

# 空位缺陷对石墨烯纳米带能带结构影响研究

常胜<sup>1</sup>, 张亚军<sup>1</sup>, 王豪<sup>2</sup>, 黄启俊<sup>1</sup>, 王高峰<sup>2</sup>

(1. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;

2. 武汉大学微电子与信息技术研究院, 武汉 430072)

**摘要:** 石墨烯纳米带由于其独特的物理和电学特性在微电子领域有着巨大应用前景。在其制备过程中易引入的各种缺陷, 不可避免的对石墨烯的电学性能产生影响。本文对石墨烯纳米带中常见的四种空位缺陷进行了分析, 采用数值仿真的方法研究了缺陷对扶手椅型石墨烯纳米带能带结构、态密度及传输系数的影响。完善了石墨烯纳米带应用于微纳电子器件的理论基础。

**关键词:** 微电子学与固体电子学; 石墨烯纳米带; 空位缺陷; 能带结构; 态密度

**中图分类号:** O471

## Effects of Vacancy Defects on Energy Band Structure of Graphene Nanoribbon

CHANG Sheng<sup>1</sup>, ZHANG Yajun<sup>1</sup>, WANG Hao<sup>2</sup>, HUANG Qijun<sup>1</sup>, WANG Gaofeng<sup>2</sup>

(1. School of Physics and Technology, Wuhan University, WuHan 430072;

2. Institute of Microelectronics and Information Technology, Wuhan University, WuHan 430072)

**Abstract:** Graphene nanoribbon has a bright future in micro-electronics area due to its unique physical and electrical characteristics. Defects would be introduced on graphene's preparation, and inevitably they will influence graphene's electrical character. In this paper, four vacancy defects structure, which are normal in graphene nanoribbon, are discussed. Their effects on Armchair graphene nanoribbon's energy band, density of state and transmission coefficient are researched by the method of numerical simulation, which makes a contribution to the theory of graphene nanoribbon devices.

**Keywords:** microelectronics and solid-state electronics; graphene nanoribbon; vacancy defect; energy band structure; density of state

## 0 引言

自从 2004 年石墨烯被英国 University of Manchester 的 A. K. Geim 研究组成果制备<sup>[1]</sup>, 很快成为凝聚态物理和微纳电子领域的一个研究热点。石墨烯所具有的载流子平均自由程大, 室温条件亚微米尺度弹道输运, 电子/空穴迁移率高、高 K 电介质相容性良好、导热性好可承受较大电流密度等特点, 使其在微电子领域有着巨大应用前景。

在石墨烯的制备过程中, 不可避免地会引入各种缺陷, 比如空位缺陷<sup>[2-3]</sup>、掺杂缺陷<sup>[4-5]</sup>和原子吸附缺陷<sup>[6-7]</sup>等。这些缺陷会对材料的能带结构, 载流子的迁移率, 电导率等电学性能产生重要影响。目前, 石墨烯中缺陷的研究多集中于对缺陷的形成和稳定性的探讨<sup>[8-10]</sup>, 存在着只研究某种单一缺陷, 且未考虑缺陷在石墨烯中与周围原子相互作用下发生重构的问题。

针对以上不足, 对于石墨烯纳米带 (Graphene nanoribbon, GNR) 这种新型微纳电子材料, 本文讨论了其在制备中易出现的四种空位缺陷, 即单空位缺陷 (Single vacancy, SV

**基金项目:** 高等学校博士点专项科研基金资助项目新教师类 (20100141120040); 国家自然科学基金青年基金 (61204096)

**作者简介:** 常胜, (1980- ), 男, 副教授, 主要研究方向为新型微纳器件的设计与建模。 E-mail: changsheng@whu.edu.cn

缺陷)、双空位缺陷(Divacancy, DV 缺陷), Stone-Wales 缺陷(SW 缺陷)以及 555777 缺陷的结构。采用数值仿真的方法,在对缺陷结构进行优化重构的基础上,详细的研究了每种缺陷对半导体性扶手椅型石墨烯纳米带(Armchair grapheme nanoribbon, AGNR)的能带结构、态密度和传输系数等重要电学性能参数的影响,并做出了比较。完善了石墨烯纳米带应用于微纳电子器件的理论基础。

## 1 计算方法

由于缺陷直接改变了石墨烯纳米带的原子组成结构,从量子力学基本原理出发,据原子核和电子相互作用的原理以及基本运动规律,选择经过近似处理后直接求解薛定谔方程的第一性原理(First Principle)作为基本的计算方法。

理论上讲,从求解薛定谔方程出发能够得到固体的各项物理参数。但由于每立方米的固体中含有高达  $10^{29}$  数量级的原子核和电子,直接求解计算量太大,在实际计算中必须采用一些近似来处理。在密度泛函理论基础上发展起来的单电子近似即是一种行之有效的方法。

根据 Hohenberg-Kohn 定理<sup>[11]</sup>,系统的基态能可表示为下列泛函形式:

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V(\bar{r}) \rho(\bar{r}) \\ &= F[\rho] + \int d^3r V(\bar{r}) \rho(\bar{r}) \end{aligned} \quad (式 1)$$

其中存在一个仅随基态电子数密度  $\rho(\bar{r})$  变化的泛函为

$$F[\rho] \equiv T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (式 2)$$

这里

$$T[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T | \Psi[\rho] \rangle, \quad V_{ee}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (式 3)$$

式 1 称为 Hohenberg-Kohn 能量泛函。仅当  $\rho(\bar{r})$  取严格的基态密度时,能量泛函  $E[\rho, V]$  才可能取极小值,并代表多电子系统的基态能。

在此基础上, W.Kohn 和 L.J.Sham 提出的 Kohn-Sham 方程<sup>[12]</sup>给出了确定电子数密度  $\rho(\bar{r})$  及动能泛函  $T[\rho]$  的方法。即将相互作用电子体系的基态密度  $\rho(\bar{r})$  写成下列  $N$  个独立的轨道贡献:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_i \phi_i^*(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) \quad (式 4)$$

其中  $\{\phi_i(\bar{r})\} (i=1, 2, \dots, N)$  构成正交归一的完备函数集。式 1 可改写为:

$$E[\rho, V] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V(\bar{r}) \rho(\bar{r}) \quad (式 5)$$

其中  $E_{xc}[\rho]$  称为交换关联能泛函,包括了交换与关联等相互作用效应。采用 W. Kohn 和 L.J. Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似,利用均匀电子气密度函数来获得非均匀电子气的交换关联泛函即可进行求解。从而最终将相互作用的多体系统的基态问题严格转化为在有效势中运动的独立电子基态问题,实现单电子近似。

基于这一思路,本文采用 Atomistix ToolKit (ATK) 软件依据密度泛函理论完成数值计算。ATK 是一个能模拟纳米结构体系和纳米器件的电学性质和量子输运性质的第一性原理电子结构计算程序,能够处理孤立的分子体系和具有周期性的体系,进行电

75 子结构计算，给出能带结构、态密度等电学参量，符合本文的要求。

## 2 缺陷结构

依据缺陷的维度可将其分类为点缺陷、线缺陷和面缺陷三种。由于石墨烯纳米带属于准一维的材料，因此常见的缺陷为点缺陷，如空位缺陷、原子替换、吸附等。在本文中，讨论石墨烯纳米带中四常见空位种缺陷：单空位缺陷（single vacancy，简称 SV 缺陷）、双空位缺陷（divacancy，简称 DV 缺陷），Stone–Wales 缺陷（简称 SW 缺陷），以及含有三个五边形和三个七边形的 555777 缺陷。由于 AGNR 可为半导体性，能作为有源器件的沟道材料，本文以其为对象研究缺陷对石墨烯纳米带电学特性的影响。

石墨烯纳米带中最简单的缺陷为 SV 缺陷。SV 缺陷是由于在石墨烯纳米带缺失了一个碳原子造成的，如图 1（a）所示。但由于少了一个原子，图中 A、B 两个碳原子形成了多余的悬挂键，纳米带的结构会发生由缺陷引起的重构<sup>[2,13,14]</sup>，如按照图 1（a）中的结构展开研究，并不能得到真实可靠的结果。由此，本文对 SV 缺陷结果进行结构优化（也称之为弛豫），以得到反映真实结构的 SV 缺陷。优化中电子的截断动能选取为 150Ry，收敛的判断标准确定为原子间的受力小于  $0.02\text{eV}/\text{\AA}$ 。优化结果如图 1（b）所示，A、B 两个碳原子之间的距离由优化前的  $2.461\text{\AA}$  减小到了  $1.809\text{\AA}$ 。

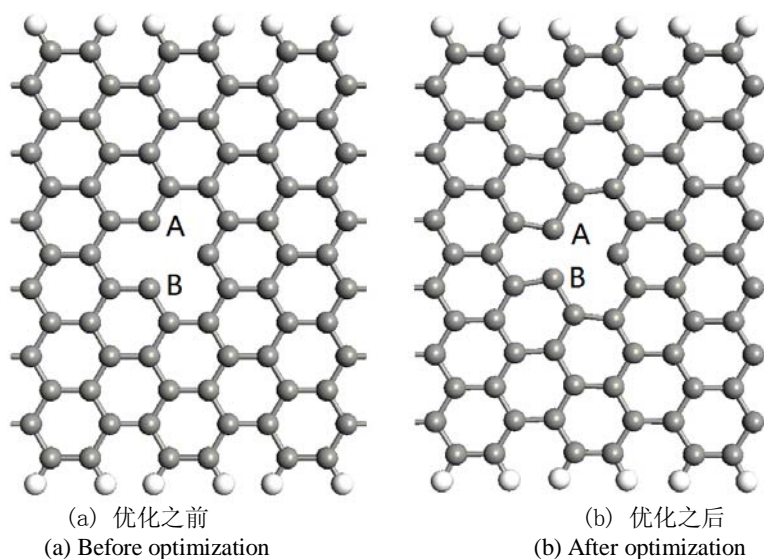


图 1 SV 缺陷结构示意图  
Fig.1 Schematic of SV defect

95

如果石墨烯纳米带中缺失了同一条 C-C 键上的两个碳原子，则形成 DV 缺陷，如图 2（a）所示。和 SV 缺陷一样，实验观察到 DV 缺陷也会发生重构，形成两个五边形和一个八边形，即 5-8-5 结构<sup>[3, 15]</sup>。图 2（b）为优化之后的 DV 缺陷结构示意图。优化之前，A、B（或者 C、D）两个碳原子之间的距离为  $2.461\text{\AA}$ ，优化之后，这一距离减小到了  $1.632\text{\AA}$ 。

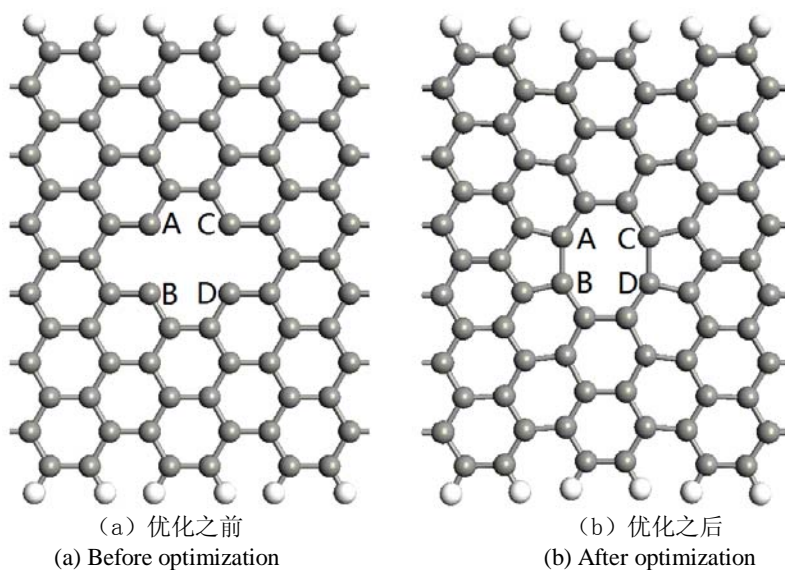


图 2 DV 缺陷结构示意图  
Fig.2 Schematic of DV defect

SW 缺陷是由石墨烯中的一个 C-C 键发生 Stone - Wales 作用旋转  $90^\circ$  形成的<sup>[16]</sup>, 如图 3 所示。优化之后, 图中 A、B 两个碳原子之间的距离也有所改变, 从  $1.421\text{\AA}$  减小到了  $1.333\text{\AA}$ 。

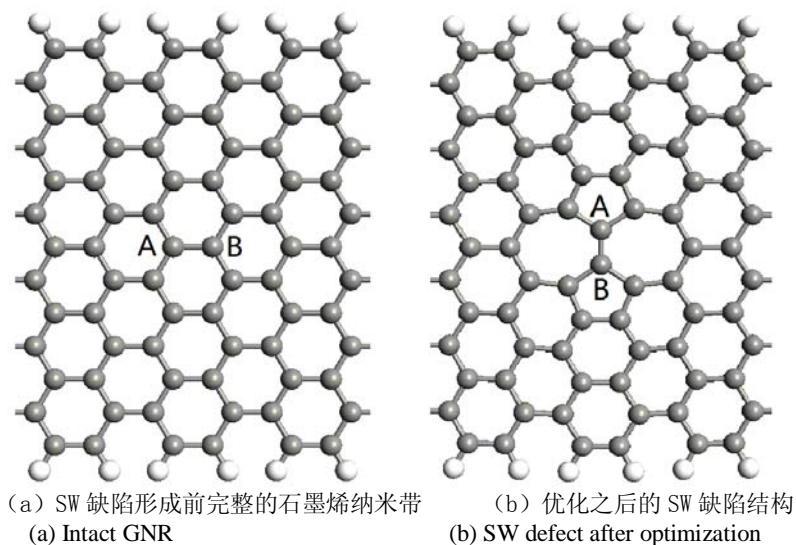
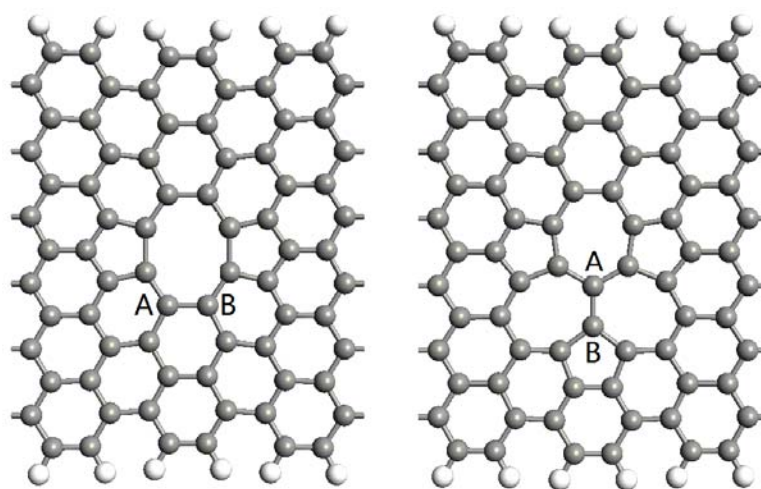


图 3 SW 缺陷结构示意图  
Fig.3 Schematic of SW defect

如果 DV 缺陷的八边形中的一个 C-C 键发生 Stone-Wales 作用, 那么将会形成 555777 缺陷。如图 4 所示, 在 DV 缺陷中, 八边形底部的 A、B 两个碳原子之间的 C-C 键, 旋转  $90^\circ$  后, 形成了 3 个五边形和 3 个七边形, 因此被称之为 555777 缺陷。





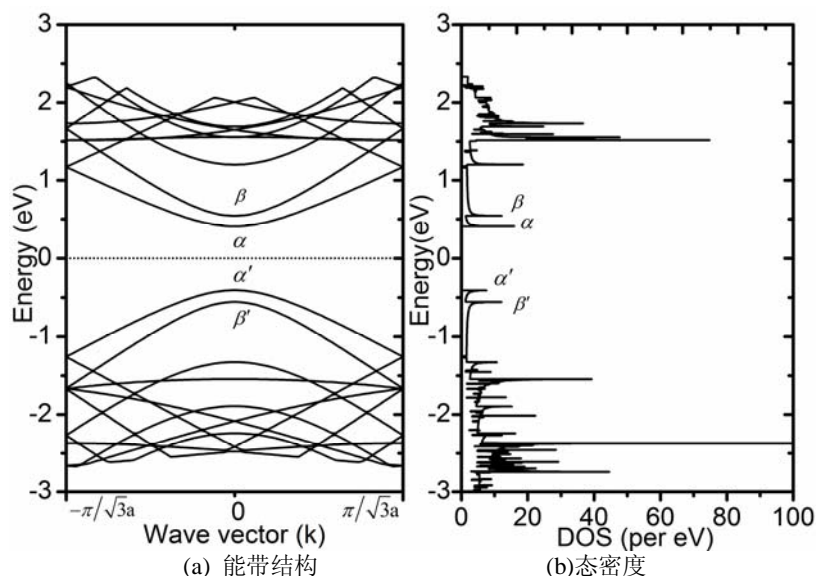
(a) 555777 缺陷形成前的 DV 缺陷 (b) 优化之后的 555777 缺陷  
(a) DV defect before 555777 defect forms (b) 555777 defect after optimization

图 4 555777 缺陷结构示意图  
Fig.4 Schematic of 555777 defect

### 3 缺陷对能带结构的影响

由于材料的能带结构决定了其电学特性，因此本文讨论了无缺陷、以及含有四种缺陷的  
125 N=11 (GNR 宽度方向上原子个数)，L=3 (GNR 长度方向上晶胞个数) 的 AGNR 能带结构和态密度。

无缺陷的 AGNR 能带结构如图 5 (a) 所示。图中费米能级设置为零点， $\alpha$ 、 $\beta$  分别代表导带中最低两条能带， $\alpha'$ 、 $\beta'$  分别代表价带中最高两条能带。在  $k=0$  点， $\alpha$  带位于 0.407eV 处， $\beta$  带位于 0.543eV 处，两者相差 0.136eV。 $\alpha'$  带位于 -0.406eV 处， $\beta'$  带位于  
130 -0.555eV 处，两者相差 0.149eV。带隙为 0.812eV。



(a) Energy band structure (b) Density of state

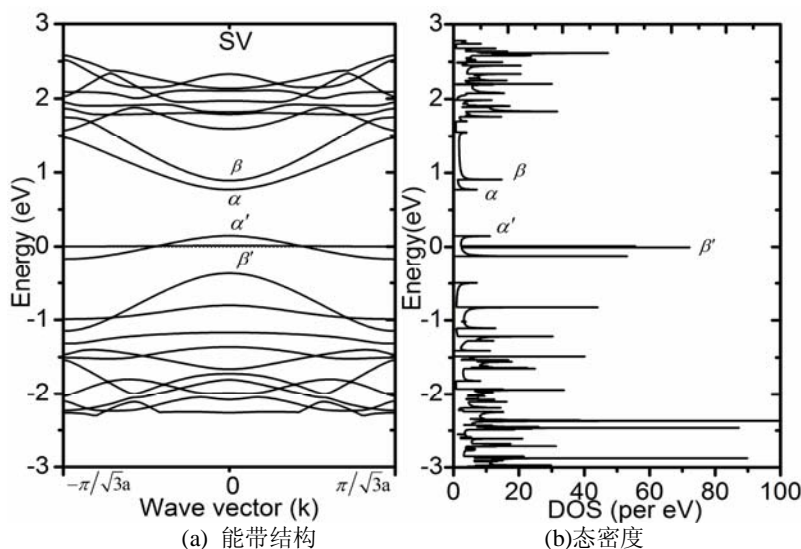
图 5 没有缺陷的 N=13, L=3 的 AGNR 能带结构和态密度  
Fig. 5 Energy band and DOS of intact AGNR with N=13, L=3

无缺陷 AGNR 的态密度如图 5 (b) 所示，(b) 与采 (a) 用相同的坐标。在费米能级附近，AGNR 的态密度出现了四个尖峰，标记为  $\beta$  峰、 $\alpha$  峰、 $\alpha'$  峰和  $\beta'$  峰。这四个尖峰

的位置从上到下依次为 0.543eV, 4.09eV, -4.09eV, -0.556eV, 其位置与 (a) 中标记的四子带的位置符合得很好, 可看出态密度中的这四个峰即由能带结构中的这四条能带所决定。

在 AGNR 引入 SV 缺陷后, 能带结构发生了明显的变化, 费米能级下降进入到价带, 如图 6 (a) 所示。此时, 在  $k=0$  点,  $\alpha$  带和  $\beta$  带分别位于 0.812eV 和 0.767eV 处, 和没有缺陷的 AGNR 相比, 分别增加了 0.346eV 和 0.36eV, 而  $\alpha'$  带位于 0.144eV。 $\alpha'$  带已越过了费米能级, 即费米能级进入了价带。此外,  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带成为费米能级附近的两条孤立的能带, 与其他子能出现明显间隔。从图中还可以看出, SV 缺陷除了使导带的能量升高外, 对  $\alpha$  带和  $\beta$  带的影响并不大, 仍然保持着无缺陷 AGNR 相似的结构。计算结果显示, 含有 SV 缺陷的 AGNR 能带间隙在减小。此时的能带间隙为 0.623eV, 和没有缺陷时相比能带间隙减小了 0.189eV。

从图 6 (b) 中, 可以看出态密度和能带的对应关系。由于 SV 缺陷使费米能级进入价带, 费米能级处具有了很高的态密度。由于  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带形成的是两条孤立的能带, 造成了态密度中费米能级附近出现孤立峰。除两个峰与能带直接对应外, 第三个峰可能是由于能带结构中  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带发生了交叉所致。



(a) Energy band structure (b) Density of state  
图 6 含有 SV 缺陷的  $N=13$ ,  $L=3$  的 AGNR 能带结构和态密度  
Fig. 6 Energy band and DOS of SV defective AGNR with  $N=13$ ,  $L=3$

图 7 (a) 为含有 DV 缺陷的 AGNR 能带结构示意图。DV 缺陷没有使费米能级进入到价带, 但使  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带发生了交叉。此外, DV 缺陷对导带的影响很大, 使  $\alpha$  带成为了一条与费米能级几乎平行的直线, 且这条能带是孤立的, 没有和其他的能带相交。 $\alpha$  带和  $\beta$  带的间距也显著增加了。在  $k=0$  点,  $\alpha$  带位于 0.389eV 处,  $\beta$  带位于 0.799eV 处, 两者之间的距离达到了 0.41eV, 是无缺陷 AGNR 时的 3 倍。DV 缺陷仍然使带隙减小, 此时的能带间隙为 0.738eV, 比没有缺陷的 AGNR 的能带间隙减小了 0.075eV。

由于在含有 DV 缺陷的 AGNR 能带结构中,  $\alpha$  带是一条孤立的能级且和费米能级近似平行, 受其影响, 态密度图中出现了一个具有较大值的孤立峰, 如图 7 (b) 所示。

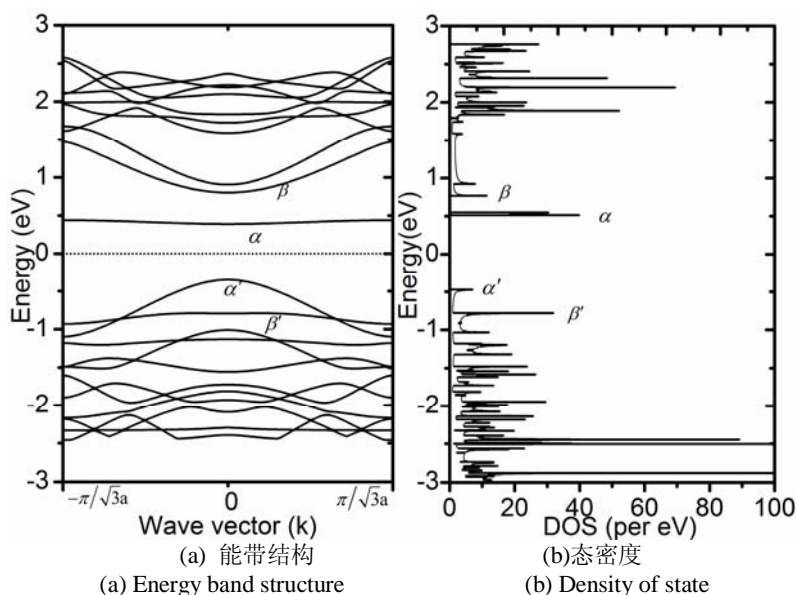


图 7 含有 DV 缺陷的  $N=13$ ,  $L=3$  的 AGNR 能带结构和态密度  
Fig. 7 Energy band and DOS of DV defective AGNR with  $N=13$ ,  $L=3$

含有 SW 缺陷的 AGNR 能带结构如图 8 (a) 所示。SW 缺陷使  $\alpha$  带和  $\beta$  带的距离也明显增加, 在  $k=0$  点,  $\alpha$  带位于  $0.415\text{eV}$  处,  $\beta$  带位于  $0.732\text{eV}$  处, 两者相差了  $0.317\text{eV}$ 。其费米能级和含有 DV 缺陷的 AGNR 一样, 基本位于带隙中间。SW 缺陷对价带的影响主要体现在,  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带在  $k=0$  处发生了简并, 两条相交于一个点 (计算表明, 两者之间实际上有  $0.65\text{meV}$  的差值, 但这一差值太小, 可认为发生简并)。和 SV 缺陷和 DV 缺陷不同, SW 缺陷使带隙增加。SW 缺陷的带隙为  $0.843\text{eV}$ , 比无缺陷 AGNR 相比, 增加了  $0.031\text{eV}$ 。图 8 (b) 为相应的态密度。

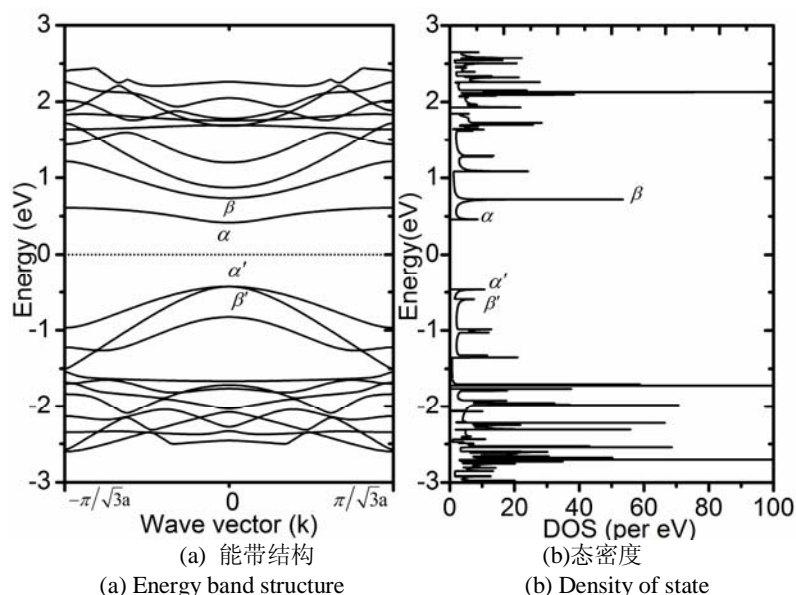


图 8 含有 SW 缺陷的  $N=13$ ,  $L=3$  的 AGNR 能带结构和态密度  
Fig. 8 Energy band and DOS of SW defective AGNR with  $N=13$ ,  $L=3$

555777 缺陷对价带的影响比对导带的影响要大, 如图 9 所示。和 SV 缺陷相似, 在此情况下费米能级也进入了价带。在  $k=0$  点,  $\alpha'$  带位于  $0.242\text{eV}$  处,  $\beta'$  带位于  $0.228\text{eV}$  处, 两者仅相差  $0.014\text{eV}$ 。此缺陷使  $\alpha$  带和  $\beta$  带的距离减小, 在  $k=0$  点,  $\alpha$  带位于  $0.927\text{eV}$  处,  $\beta$

带位于 0.849eV 处，两者相差 0.078eV，和无缺陷 AGNR 相比，这一距离减小了 0.058eV。此时的带隙为 0.607eV，与无缺陷 AGNR 相比减小了 0.205eV，是四种缺陷中带隙减小得最多的。

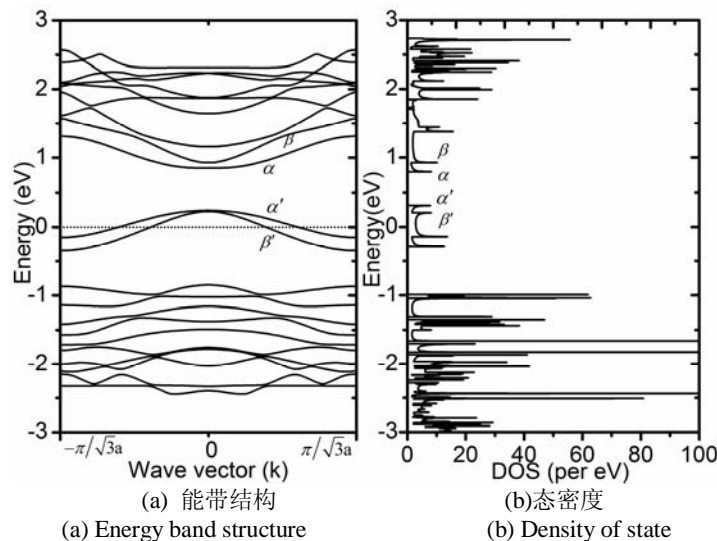


图 9 含有 555777 缺陷的 N=13, L=3 的 AGNR 能带结构和态密度  
Fig. 9 Energy band and DOS of 555777 defective AGNR with N=13, L=3

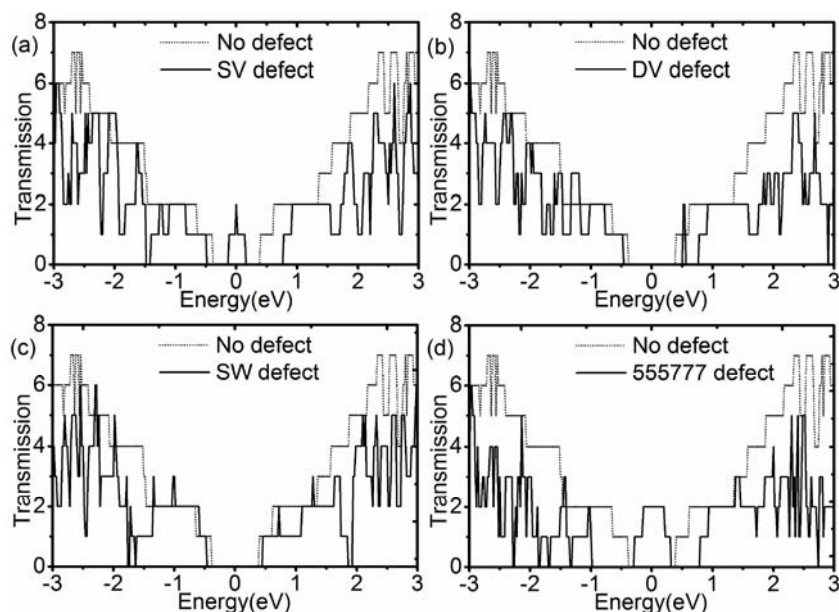
为比较四种缺陷对 AGNR 能带结构影响的大小，将能带的改变归纳于表 1。从中可以看出，SW 缺陷对能带结构的影响最小，其次是 DV 缺陷和 SV 缺陷，对能带结构影响最大的是 555777 缺陷，在其作用下费米能级进入价带的位置深，能带结构变化大。

表 1 空位缺陷对能带结构的影响 Tab. 1 Vacancy Defects' Effects on Energy Band Structure					
	无缺陷	含 SV 缺陷	含 DV 缺陷	含 SW 缺陷	含 555777 缺陷
带隙	0.812eV	0.623eV	0.738eV	0.843eV	0.607eV
变化比例		-23.28%	-9.11%	3.82%	-25.25%
$\alpha$ 带	0.543eV	0.889eV	0.799eV	0.732eV	0.927eV
变化比例		63.72%	47.15%	34.81%	70.72%
$\beta$ 带	0.407eV	0.767eV	0.388eV	0.415eV	0.849eV
变化比例		88.45%	-4.67%	1.97%	108.6%
$\alpha'$ 带	-0.406eV	0.144eV	-0.350eV	-0.428eV	0.242eV
变化比例		135.47%	13.79%	-5.42%	159.61%
$\beta'$ 带	-0.555eV	0.011eV	-0.794eV	-0.429eV	0.228eV
变化比例		101.98%	-43.06%	22.7%	141.08%

由 Landauer-Büttiker 公式可知，有源器件电流与传输系数有紧密关系。着眼于石墨烯纳米带应用于微纳电子器件，本文研究了这四种缺陷对 AGNR 传输系数的影响，如图 10 所示。

图中，虚线代表的是无缺陷 AGNR 的传输系数，其有两个明显特征。首先，传输系数呈阶梯状，并且传输系数均为整数，说明完美的 AGNR 具有很好的量子效应。其次，费米能级附近的传输系数为 0。



图 10 不同种类的空位缺陷对  $N=13$ ,  $L=3$  的 AGNR 传输系数的影响Fig. 10 Vacancy defects' Effects on transmission coefficient of AGNR with  $N=13$ ,  $L=3$ 

引入缺陷后, 传输系数仍然具有量子效应, 但产生了剧烈的振荡, 大部分的传输系数都有减小。说明缺陷在 ANGR 中形成了散射区域, 整体上看降低了载流子的输运能力。但某些区域的传输系数在增加, 器件的输运能力在局部能得到增强。SV 缺陷和 555777 缺陷对 AGNR 传输系数的影响尤其明显, 在费米能级附近形成了一个最高值为 2 的传输系数峰。其原因是在含有 SV 缺陷和 555777 缺陷的 AGNR 能带结构中, 费米能级进入到了价带,  $\alpha'$  带和  $\beta'$  带发生了交叉, 在交叉点处能带简并, 载流子密度增加, 从而提升了传输系数。

## 4 结论

本文基于密度泛函理论数值分析了 SV 缺陷、DV 缺陷、SW 缺陷和 555777 缺陷四种空位缺陷对扶手椅型石墨烯纳米带的影响。在对缺陷结构进行优化的基础上, 详细讨论了每种缺陷对能带结构、态密度和传输系数的影响, 并进行了比较。结果表明这四种缺陷对石墨烯纳米带的影响从大到小排列依次为 555777 缺陷、SV 缺陷、DV 缺陷和 SW 缺陷。

## [参考文献] (References)

- [1] Novoselov K S, et al.. Electric field Effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Meyer J C, et al., Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes [J]. Nano Letters, 2008, 8(11): 3582-3586.
- [3] Kim Y, et al.. Dynamics and stability of divacancy defects in graphene [J]. Physical Review B, 2011, 84(7): 075445.
- [4] Wang X, et al.. N-Doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia [J]. Science, 2009, 324(5928): 768-771.
- [5] Brenner K and Murali R. In situ doping of graphene by exfoliation in a nitrogen ambient [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(11): 113115-3.
- [6] Ataca C, et al.. Adsorption of carbon adatoms to graphene and its nanoribbons [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(1): 013704.
- [7] Yan J Y, et al.. Quantum blockade and loop current induced by a single lattice defect in graphene nanoribbons [J]. Physical Review B, 2009, 79(11): 115403.
- [8] Li T C and Lu S P. Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects [J]. Physical Review B, 2008, 77(8): 085408.
- [9] Do V N and Dollfus P. Effects of charged impurities and lattice defects on transport properties of nanoscale graphene structures [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(2): 023719-5.

- [10] Ren Y and Chen K Q. Effects of symmetry and Stone--Wales defect on spin-dependent electronic transport in zigzag graphene nanoribbons [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(4): 044514-6.
- [11] Hohenberg P and Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B871.
- 250 [12] Kohn W and Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [13] El-Barbary A A, et al.. Structure and energetics of the vacancy in graphite [J]. Physical Review B, 2003, 68(14): 144107.
- [14] Lehtinen P O, et al.. Irradiation-induced magnetism in graphite: a density functional study [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(18): 187202.
- 255 [15] Kotakoski J, et al.. From point defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon [J]. Physical Review Letters, 2011, 106(10): 105505.
- [16] Stone A J and Wales D J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species [J]. Chemical Physics Letters, 1986, 128(5-6): 501-503.