonal and hexagonal) of hole defect on the electrical property of zigzag graphene nanoribbon (ZGNR). The results show that the influence of the shape of the pore defects on the conductance and current characteristics of ZGNRs is significant, which may result from electron scattering for the different shapes of the poredefect boundary. In addition, due to defects in suspension adsorbed hydrogen or nitrogen atoms, caused by defects of the pore shape changes, it also affects the electrical properties of ZGNRs. This study will supply valuable theoretical guidances for graphene-based electronic device failure analysis and the design of the graphene pore structure.

Keywords: graphene, pore defects, electrical properties

PACS: 71.15.Mb, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.62.057101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204262) the Open Fund based on innovation platform of Hunan colleges and universities (Grant No. 12K045), and the Hunan Science and Technology Bureau planned project (Grant No. 2012SK3166).

† Corresponding author. E-mail: xlw@xtu.edu.cn