

锯齿型石墨烯带缺陷改性方法研究*

张崧¹⁾²⁾ 刘连庆^{1)†} 焦念东¹⁾ 席宁^{3)‡} 王越超¹⁾ 董再励¹⁾

1) (中国科学院沈阳自动化研究所, 机器人学国家重点实验室, 沈阳 110016)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) (Department of Electrical and Computer Engineering, Michigan State University, East Lansing 48824, USA)

(2011年10月26日收到; 2011年11月23日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的非平衡格林函数, 对具有不同缺陷构型的锯齿型石墨烯带 (zigzag graphene nanoribbon, ZGNR) 的输运性质进行了理论计算与模拟. 研究表明, 相同数目、不同构型缺陷结构对 ZGNR 的导电特性将产生不同的影响. 如 $A-B$ 构型双空缺对 ZGNR 电导的影响最为显著, 而 $A-A$ 构型双空缺对其电导的影响最小. 更为重要的是, 当引入碳环构型缺陷时, ZGNR 将被改性, 即由原本的金属性质转变为半导体性质, 为缺陷调控石墨烯导电特性提供了理论依据.

关键词: ZGNR, 缺陷构型, 输运性质, 改性

PACS: 71.15.Mb, 72.80.Vp, 72.15.Rn

1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学物理学教授 Geim 等^[1], 用胶带机械剥离法制备得到了稳定存在的石墨烯. 该发现立即引起了全世界的广泛关注, 掀起了继富勒烯和碳纳米管之后的又一次研究热潮. 由于石墨烯奇异的电学、物理和机械性能, 以及其广泛的应用前景, 石墨烯的发现者 Geim 教授和 Novoselov 博士被授予 2010 年度诺贝尔物理学奖, 以表彰他们“有关二维石墨烯材料的开创性实验”. 虽然石墨烯只发展了短短的几年时间, 但已经取得了卓越的研究成果, 在纳米器件方面表现出不凡的性能, 如高速自冷却 FET^[2-5]、高灵敏传感器^[6-8], 在太阳能电池应用方面石墨烯是理想的透明电极材料^[9], 同时由石墨烯制造的超级电容充电仅需 200 ms^[10]. 近来, IBM 更是成功研制出了迄今为止运行速度最快的射频石墨烯晶体管, 其截止频率高达 155 GHz, 远远超过目前最先进的具有相同

栅极长度的硅晶体管 (40 GHz)^[11]. 然而, 由于本征石墨烯没有能隙, 石墨烯晶体管无法被完全关闭, 并不能实现传统晶体管的功能, 因此, 如何在石墨烯中引入能隙实现对其导电性的改性成为人们关注的热点.

目前对石墨烯进行改性的方法主要有: 1) 利用量子限域效应和边缘效应, 将石墨烯裁剪成纳米带或量子点来引入能隙^[3,12-19]; 2) 通过化学修饰或掺杂等方法在石墨烯中引入其他类型原子或功能团来引入能隙^[20-26]. 研究表明, 虽然通过控制石墨烯的宽度可以改变其导电性, 但为了获得较好的半导体特性, 往往需要将石墨烯带的宽度控制为几个纳米数量级, 这无疑大大增加了加工过程的难度及复杂性, 并造成了石墨烯被剪裁区域大量石墨烯材料的浪费. 而化学方法会改变石墨烯的物理化学性质, 其掺杂过程十分复杂, 并且掺杂的范围还不能精确控制. 本文采用基于密度泛函理论的非平衡格林函数法, 研究了不同缺陷构型对石墨烯带 (ZGNR) 输运性质的影响. 计算结果表明, 通过引

* 国家自然科学基金 (批准号: 60904095, 51050110445, 61175103)、国家高技术研究发展计划 (2009AA03Z316) 和中国科学院、国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划资助的课题.

† E-mail: lqliu@sia.cn

‡ E-mail: xin@egr.msu.edu

入特殊构型缺陷可在 ZGNR 中引入能隙, 实现石墨烯导电性的可控调控.

2 理论模型

ZGNR 电子运输模型如图 1 所示, 分别由左、右两端电极区 (实线矩形) 和中间散射区域三部分构成, 虚线矩形表示一个单胞, A, B 分别表示石墨烯的子晶格. 研究表明, 边缘钝化对石墨烯纳米带电学性质将产生较强影响 [27-29], 因此, 本文对未进行边缘钝化的 ZGNR 模型进行模拟计算, 以获得接近真实情况下的 ZGNR 电子输运性质.

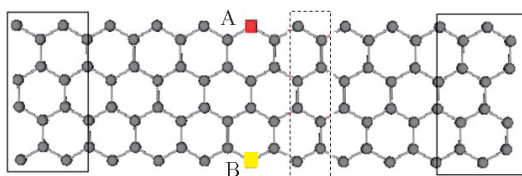


图 1 ZGNR 电子运输模型

本征能量为 E 的电子输运函数定义如下:

$$T(E) = \text{Tr} [\Gamma_L(E) G^r(E) \Gamma_R(E) G^a(E)], \quad (1)$$

其中, $G^r(E)$ 和 $G^a(E)$ 分别为推迟和超前格林函数, $\Gamma_L(E)$ 和 $\Gamma_R(E)$ 分别为左、右电极自能的虚数部分, 可通过下式进行计算:

$$\Gamma_{L,R}(E) = i \left[\sum_{L,R} - \sum_{L,R}^+ \right], \quad (2)$$

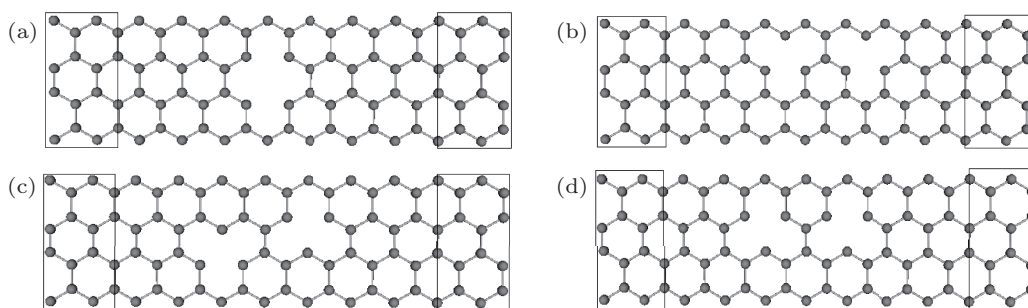


图 2 双空穴四种不同构型结构 (a) B-A 构型, (b) A-A 构型, (c) A-B 构型, (d) B-B 构型

透射系数 $T(E)$ 随电子能量的变化曲线图 (图 3(a)) 显示, 无缺陷的 ZGNR 在费米能级处存在一个透射峰, 透射系数 $T(E)$ 为 3, 表明此处的量子通道数目为 3. 在透射峰两侧分别有一个透射系数为 1 的平台, 因此 ZGNR 为典型的金属性质,

其中, \sum_L 和 \sum_R 分别为左、右电极的自能. 通过下式进行计算:

$$\begin{aligned} \sum_R &= H_{DR} g_R H_{DR}^+, \\ \sum_L &= H_{DL} g_L H_{DL}^+, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, H_{DL} 和 H_{DR} 是相应的耦合矩阵, g_L 和 g_R 分别为左、右电极的表面格林函数.

格林函数 G 通过下式进行计算:

$$G = \left(EI - H - \sum_L - \sum_R \right)^{-1}, \quad (4)$$

其中, H 为中间散射区的哈密顿矩阵, E 为载流子能量, I 为单位矩阵, \sum_L 和 \sum_R 分别为左、右电极的自能, 由公式 (3) 计算得到.

采用 Landauer 公式进行电导计算:

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} T(E), \quad (5)$$

其中 $T(E)$ 为透射系数, 由公式 (1) 计算得到.

3 结果与分析

采用上述模型和方法, 首先对存在双空穴的 ZGNR 电子输运进行了理论计算和模拟. 由于石墨烯具有两种不同的子晶格 (A 和 B), 因此双空穴共存在四种不同构型结构, 如图 2 所示, 分别为 B-A 构型 (a), A-A 构型 (b), A-B 构型 (c), 和 B-B 构型 (d).

与已有文献计算的结果一致 [30-32]. 随着电子能量绝对值的增加, 本征透射系数呈现整数倍增大, 说明能量达到一定数值后, 电子通道数目增多. 而当引入缺陷后, ZGNR 的输运性能整体下降, 并且极大地增加了体系的无序程度. 更为重要的是, 虽然

空缺数目相同,但是由于缺陷构型不同,ZGNR 的电子输运存在显著差异.由图 3(b)可知,A-B 构型缺陷对 ZGNR 电导的影响最为显著,而 A-A 构型缺陷对 ZGNR 的电导影响最小.

随着空缺数目的增加,ZGNR 将被改性,即由金属性转变为半导体性,如图 4 所示.为避免图像混乱,这里仅画出了具有典型缺陷构型的 ZGNR 输运性质曲线,后文会针对特殊缺陷构型进行详细分析.由图 4(a)可知,当空缺数目增加到 6 或 7 时,在能量 -2.2 eV 至 0 eV 之间出现了透射隙,表明 ZGNR 已由原本的金属性质转变为半导体性质.电导随温度变化曲线图同样验证了该结论,即随着空缺数目增加到 6 和 7 时,电导由原来的下降趋势

转变为增大趋势,表明 ZGNR 已被改性.为进一步研究 ZGNR 改性机理,分别对空缺数目为 6 和 7 的不同构型结构的 ZGNR 输运性质进行了详细研究.

图 5 是空缺数目为 6 时两种典型的缺陷构型结构图,其中图 5(a)为碳环缺陷构型,图 5(b)是线性缺陷构型结构.当 ZGNR 中存在碳环构型缺陷时,透射曲线图中出现了透射隙,电导转变为随温度增加而增大,而线性构型缺陷并未使 ZGNR 改性,ZGNR 仍然表现为金属性质,如图 6 所示.空缺数目为 7 时,得到相同结论,如图 7 所示,图 7(a)、图 7(b)为碳环构型缺陷结构图,图 7(c)为线性构型缺陷结构图.由此可见,碳环构型缺陷可在 ZGNR 中引入能隙,达到使石墨烯改性的目的.

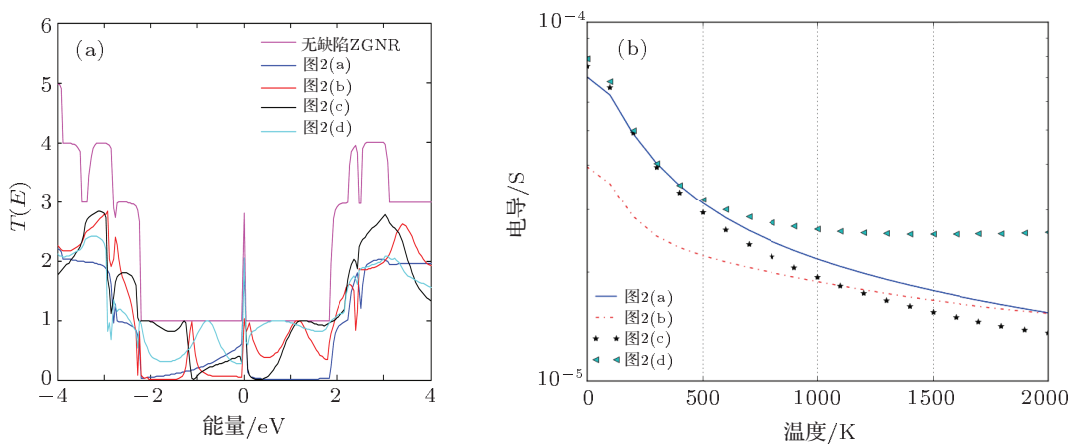


图 3 不同构型双空缺 ZGNR 的电子输运变化图 (a) 透射曲线图; (b) 电导随温度变化曲线图

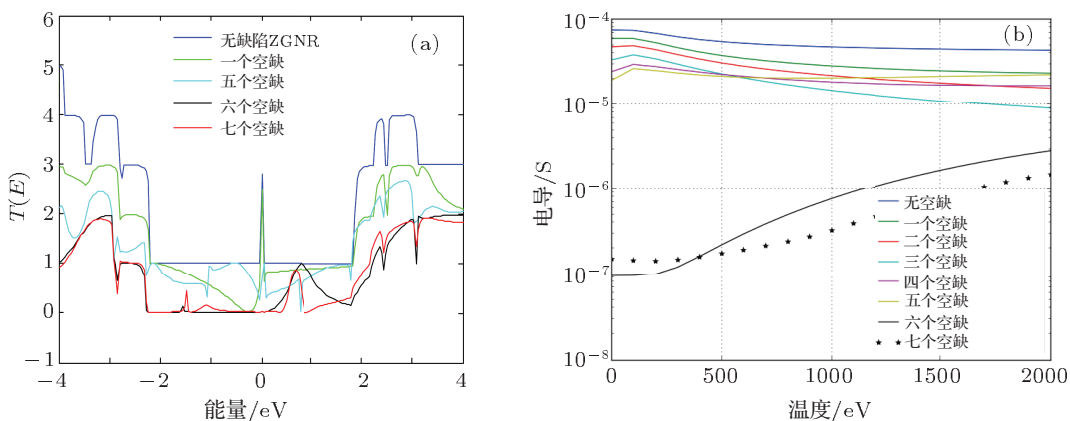


图 4 不同数目缺陷对 ZGNR 输运性质的影响 (a) 透射曲线图; (b) 电导随温度变化曲线图

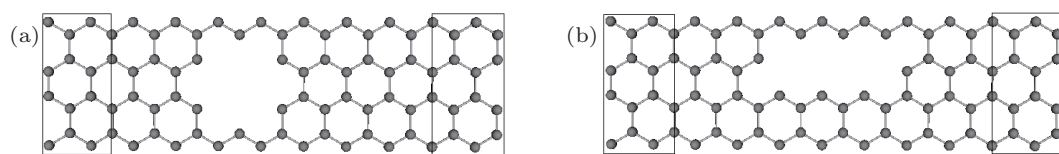


图 5 6- 空缺典型缺陷构型结构图 (a) 碳环构型缺陷结构; (b) 线性构型缺陷结构

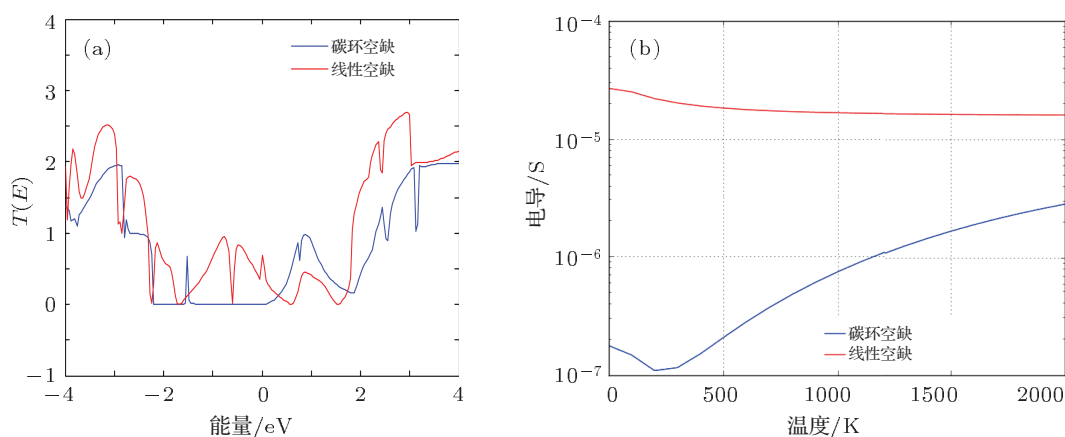


图6 6- 空缺不同缺陷构型对 ZGNR 运输性质的影响 (a) 透射曲线图; (b) 电导随温度变化曲线图

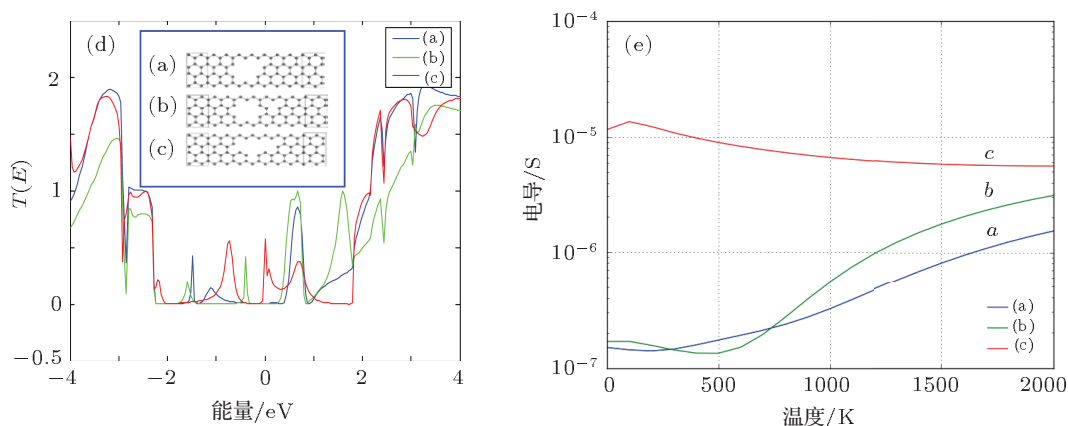


图7 7- 空缺不同缺陷构型对 ZGNR 运输性质的影响 (a)—(c) 7- 空缺典型缺陷构型结构图; (d) 透射曲线图; (e) 电导随温度变化曲线图

4 结论

本文系统研究了不同构型缺陷对 ZGNR 运输性质的影响, 计算结果表明, 即使空缺数目相同, 构型不同也将对其电子输运特性产生不同影响. 对于双空缺, A-B 构型缺陷对 ZGNR 电导的影响最为显

著, 而 A-A 构型缺陷对其电导的影响最小. 更为重要的是, 当引入特殊构型缺陷, 即碳环构型缺陷时, ZGNR 将被改性, 由原本的金属性质转变为半导体性质. 计算结果为缺陷调控石墨烯导电特性提供了理论依据, 并为石墨烯的改性提供了新的可行技术途径.

[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] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
 [3] Wang X R, Ouyang Y J, Li X L, Wang H L, Guo J, Dai H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803
 [4] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, Farmer D B, Chiu H

Y, Grill A, Avouris Ph 2010 *Science* **327** 662
 [5] Grosse K L, Bae M H, Lian F, Pop E, King W P 2011 *Nature Nanotechnology* **6** 287
 [6] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
 [7] 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** 3163
- [8] Garaj S, Hubbard W, Reina A, Kong J, Branton D, Golovchenko J A 2010 *Nature* **467** 190
- [9] Wang X, Zhi L J, Müllen K 2008 *Nano Lett.* **8** 323
- [10] Miler J R, Outlaw R A, Holloway B C 2010 *Science* **329** 1637
- [11] Wu Y Q, Lin Y M, Bol A A, Jenkins K A, Xia F N, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74
- [12] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature (London)* **444** 347
- [13] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [14] Masubuchi S, Ono M, Yoshida K, Hirakawa K, Machida 2009 *Phys. Rev. Lett.* **94** 082107
- [15] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim Ph 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [16] Tapasztó L, Dobrik G, Lambin Ph, Biro L P 2008 *Nat Nanotechnol* **3** 397
- [17] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K 2008 *Science* **320** 356
- [18] Pan H J, Xu M, Chen L, Sun Y Y, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6443 [潘洪哲, 徐明, 陈丽, 孙媛媛, 王永龙 2010 物理学报 **59** 6443]
- [19] Ma L, Tan Z P, Tan C L, Liu G T, Yang C L, Lv L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107302 [马丽, 谭振兵, 谭长玲, 刘广同, 杨昌黎, 吕力 2011 物理学报 **60** 107302]
- [20] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G., Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [21] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [22] Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035427
- [23] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [24] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, Zhang H L, Huang L P, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [25] Wang X R, Li X L, Zhang L, Yoon Y K, Weber P K, Wang H L, Guo J, Dai H J 2009 *Science* **324** 768
- [26] Lin Q, Chen Y H, Wu J B, Kong Z M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097103 [林琦, 陈余行, 吴建宝, 孔宗敏 2011 物理学报 **60** 097103]
- [27] Hod O, Barone V, Peralta J E, Scuseria G E 2007 *Nano. Lett.* **7** 2295
- [28] Kan E J, Li Z, Yang J, Hou J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4224
- [29] Cervantes-Sodi F, Csanyi G, Piscanec S, Ferrari A C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165427
- [30] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [31] Kim W Y, Kim K S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 408
- [32] Wang X M, Liu H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047102 [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 **60** 047102]

Modification of zigzag graphene nanoribbons by patterning vacancies*

Zhang Yu¹⁾²⁾ Liu Lian-Qing^{1)†} Jiao Nian-Dong¹⁾ Xi Ning^{3)‡}
Wang Yue-Chao¹⁾ Dong Zai-Li¹⁾

1) (State Key Laboratory of Robotics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

2) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Department of Electrical and Computer Engineering, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 48824, USA)

(Received 26 October 2011; revised manuscript received 23 November 2011)

Abstract

The transport properties of zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs) with different patterns of vacancies are investigated by using the density functional theory and nonequilibrium Green's function (NEGF) formalism. It is found that the transport properties vary with lattice type vacancy. For two vacancies, *A-B* type vacancies have the most significant influence on the conductance of ZGNRs, while *A-A* type vacancies have the most slightly influence on the conductance. More importantly, the pattern of vacancies has enormous influence on electron transport around the Fermi energy. As hexagon carbons are removed, the ZGNRs will be modified, changing from metallic to semiconducting. This lays the theoretical foundation for tuning the electron properties of ZGNRs by patterning vacancies.

Keywords: ZGNR, vacancy patterns, transport property, modification

PACS: 71.15.Mb, 72.80.Vp, 72.15.Rn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Project Nos. 60904095, 51050110445, 61175103), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z316), and the CAS FEA International Partnership Program for Creative Research Teams.

† E-mail: lqliu@sia.cn

‡ E-mail: xin@egr.msu.edu