

# 单空位缺陷诱导的扶手椅型石墨烯纳米带电学性能的转变\*

张振江 胡小会 孙立涛<sup>†</sup>

(东南大学 MEMS 教育部重点实验室, SEU-FEI 纳皮米中心, 南京 210096)

(2013 年 4 月 16 日收到; 2013 年 5 月 21 日收到修改稿)

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算了单空位缺陷对扶手椅型石墨烯纳米带电学特性的影响. 计算结果表明: 当单空位位于纳米带边缘位置时, 系统结构最稳定. 不同位置上单空位缺陷的引入都会使得原本为半导体的本征扶手椅型石墨烯纳米带变成金属性; 随着单空位浓度的减小, 其对纳米带能带结构的影响逐渐减弱; 随着纳米带宽度的增大, 表征其金属性的特征值表现出震荡性的减弱. 单空位缺陷诱导的扶手椅型纳米带的半导体特性到金属特性的转变为石墨烯在电子器件中的应用提供了理论指导.

**关键词:** 扶手椅型石墨烯纳米带, 单空位缺陷, 电学性能

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.Hb

**DOI:** 10.7498/aps.62.177101

## 1 引言

自从实验上成功制备石墨烯以来, 石墨烯就以其独特的物理、化学等特性而成为研究热<sup>[1]</sup>. 研究者发现, 当石墨烯宽度减小到一定程度而变成一条纳米带时, 在量子局限效应和边界的影响下<sup>[2-4]</sup>, 纳米带便具备了更加丰富的电磁学特性. 比如, 当石墨烯纳米带 (GNRs) 的宽度减小时, 其带隙表现出规律性的变化. 因为在 GNRs 的制备过程中不可避免地会引入一些缺陷或杂质, 比如空位<sup>[5,9]</sup>、拓扑缺陷<sup>[10,11]</sup>和吸附原子<sup>[12,13]</sup>等. 而这些缺陷和杂质又不可避免地影响着石墨烯纳米带的电学特性. 我们前期的工作证明, 铂、金掺杂可在 ANGRs 的费米能级附近引入一条平带, 并且使其带隙比本征扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs) 有所减小. 与此同时, 当金原子掺杂在锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 中央和边缘位置时, 纳米带便出现自旋零带隙半导体特性<sup>[14]</sup>. 并且, 随着铂、金原子掺杂率的提

高, ZGNRs 交替表现半导体特性、半金属特性以及金属特性<sup>[15]</sup>. 这些杂质和缺陷以各种方式影响着 GNRs 的电学特性. 进一步的研究发现, GNRs 的弯曲同样可以改变纳米带电学特性. 比如, 当 ZGNRs 弯曲到大约  $88^\circ$  时, 其带隙开始快速下降<sup>[16]</sup>. 丰富的电学特性和日渐成熟的调控技术使得 GNRs 在未来的新型纳电子器件具备更大的应用潜力.

除以上因素以外, 单空位的存在和精确定位也会有效地调制 AGNRs 电学特性. 为了能够以一种可控的方式在石墨烯中产生空位, 研究者可以通过不同的高能粒子, 比如电子、质子或者离子对碳原子核进行辐射. 如果转移到碳原子核的动能大于破坏共价键阈值能量, 那么碳原子将被移去从而产生一个空位. 移除石墨烯晶格中  $sp^2$  轨道杂化的一个碳原子所需能量在 15 至 20 eV 之间<sup>[17]</sup>, 而 TEM 中电子能量能够达到 300 keV, 足以从石墨烯晶格中移除一个碳原子<sup>[18]</sup>. 因此, 实验上可以利用 TEM 在碳纳米结构中以一种可控方式产生空位. 另外, Ney 和同事曾使用 100keV 的氮离子辐射石墨烯的

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB707601, 2009CB623702) 和国家自然科学基金 (批准号: 61274114, 60976003, 51071044) 资助的课题.

第一作者与第二作者贡献相等

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: slt@seu.edu.cn

方式产生空位<sup>[19]</sup>. Banhart 的团队曾经利用 TEM 中电子束在双层石墨烯中产生空位以俘获金属原子或者金属团簇<sup>[20]</sup>, 随后 Sun 等人研究了金原子在 GNRs 中的迁移现象<sup>[21]</sup>. 空位中的悬挂键具有高度活性, 其对石墨烯连接成碳纳米管 (CNT)<sup>[22]</sup> 和 CNT 之间的连接<sup>[23,24]</sup> 起关键作用. 可见, 单空位的存在对石墨烯性质的影响极其重要. 为了从 GNRs 电学特性的角度进一步研究单空位对 GNRs 的影响, 本文计算了单空位垂直于 GNRs 边缘的相对位置、单空位的浓度和纳米带宽度的变化对 AGNR 能带结构的改变等, 以及具体分析了产生这些改变的原因, 对 GNRs 在未来纳电子器件中的应用提供了参考.

## 2 计算模型与方法

本文使用基于密度泛函理论的 DMol<sup>3</sup> 模块进

行计算. 原子结构的几何优化和电子结构的计算均采用 PBE 形式的广义梯度近似 (GGA) 处理交换关联势, 双数值原子轨道加极化基组 (DNP) 处理电子, 平面波截断距离是 3.5 Å. 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法产生, 用  $10 \times 1 \times 1$  的  $k$  点抽样密度对应简约布里渊区. 迭代计算直至能量变化小于  $1 \times 10^{-5}$  Ha ( $1 \text{ Ha} \approx 27.2114 \text{ eV}$ ), 原子间作用力小于 0.002 Ha, 以及原子位移小于 0.005 Å 时, 认为迭代收敛. 能带计算时, 沿一维布里渊区等距选取 21 个  $k$  点.

根据 Hosik Lee 的文章, 一般以垂直于边缘方向上碳链的长度来表示纳米带的宽度, 如图 1(a) 所示, 该纳米带的宽度系数  $N$  为 14, 将这种结构命名为 14AGNRs. 从带边缘到中央有五个不同的位置, 分别用  $V_1, V_2, V_3, V_4$  和  $V_5$  表示. 纳米带在上下方向周期性重复. 计算所使用模型中单空位的浓度为每三个元胞包含一个单空位. 纳米带边缘由氢饱和.

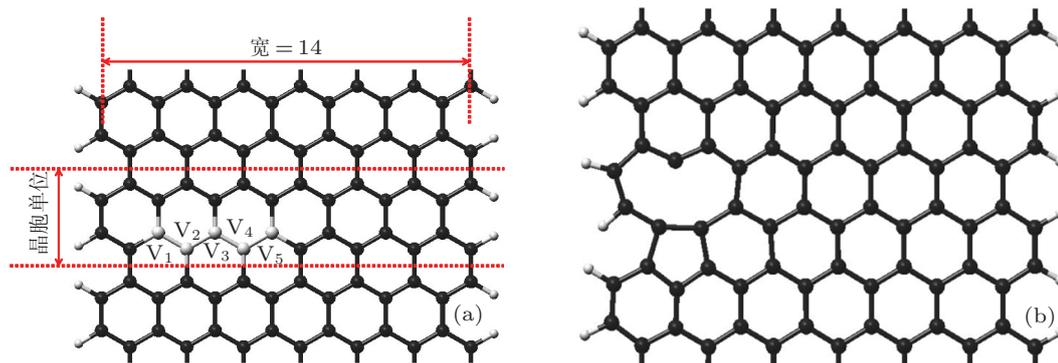


图 1 (a) 14AGNRs 中六个不同掺杂位置, 分别用字母  $V_1$ — $V_5$  表示; (b)  $V_1$  处存在单空位的 14AGNRs 优化以后的结构示意图

## 3 计算结果与讨论

几何优化使结构充分弛豫, 更加接近真实的情况. 如图 1(b) 优化结果显示, 14AGNRs 在  $V_1$  处存在的单空位使其附近原子有了较明显的平面内的几何重构. 为了使系统总能最低,  $\sigma$  简并态经历了一次 Jahn-Teller 变形, 并发生了分裂. 最近邻和次近邻的原子间键长发生了变化, 形成一个较弱的共价键, 从而使系统总能达到一个最小点<sup>[25]</sup>. 该共价键的形成重构出一个五元环和九元环. 除了一个原子外, 九元环里所有的原子都具备三重对称性. 该原子有一个  $sp^2$ - 悬挂键, 并具有两重对称性<sup>[15]</sup>. 当单空位在其他位置时也发生了类似的原子间的结构重构.

如图 2 所示, 纵坐标是系统总能 (以  $V_1$  位置时的系统总能为基准), 横坐标表示不同的位置. 结果表明, 随着单空位从边缘往纳米带的中央位置移动, 系统总能呈现增大趋势. 当单空位位于纳米带的边缘位置  $V_1$  时, 系统总能最低. 当单空位位于纳米带的中间位置  $V_4$  时, 系统总能最高, 比  $V_1$  处系统总能高大约 0.7 eV.  $V_5$  位置处的系统总能比  $V_4$  略低, 可能是因为  $V_5$  位置比  $V_4$  位置更靠近纳米带中央位置. 当单空位位于纳米带的中央位置  $V_5$  时, 其对纳米带的结构的对称性的破坏会比  $V_4$  小一些, 那么纳米带左右两侧边界与单空位缺陷局域态的相互耦合作用致使结构应力达到一个相对 ( $V_4$  位置而言) 的稳定点. 系统总能计算表明, 当单空位位于 AGNRs 的边缘位置时, 系统最稳定.

本文对本征和存在单空位的 14AGNRs 的能带特性做了进一步的对比和分析. 从图 3 中能带结构图的对比可以得知, 单空位缺陷在纳米带的费米能级附近引入了一条平带. 图 4(b) 给出了费米能级处平带在  $G$  点处的分子轨道分布图. 这说明, 费米能级处的平带是由单空位周边碳原子悬挂键的存在产生的不饱和电子形成的即石墨烯纳米带失去一个碳原子后, 空位周围由悬挂键产生的不饱和电子的电子态对应平带<sup>[15]</sup> 对于图 3 中的能带结构图, 其费米能级都是位于  $0\text{ eV}$ , 考虑空位后, 原来本征纳米带中的最高价带和最低导带都发生了上移, 从而使费米能级穿过原来的价带而呈现金属性质. 可见纳米带中一个碳原子的缺少可以导致价带变成半满带. 另外, 价带中部分电子受激发后转移到平带上去, 可以在价带中产生新的空穴. 价带中的空穴形成了纳米带中的多子. 同时, 费米能级附近

的能带色散程度有所减弱也表明了此处电子态密度有所增加. 当单空位位置有所变化时, 费米能级附近的能带结构色散程度略有不同而已, 这说明以上特性对于空位的位置变化不太敏感.

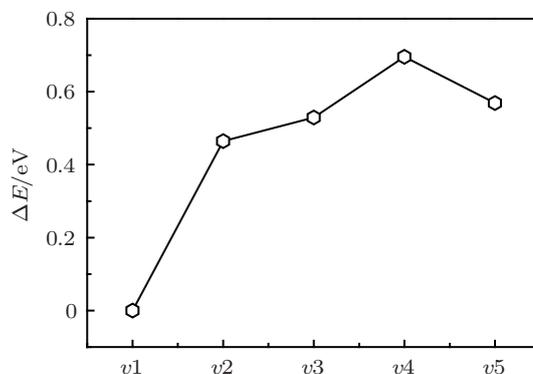


图 2 单空位存在 14AGNR 中不同位置时的系统总能量, 以  $V_1$  对应的系统总能量为基准

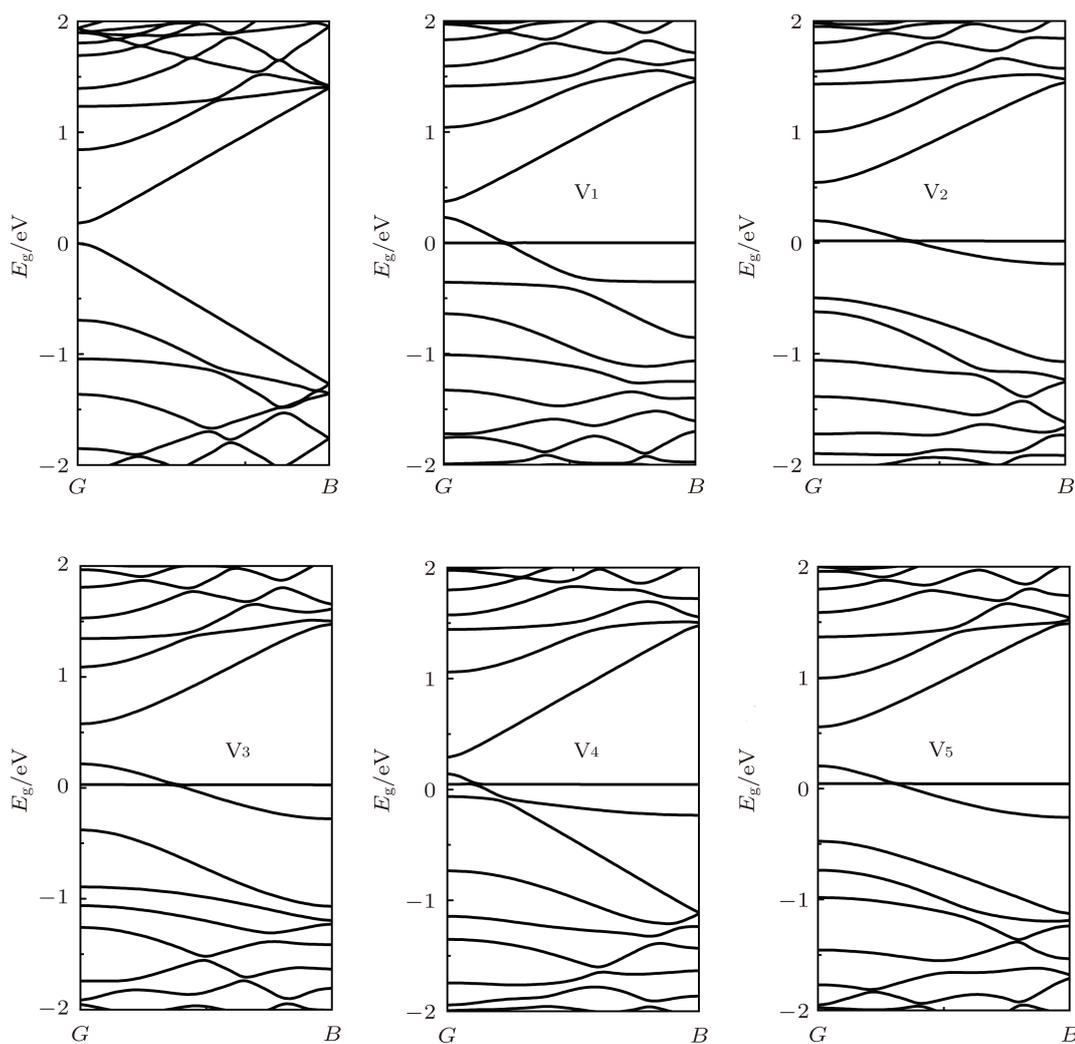


图 3 (a) 本征纳米带 14AGNRs 和单空位在 (b)  $V_1$ ; (c)  $V_2$ ; (d)  $V_3$ ; (e)  $V_4$ ; (f)  $V_5$  位置时的扶手椅型石墨烯纳米带的能带结构图

下面着重分析能量最稳定的情况,即单空位固定在  $V_1$  位置的 14 AGNRs. 单空位的存在使原本是半导体性质的纳米带变成了金属性,并且这一特性不随其相对纳米带边缘的位置而变. 定性分析认为,当单空位浓度减小后(假设浓度均匀),单空位对其电子结构产生的影响会逐渐减弱. 下面的计算结果证明了这一结论. 结合费米能级的表达式得知,费米能级的下降,说明系统电子浓度的下降,结果使系统多出同等数量的空穴,充当多子. 同时,根据能带结构图判断出,随着宽度系数的增加,费米能级附近能带的色散程度大致保持一致. 这说明,载流子的有效质量大致不变. 根据各种材料电导率的公式  $\sigma_p = (pq^2\tau_p)/m_p^*$ , 在材料有效质量  $m_p^*$  不变的前

提下,费米能级的降低,产生了多余的空穴充当载流子  $p$ ,使得纳米带有了显著的导电性. 在一定范围内,费米能级越低,多余的空穴浓度就越大,纳米带的导电性就越强. 为了量化费米能级降低的程度,我们以图 5(a) 中红色圆圈内的价带顶和费米能级两条能级差值为其特征值. 显然,如果该特征值为负(同时,费米能级在导带底以下),AGNRs 表现为半导体性或者绝缘性,这取决于该特征值绝对值的大小;如果该特征值为正,表明 AGNRs 为金属性. 从多子浓度的角度来看,该特征值越大,表明纳米带电导率越大,或者说其金属性就越强. 所以,我们可以根据该特征值,从载流子浓度的角度判断纳米带金属性的强弱.

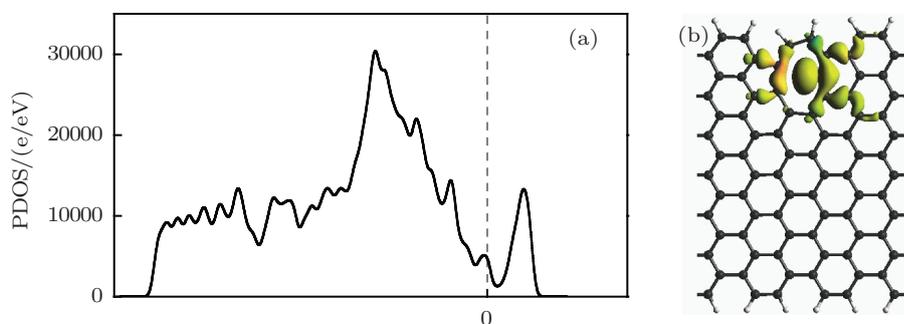


图 4 (a) 当单空位在纳米带边界位置时, 14 AGNR 分波态密度图; (b) 费米能级处的平带在  $G$  点处的分子轨道分布

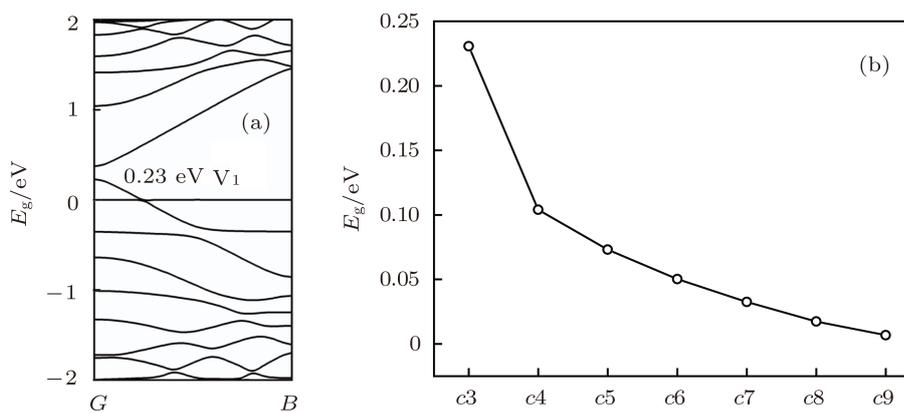


图 5 (a) 红圈内的两条能级差值表征 AGNRs 金属性强弱; (b) 随着最小周期单元所包含的元胞数量的增多, 该特征值越来越小

Son 等<sup>[27]</sup>利用第一性原理方法计算发现,随着本征 AGNRs 宽度系数的增加,其带隙呈现出振荡型减小. 当纳米带宽度系数足够大时,其带隙逐渐趋向一个定值. 这说明,随着纳米带宽度的增加,边缘效应和量子局限效应的作用越来越不明显<sup>[28]</sup>. 由于同样的原因,随着宽度系数的增加,金、铂掺杂的 AGNRs 带隙也表现出振荡型减小<sup>[28]</sup>. 同样,

在 AGNRs 中出现单空位时,类似的情况再次发生. 图 5(b) 中纵坐标即代表该特征值,横坐标表示计算所用模型中包含的元胞数目,它与单空位浓度成反比.  $c_3$  指计算所用模型包含 3 个元胞,以此类推. 从图 5(b) 可以看出,随着 AGNRs 中单空位浓度减小,该特征值越来越小;并且,有减小为 0 的趋势. 综上所述,由于单空位的存在,AGNRs 的金属性不会消

失,但是会慢慢减小其对 AGNRs 的影响.

当单空位固定在 AGNRs 的  $V_1$  位置时,我们计算了宽度系数从 6 到 17 的模型. 结果显示,单空位的存在同样使得在此宽度范围内的纳米带都表现出金属性. 并且,除宽度系数为 6 的纳米带以外,其他都在费米能级处出现一条平带. 平带代表的电子态来源于单空位周围原子的电子. 这也是其产生金属性的直接原因. 同样,随着宽度系数的改变,表征纳米带金属性的特征值再次呈现出一定的规律性. 如图 6(a) 所示,纵坐标表示该特征值,横坐标表示宽度系数. 该特征值随着宽度系数的增加而振荡型

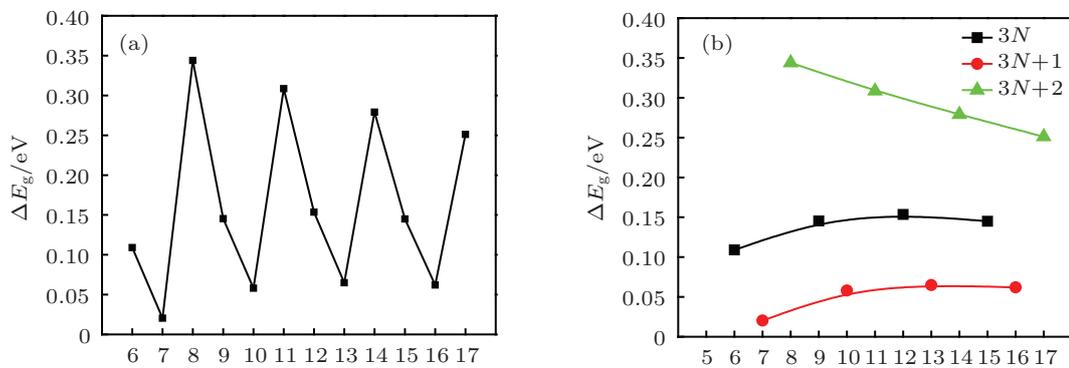


图 6 (a) 随着单空位浓度的减小 AGNRs 特征值振荡型地变化; (b) 随着单空位浓度的减小, AGNRs 特征值的变化可以归为三簇曲线

## 4 结论

本文利用第一性原理方法计算了单空位对 AGNRs 的电学特性的影响, 得到如下结论:

1. 当单空位位于 AGNRs 的不同位置时, AGNRs 表现出恒定的金属特性; 当单空位位于纳米带边缘时, 系统结构最稳定.
2. 当单空位浓度减小时, 纳米带始终表现出金

属性. 随着单空位浓度的减小, 其金属性越来越弱.

3. 随着纳米带宽度的增加, 表征纳米带金属性强弱的特征值可以分成三簇曲线, 并且表现出震荡性地变化.

本文研究了单空位缺陷对扶手椅型石墨烯纳米带电学特性的影响, 为石墨烯的电学调制方法提供了一定的参考, 有助于推动石墨烯在电子器件中的应用.

- [1] Terrones H, Ruitao Lv, Terrones M, Dresselhaus M S 2010 *Rep. Prog. Phys.* **75** 062501
- [2] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [3] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [4] Ezawa M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045432
- [5] Telling R H, Ewels C P, El-Barbary A A, Heggie M I 2003 *Nature Mater.* **2** 333
- [6] Krashennnikov A V, Nordlund K, Lehtinen P O, Foster A S, Ayuela A, Nieminen R M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 073402
- [7] Ewels C P, Telling R H, El-Barbary A A, Heggie M I, Briddon P R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 25505
- [8] Amorim R G, Fazzio A, Antonelli A, Novaes F D, da Silva A J R 2007 *Nano. Lett.* **7** 2459
- [9] Lee G D, Wang C Z, Yoon E, Hwang N M, Kim D Y, Ho K M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
- [10] Stone A J, Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [11] Xu S C, Irlé S, Musaev D G, Lin M C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1355
- [12] Lehtinen P O, Foster A S, Ayuela A, Krashennnikov A, Nordlund K, Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 17202
- [13] Talapatra S, Ganesan P G, Kim T, Vajtai R, Huang M, Shima M, Ramnath G, Srivastava D, Deevi S C, Ajayan P M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 097201
- [14] Hu X H, Zhang W, Sun L T, Krashennnikov A V 2012 *Phys. Rev. B*

- 86 195418
- [15] Hu X H, Xu J M, Sun L T 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 7106 (in Chinese)  
[胡小会, 许俊敏, 孙立涛 2012 物理学报 **61** 7106]
- [16] Hu X H, Sun L T, Krasheninnikov A V 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 263115
- [17] Banhart F 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3440
- [18] Krasheninnikov A V, Banhart F 2007 *Nature Mater.* **6** 723
- [19] Ney A, Papakonstantinou P, Kumar A, Shang N G, Peng N H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102504
- [20] Rodriguez-Manzo J A, Cretu O, Banhart F 2010 *ACS. Nano.* **4** 3422
- [21] Zhang W, Sun L T, Xu Z J, Krasheninnikov A V, Huai P, Zhu Z Y, Banhart F 2012 *Phys. Rev. B* **81** 125425
- [22] Rodriguez-Manzo J A 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 4591
- [23] Terrones M, Terrones H, Banhart F, Charlier J C, Ajayan P M 2000 *Science* **288** 1226
- [24] Terrones H, Terrones M, Hernandez E, Grobert N, Charlier J C, Ajayan P M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1716
- [25] Hu X H, Zhang W, Sun L T, Krasheninnikov A V 2010 *Phys. Rev. B* **86** 195418
- [26] Topsakal M, Aktürk M, Sevincli H, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235435
- [27] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [28] Zhang W, Sun L T, Xu Z J, Krasheninnikov A V, Huai P, Zhu Z Y, Banhart F 2012 *Phys. Rev. B* **81** 125425

# Single-vacancy-induced transformation of electronic properties in armchair graphene nanoribbons\*

Zhang Zhen-Jiang   Hu Xiao-Hui   Sun Li-Tao<sup>†</sup>

(SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Lab of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

( Received 16 April 2013; revised manuscript received 21 May 2013 )

## Abstract

Using first principle and based on the density functional theory, we have studied the effect of the single vacancy on the electronic properties of armchair graphene nanoribbons (AGNRs). Results show that the system is the most stable when the vacancy is at edge site. It is found that AGNRs always become metallic, regardless of the vacancy position. As the vacancy concentration decreases, the influence of the vacancy position on band structures becomes weaker and weaker. As the ribbon width increases, the particular value characterizing the strength of metallicity decreases in oscillation. Vacancy-induced semiconductor to metal transition in AGNRs provides the theoretical direction for the application of graphene in the electronic devices.

**Keywords:** AGNRs, vacancy, electronic properties

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.Hb

**DOI:** 10.7498/aps.62.177101

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB707601, 2009CB623702), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274114, 60976003, 51071044).

The first and second authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: slt@seu.edu.cn