

N 掺杂对 zigzag 型石墨烯纳米带的能带结构和输运性质的影响*

林琦[†] 陈余行 吴建宝 孔宗敏

(上海工程技术大学, 上海 201620)

(2010 年 11 月 2 日收到; 2010 年 12 月 24 日收到修改稿)

用第一性原理研究了 N 掺杂 zigzag 型石墨烯纳米带(z-GNRs)的能带结构、透射谱和电流电压特性, 研究结果表明 N 掺杂将使得 z-GNRs 的能带结构中出现能隙, 材料从金属转变为半导体; 随着杂质浓度的增大, 相同偏压下电流明显减小, 同时体系费米面附近的透射率逐渐减小; z-GNRs 的长度、宽度以及 N 原子的替代掺杂位置均会对输运性质产生影响, 在宽度较小的情况下, 掺杂浓度和掺杂位置两种因素共同影响体系的输运性质.

关键词: 石墨烯纳米带, N 掺杂, 能带结构, 输运性质

PACS: 71.15.Mb, 73.22.Pr, 73.63.-b, 74.62.Dh

1. 引言

石墨烯由于结构上的完全二维特征以及良好的导电性, 被制备出来以后就受到了广泛关注^[1-6]. 由石墨烯切割形成的具有准一维特性的石墨烯纳米带(GNRs), 作为一种新颖的碳基纳米材料, 由于随着其边沿形状不同及纳米带宽度的不同而表现出的性质也不同^[7-11], 被认为是未来纳米器件中非常重要的组成材料.

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烯, 在这种具有开放边的 sp^2 碳网状体系中, 边缘碳原子的几何排列在电子态中发挥着重要作用. GNRs 可以分为 armchair 型 GNRs (具有 armchair 边缘, 简称 a-GNRs) 和 zigzag 型 GNRs (具有 zigzag 边缘, 简称 z-GNRs).

在对 GNRs 的研究中, 缺陷及掺杂对其结构和性质的影响一直是一个非常具有意义的研究方向^[10-18], 而在掺杂元素中, 由于 B, C, N 元素处在元素周期表的同一周期且彼此相邻, 在物理、化学性质等方面接近, 而受到关注^[14-18]. 实验上利用化学气相沉积法制备出了 N 掺杂的石墨烯, 并观察到了

N 掺杂对石墨烯性质的影响^[19]. 而 N 掺杂对于 GNRs 的能带结构和输运性质更细致的影响还有待于研究. 因此本文将利用第一性原理方法对 N 掺杂对 z-GNRs 的能带结构和输运性质的影响进行探讨.

2. 计算方法与模型

能带结构和输运性质的计算采用密度泛函理论和非平衡格林函数的计算程序包 SIESTA-3.0^[20] 完成. 其中体系电子能带的计算是采用 DZ(Double ξ) 基组, 平面波截断能取 200 eV, 自洽场迭代使用简约布里渊区的 $9 \times 9 \times 1$ 的 K 点, 自洽迭代的收敛精度为 10^{-4} ; 体系的输运性质的计算是采用单电子的散射理论^[21] 来进行, 当两电极施加外部偏压 V 时, 通过体系的电流 I 为

$$I = \frac{2e}{h} \int [f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)] T(E, V) dE, \quad (1)$$

式中, e 为电子电量, h 为 Planck 常数, $f(E)$ 为 Fermi-Dirac 分布函数. 施加外部偏压 $V = \mu_1 - \mu_2$, μ_1, μ_2 分别为左、右电极的化学势. $T(E, V)$ 为电子从一个电极流向另一个电极的穿透函数, 其具体公式为

* 国家自然科学基金(批准号:11047164), 上海工程技术大学博士启动项目(批准号:校启 2010-10)和上海工程技术大学大学生创新活动项目(批准号:cx1021010)资助的课题.

[†] E-mail: linq8008@gmail.com

$$T(E, V) = \text{Tr}(F_1 G F_2 G^+), \quad (2)$$

式中, Tr 表示矩阵求迹, F_1, F_2 为左、右电极与散射区分子间的耦合作用, 具体公式为

$$F_{1(2)} = \text{Im}(\Sigma_{1(2)} - \Sigma_{1(2)}^+), \quad (3)$$

$$\Sigma_{1(2)} = \tau_{1(2)} g_s \tau_{1(2)}^+, \quad (4)$$

其中, Im 表示虚部, $\Sigma_{1(2)}$ 为左右电极的自能矩阵, g_s 为电极表面的格林函数矩阵. G 为体系的格林函数矩阵, 具体公式为

$$G = (ES - H - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1}, \quad (5)$$

式中, E 为单位矩阵, H 为散射区分子的哈密顿矩阵. 通过上面的公式, 就可以计算出体系的伏安特性曲线.

与文献 [10, 11] 类似, GNRs 的宽度和长度用 (m, n) 标定, 沿宽度方向一排碳原子的个数定义为

宽度 m , 沿长度方向最小周期性单元重复的数目定义为长度 n , GNRs 边缘的悬挂键用氢原子饱和.

3. 计算结果与讨论

3.1. 纯净 z-GNRs 的能带结构与性质

图 1 给出了宽度 m 为 2, 4, 6 的 z-GNRs 费米面附近的能带结构, 可以看出 z-GNRs 是金属性的, 而且随着宽度 (m) 的增加, 费米面附近处的能带几乎平直, 这对应于边缘处氢饱和碳原子所产生的局域态 (称为边缘态, 其对于 GNRs 的电学性质有着重要的影响), 即随着宽度的增加, 计算的超元胞内边缘态增多, 这与文献 [11] 报道的结果相同.

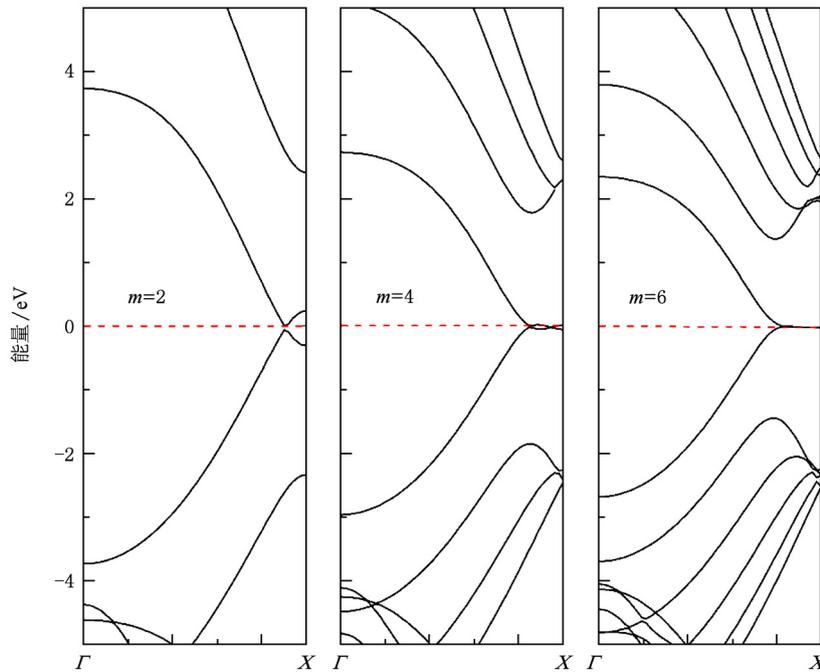


图 1 宽度为 $m=2, 4, 6$ 的 z-GNRs 费米面附近的能带结构, 费米能级设在 $E=0$ 处

3.2. N 掺杂 z-GNRs 的能带结构与性质

为研究 N 掺杂对 z-GNRs 的电子能谱的影响, 我们以一定宽度的 zigzag (3, 8) 型 GNRs 做为研究模型, 计算了 N 原子对 z-GNRs 中 C 原子的替代掺杂 (如图 2 所示) 在不同浓度下体系的能带结构. 图 3 给出了不同 N 掺杂浓度下的 zigzag (3, 8) 型 GNRs 费米面附近的能带结构, 从图 3 可以看出, N 原子对 z-GNRs 中 C 原子的替代掺杂在费米面附近引入局域的杂质能带, 并且随着浓度的增大带隙逐渐打

开, 可以看到随着掺杂浓度的增大, 能带结构中逐渐出现能隙, 材料从金属转变为半导体, 即 N 掺杂将会引起 z-GNRs 的相变.

3.3. N 掺杂 z-GNRs 的输运性质

进一步, 以完整的 z-GNRs (金属性) 做电极, zigzag (3, 8) 型 GNRs 做为中心散射区, 构建运输系统 (如图 2 所示), 研究 N 掺杂 zigzag (3, 8) 型 GNRs 的输运性质. 由图 4 可以看到纯净 (无掺杂) 的 z-GNRs 在费米面附近有着较好的透射率, 且透射谱

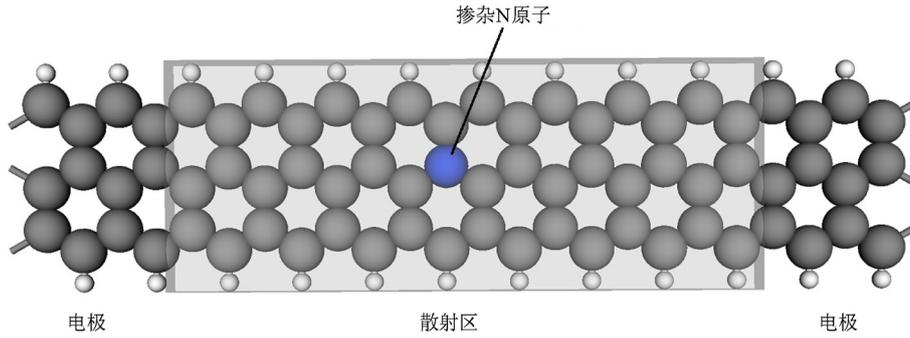


图2 N 掺杂 zigzag(3,8) 型 GNRs 运输系统结构图

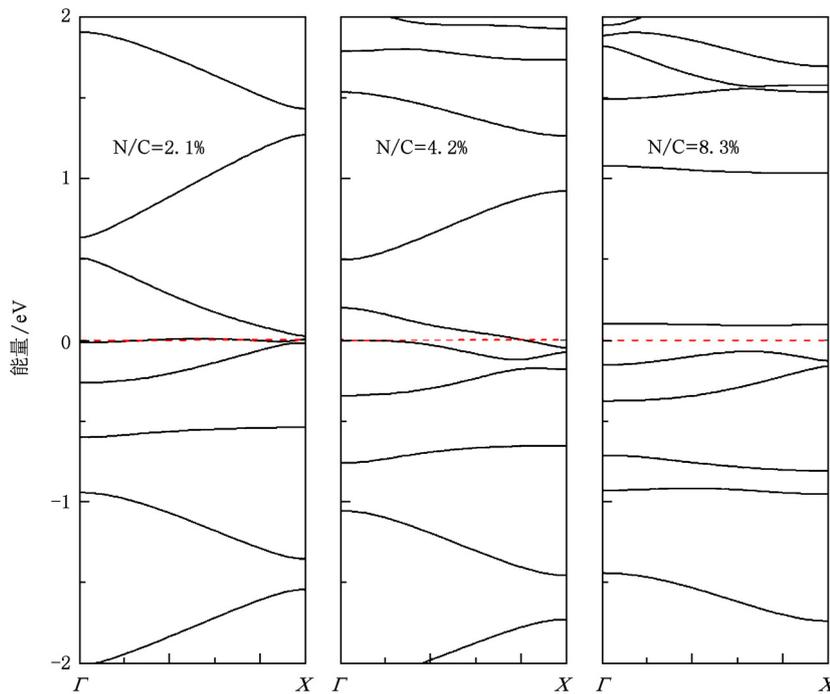


图3 N 掺杂浓度为 2.1% ,4.2% ,8.3% 的 zigzag(3,8) 型 GNRs 费米面附近的能带结构,费米能级设在 $E = 0$ 处

有着良好的对称性,随着 N 原子对 C 原子的替代掺杂即杂质的引入,体系中电子与杂质原子的散射增强,并且随着掺杂浓度的增大,杂质的散射也越发增强,费米面附近电子的透射率会变小,与之相应透射谱的对称性也越来越差.为了更好地研究 N 掺杂对 z-GNRs 运输性质的影响,我们也计算了不同 N 掺杂浓度下 zigzag(3,8) 型 GNRs 的 $I-V$ 曲线,如图 5 所示.从图 5 可以看到随着 N 掺杂浓度的升高,相同偏压下的电流明显减小.以 2 V 偏压为例,无掺杂时电流为 136 μA ,掺杂浓度为 8.3% 时,电流减小为 33 μA .材料逐渐从金属态转变为半导体态,这与前面的能带结构分析相符合.可见 N 掺杂对 z-GNRs 的运输性质有重大影响.

同时,我们计算了不同长度、宽度以及掺杂位置 z-GNRs 的 $I-V$ 曲线.计算结果表明中心散射区的长度变化对 $I-V$ 曲线影响不大,随着长度 n 的增加(减小),N 掺杂浓度降低(上升),相同偏压下的电流略有减小(增加).图 6 给出了掺杂位置及宽度改变对 z-GNRs 的 $I-V$ 曲线的影响,从图 6(a)可以看出,偏压区间在 $[-0.5 \text{ V}, 0.5 \text{ V}]$ 时,边缘掺杂的电流大于中心掺杂的电流,随着偏压的增大中心掺杂的电流则大于边缘掺杂的电流;图 6(b)给出了宽度变化对于体系运输性质的影响,这里计算了 $m = 2, 3, 4$ 三种体系,相应的掺杂浓度分别为 3.1%, 2.1%, 1.6%;从图 6(b)可以看出,随着浓度的增大在偏压区间 $[-0.5 \text{ V}, 0.5 \text{ V}]$ 时,体系的电流逐渐

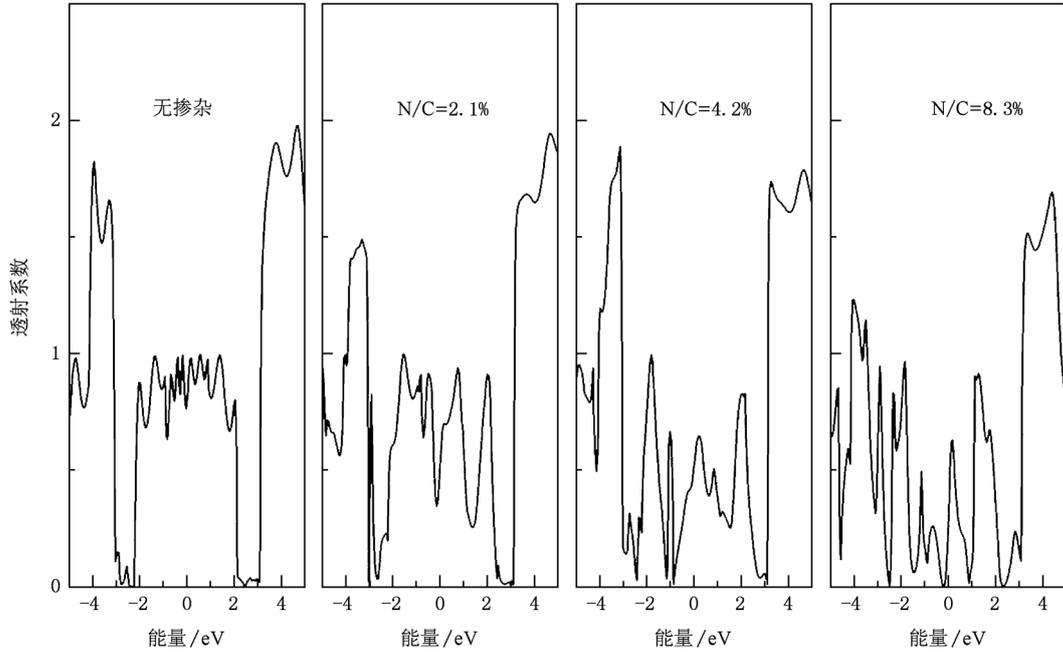


图4 无掺杂,N掺杂浓度为2.1%,4.2%,8.3%时的zigzag(3,8)型GNRs透射谱,费米能级设在 $E=0$ 处

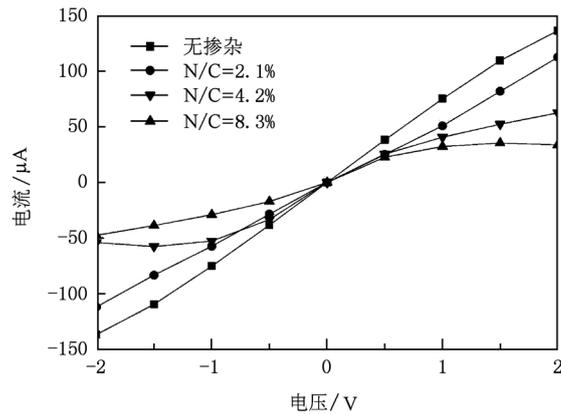


图5 无掺杂,N掺杂浓度为2.1%,4.2%,8.3%时的zigzag(3,8)型GNRs伏安特性曲线

增大,与前面的计算结果相一致,而当两端偏压大于0.5 V时, $m=2$ 的体系的电流反而小于 $m=3$ 的体系,这主要因为 $m=2$ 的体系N替代掺杂位始终位于z-GNRs的带边,边缘掺杂效应在偏压较高时将取代掺杂浓度,对电流的影响起主导作用,因此在宽度(m)较小的情况下,掺杂浓度和掺杂位置两种因素共同影响体系的输运性质.

4. 结 论

本文采用第一性原理对N掺杂z-GNRs的能

带结构及输运性质进行了研究.研究发现,纯净的z-GNRs具有金属性;N掺杂将使z-GNRs能带结构中出现能隙,材料从金属转变为半导体,进一步的输运性质计算给出的透射谱和伏安特性曲线也印证了这一点:N掺杂明显地改变了z-GNRs导电性能,随着杂质浓度的增大,相同偏压下电流明显减小,同时体系费米面附近的透射率逐渐减小.同时,改变z-GNRs的长度、宽度和掺杂位置均会对输运性质产生影响,在宽度较小的情况下,掺杂浓度和掺杂位置两种因素共同影响体系的输运性质.这些研究结果将有助于基于GNRs的功能器件的设计.

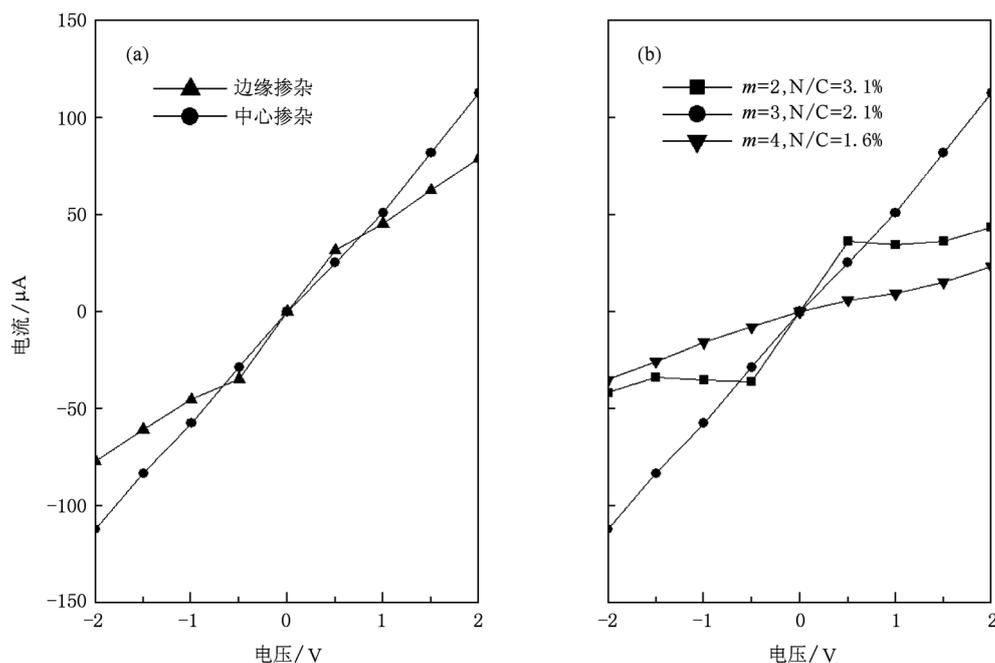


图6 不同宽度及掺杂位置的 z-GNRs 的 I-V 曲线 (a) 长度 $n=8$, 宽度 $m=3$, 掺杂位置在 z-GNRs 的正中间或边缘; (b) 长度 $n=8$, 宽度 $m=2, 3, 4$, 掺杂位置在 z-GNRs 的正中间

- [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] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [5] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [6] Castro Neto A H, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [7] Son Y, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [8] Son Y, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [9] Zhou B H, Duan Z G, Zhou B L, Zhou G H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037204
- [10] 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]
- [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, Wang X J, Zhang H, Xiao J, Chen L N, Xu H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5640 (in Chinese) [欧阳方平、王晓军、张华、肖金、陈灵娜、徐慧 2009 物理学报 **58** 5640]
- [13] Ouyang F P, Xu H, Lin F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4132 (in Chinese) [欧阳方平、徐慧、林峰 2009 物理学报 **58** 4132]
- [14] 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
- [15] Huang B, Yan Q M, Zhou G, Wu J, Gu B L, Duan W H, Liu F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 253122
- [16] Yu S S, Zheng W T, Wen Q B, Jiang Q 2008 *Carbon*. **46** 537
- [17] Yu S S, Zheng W T 2009 *Sciencepaper Online* **4** 292 (in Chinese) [于陝升、郑伟涛 2009 中国科技论文在线 **4** 292]
- [18] Chen L N, Ma S S, Ouyang F P, Wu X Z, Xiao J, Xu H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097301
- [19] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, Zhang H L, Huang L P, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [20] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [21] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press)

Effect of N-doping on band structure and transport property of zigzag graphene nanoribbons*

Lin Qi[†] Chen Yu-Hang Wu Jian-Bao Kong Zong-Min

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(Received 2 November 2010; revised manuscript received 24 December 2010)

Abstract

The energy band structure, the transmission spectrum and the current-voltage characteristics of the N-doped zigzag graphene nanoribbons (z-GNRs) have been investigated by performing first-principles calculations. The results show the appearance of energy gap and a metal-semiconductor transition induced by N-doping of z-GNRs. With impurity concentration increasing, the current under the same bias decreases significantly, while the transmission coefficient near the Fermi surface decreases gradually. In addition, the length, the width and the N-doping position of z-GNR affect the transport property. Especially, the impurity concentration competes with the N-doping position in the influence on the transport property for narrow z-GNRs.

Keywords: graphene nanoribbons, N-doping, energy band structure, transport properties

PACS: 71.15.Mb, 73.22.Pr, 73.63.-b, 74.62.Dh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11047164), the Startup Project of Doctor Scientific Research of Shanghai University of Engineering Science (Grant No. 2010-10), and the Undergraduate Innovative Research Training Project of Shanghai University of Engineering Science (Grant No. cx1021010).

[†] E-mail: linq8008@gmail.com