

羟基饱和锯齿型石墨烯纳米带的电子结构*

陶强¹⁾²⁾ 胡小颖^{1)†} 朱品文^{2)‡}

1)(长春大学理学院, 长春 130022)

2)(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2010年11月1日收到; 2010年12月6日收到修改稿)

利用密度泛函理论, 计算了羟基饱和锯齿型石墨烯纳米带(OH-ZGNRs)的相对稳定性和外加横向电场对其电子结构的影响. 计算结果表明: OH-ZGNRs比氢饱和ZGNRs(H-ZGNRs)更为稳定, 具有窄带隙自旋极化基态. 此外, 在外加横向电场作用下, OH-ZGNRs可实现半导体到半金属相转变.

关键词: 石墨烯纳米带, 密度泛函理论, 电场

PACS: 73.22.Pr, 71.15.Mb

1. 引言

2004年, Geim研究小组利用机械剥离法成功制备出自支撑的单个石墨片层^[1]——石墨烯, 并因此获得2010年诺贝尔物理学奖. 石墨烯及其相关材料目前已成为理论和实验工作的研究热点. 在众多的石墨烯基材料中, 存在边缘效应的石墨烯纳米带(GNRs)成为人们关注的焦点. 这是由于GNRs的两个边缘结构破坏或影响了石墨烯中的大 π 键, 改变了理想石墨烯的均匀电子结构, 使其具有更加特殊的电学性质. 尽管GNRs具有与碳纳米管(CNTs)相似的几何结构^[2]及诸多相似的物理性质^[3, 4]. 但是GNRs性能却更加优异. 如GNRs拥有长的活性边缘, 从而呈现出CNTs没有的局域电子态^[5]; GNRs拥有更好的结构上的稳定性; 制备石墨烯更容易; GNRs的平面结构更适用于现代标准的平板加工技术等^[6].

根据不同的手性, GNRs可分为锯齿型石墨烯纳米带(ZGNRs)和扶手型石墨烯纳米带(AGNRs). ZGNRs的导带与价带的波函数存在局域态, 费米能级附近的导带与价带局域在ZGNRs的边缘, 呈现出局域边缘态^[7], AGNRs中则没有这种现象. 任何ZGNRs中局域态的扩展都会严重影响它的电子结构^[8]. 如外加横向电场可以破坏ZGNRs的对称性,

消除ZGNRs在费米能级处能带简并度, 改变能量分布、带隙大小及费米能级位置. 此外, 不同的边缘取代基对ZGNRs进行饱和, 可明显影响费米能级附近的能带结构, 从而对电子输运性质产生影响^[9]. 在这些边缘取代基中, 氧化取代基GNRs稳定性优于氢饱和GNRs^[10]. 并且所有稳定氧化结构的GNRs均具有自旋极化基态^[11]. 相对于氢饱和GNRs, 羟基饱和GNRs稳定性更强, 结构简单, 易于合成. 因此, 在制作以GNRs为基础的有效自旋器件^[1, 12-16]时, 研究羟基饱和的GNRs更有价值.

综上所述, 尽管有关外加电场和边缘功能化(不同边缘取代基)对纳米带的影响^[10]的研究报道已经很多. 但将GNRs边缘功能化同电场两者作用结合在一起的研究工作并不多见. 而氧化取代基(如羟基—OH)GNRs比氢饱和GNRs能量更低, 结构更为稳定, 同时, 外加横向电场也可能会改变GNRs电子结构. 所以本文中, 我们采用基于第一原理的密度泛函理论, 计算了有限宽度羟基饱和和ZGNRs(OH-ZGNRs)在外加横向电场作用下的相对稳定性及电子结构, 并给出了OH-ZGNRs半金属性随电场变化关系.

2. 理论方法

本工作基于密度泛函理论的第一性原理, 采用

* 国家自然科学基金(批准号: 51002061, 51002014)和吉林省自然科学基金(20101514)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xiaoying-hu@tom.com

‡ 通讯联系人. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn

Materials Studio 程序包中的 DMol³ 模块完成. 在计算 ZGNRs 的相关性能之前, 首先对 OH-ZGNRs 进行了几何结构优化. 使用数值化的原子轨道作为基矢, 采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法处理电子间交换关联作

用, 并采用了 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 提出的关联梯度修正泛函. 基函数则采用双数值极化基组 (double numerical plus polarization, DNP). 几何优化能量收敛判据为 10^{-5} Ha, 最大迭代次数为 300, C—C 键长选 1.42 Å.

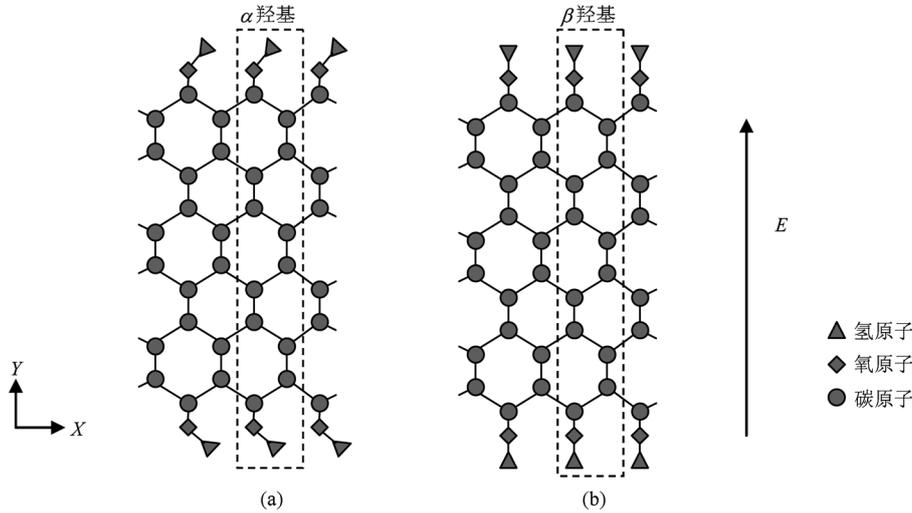


图1 表示 OH-ZGNRs, 虚线部分表示超晶胞, 宽度(Y方向)为 12 个碳原子, X 方向为 ZGNRs 周期结构方向, (a) 表示 α 羟基饱和 ZGNRs (α -OH-ZGNRs), (b) 表示 β 羟基饱和 ZGNRs (β -OH-ZGNRs), E 表示外加横向电场.

3. 结果与讨论

图 1 为 OH-ZGNRs 结构示意图, ZGNRs 宽度均为 11.237 Å. 其中, X 方向为 ZGNRs 的周期性结构方向, 在 ZGNRs 横向方向 (Y 方向) 加入不同大小电场, 探求电场对 OH-ZGNRs 电子结构的影响. 根据文献报道, 研究碳纳米材料场发射性质的电场一般在 1.0 V/Å 左右^[17,18]. 因此, 发生为防止场发射的产生, 我们在计算中严格控制电场强度的大小.

3.1. ZGNRs 的稳定性

根据 Lee 研究小组的研究结果^[5], ZGNRs 具有反铁磁有序基态, 即两侧边缘自旋方向相反, 同侧碳原子具有相同的自旋取向. 因此, 本文中选取这种类型的 ZGNRs 作为研究对象. OH-ZGNRs 具有两种结构 (见图 1): 羟基平行于 ZGNRs 平面的 α 羟基 (α -OH-ZGNRs) 和羟基垂直于 GNRs 平面的 β 羟基 (β -OH-ZGNRs). 首先对两种羟基模型以及氢饱和 ZGNRs (H-ZGNRs) 在未加电场情况下进行几何结构优化, 以获得最稳定结构. 优化后结果表明 α -OH-

ZGNRs 为最稳定结构. 我们利用第一原理计算得到了与 Geunsik 等人^[9]相一致的结论.

为了进一步研究 H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的稳定性, 我们计算了 H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的结合能. 超晶胞中每官能团 (H 或 OH) 结合能的公式如下:

$$E_{H-b} = \frac{1}{2} [E_{H-t} - E_{bare} - 2E_H], \quad (1)$$

$$E_{OH-b} = \frac{1}{2} [E_{OH-t} - E_{bare} - 2(E_{OH})], \quad (2)$$

其中, E_{H-b} 和 E_{OH-b} 分别表示 H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的结合能, E_{H-t} 和 E_{OH-t} 则为 H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的总能量, E_H 为单个氢原子能量, E_{OH} 为羟基的能量, E_{bare} 是边缘无官能团饱和的纯 ZGNRs 的超晶胞的能量.

从上面的计算结果可知, H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的结合能是负值, 这说明纯 ZGNRs 与官能团结合时是放热反应, 氢原子和羟基与 ZGNRs 结合后能量更低, 结构更稳定. 并且 $E_{H-b} > E_{OH-b} (\beta-OH) > E_{OH-b} (\alpha-OH)$, 进一步证明了 α -OH-ZGNRs 比 β -OH-ZGNRs 和 H-ZGNRs 更加稳定, 探求 α -OH-ZGNRs 的电子结构更有意义, 因此在研究羟基饱和 ZGNRs

中,我们只讨论了 α -OH-ZGNRs.

表1 H-ZGNRs 和 OH-ZGNRs 的结合能 eV

不同边缘饱和 ZGNRs	E_{H-b}	$E_{OH-b}(\alpha-OH)$	$E_{OH-b}(\beta-OH)$
结合能 E_b/eV	-5.57	-6.55	-5.68

3.2. OH-ZGNRs 的电子结构

图2为电场作用下 α -OH-ZGNRs 能带结构. 从图2(a)可以看出:与 H-ZGNRs 情况类似,基态 OH-ZGNRs 具有一个较小的带隙,体系表现为半导体

性,并且两个自旋方向能带是简并的. 这是由于,和 H-ZGNRs 相同,此时 ZGNRs 两侧边缘碳原子仍为 sp^2 杂化,在 X-Y 平面内,碳原子三个 sp^2 杂化轨道分别与相邻的两个碳原子和氧原子构成 σ 键,边缘碳原子 p_z 轨道与六方网格中的其余碳原子构成大 π 键. ZGNRs 这种几何结构决定了其具有特殊的边缘态. 考虑自旋自由度,图2(a)的计算结果表明:不加外电场时,基态为反铁磁有序态, π 带顶和 π^* 带底分别位于费米能级上下,形成一个较小的能隙,并且两个方向上的自旋能带是简并的.

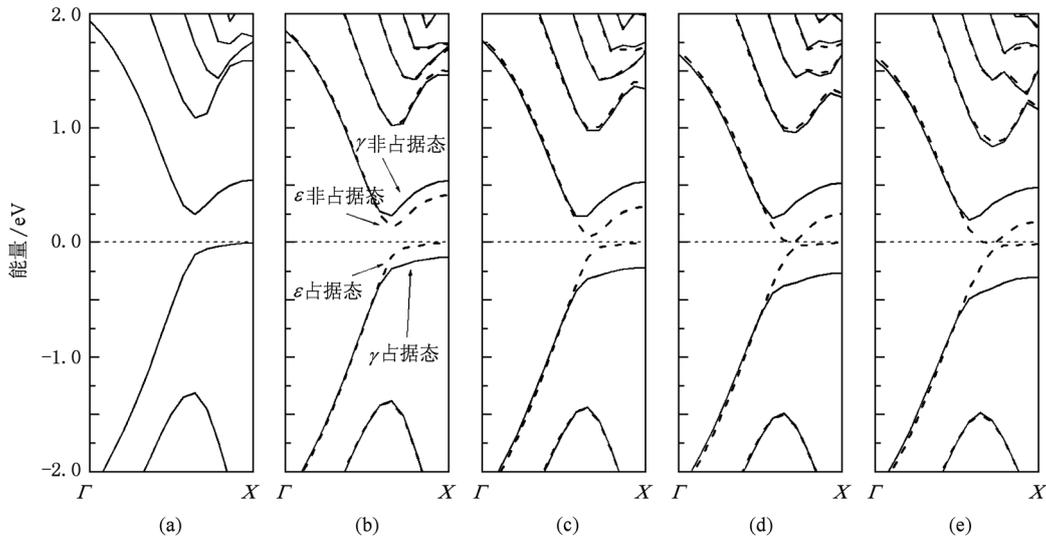


图2 表示 α -OH-ZGNRs 的能带图(其中各分图中加上了不同强度的横向电场,虚线代表 ϵ 自旋态,实线代表 γ 自旋态) (a) $E=0 \text{ V/\AA}$; (b) $E=0.05 \text{ V/\AA}$; (c) $E=0.10 \text{ V/\AA}$; (d) $E=0.15 \text{ V/\AA}$; (e) $E=0.20 \text{ V/\AA}$

当在 ZGNRs 横向方向外加一个很小的电场时, ZGNRs 的两个自旋方向能带发生劈裂. 一个自旋方向能隙减小,另一个自旋方向能隙变大. 为便于说明,我们用 γ 标记能隙打开的自旋方向,用 ϵ 标记能隙闭合的自旋方向. 随着电场强度的增加, ϵ 自旋能隙进一步减小, γ 自旋能隙进一步增大. 当场强小于 0.20 V/\AA 时, ϵ 自旋方向能隙为零, ZGNRS 表现为半金属性,即一个自旋方向表现半导体行为,另一个自旋方向表现金属行为. 这一结果表明:外加电场可调制 ZGNRs 电子结构,使体系实现从半导体特性向半金属性质转变. 从图中还可以看出,尽管 γ 自旋能隙随电场增加而增大,但其随电场增大变化并不明显,尤其是外电场大于 0.10 V/\AA 时,这可能源于纳米带的量子限域效应. 此外,文献[11]也报道过锯齿型纳米带随外加电场变化在一定电场范围内可保持其半金属性质,这也支持了我们的计算

结果.

α -OH-ZGNRs 的半金属性^[19,20]源于:外加电场在纳米带两端产生了电势差,诱导了自旋有序边缘态的能级向相反方向移动. 两个自旋方向占据和非占据情况如图3所示. 计算选取的 ZGNRs 两侧边缘具有相反的自旋方向(反铁磁有序基态),换句话说, γ 自旋的占据态和 ϵ 自旋非占据态位于 ZGNRs 的一侧边缘,而 γ 自旋的非占据和 ϵ 自旋占据态位于纳米带的另一侧边缘. 外加电场的作用相当于增加了纳米带一侧边缘的静电势,而使另一侧边缘静电势减小,如图3(b)所示. 从而使得占据和非占据 ϵ 自旋态能量更接近,而 γ 自旋态的占据与非占据态远离. 即外加电场作用下, γ 自旋的占据态和 ϵ 自旋非占据态充当了电子的受主基团,而 γ 自旋的非占据态和 ϵ 自旋的占据态充当电子施主基团,所以, γ 自旋的占据态和 ϵ 自旋非占据态能量减小, γ 自

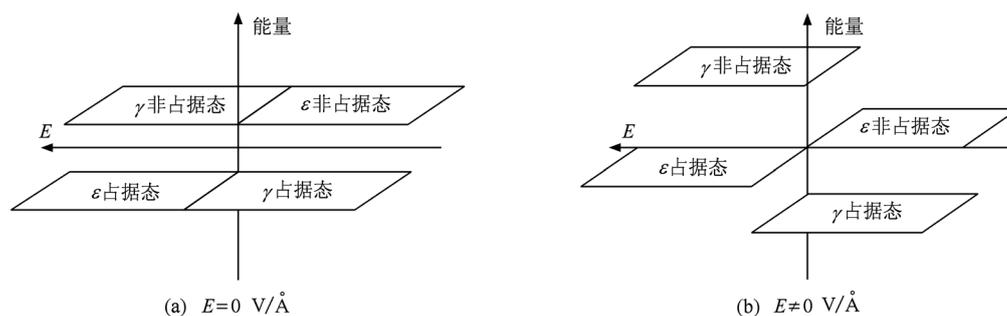


图3 表示 α -OH-ZGNRs 在外电场下, 半导体—半金属性转变原理图(E 表示外电场方向, 纵轴表示能量) (a) 为无外加电场时的情况; (b) 表示外加电场不为 0 时的情况

旋的非占据态和 ϵ 自旋的占据态能量升高, 从而导致 γ 自旋能隙增大, ϵ 自旋能隙减小. 当电场达一定大小时, 体系实现半导体—半金属转变.

4. 结 论

本文计算了 OH-ZGNRs 的稳定性和电场作用下 ZGNRs 的能带结构. 计算结果表明: 1) 同 H-

ZGNRs 相比, OH-ZGNRs 具有更加稳定的结构. 2) OH-ZGNRs 具有同 H-ZGNRs 类似的反铁磁有序自旋极化基态, 有限宽度的 ZGNRs 基态为半导体, 并且两个自旋方向能带是简并的. 3) 外加横向电场使两个自旋方向能带发生劈裂. 并且随着电场强度的增加, 一个自旋方向能隙减小, 另一个自旋方向能隙变大. 在适当外场作用下, 体系可实现半导体—半金属转变.

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

[2] Zhang L J, Xia T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 11

[3] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, D K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7156 (in Chinese) [胡海鑫、张振华、刘新海、邱明、丁开和 2009 物理学报 **58** 7156]

[4] Luo T, Zhu W, Shi Q W, Wang X P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3775 (in Chinese) [罗涛、朱伟、石勤伟、王晓平 2008 物理学报 **57** 3775]

[5] Lee H, Son Y W, Park N, Han S, Yu J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174431

[6] Jang B Z, Zhamu A 2008 *Mater. Sci.* **43** 5092

[7] Sinitskii A, Dimiev A, Kosynkin D V, Tour J M 2010 *ACS Nano*. **4** 5405

[8] Raza H, Kan E C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245434

[9] Gunlycke D, Li J, Mintmire J W, White C T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112108

[10] Lee G, Cho K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165440

[11] Hod O, Barone V, Peralta J E, Scuseria G E 2007 *Nano. Lett.* **7** 2295

[12] Hod O, Peralta J E, Scuseria G E 2007 *Phys. Rev. B* **76** 233401

[13] Kan E J, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 243116

[14] Hod O, Barone V, Scuseria G E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035411

[15] Soriano D, Rojas F M, Rossier J F, Palacios J J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165409

[16] Zeng M G, Shen L, Cai Y Q, Sha Z D, Feng Y P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042104

[17] Tada K, Watanabe K 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 127601

[18] Chun Wang, Liang Qiao, Chaoqun Qu, Weitao Zheng, Qing Jiang 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 812

[19] Son Y W, Cohen M L, Louie S 2006 *Nature* **444** 347

[20] Lee Y L, Kim S, Park C, Ihm J, Son Y W 2010 *Acsnano* **4** 1345

Electronic structure of zigzag graphene nanoribbon terminated by hydroxyl^{*}

Tao Qiang¹⁾²⁾ Hu Xiao-Ying^{1)†} Zhu Pin-Wen^{2)‡}

1) (*College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China*)

2) (*State Key Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 1 November 2010; revised manuscript received 6 December 2010)

Abstract

Using the density-functional theory, the structural stability and the effect of in-plane electric field on the electronic structure of zigzag graphene nanoribbon (OH-ZGNR), which is terminated by hydroxyl, are explored. It is found that hydroxyl bonding on the ZGNR edge is much more stable than H-terminated ZGNR (H-ZGNRs). The ground state of the ZGNR is spin-polarized with a narrow energy gap. Furthermore, transition from semiconducting to metallic phase in ZGNR can be achieved if a proper in-plane electric field is applied across the edges OH-ZGNR.

Keywords: graphene nanoribbon, density-functional theory, electric field

PACS: 73.22.Pr, 71.15.Mb

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002061, 51002014), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20101514).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaoying-hu@tom.com

[‡] Corresponding author. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn