

边缘重构对锯齿型石墨烯纳米带电子输运的影响*

李彪 徐大海 曾晖†

(长江大学物理科学与技术学院, 荆州 434023)

(2013年12月31日收到; 2014年2月25日收到修改稿)

实验研究表明石墨烯纳米带中广泛地存在边缘结构重构且稳定的边缘缺陷结构. 本文采用第一性原理的计算方法研究了锯齿型石墨烯纳米带中边缘结构重构形成的两种不同缺陷结构对材料电子输运性能的影响. 研究发现两种缺陷边缘结构对稳定纳米尺度位型结构和电子能带结构具有显著影响, 它使得费米能级发生移动并引起了共振背散射. 两种边缘缺陷重构均抑制了费米能级附近电子输运特性并导致不同区域的电子完全共振背散射, 电导的抑制不仅与边缘缺陷结构的大小有关, 它更取决于边缘缺陷重构位型引起的缺陷态的具体分布和电子能带的移动.

关键词: 石墨烯纳米带, 重构, 电子结构, 电子输运

PACS: 71.20.Tx, 73.20.Hb, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.63.117102

1 引言

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化键形成的网状体系结构, 由于其良好的电学性能和输运特性, 它被视为是发展纳米电子器件最具前途的材料^[1-3]. 将石墨烯蚀刻成非常狭窄的原子条带可以制备准一维的石墨烯纳米带(GNRs)^[4]. GNRs的力学、电学、输运特性以及光学等性能方面的研究^[5-7]吸引了科学家的广泛关注, 这是因为石墨烯纳米带具有与准一维的碳纳米管(CNT)类似的电子输运特性, 因此以石墨烯纳米带为基础的新型电子器件有望在未来纳米器件的应用发展中扮演重要角色.

基于石墨烯的纳米材料器件的电学性能很大程度上由其边缘碳原子的几何分布决定^[3,4], 实验上可以采用透射电子显微镜(TEM)和扫描隧道显微镜(STM)来观测^[5]其边缘的原子结构分布. 根据石墨烯边缘碳原子分布的不同, 通常将石墨烯(GNR)划分为两种, 扶手椅型边缘石墨烯(AGNR)和锯齿型边缘石墨烯^[4](ZGNR). 对于边缘碳原子的分布及其相应的电子输运特性的关

系, 理论和实验方面均有一些研究报道^[8-10]. 特别是 Koskinen 等利用像差校正透射电子显微镜(HR-TEM)^[11]表征了不同于锯齿型石墨烯纳米带(ZGNRs)和扶手椅型石墨烯纳米带(AGNRs)的边缘结构, 这让人们对石墨烯边缘结构有了新的认识. 更为重要的是他们的实验研究结果为人们全面了解不规则边缘结构GNRs产生的物理背景及其相应的化学性能提供了良好的契机^[12-15]. 在实验制备方面, 对纳米材料进行高能粒子轰击引入缺陷或微杂质结构能够赋予材料更为优异的特性, 它是实现材料功能化的有效手段^[16]: 例如 Stone-Wales 缺陷对石墨烯纳米带的微尺度结构和自旋电子输运特性有着显著影响^[17-19]; 异质原子化学吸附引起的载流子掺杂能够赋予石墨烯材料磁性^[20]; 异质原子取代掺杂可改变石墨烯纳米带的输运特性^[21]. 结合实验方面的研究进展, 石墨烯纳米材料边缘结构修饰可为石墨烯纳米带功能电子器件的应用发展提供新思路. 因此, 开展非扶手椅型和非锯齿型为特点的特定边缘结构对GNRs电子输运特性影响的系统性理论研究对于GNRs基纳米电子器件的发展尤为重要^[22].

* 国家自然科学基金(批准号: 11304022, 11347010)、湖北省教育厅科学研究项目(批准号: T201204, Q20131208)和长江大学优秀青年教师科研支持计划(批准号: cyq201321, cyq201322)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zenghui@yangtzeu.edu.cn

本文采用第一性原理的计算方法研究了含有缺陷的锯齿型石墨烯纳米带中边缘结构重构对其电子结构基本性质及其电子输运特性的影响. 由于锯齿型边缘石墨烯纳米带具有奇特的自旋电子学性质, 本文中不规则边缘结构缺陷是以理想的锯齿型石墨烯为基础通过边缘缺陷重构形成稳定的不规则边缘结构进行构建^[23,24]. 我们的计算研究结果表明围绕缺陷附近进行的原子分布位型重构将显著改变纳米带的电学性能和输运特性. 此外, 本文的理论研究结果暗示采用高能粒子轰击等各种实验技术手段对GNRs的边缘结构进行精确裁剪将是调控石墨烯纳米材料电子输运特性的有效方法.

2 计算模型和方法

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的SIESTA软件进行几何结构优化和电子结构计算^[25,26]. 根据已有文献, ZGNR的锯齿型石墨烯的宽度用锯齿型链的数目 N 来定义, 将一个单胞中拥有 N 个锯齿的ZGNR定义为 N -ZGNR. 本文主要研究含有12个6-ZGNR单胞的超胞的电子输运特性, 如图1所示. 在进行结构弛豫和电子结构的计算中, 采用Monkhorst-Pack的方案^[27], 选取 $6 \times 2 \times 1$ 的 k 点抽样对应简约布里渊区, 利用Troullier-Martines规范守恒^[28]的方法计算价电子和原子核间的相互作用. 计算电子输运性质时, 采用的DZP基组和200Ry的能量截断半径, 并利用PBE形式下的广义梯度近似(GGA)来计算交换关联势^[29]. 在电子温度为 $T = 300$ K下对整个纳米结构进行结构优化, 收敛判据为每个原子受力不超过 0.01 eV/Å.

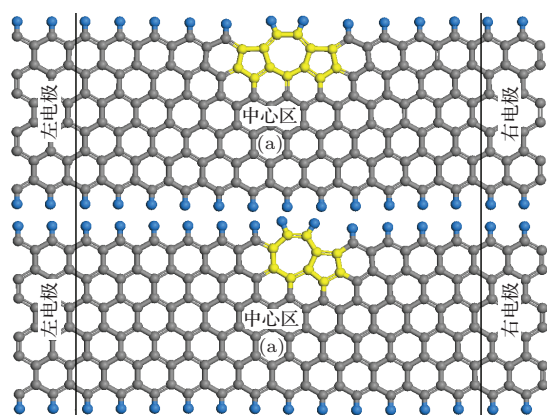


图1 (网刊彩色) 边缘重构后的研究模型 (a), (b) 分别为5-7-5型边缘重构石墨烯纳米结构模型和5-7型边缘重构石墨烯纳米结构模型(图中灰色和蓝色分别表示碳原子和氢原子, 黄色表示边缘重构后的碳原子)

本文采用非平衡格林函数的计算方法^[30]研究含有缺陷的石墨烯纳米带的电子输运特性. 首先需要构造双探针几何系统^[31,32], 此系统分为左电极、右电极和中心散射区三个部分, 其中中心散射区包含了边缘结构弛豫后的缺陷纳米结构, 它与两侧的半无限长电极衔接构成双探针电子输运研究模型. 我们建立了两种含有边缘缺陷的纳米结构模型, 分别是对称性结构与非对称性结构, 如图1所示.

3 结果与讨论

如图2是经过优化后两种不同边缘结构重构后的纳米结构模型, 红色部分表示C—C键长和键角是相等的. 对称型的结构如图2(a)所示, 包含一个7元环和与之相连接的两个5元环, 因此我们把它称作5-7-5型缺陷. 我们可以清楚的看出, 由于Stone-Wales(SW)缺陷^[33]的形成, 三个独立的六边形融合成5-7-5型缺陷的边缘结构, 其中七边形的内角增加到 124.66° , 五边形的内角却减小到 110.52° . 该七边形是由原子重构形成的, 并且在形态上与扶手椅边缘很相似. 与理想情况相比, 在这种重构后的缺陷结构区域内少了一个C—H键. 5-7-5型缺陷的出现使两个相邻的六边形以一定的角度向GNR中心弯曲. 另外, 由于缺陷周围的原子重新排列, 沿着两个五边形水平方向形成了新的C—C键, 这种新形成的C—C键长度增加到 1.56 Å, 与乙烷的C—C键长 1.54 Å接近. 同时, 七边形

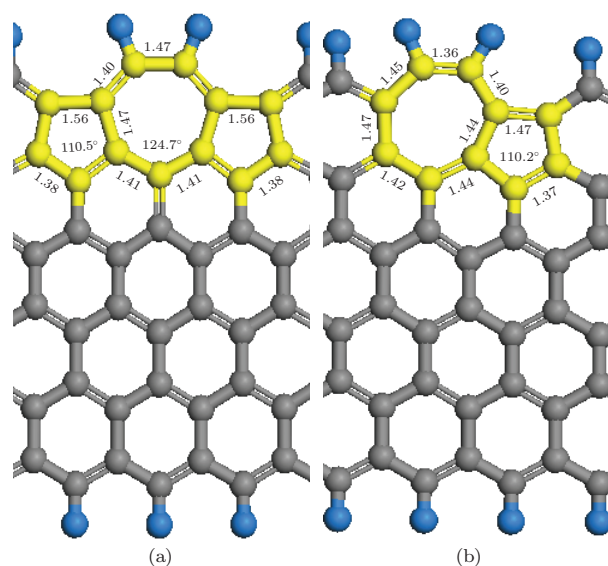


图2 (网刊彩色) 结构优化后的模型 (a), (b) 分别表示5-7-5型边缘结构和5-7型边缘结构(图中灰色和蓝色分别表示碳原子和氢原子, 黄色表示边缘重构后的碳原子, 红色数字表示键长(单位为Å), 绿色数字表示键角(单位为度数))

的C—C键长度和相邻的五边形的C—C键长度伸展到接近1.47 Å, 这与单壁碳纳米管键长相近^[34]. 计算结果显示几乎所有的C—C键长介于乙烯键长(1.33 Å)和乙烷键长(1.54 Å)之间. 这表明, 在碳原子之间可以通过共享应变能来减少纳米结构中的总张力. 与上面讨论的纳米结构不同, 非对称性的边缘缺陷结构由5元环和7元环构成, 因此称之为5-7型缺陷. 含有5-7边缘缺陷的纳米结构的转变能为1.67 eV, 表明其具有较稳定的纳米尺度结构. 这种缺陷无论在形态方面还是构型方面都类似于之前报道的GNR中的SW缺陷^[35]. Wang等研究发现石墨烯纳米带中心的SW缺陷不仅引起不同自旋的电子态密度的变化, 而且引起了光学吸收峰的红移^[19]. 考虑到石墨烯纳米带电子结构特性对边缘形态非常敏感, 因此, 类SW缺陷的5-7-5边缘结构和5-7边缘结构将造成石墨烯纳米带电子结构的较大变化.

如图3所示为含有边缘缺陷的纳米带的自旋电子能带结构和态密度计算结果. 理想的ZGNRs的电子结构中, 上下自旋极化能带是非简并的但相对于费米能级是对称的, 其能带的非简并性是由带折叠引起的^[35]. 由于费米面能级附近的导带B'和价带A均跨越费米能级, 理想的ZGNR结构表现出金属性能带特点. 而边缘结构重构后两个有缺陷的

结构中费米能级下降了0.4 eV左右. 因此, 与 α 自旋对应的A和A'演变为C和C', β 自旋对应的B和B'演变为D和D'子能带. 对于5-7-5型结构, 因为D子带是随着费米能级的降低而降低, 因而没有穿过费米面, 而理想结构中第二最低导带则穿过费米能级. 与有缺陷的碳纳米管一样, 我们将这种5-7-5型缺陷引起的缺陷态叫做 γ 子能带, 它与费米能级仅有很小的差值. 能带结构中C'子带的出现和此位置的定域态相互关联, 这也与态密度结果中的尖峰相符合. 与理想情况相比, 在这种结构中费米能级上DOS的不显著增加同样值得注意, 它暗示费米能级上局域态的出现. 更重要的是, 利用STM手段观察谷间散射过程可能会发现缺陷的引入将导致费米速度的有效降低^[36], 这为实验表征石墨烯纳米带中的空位缺陷提供了便利. 5-7型边缘缺陷结构的电子能带特性与5-7-5型缺陷结构比较类似. 但是, C'位于费米能级上方并非常靠近费米能级, 该子能带在 π 点附近变得十分平坦. 此外, 在 α 自旋态和 β 自旋态中出现了两个缺陷态, 分别用 γ 和 γ' 来表示. 由于 β 自旋极化下费米能级附近的能带未发生显著变化, 因此边缘缺陷重构主要是使得费米能级的移动和 α 自旋极化下电子能带结构的改变.

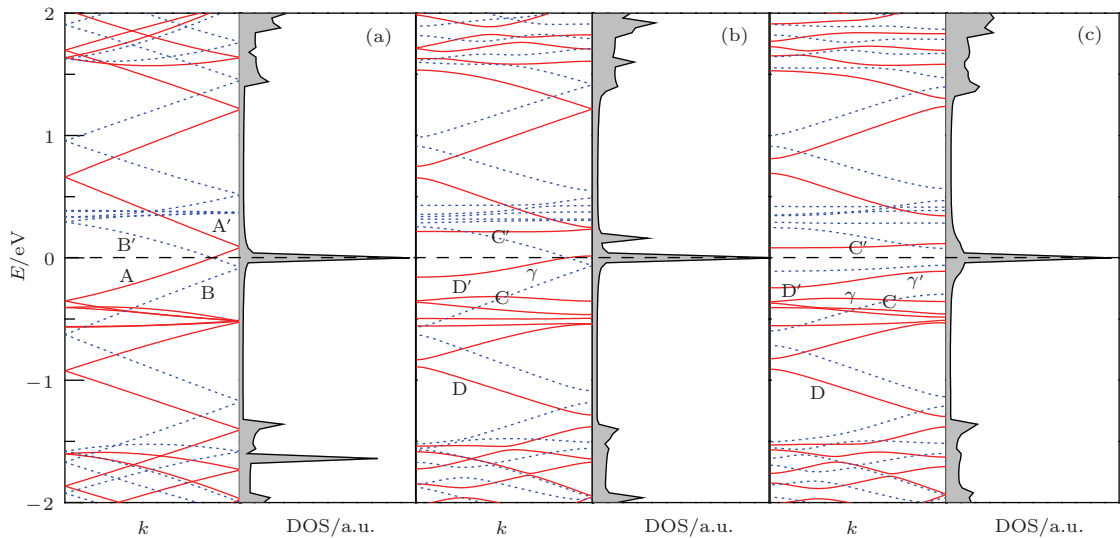


图3 (网刊彩色) 电子能带图和态密度图 (a), (b), (c) 分别表示理想结构、5-7-5型边缘结构、5-7型边缘结构的电子能带图和态密度图(波矢 K 是从 Γ 点到 π 点, 费米能级设置为 0 eV, 态密度 (DOS) 采用自然单位, 图中红色实线对应的是 α 自旋, 蓝色虚线对应的是 β 自旋)

如图4所示, 为含有边缘缺陷纳米结构的电子输运特性. 锯齿型石墨烯纳米带独特的电子输运特性来源于其边缘低能量区域波函数急速局域化. 理想的锯齿型石墨烯纳米带的电导关于费米能级是

对称的, 边缘态使得费米能级附近出现尖锐的电导峰值, 第一个电导平台延伸到 ± 1.3 eV, 这个结果与之前的报道很符合^[37]. 引入5-7-5型边缘缺陷后, 纳米带费米能级处的电导大幅下降, 而在略高于费

米能级的导带处电导大幅降低, 此现象可理解为电子能带上无色散 C' 带引起的, 它也与态密度结果中 DOS 峰的出现相对应. 此外, 在 1.36 eV 处呈现的电导谷源于态密度结果中不太显著的定域态的出现, 根本上说它是由边缘缺陷导致的电子占据的改变引起的. 对于 5-7 边缘缺陷结构模型, 计算结果表明费米能级处的电导峰与理想结构的结果非常相似. 但 5-7 边缘重构缺陷对第一电导平台有显著影响, 在导带和价带的 ± 0.12 eV 处分别引入了两个平滑的电导谷. 电导谷的出现与共振能量态紧密联系, 此两处电导降为零则与完全共振背散射相对应. 上述现象也可分别理解为由 C' 相对费米能

级的移动和边缘重构引入的 γ' 缺陷态两个因素造成. 与 5-7-5 型边缘纳米结构中第一电导平台尾端出现的共振能量态形成对比, 5-7 型边缘纳米结构在 ± 1.36 eV 处出现的两个共振态非常显著, 它们的出现也与图 3 中态密度的计算结果相对应. 总之, 我们对两种不同缺陷边缘重构模型的电子输运特性的计算研究结果表明这两种不同缺陷重构均抑制了费米能级附近电子输运特性并导致不同区域的电子完全共振背散射, 电导的抑制作用不仅与边缘缺陷结构的大小有关, 它更取决于边缘缺陷重构位型引起的缺陷态的具体分布和电子能带的移动.

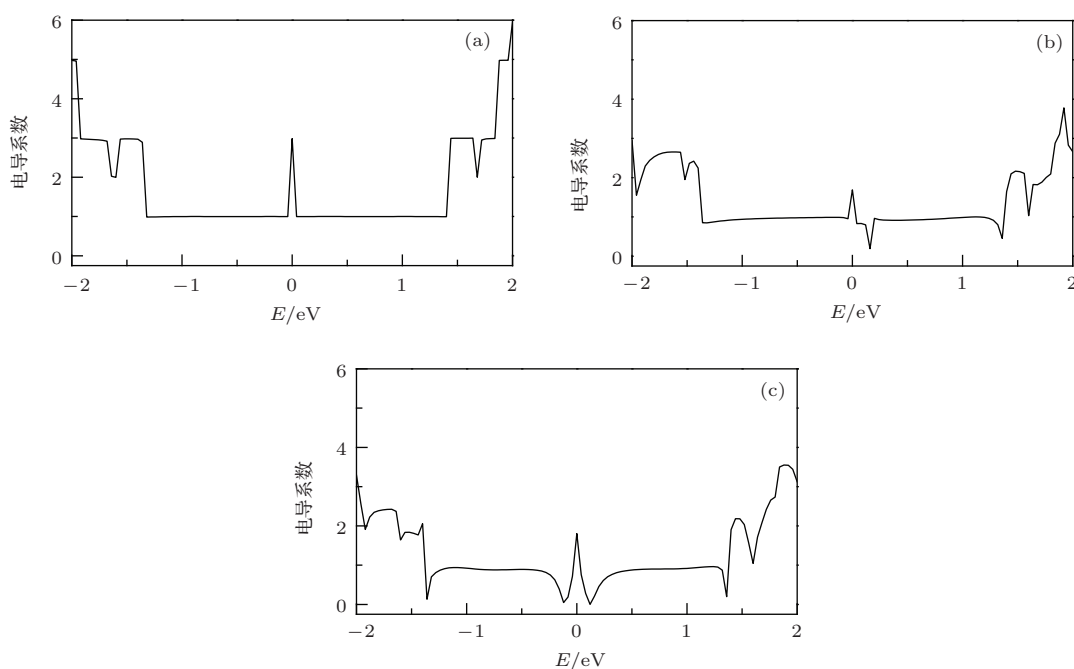


图4 电导系数随电子能量变化图 (a), (b), (c) 分别表示理想结构、5-7-5 型边缘结构、5-7 型边缘结构 (电导单位为 $2e^2/h$, 图中电子能量零点为费米能级)

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 和非平衡格林函数相结合计算方法研究了 5-7-5 型缺陷和 5-7 型缺陷两种边缘缺陷重构对锯齿型石墨烯纳米带电子结构和输运特性的影响. 结构优化和电子能带研究表明缺陷边缘结构对稳定纳米尺度位型结构和电子能带结构具有显著影响. 边缘缺陷重构改变了电子能带结构, 进而使得费米能级发生移动并引起了电导的共振背散射. 两种边缘缺陷重构均抑制了费米能级附近电子输运特性并导致不同区域的电子完全共振背散射, 电导的抑制作用不仅与边缘缺陷结构的大小有关, 它更取决于边缘缺陷

重构位型引起的缺陷态的具体分布和电子能带的移动. 上述理论计算研究结果将有助于理解边缘缺陷重构对石墨烯纳米带电子输运影响的物理规律, 对基于石墨烯纳米带的微纳电子器件的设计与应用提供了一定的理论参考.

感谢长江大学物理学院赵俊老师的有益讨论.

参考文献

- [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] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [5] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [6] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [7] Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R 2010 *Nano. Lett.* **10** 751
- [8] Enoki T, Kobayashi Y, Fukui K I 2007 *Int. Rev. Phys. Chem.* **26** 609
- [9] Girit C Ö, Meyer J C, Erni R, Rossell M D, Kisielowski C, Yang L, Park C H, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 2009 *Science* **323** 1705
- [10] Jia X, Hofmann M, Meunier V, Sumpter B G, Campos-Delgado J, Romo-Herrera J M, Son H, Hsieh Y P, Reina A, Kong J, Terrones M, Dresselhaus M S 2009 *Science* **323** 1701
- [11] Koskinen P, Malola S., Häkkinen H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 073401
- [12] Koskinen P, Malola S, Häkkinen H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 115502
- [13] Dubois S M M, Lopez-Bezanilla A, Cresti A, Triozon F, Biel B, Charlier J C, Roche S 2010 *ACS Nano* **4** 1971
- [14] Zeng H, Zhao J, Wei J W 2011 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **53** 20602
- [15] 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]
- [16] Krasheninnikov A V, Nordlund K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 071301
- [17] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M F, Zettl A 2008 *Nano Lett.* **8** 3582
- [18] Ren Y, Chen K Q 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 044514
- [19] Wang Z Y, Hu H F, Gu L, Wang W, Jia J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017102 (in Chinese)[王志勇, 胡慧芳, 顾林, 王巍, 贾金凤 2011 物理学报 **60** 017102]
- [20] Lei S L, Li B, Huang J, Li Q X, Yang J L 2013 *Chinese Phys. Lett.* **30** 077502
- [21] Xiao J, Yang Z X, Xie W T, Xiao L X, Xu H, OuYang F P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 027102
- [22] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V 2011 *ACS Nano* **5** 26
- [23] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [24] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [25] Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10441
- [26] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Portal D S 2002 *J. Phys: Condens. Matter.* **14** 2745
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Datta S 2005 *Quantum Transport: Atom to Transistor* (New York: Cambridge University Press) pp232–240
- [31] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [32] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [33] Stone A J, Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [34] Zeng H, Leburton J P, Hu H F, Wei J W 2011 *Solid State Commun.* **151** 9
- [35] Zeng H, Leburton J P, Xu Y, Wei J W 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 254
- [36] Topsakal M, Aktürk E, Sevincli H, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235435
- [37] Biel B, Blase X, Triozon F, Roche S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 096803

Influence of edge reconstruction on the electron transport in zigzag graphene nanoribbon*

Li Biao Xu Da-Hai Zeng Hui[†]

(College of Physical Science and Technology, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

(Received 31 December 2013; revised manuscript received 25 February 2014)

Abstract

Edge reconstructions of graphene nanoribbons and their stable defective configurations were identified by experimental characterization. First principles calculations are performed to evaluate the effects of atomic edge arrangement on the electronic transport properties of zigzag graphene nanoribbons. It is found that these two defective edge structures affect effectively the high stable nanostructure configuration and give rise to pronounced modifications on electronic bands, leading to the shift of Fermi level as well as the occurrence of resonant energies. Both of these two atomic reconstructions would limit the electron transport around the Fermi level, and result in the complete resonant backscattering taking place at different locations. The suppression of conductance is not only related with increasing defect size, but more sensitive to the distribution of defect state, and the modifications on the electronic bands that are influenced by the edge reconstructions.

Keywords: graphene nanoribbon, reconstruction, electronic structure, electron transport

PACS: 71.20.Tx, 73.20.Hb, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: [10.7498/aps.63.117102](https://doi.org/10.7498/aps.63.117102)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 11304022, 11347010), the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Hubei Province, China(Grant Nos. T201204, Q20131208), and the Foundation of Yangtze University for Outstanding Young Teachers, China (Grant Nos. cyq201321, cyq201322).

[†] Corresponding author. E-mail: zenghui@yangtzeu.edu.cn