

Zigzag 型石墨纳米带电子结构和输运性质的 第一性原理研究*

欧阳方平[†] 徐 慧 魏 辰

(中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

(2007 年 5 月 24 日收到, 2007 年 6 月 1 日收到修改稿)

采用第一性原理电子结构和输运性质计算研究了 zigzag 型单层石墨纳米带(具有 armchair 边缘)的电子结构和输运性质及其边缘空位缺陷效应. 研究发现, 完整边缘的 zigzag 型石墨纳米带是具有一定能隙的半导体带, 边缘空位缺陷的存在使得纳米带能隙变小, 且缺陷浓度越大, 能隙越小, 并发生了半导体-金属转变. 利用这些研究结果, 将有助于在能带工程中实现其电子结构裁剪.

关键词: 石墨纳米带, 空位缺陷, 电子结构, 输运性质

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

1. 引 言

近年来, 石墨纳米带(GNRs), 作为一种新颖的碳基纳米材料, 再次引起了人们的极大关注. Wang 等人^[1]使用等离子增强化学气相沉积(PECVD)方法, 在不同衬底上(Si, W, Mo, Ti, Ta, Cr, SiO₂ 和 Al₂O₃ 等)成功的生长了超薄石墨层; Novoselov 等人^[2]以 1 mm 厚的高度有序热裂解石墨(HOPG)为初始材料, 成功制造了基于超薄石墨层的金属性场效应晶体管(FET), 其表现出强烈的双极性特征; Zhang 等人^[3,4]实验上观察到由于特殊的带状拓扑结构, 单层石墨带中存在半整数 Hall 效应, 同时发现了较长的平均自由程和极高的电荷迁移率. Novoselov 等人^[5]利用机械劈裂的力学微加工方法, 成功制备了一系列诸如石墨、氮化硼等原子尺寸厚度的独立(free standing)二维单层薄片. 发现这些薄片在室温和空气中表现出良好的稳定性和宏观连续性. Berger 等人^[6]在 SiC 表面上外延生长得到了单层石墨层, 并在这些有趣的二维结构中发现了较长的相干和弹性散射长度, 高的载流子迁移率及量子限域效应, 这些特性确保了此类材料在电子学中应用的可行性. 这些令人振奋的发展态势无疑将使 GNRs 成为深入

研究的热点前沿领域.

GNRs 是具有一定宽度、无限长度的准一维蜂窝构型单层带状石墨片(graphene). 在这种具有开放边的 sp² 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, 石墨带可以分成 armchair 型石墨带(具有 zigzag 边缘)和 zigzag 型石墨带(具有 armchair 边缘). 因为类似碳纳米管(CNTs)的结构和量子限域效应^[7-9], 这种石墨纳米带可能具有类似 CNTs 的电子特性, 有人预言利用 GNRs 可能得到 CNTs 的所有性质.

在石墨带的起初制备过程中, 不可避免的各种缺陷(比如拓扑缺陷、空位和吸附原子)影响其性能, 但缺陷效应对电子输运和热力学特性的影响机理不是很清楚, 边缘的存在使石墨带电子结构不同于纳米管的电子结构, 但边缘的掺杂、吸附和钝化对电子结构的影响有待进一步研究. 本文工作旨在利用第一性原理电子结构和输运性质计算, 探讨 zigzag 型单层 GNR(具有 armchair 边缘)的电子结构和输运性质及其边缘空位缺陷效应.

2. 计算模型与方法

几何结构优化和电子结构的计算是采用基于密

* 国家自然科学基金(批准号 50504017)和中南大学理科发展基金(批准号 08SDF02)资助的课题.

[†] E-mail: oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn

度泛函理论(DFT)平面波赝势方法的VASP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 $1 \times 1 \times 16$ 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 eV/nm ,能量变化小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ eV}$.

电子输运性质是采用基于DFT和非平衡格林函数(NEGF)的计算程序包TanSIESTA-C中的两极体系方法完成的.TanSIESTA-C能模拟纳米结构体系和纳米器件的电学性质和量子输运性质,实现了赝势法和原子轨道线性组合方法等电子结构计算方法,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.在本工作中,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Diagonal Mixing Parameter参数设为 0.02 ,Mesh Cutoff取为 120 Ry 以达到计算效率和精度的平衡.

为了对应于CNTs,把具有zigzag边缘的石墨带称为armchair型石墨带,把具有armchair边缘的石墨带称为zigzag型石墨带,如图1所示(其中框表示最小周期性单元).为了避免悬挂键,边缘用H原子饱和.同时,定义两个指标(m, n)标定一定宽度和长度的石墨带,沿宽度方向一排碳原子的个数定义为

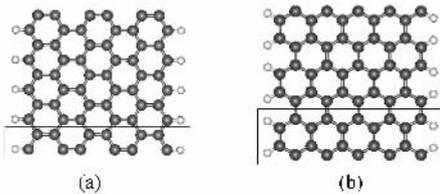


图1 模型石墨纳米带的分类图 (a) armchair(6,5);(b) zigzag(5,3)

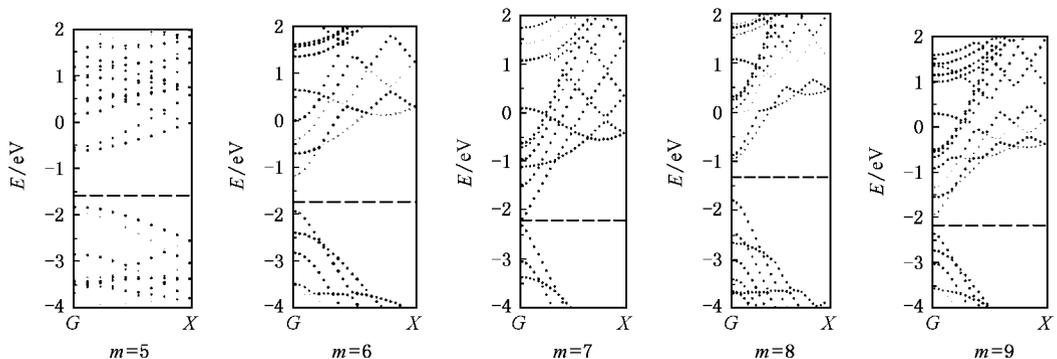


图2 宽度 m 为5—9的zigzag型石墨带费米面附近的能带结构

宽度 m ,沿长度方向最小周期性单元重复的数目定义为长 n .例如,图1(a)和图1(b)分别表示armchair(6,5)和zigzag(5,3)的一个超原胞.

3. 计算结果和讨论

3.1. 完整 zigzag 型 GNRs 的电子结构及其性质

图2给出了宽度 m 为5—9的zigzag型GNRs费米面附近的能带结构,图2中虚线表示体系的费米能量.由图2可以看出,zigzag型GNRs与zigzag型CNTs在费米面附近有着大致相似的能带结构,属于半导体,具有一定的能隙.图3给出了zigzag型GNRs的能隙 E_g 随宽度指数 m 的变化,发现能隙对宽度呈现出周期为3的震荡特性,并且在 m 等于7,10,13时达到极小,这与zigzag($m, 0$)CNTs在 m 是3的整数倍时能隙变为0而成为金属的性质是相似的.物理原因在于它们相似的拓扑结构,GNRs可看成是CNTs切开平展而得到的结构.另外,随着GNRs带宽的增加,能隙的震荡幅度越来越小.据外推倒数幂率,宽度为 8 nm 的带,能隙为 0.3 eV ;宽度为 80 nm 的带,能隙为 0.05 eV ;当宽度继续增大时,能隙将趋于零,呈现块体性质.

3.2. 边缘含空位缺陷 zigzag 型 GNRs 的优化结构及电子性质

选择了能隙较大的zigzag5($E_g = 1.21 \text{ eV}$)和zigzag8($E_g = 0.86 \text{ eV}$)型GNRs作为研究的模型石墨带,超原胞选取zig53,zig52和zig83,在超原胞一边或两边边缘去掉C原子以形成空位缺陷超原胞,记为zig53-1(2),zig52-1和zig83-1(2),其优化的结构如图4所示.在图4中,原来2个有悬挂键的C原

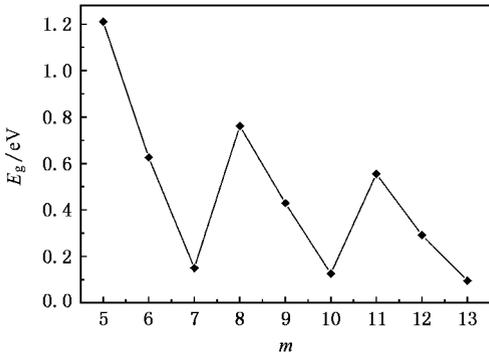


图3 zigzag 型 GNRs 的能隙 E_g 随宽度 m 的变化

子相互靠近,形成了五元环,五元环边缘 C—C 键长为 0.1454 nm。从优化后的结构可以看到,边缘缺陷的存在只是对边缘附近的结构有影响,并不影响整个纳米带的结构。

图 5 给出边缘缺陷的 zigzag 型石墨带费米面附近的能带结构。表 1 给出了模型纳米带 zigzag5 和 zigzag8 的缺陷浓度和能隙值,可以看到缺陷浓度越

大,能隙越小。

表 1 模型纳米带 zigzag5 和 zigzag8 的缺陷浓度和能隙值

石墨带类型	缺陷浓度	能隙 E_g / eV
zig53	0	1.2102
zig53-1	0.0167	0.8824
zig52-1	0.0250	0.6978
zig83	0	0.7872
zig83-1	0.0104	0.5789
zig83-2	0.0208	0.4777

由图 5(a)–(c) 可以看到,边缘空位缺陷的引入使 zigzag5 纳米带费米能级从 -1.55 eV 降为 -1.90 eV,完整纳米带价带顶的那条能带的能量有所上升,导带底的能带的能量也略有降低,这使得能隙减小,从 1.21 eV 降为 0.88, 0.77 和 0.70 eV。同时,能隙中移入的能带使石墨纳米带变成了 p 型半导体,发生半导体-金属转变。

由图 5(d), (e) 和图 2 可以看到,边缘空位缺

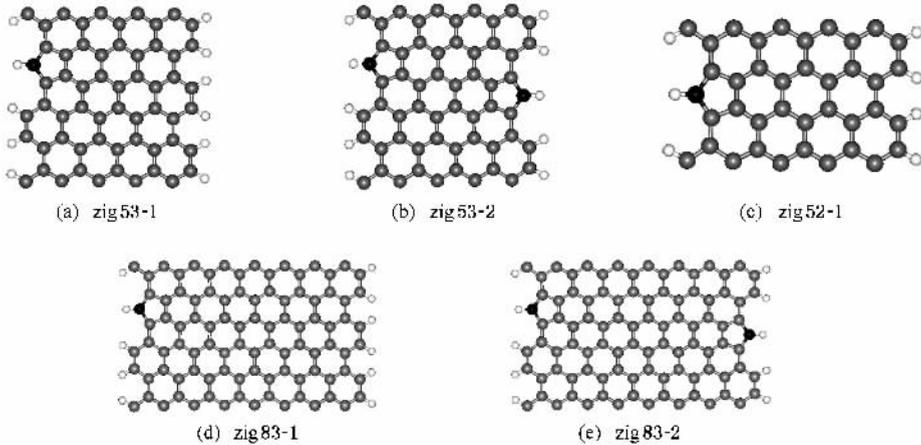


图 4 边缘空位缺陷模型纳米带的超原胞优化结构图

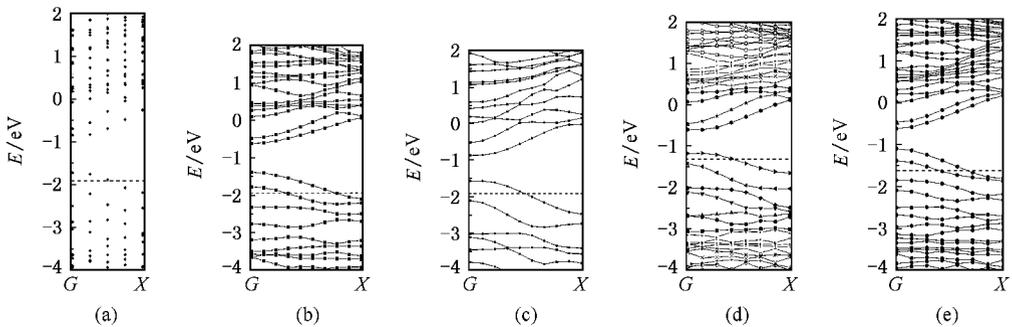
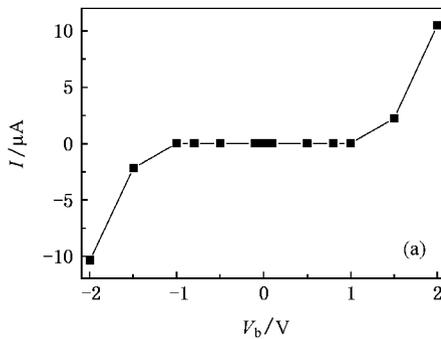


图 5 边缘缺陷 zigzag 型石墨纳米带费米面附近的能带结构 (a) zig53-1 (b) zig53-2 (c) zig52-1 (d) zig83-1; (e) zig83-2

陷的引入使 zigzag8 也发生相似的现象, 纳米带费米能级从 -1.32 eV 降为 -1.59 eV, 能隙减小, 发生半导体-金属转变.

3.3. 完整和边缘含空位缺陷 zigzag 型石墨带的输运性质

接下来, 以 zigzag5 纳米石墨带为模型纳米带, 研究完整和边缘含空位缺陷 zigzag 型石墨带的输运



性质. 分别以完整和含缺陷的 zigzag5 石墨纳米带做电极, 以完整或边缘含缺陷的一段石墨纳米带为中心散射区. 由图 6 中 V-I 特性看到, 完整石墨纳米带表现出典型的半导体特性, 边缘缺陷石墨纳米带显示欧姆关系, 2V 偏压下有 $88 \mu A$ 的电流, 表现出金属性, 这与前面的电子结构分析结果相吻合. 可见, 边缘空位缺陷对的 zigzag 型石墨纳米带输运性质有重要影响.

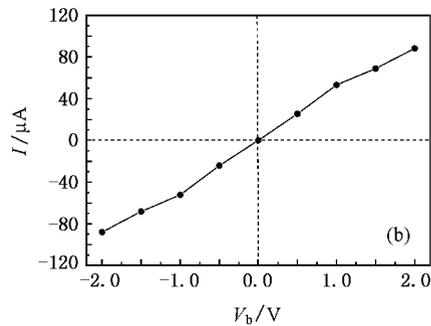


图 6 完整和边缘含空位缺陷 zigzag5 石墨纳米带的伏安特性 (a) 完整的 zigzag5; (b) zigzag5-2

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 zigzag 型单层石墨纳米带的电子结构和输运性质及其边缘空位缺陷效应. 得到了以下结论: 完整边缘的 zigzag 型石墨纳米带是具有一定能

隙的半导体带, 边缘空位缺陷的存在使得纳米带能隙变小, 且缺陷浓度越大, 能隙越小, 并发生半导体-金属转变. 这些研究结果将有助于在能带工程中实现裁剪其电子结构, 应用于基于石墨纳米带的功能器件设计.

感谢清华大学物理系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, Joshua P, William V, Philip K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 73104
 [4] Zhang Y B, Tan Y W, Horst L, Philip K 2005 *Nature* **438** 201
 [5] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451

[6] Berger C, Song Z M, Li X B, Wu X S, Brown N, Didier M, Li T B, Joanna H, Alexei N, Edward H C, Phillip N F, Walt A de Heer 2006 *Science* **312** 1191
 [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] Kong W J, Lü L, Zhang D L, Pan Z W 2005 *Chin. Phys.* **15** 2090

First-principles study of electronic structure and transport properties of zigzag graphene nanoribbons ^{*}

Ouyang Fang-Ping[†] Xu Hui Wei Chen

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

(Received 24 May 2007 ; revised manuscript received 1 June 2007)

Abstract

By performing first-principles electronic structure and transport calculations , we have demonstrated the electronic structure and transport properties of single layer zigzag graphene nanoribbons with armchair edges and the effect of edge-vacancy defects . It is shown that perfect zigzag graphene nanoribbons are semiconductor with certain energy gaps which will become smaller due to the edge-vacancy defects combining with semiconductor-metal transition . This result may contribute to the electronic structure sewing of the graphene nanoribbons in the energy-band engineering .

Keywords : graphene nanoribbons , vacancy defects , electronic structure , transport properties

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

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

[†] E-mail : oyfp04@mails.tsinghua.edu.cn