

doi:103969/j. issn. 1000-0364. 20 . 0 . 00

边缘修饰的石墨烯纳米带电子特性的 第一性原理研究

江 帆, 何 珊

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 本文采用第一性原理计算方法, 研究了 zigzag 型石墨烯纳米带在边缘采用不同基团(包括氢原子、羟基、酮基、氢和羟基共同饱和)进行修饰后电子特性的改变, 计算了能带结构、态密度和电荷差分密度. 结果分析表明, 不同基团修饰的影响本质上可归结于不同的边缘杂化方式. 边缘 sp^2 杂化方式对 GNRs 体系内层原子的电子状态影响很小, 没有改变 zigzag-GNRs 的金属性; 而边缘 sp^3 杂化的体系在能带结构中打开了一个带隙, 此带隙随纳米带宽度的增加而逐渐减小. 其中 GNRs- H_2 体系和 GNRs- H_2O 体系发生了由金属性向半导体性的转变, 而 GNRs-O 体系费米能级升高并且进入了导带, 依然呈现金属性. 利用这种边缘修饰非常易于调控 GNRs 的电子能带结构.

关键词: 石墨烯纳米带; 电子特性; 密度泛函

中图分类号: O413; O472+.4; O481.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0364(20)0 -000-06

First-principles calculations of electronic properties for Edge-Modified Graphene Nanoribbons

JIANG Fan, HE Shan

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Zigzag graphene nanoribbons with edges modified by different chemical groups are investigated by first principles calculations. The chemical groups considered include hydrogen, hydroxyl, ketone, and combination of hydrogen and hydroxyl. Band structures, DOS and charge difference density have been calculated. The results show that, the effect of different groups could be essentially ascribed to different types of edge. The structures of sp^2 type have little influence on electron state of the inner atoms of GNRs whose metallicity still remains. However the structures of sp^3 type generate a band gap which will decrease with the increase of ribbon's width. The shift from metallicity to semiconducting occurs in both structures of GNRs- H_2 and GNRs- H_2O , while the structure of GNRs-O remains its metallicity as its Fermi level increases into the conduction band. By using this method of edge hybridization, the GNRs' band structure is prone to be controlled.

Key words: graphene nanoribbons, electronic properties, DFT

收稿日期: 2010-11-01

基金项目:

作者简介: 江帆(1989-), 男, 湖北襄樊, 在读本科, 主要研究领域为石墨烯的第一性原理计算. E-mail: van321@qq.com

通讯作者: . E-mail:

1 引言

石墨烯由于具有新奇的物理性质和广泛的应用前景,成为近年来凝聚态物理领域研究的热点,并有可能成为构造下一代纳米电子器件的基本材料^[1-3]. 石墨烯纳米带(GNRs)是具有一定有限宽度的准一维单层带状石墨烯片层. 与碳纳米管(CNTs)类似,GNRs可以分为具有 zigzag 边缘的 zGNRs 和具有 armchair 边缘的 aGNRs,它们可以表现出金属性或者半导体性^[3, 4]. GNRs 由于具有类似 CNTs 的结构和量子局限效应,表现出了很多类似 CNTs 的电子特性,利用 GNRs 可能得到 CNTs 的所有性质^[5, 6]. 不同于半金属性的石墨烯^[1],GNRs 具有长且有活性的边缘,易于形成局域化的边缘电子态. GNRs 容易与化学基团共价结合^[2-4],明显地改变 GNRs 的能带结构和电子特性,对其电学性质有着极其重要的影响. 因此,对边缘如何影响 GNRs 电子特性的机理的理解是十分必要的.

目前关于 GNRs 电子特性的理论研究,大多数都是基于氢原子钝化边缘或者裸露未饱和边缘的纳米带模型^[7-16]. 然而,在石墨烯纳米带的制备过程中,边缘的 C 原子常常会被氧化或者被不同官能团饱和^[17-19]. 由于 GNRs 独特的性质和边缘状态紧密相关,边缘上的化学反应,会显著地影响纳米带的电子特性. Kan 等人^[20]用 NO₂ 基团修饰 zGNRs 的一边的 C 原子而同时用 CH₃ 基团修饰另一边的 C 原子,发现这种体系具有半金属性. Konstantin^[21]用 H 原子和 F 原子分别修饰 GNRs 边缘 C 原子的研究表明 GNRs 的电子能带结构取决于边缘修饰基团和纳米带的宽度. Oded Hod 等人^[22]计算了各种含氧基团对 zigzag 边缘纳米带的稳定性等性质的影响. 这些研究都表明边缘上的化学形式对 GNRs 的电子特性有着极其重要的影响. 然而,这些研究均只考虑了个别化学基团对纳米带电子性质的影响,并没有将不同边缘杂化方式进行系统的比较,不同杂化方式对其性质的影响的规律值得进一步的研究.

本文工作旨在通过第一性原理计算,系统地研究不同化学基团,包括氢原子、羟基、酮基、氢和羟基共同饱和等不同方式对 GNRs 电子特性的影响. 通过对不同修饰方式的对比,以及研究宽度在此中的影响,探讨边缘修饰对 GNRs 电子性质的影响机制,给出一个合理的途径来得到易于调控的

电子能带结构.

(b) 计算方法与结构模型

本文计算采用了基于密度泛函理论(DFT)^[23, 24]的 SIESTA 软件包^[25],它采用了原子轨道线性组合(LCAO)方法^[26]. 在进行几何结构优化和电子结构的计算中,采用广义梯度近似(GGA - PBE)交换泛函形式^[27]处理交换相关势能,使用完全非局域形式(Kleinman-Bylander)的标准守恒赝势^[28]. 通过 Monkhorst - Pack 方法^[29]在简约布里渊区中产生 $1 \times 18 \times 1$ 个 k 点. 收敛判据设置为每个原子受力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$,赝势平面波截断能选取为 150 Ry,以达到计算效率和精度的平衡. 计算时考虑了电子自旋的影响,能带结构等电子特性并没有发生明显变化. 因此在下文的结果与讨论中,均不再考虑电子自旋极化效应.

模型采用 zigzag 边缘的石墨烯纳米带 zGNRs,沿 b 方向周期性生长. 在 a 和 c 方向建立真空层,晶格常数设定为 $a = 30.00 \text{ \AA}$, $c = 16.00 \text{ \AA}$. 为了便于讨论,本文采用 zGNRs - Group - N 来标记对应的模型,其中 Group 为用以修饰边缘的化学基团,N 为纳米带宽度. 例如图 1 为宽度为 6 的 zGNRs 体系模型,用两个氢修饰边缘 C 原子,形成 sp³ 边缘杂化,记为 zGNRs - H₂ - 6.

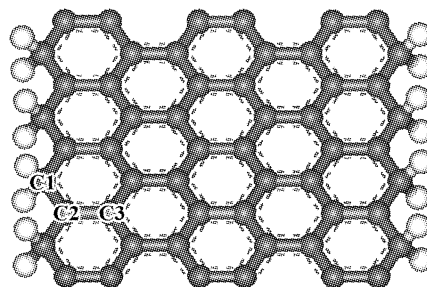


图 1 两个氢饱和的宽度为 6 的石墨烯纳米带(GNRs - H₂ - 6)

Fig. 1 Graphene nanoribbon(N=6) with saturated edges by two hydrogen atoms

3 计算结果与讨论

为了研究纳米带在边缘修饰后体系结构的稳定性,计算了不同修饰情况体系的形成能,其计算公式如下:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{modified}} - E_{\text{gnr}} - E_{\text{group}}$$

式中 E_{bind} 为边缘修饰后 GNRs 的形成能, E_{modified}

为边缘修饰后 GNRs 体系的总能量, E_{gnr} 为纯净 GNRs 的总能量, E_{group} 为用以修饰边缘的化学基团的总能量. 由此可知 E_{bind} 越小, 修饰后的体系结构越稳定.

不同修饰情况下体系的形成能见表 1, 五种体系的形成能都非常小, 表明这些边缘修饰的纳米带非常稳定. 表中还给出了边缘附近几个碳原子(如图 1 示)之间的碳碳键长, 和纯净石墨烯的 1.42 \AA

的碳碳键长相比变化不大, 并且纳米带内层的碳碳键长都十分接近 1.42 \AA , 说明边缘修饰对晶格结构影响不大, 只在边缘附近有局域的微小畸变. 其中 GNRs-H₂O-6 体系边缘碳碳键变化比其它体系大, 造成的晶格畸变比较明显, 这和其较大的形成能是符合的, 因而这种体系也比其它体系更加稳定.

表 1 不同边缘修饰体系的形成能 E_{bind} 、边缘附近 C-C 键长、边缘 C 原子的电子布居数
Table 1 The formation energy E_{bind} , C-C length and charge of edge carbon atoms of different systems with different edge modifications

模型	E_{bind} (eV)	$L_{\text{C1-C2}}$ (\AA)	$L_{\text{C2-C3}}$ (\AA)	布居数(e)	
				C1	C2
GNRs-H-6	? 12.27	0.141	0.145	3.797	3.951
GNRs-OH-6	-9.19	0.141	0.144	4.174	4.001
GNRs-H ₂ -6	-13.14	0.147	0.139	3.621	3.962
GNRs-H ₂ O-6	-21.69	0.148	0.139	3.921	3.983
GNRs-O-6	-17.12	0.146	0.141	4.180	3.980

3.1 不同结构的比较

选择宽度为 6 的 zigzag 边缘石墨烯纳米带, 分别计算不同修饰方式的体系能带图, 如图 2 所示. 修饰基团和形式包括边缘不饱和、一个氢原子、一个羟基、两个氢原子、一个氢和一个羟基共同饱和以及一个氧原子饱和等六种方式. 其中, GNRs-H 体系和 GNRs-OH 体系的边缘碳原子是 sp^2 杂化, GNRs-H₂ 体系和 GNRs-H₂O 体系的边缘碳原子是 sp^3 杂化, 而 GNRs-O 体系的边缘碳原子与氧原子形成双键, 未形成杂化. 通过对这几种不同边缘修饰方式的体系能带图进行分析, 我们发现当边缘碳原子的杂化方式相同时, 体系具有相似的能带结构.

由能带图可以看出(图 2(a)), 边缘不饱和的纯净石墨烯纳米带有能带穿过费米面, 呈金属性, 其中平缓的孤立能级对应边缘 C 原子的未成键的电子. sp^2 杂化修饰时, 即分别用一个氢原子或一个羟基饱和时, 消除了边缘的悬挂键, 使整个石墨烯纳米带体系变得稳定. 如图 2(b)、(c)所示, 能带图中费米面附近的上下两条能带相交于禁带中间处的费米能级, 导带和价带关于费米能级对称分布. 这种 sp^2 杂化边缘并没有改变石墨烯的金属性, 这表明边缘 sp^2 杂化修饰对体系内部局域化的

π 电子的影响较小. sp^3 杂化修饰或者用酮基修饰(GNRs-O 体系), 对石墨烯的能带结构影响很大. 如图 2(d)、(e)、(f)所示, 能带中均出现了能隙, 在费米面附近有两条非常平缓的能带, 说明有局域化非常严重的电子存在. 其中(e)图中, 由于布里渊区的折叠效应使能带图中能级数目增加一倍而且变得比较平缓. 值得注意的是, GNRs-H₂ 体系和 GNRs-H₂O 体系能带结构中带隙的打开使得 GNRs 发生了由金属性向半导体性的转变, 然而 GNRs-O 体系虽然打开了带隙, 但是由于较多电子的注入使体系费米能级升高并且进入了导带. 这样的体系尽管有能隙的打开, 却依然呈现金属性. 由此可以得出, 不同边缘饱和方式对能带结构的影响是由边缘碳原子的杂化方式决定的. 不同的杂化方式对电子性质影响不同; 杂化方式一样时, 边缘不同的基团对 GNRs 的影响差别并不大.

GNRs-H-6 和 GNRs-H₂-6 两种体系分别典型地代表了 sp^2 和 sp^3 边缘杂化方式, 图 3 给出了其边缘 C 原子及氢原子的分波态密度图. 从图 3(b)、(d)图中可以看出, sp^2 杂化体系在费米能级附近的态密度主要是由边缘 C 原子贡献的, 对应(b)图中的尖峰; 而 sp^3 杂化体系在费米面附近, 边缘 C 原子和用以饱和的 H 原子各贡献了一部分, 在 PDOS 图中二者在费米能级附近的尖峰有

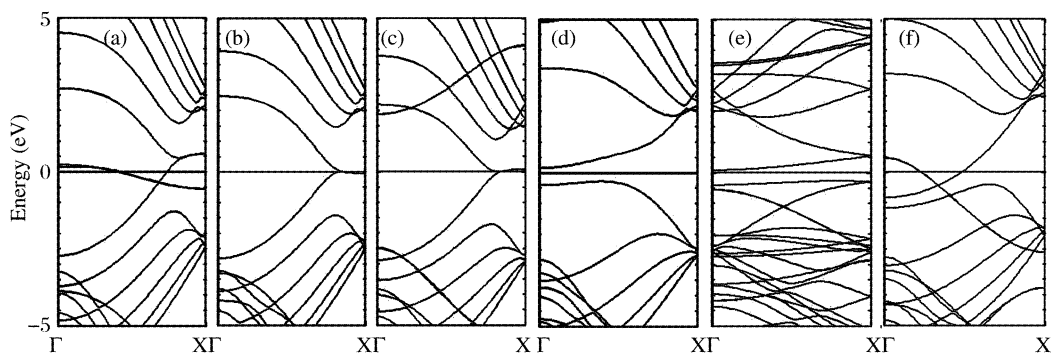


图 2 宽度为 6 不同结构的 GNRs 能带结构比较

Fig. 2 The comparison of energy bands of GNRs(N=6) with different edge modifications

(a) GNRs, (b) GNRs-H, (c) GNRs-OH, (d) GNRs-H₂, (e) GNRs-H₂O, (f) GNRs-O

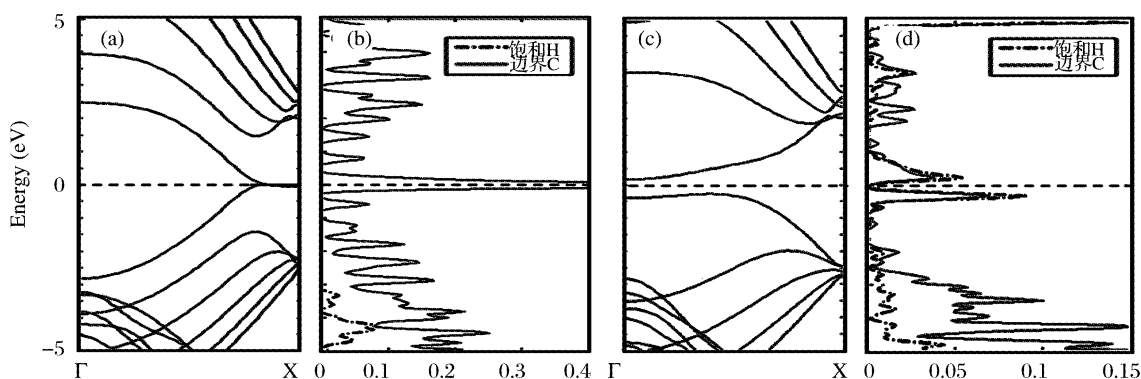


图 3 (a) GNRs-H-6 能带图, (b) GNRs-H-6 边缘 C 原子及氢原子的 PDOS 图

(c) GNRs-H₂-6 能带图, (d) GNRs-H₂-6 边缘 C 原子及氢原子的 PDOS 图

Fig. 3 (a) Energy band of GNRs-H-6 (b) PDOS of edge carbon atom and hydrogen atom of GNRs-H-6

(c) Energy band of GNRs-H₂-6 (d) PDOS of edge carbon atom and hydrogen atom of GNRs-H₂-6

很大程度的重叠,这也表明边缘 C 和饱和 H 强烈的相互作用,形成强 C-H 键。

3.2 差分电荷密度

边缘 C 原子和修饰基团形成共价结合,使 GNRs 发生电荷转移. 为了研究 sp^2 和 sp^3 两种不同边缘杂化方式对电荷转移的影响和区别,选取了 GNRs-H-6 和 GNRs-H₂-6 两种典型体系. 图 4 给出了这两种体系的差分电荷密度图. 由于对 GNRs 电子特性影响较明显的是片层内成键的 π 电子,因此差分电荷密度图截取的并不是 GNRs 所在的平面,而是略高于 GNRs 的 C 原子 p_z 轨道平面. 从图 4(a)、(b)中可以看出,两种杂化方式体系的电荷转移均发生在边缘附近的局域范围内,这表明 sp^2 和 sp^3 两种杂化方式对 GNRs 内层电子影响较小,对边缘附近的电荷转移影响较大. 并且由表 1 给出的 GNRs-H-6 和 GNRs-H₂-6 两

种体系边缘及次边缘 C 原子的电子布居数可以看出,边缘 C 原子和孤立 C 原子的布居数相比变化较大,而次边缘 C 原子的布居数则变化很小,这也充分表明两种体系的电荷转移均主要发生在边缘附近,杂化修饰对边缘的电荷转移影响较大. 由图 4(a)、(b)对比可以看出,相比于 sp^2 杂化方式, sp^3 杂化方式体系的电荷转移发生在更接近内层的区域. 这表明相较于 sp^2 杂化方式, sp^3 杂化方式对 GNRs 内层电子的影响更大一些,内层电荷转移更明显一些。

3.3 宽度对纳米带能隙的影响

不同边缘杂化方式对石墨烯的能带结构影响很大, sp^2 杂化体系消除边缘悬挂键且使能带结构变得对称; sp^3 杂化类型的体系出现了能隙. 这里计算以上体系不同宽度结构的能带,结果表明,随着宽度的增加, sp^2 杂化类型的体系能带图并不

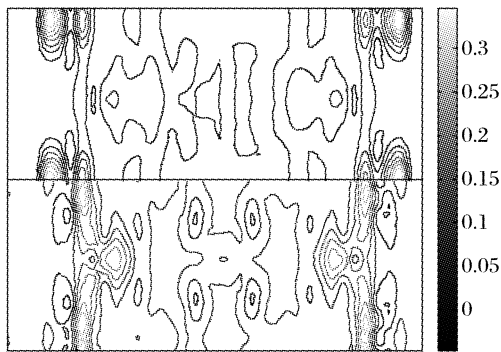


图 4 差分电荷密度图

(a) GNRs-H-6 (b) GNRs-H₂O-6

Fig. 4 Differential charge density

(a) GNRs-H-6 (b) GNRs-H₂O-6

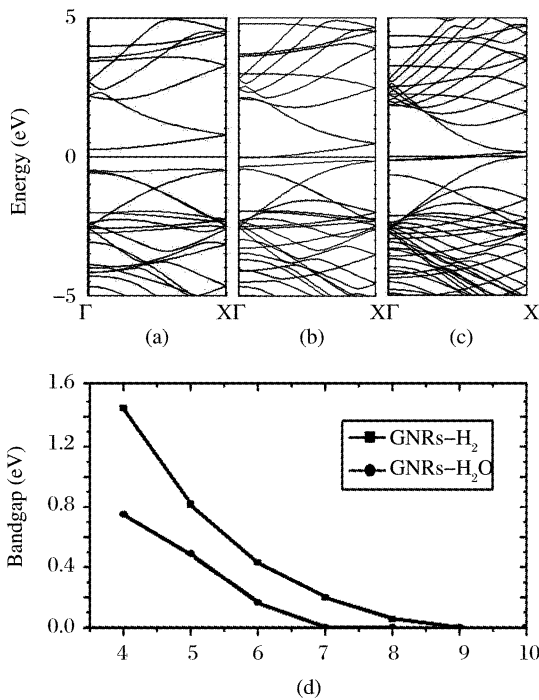


图 5 (a) GNRs-H₂O-5, (b) GNRs-H₂O-7, (c) GNRs-H₂O-11, (d) GNRs-H₂和 GNRs-H₂O 体系能隙随 N 而变化, N 从 4 到 11

Fig. 5 (a) GNRs-H₂O-5, (b) GNRs-H₂O-7, (c) GNRs-H₂O-11, (d) Variations of Band gaps with N of GNRs-H₂ and GNRs-H₂O system, N is from 4 to 11

发生明显变化,费米面附近的能带结构是相似的.这是因为 sp^2 杂化并没有影响到体系内层电子.而 sp^3 杂化体系的能隙当宽度变化时发生明显的变化.图 5(a)、(b)、(c)为宽度分别为 5、7、11 的 GNRs-H₂O 的能带图,(d)给出了当纳米带宽度

从 4 增加到 11 时,GNRs-H₂ 体系和 GNRs-H₂O 体系能带结构中的带隙随宽度变化的示意图.从中可以看出,随着宽度的增大,费米面附近的能带结构仍然相似,但能隙却明显变小,最终能隙渐渐消失.这是由于费米面附近的两条能带是由纳米带内层原子贡献的,随着宽度逐渐增加,边缘杂化类型及基团类型对内层碳原子的影响越来越小,导致能带结构越来越接近纯净石墨烯的金属性.

4 结 语

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算,系统地研究了不同化学基团,包括氢原子、羟基、酮基、氢和羟基共同饱和等不同修饰方式对 zGNRs 电子特性的影响.结果表明,边缘碳原子为 sp^2 杂化的 GNRs 体系对内层电子的影响很小,并没有改变 zigzag-GNRs 的金属性.而 sp^3 杂化的体系严重的影响到了内层电子,在带宽为 6 的原子中,已经影响到了最里层,且在电子能带结构中打开了一个带隙.GNRs-H₂ 体系和 GNRs-H₂O 体系能带结构中带隙的打开使得 GNRs 发生了由金属性向半导体性的转变,而 GNRs-O 体系由于较多电子的注入使体系费米能级升高并且进入了导带,尽管有能隙的打开,却依然呈现金属性.纳米带宽度对 GNRs 能带结构的影响的计算表明, sp^2 杂化的体系的能带几乎不受宽度的影响.而 sp^3 杂化体系能带结构中打开的带隙随宽度的增加而减小.由于宽度的增加导致边缘原子的状态对体系内层碳原子的影响越来越小,带隙随之减小,越来越接近纯净 zGNRs 的金属性.

由此可知,实验或生产制备 GNRs 时,若以 sp^3 杂化方式饱和纳米带边缘 C 原子,并且使纳米带宽度控制在 12 Å 以内($N < 7$),可以得到一个适当带隙的半导体性的石墨烯纳米带.这种方式可以得到易于调控的 GNRs 电子能带结构,为制备基于 GNRs 的纳电子器件指明了一个可能的途径.

参考文献:

[1] Neto A H, Guinea F, Peres N M, *et al.* The electronic properties of graphene [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81(1): 109
 [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Mat.*, 2007, 6(3): 183
 [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature.*, 2005, 438(7065): 197

- [4] Ramprasad R, Allmen P, Fonseca L R. Contributions to the work function: A density-functional study of adsorbates at graphene ribbon edges [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(8): 6023
- [5] Jue-xian C, Xiao-hong Y, Yang X, *et al.* Electronic transport properties of metallic single-walled carbon nanotubes [J]. *Chin. Phys.*, 2003, 12: 1440
- [6] Wen-jie K, Li L, Dian-lin Z, *et al.* The 1/f noise in multiwalled carbon nanotubes [J]. *Chin. Phys.*, 2005, 14: 2090
- [7] Pisani L, Chan J A, Montanari B, *et al.* Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(6): 64418
- [8] Barone V, Hod O, Scuseria G E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(12): 2748
- [9] Brey L, Fertig H A. Elementary electronic excitations in graphene nanoribbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(12): 125434
- [10] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Energy gaps in graphene nanoribbons [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(21): 216803
- [11] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic graphene nanoribbons [J]. *Nature.*, 2006, 444 (7117): 347
- [12] Ezawa M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73(4): 45432
- [13] Wang Z F, Li Q, Zheng H, *et al.* Tuning the electronic structure of graphene nanoribbons through chemical edge modification: a theoretical study [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(11): 113406
- [14] Ouyang F P, Xu H, Wei C. First-principles study of electronic structure and transport properties of zigzag graphene nanoribbons [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2008, 57(002): 1073 (in Chinese) [欧阳方平, 徐慧, 魏辰. Zigzag 型石墨纳米带电子结构和输运性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2008, 57(002): 1073]
- [15] Jin Z F, Tong G P, Jiang Y J. Effect of the non-nearest-neighbor hopping on the electronic structure of armchair graphene nanoribbons [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2009, 58: 12 (in Chinese) [金子飞, 童国平, 蒋永进. 非近邻跳跃对扶手椅型石墨烯纳米带电子结构的影响 [J]. 物理学报, 2009, 58: 12]
- [16] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, *et al.* Tight binding studies on the electronic structure of graphene nanoribbons [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2009, 58(10) (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, *et al.* 石墨烯纳米带电子结构的紧束缚法研究[J]. 物理学报, 2009, 58(10)]
- [17] He H, Klinowski J, Forster M, *et al.* A new structural model for graphite oxide [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 287(1-2): 53
- [18] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. *Nature.*, 2006, 442(7100): 282
- [19] Radovic L R, Bockrath B. On the chemical nature of graphene edges: origin of stability and potential for magnetism in carbon materials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(16): 5917
- [20] Kan E, Li Z, Yang J, *et al.* Half-metallicity in edge-modified zigzag graphene nanoribbons [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(13): 4224
- [21] Kudin K N. Zigzag Graphene Nanoribbons with Saturated Edges [J]. *ACS nano.*, 2008, 2(3): 516
- [22] Hod O, Barone V, Peralta J E, *et al.* Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(8): 2295
- [23] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136(3B): 864
- [24] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140(4A): 1133-1138
- [25] Soler J M, Artacho E, Gale J D, *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation [J]. *J. Phys.: Condensed Matt.*, 2002, 14: 2745
- [26] Pou P, P R, Flores F, *et al.* Local-density approach and quasiparticle levels for generalized Hubbard Hamiltonians [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62 (7): 4309
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865
- [28] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(3): 1993
- [29] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12): 5188