

# B、N 掺杂 4-ZGNR 电子输运性质的理论计算

柳福提<sup>a</sup>, 张淑华<sup>b</sup>, 程翔<sup>a</sup>, 张声遥<sup>a</sup>

(宜宾学院 a.物理与电子工程学院;b.化学与化工学院,四川 宜宾 644007)

**摘要:**运用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法,对锯齿型石墨烯纳米带 4-ZGNR 掺杂 B、N 原子的电子输运进行了计算.结果得到在 0~1.0 V 的电压范围内,4-ZGNR 及其分别掺杂 B、N 原子 3 种纳米器件的电流-电压曲线具有明显的非线性关系;掺杂 B、N 对 4-ZGNR 费米能级附近电子的输运起到了一定抑制作用,在一定能量区域的电子存在完全共振背散射;4-ZGNR 掺杂 B 原子后表现出负微分电阻现象.

**关键词:**石墨烯纳米带;掺杂;电子输运

**中图分类号:**O488

**文献标志码:**A

石墨烯是碳原子以六角环耦合成网状而形成的二维材料,只有单原子层厚度,以它为基础可以继续构建富勒烯、纳米管、石墨等结构<sup>[1]</sup>.自从石墨烯成功地剥离出来以后,许多学者对它进行了大量的研究,其独特的电子输运性质使它很快成为最有前途的新型电子器件材料.有研究结果发现石墨烯裁剪成特定的纳米结构后会表现出新奇现象,如自旋输运及自旋阀中热电效应<sup>[2-3]</sup>、负微分电阻现象<sup>[4]</sup>、场效应晶体管<sup>[5]</sup>、自旋过滤<sup>[6]</sup>等.这些效应在功能纳米电子器件的设计中具有重要应用价值.石墨烯可以蚀刻成非常狭窄的 2 种类型纳米带:即扶手型 (armchair graphene nanoribbon, AGNR) 和锯齿型石墨烯纳米带 (zigzag graphene nanoribbon, ZGNR)<sup>[7]</sup>.AGNR 根据其宽度不同会表现出带隙不同的半导体性质<sup>[8]</sup>,ZGNR 通常会表现为金属导电性<sup>[9]</sup>.有相关研究表明缺陷对石墨烯纳米带电子输运有着重要影响,如异质原子取代掺杂<sup>[10-11]</sup>、边缘原子分布位型重构对石墨烯纳米带的电子输运特性有明显调控作用<sup>[12]</sup>.由于 B、C、N 在化学元素周期表中处在同一周期相邻的位置,且 B-C 和 N-C 共价键比较稳定<sup>[13]</sup>,所以,石墨烯掺杂 B(N)引起了研究者的兴趣,如 Lin 等人发现锯齿型石墨烯掺杂 N 后变成半导体,能带结构中出现能隙<sup>[14]</sup>;Deng 等人发现成对 N-B 掺杂三角形石墨烯后,其电子输运具有整流特性<sup>[15]</sup>;Kang 等人发现 GNR 掺杂 N(B)可以调制其电子自旋状态的转换<sup>[6]</sup>;安丽萍等人对 B、N 分别掺杂 ZGNR 的输运性质进行了计算<sup>[16]</sup>,任福成等人对 B、N 共掺杂单层石墨烯电子结构和导电性能进行了研究<sup>[17]</sup>,熊德永<sup>[18]</sup>等人对 Si 掺杂石墨烯的电子输运特性进行了计算.这些研究结果为人们理解掺杂原子种类和位置的不同对电子输运影响的物理机制提供了重要参考.为了进一步比较 B、N 掺杂 ZGNR 对其电子输运的影响,理解纳米电子器件量子输运的物理规律,本文拟对 ZGNR 及其掺杂 B、N 的电子输运特性进行理论计算.

## 1 计算模型与方法

ZGNR 的宽度可用碳链的条数来表示,如 ZGNR 的单胞中有  $n$  条碳链就用  $n$ -ZGNR 来描述.本文的研究体系是由 4 条锯齿型碳链而构成的石墨烯纳米带即可表示为 4-ZGNR,让它左右两端与半无限长的相同石墨烯电极相连构成双探针系统.整个计算模型分为左电极、中心散射区、右电极 3 部分<sup>[19]</sup>,具体结构如图 1 所示.中心散射区与电极在理论上形成一个完整无限长的 4-ZGNR 电子输运模型<sup>[20]</sup>.这种模型系统耦合性好,

收稿日期:2018-10-11;修回日期:2018-12-21.

基金项目:宜宾学院重点科研项目(2015QD14);计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金(JSWL2018KF02).

作者简介(通信作者):柳福提(1978-),男,湖南邵阳人,宜宾学院教授,博士,主要从事原子与分子物理研究,E-mail: futiliu@163.com.

可以有效减少接触面的散射<sup>[21]</sup>.电子传输沿  $Z$  轴方向(见图 1),为了保持石墨烯纳米带电子结构的稳定性,对上下两行价键不饱和的碳原子进行补氢消除悬挂键<sup>[22]</sup>.为了有效屏蔽电极与中心散射区接触面对电极的影响,选取 9 个 4-ZGNR 单胞而形成的超胞构成中心散射区.

在进行几何结构优化时,采用 Quasi Newton 算法,每个原子上的作用力小于  $0.5 \text{ eV/nm}$ . C、B、N、H 原子的价电子都用 DZP(double Zeta Polarized) 基函数来描述,电子气采用局域密度近似,交换关联势选用 Perdew-Zunger 泛函<sup>[23]</sup>.原子实采用 Troullier-Martins 赝势<sup>[24]</sup>描述,进行模守恒规范.布里渊区特殊  $k$  点采用 Monkhorst-Pack 格子,具体值设置为  $1 \times 1 \times 100$ <sup>[25]</sup>,网格截断能(Mesh cut-off)设置为  $2.040 \text{ eV}$ ( $150 \text{ Ry}$ ),电子温度为  $300 \text{ K}$ .整个系统的推迟格林函数  $G^R(E)$  由下式给出.

$$(\epsilon^\dagger S - H)G^R(E) = I, \quad (1)$$

其中,  $H$  为体系哈密顿矩阵,  $S$  为电极与散射区的重叠矩阵,  $I$  为单位矩阵,而  $\epsilon^\dagger = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} E + i\delta$ .电极与散射区的相互作用表示为自能  $\sum_{L/R}^R(E)$ ,所以推迟格林函数

$$G_M^R(E) = [\epsilon^\dagger S_M - H_M - \sum_L^R(E) - \sum_R^R(E)]^{-1}. \quad (2)$$

于是,根据 Fisher-Lee's 关系式<sup>[26]</sup>可以求出两探针模型系统的电导

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] = \frac{2e^2}{h} T(E, V), \quad (3)$$

其中,  $\Gamma_{L/R} = i[\sum_{L/R}^R(E) - \sum_{L/R}^{R\dagger}(E)]$ ,称为加宽函数,  $h$  为普朗克常量,  $e$  为电子的电量,而  $T(E)$  表示能量为  $E$  的电子在外偏压为  $V$  时的透射系数.最后可以由 Landauer-Buttiker 公式<sup>[27]</sup>求出通过体系的电流

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (4)$$

其中,  $f$  为电子分布函数,  $\mu_{L/R}$  为左右电极的化学势,积分上下限为  $[\mu_L, \mu_R]$ ,称为偏压窗,  $\mu_L = E_F - V/2$ ,  $\mu_R = E_F + V/2$ .电子运输的具体计算是在密度泛函理论的框架下,采用非平衡格林函数的方法,使用量子运输的第一性原理计算软件(SMEAGOL<sup>[28]</sup>)完成的.

## 2 结果与讨论

在纳米结构体系的运输中,电子透射概率与体系的能级紧密相联,当电子的能级与石墨烯纳米带的能级发生共振时有最大概率透射过去,即电子运输最容易发生.因此先计算未掺杂 4-ZGNR 与相同电极耦合构成纳米结点的电子输运特性,其透射谱如图 2 所示.计算结果表明透射谱呈现较好的对称性.这是由其体系几何结构的完美对称性决定的;费米能级  $E_F$  (在本文的计算中已设置为零)附近一个小的能量 ( $-0.1 \sim 0.1 \text{ eV}$ ) 范围内,透射系数有一个较大的峰值,此时透射系数  $T = 4$ ,根据(3)式可求得电导  $G = T(E)G_0 = 4G_0$  (其中  $G_0 = 2e^2/h$ ).因为由电子分布函数可知,费米能级处的电子占据的概率是  $1/2$ ,概率较大,电子透射概率应该存在峰值,这一结果具有实际的物理意义.透射系数曲线还表现出明显的“阶跃”特性,在  $-1.89 \sim -0.1 \text{ eV}$  以及  $0.1 \sim 1.89 \text{ eV}$  的能量范围内,透射系数  $T$  近似为 1;而在  $-2 \sim -1.89 \text{ eV}$  与  $1.89 \sim 2 \text{ eV}$ ,透射系数为 3.总之,在  $-2 \sim 2 \text{ eV}$  能量范围内,4-ZGNR 不同能量电子的透射率都近似为整数,表明 4-ZGNR 的电导是量子的,电子输运表现出明显的量子效应特征,计算结果与文献[29]比较符合.

态密度是一定能量范围内能级数量的反映,它与透射谱有密切的关系.态密度的数值大表示该能量间隔内能级数目多,就意味着电子的能级与其发生共振的可能性就大<sup>[21]</sup>.4-ZGNR 的态密度计算结果如图 3 所示,结果表明 4-ZGNR 的电子态密度与其透射谱存在密切的关系.在态密度峰值处对应电导较大,但是态密

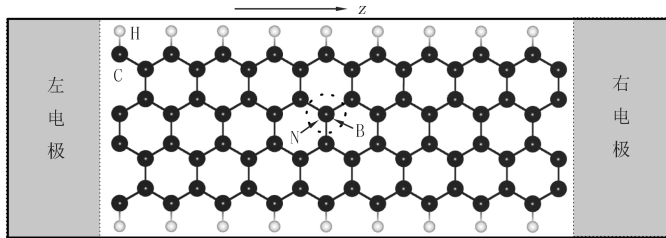


图 1 4-ZGNR 电子输运计算模型

Fig.1 The electronic transport calculation model of 4-ZGNR

度值的大小和透射系数没有明显的正比关系.这是因为电子占据能级的概率与能级数量之间没有必然的联系.石墨烯的单元苯环中相邻C原子的  $s$ 、 $p_x$ 、 $p_y$  电子轨道通过  $sp^2$  杂化形成共价键,通过对分态密度的计算,可以看出电子主要是通过体系C原子的  $p$  轨道电子进行传输的.

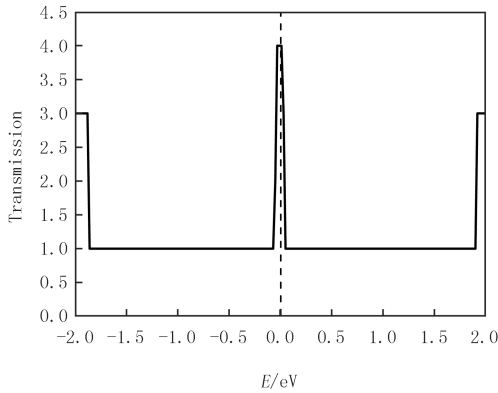


图2 4-ZGNR的透射谱

Fig.2 The transmission spectrum of 4-ZGNR

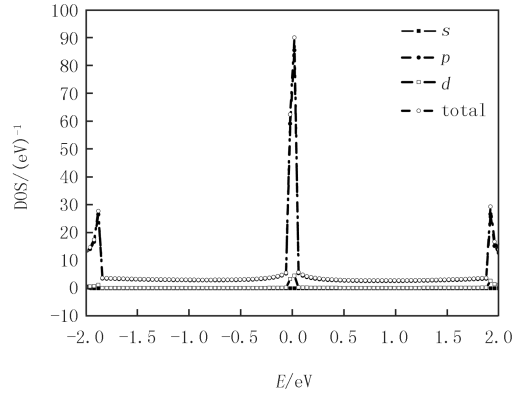


图3 4-ZGNR的电子态密度

Fig.3 The electron density of states of 4-ZGNR

为探讨掺杂对石墨烯纳米带电子输运性质的影响,在4-ZGNR中分别用B、N原子取代C原子,具体替换位置如图1中圆圈所标注的地方.考虑掺杂B、N原子后会破坏原来完美的几何结构,因此先对体系的结构进行优化.由于杂质原子的引入,使得石墨烯纳米带局部几何结构发生了变化,此时B-C键长为0.148 nm, C-N键长为0.14 nm,与掺杂前C-C键长0.142 nm都不一样.这种原子取代掺杂及局部几何结构的变化,都将导致体系电子结构变化从而影响电子输运性质.计算了4-ZGNR分别掺杂B、N后的透射谱,结果如图4所示.4-ZGNR掺杂B原子后费米能级处的电子透射系数降为3.5,费米能级附近的透射共振峰向低能级方向移动;在-1.1 eV能量附近透射系数降为零,出现了一个非常平滑的透射波谷.而4-ZGNR掺杂N原子后其费米能级处的透射系数减小为3.4,峰值向高能级方向移动;在1.25 eV能量附近透射系数降为零,也出现了一个非常平滑的透射波谷.它的出现与共振能量态紧密联系,发生完全共振背散射效应<sup>[12]</sup>.计算结果表明4-ZGNR掺杂B、N后对其费米能级附近的电子输运起到抑制作用,对一定能量区域的电子存在完全共振背散射,这种共振背散射可能会使它表现出非线性电流-电压特性.

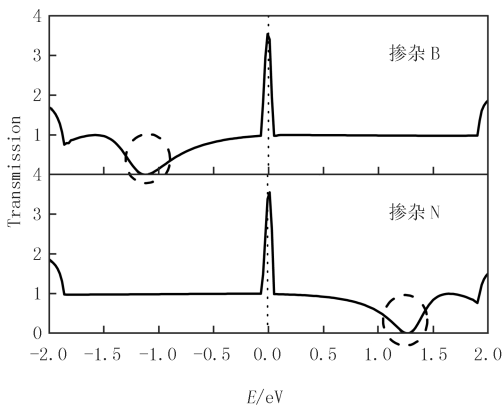
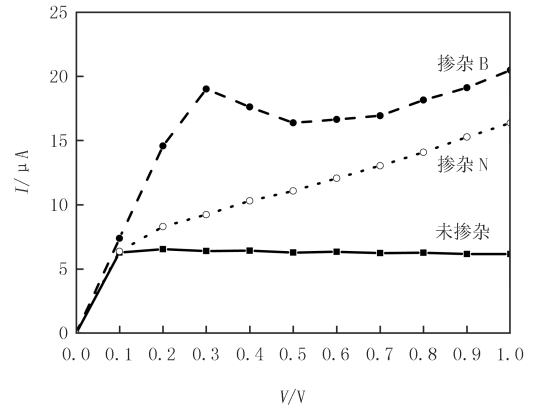


图4 掺杂B/N 4-ZGNR的透射谱

Fig.4 Transmission spectrum of 4-ZGNR doping B/N atom

图5 4-ZGNR的  $I$ - $V$  特性曲线Fig.5  $I$ - $V$  characteristic curve of 4-ZGNR

在0~1.0 V电压的范围内计算了4-ZGNR及其分别掺杂B、N3个系统的电流,即得到它们的  $I$ - $V$  特性曲线,结果如图5所示.计算结果表明4-ZGNR3种结构在所计算的电压范围内都表现出非线性的  $I$ - $V$  特性.在所考察的电压范围内,当电压较小时,电流随电压增大而增大,表现出较好的线性关系;当电压继续增大时,未掺杂的4-ZGNR电流随电压的增大基本没有明显变化,电流趋向饱和;掺杂N原子的4-ZGNR随电压增大的速度变慢;对于掺杂B原子的4-ZGNR在一定的范围内出现明显的负微分电阻现象<sup>[2]</sup>.这些非线性特

性在功能纳米器件中有重要应用前景。

最后,为了进一步讨论掺杂 B 原子 4-ZGNR 的负微分电阻现象,计算它在不同偏压下的透射谱,图 6 中画出了部分电压下的透射曲线.结果表明,所有偏压下的透射谱都出现一定的透射谷,表示这些能量的电子与石墨烯纳米带能级发生完全共振背散射.从(4)式容易看出,随着电压的增大,积分区间即偏压窗增大,但是由于透射谷的出现,使得  $T(E, V)$  减小,甚至变为负值,电流  $I$  的积分结果反而减小,因此出现负微分电阻现象.如当外电压为 0.3 V 时,出现了 3 个明显的完全共振背散射峰,且其中两个都处在偏压窗内;当电压增加到 0.5 V 时,偏压窗内的透射谷值更低,完全共振散射峰更宽,导致电流明显减小,所以出现了负微分电阻现象.

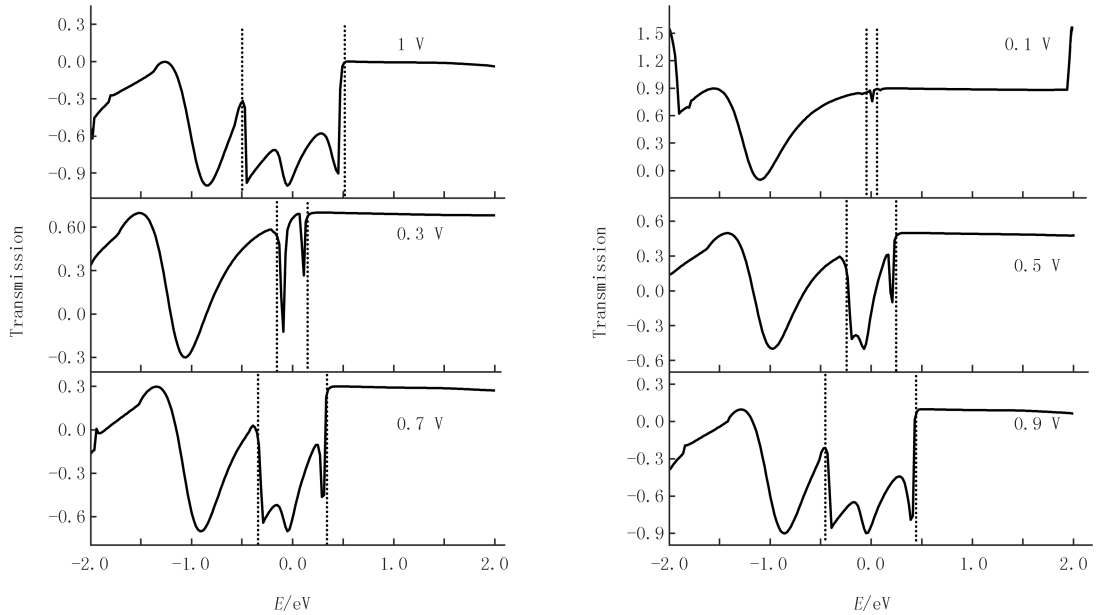


图 6 掺杂 B 原子 4-ZGNR 在不同外电压下的透射谱

Fig. 6 Transmission spectra of 4-ZGNR doping B atom at different external voltages

### 3 结 论

以掺杂 B、N 原子的 4-ZGNR 纳米器件为研究对象,运用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法对其电子输运进行理论计算.结果得到在 0~1.0 V 的电压范围内,3 种电子器件的电流-电压都具有非线性关系;未掺杂 4-ZGNR 的平衡电导量子化现象非常明显,而掺杂 B、N 对 4-ZGNR 费米能级附近的电子输运起到了抑制作用,在一定能量区域的电子存在完全共振背散射;特别是掺杂 B 原子时,4-ZGNR 表现出明显的负微分电阻现象.这种效应在未来功能器件的应用中具有重要价值.本文的理论计算结果有助于对掺杂石墨烯纳米带电子输运物理规律的理解,对石墨烯纳米电子器件的设计与应用提供一定理论参考.

### 参 考 文 献

- [1] 陈蕾,闫雨彤, Terence K S W, 等.石墨烯带长度变化与电子结构和电子输运的关系[J].固体电子学研究与进展, 2012, 32(1): 1-5.
- [2] Zeng M, Shen L, Yang M, et al. Charge and spin transport in graphene-based heterostructure[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98: 053101.
- [3] Zeng M, Huang W, Liang G. Spin-dependent thermoelectric effects in graphene-based spin valves[J]. Nanoscale, 2013(5): 200-208.
- [4] Masum Habib K M, Zahid F, Lake R K. Negative differential resistance in bilayer graphene nanoribbons[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98: 192112.
- [5] Soudi A, Aivazian G, Shi S F, et al. Probing transconductance spatial variations in graphene nanoribbon field-effect transistors using scanning gate microscopy[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100: 033115.
- [6] Kang J, Wu F, Li J. Doping induced spin filtering effect in zigzag graphene nanoribbons with asymmetric edge hydrogenation[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98: 083109.

- [7] 徐慧,张丹,陈丽娜.空位缺陷对 Zigzag 型石墨烯纳米带电子结构的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2012,43(9):191-197.
- [8] Yao Y X,Wang C Z,Zhang G P,et al.A first-principles divide-and-conquer approach for electronic structure of large systems and its application to graphene nanoribbons[J].J Phys:Cond Matt,2009,23:235501.
- [9] Son Y W,Cohen M L,Louie S G.Energy gaps in graphene nanoribbons[J].Phys Rev Lett,2006,97:216803.
- [10] Xiao J,Yang Z X,Xie W T,et al.Electronic properties of graphene nanoribbon doped by boron/nitrogen pair:a first-principles study[J].Chin Phys B,2012,21(2):027102.
- [11] 邓小清,杨昌虎,张华林.B/N 掺杂对于石墨烯纳米片电子运输的影响[J].物理学报,2013,62(18):186102.
- [12] 李彪,徐大海,曾晖.边缘重构对锯齿型石墨烯纳米带电子运输的影响[J].物理学报,2014,63(11):117102.
- [13] Zeng J,Chen K Q,He J,et al.Nitrogen doping-induced rectifying behavior with large rectifying ratio in graphene nanoribbons device[J].J Appl Phys,2011,109:124502.
- [14] 林琦,陈余行,吴建宝,等.N 掺杂对 zigzag 型石墨烯纳米带的能带结构和输运性质的影响[J].物理学报,2011,60(9):097103.
- [15] Deng X,Tang G,Guo C.Tuning the electronic transport properties for a trigonal graphene flake[J].Phys Lett A,2012,376(23):1839-1844.
- [16] 安丽萍,刘春梅,刘正方,等.掺杂对锯齿形(Zigzag)石墨烯纳米带输运性质的影响[J].材料导报,2011,25(2):5-8.
- [17] 任福成,徐守东,张鼎,等.B、N 共掺杂单层石墨烯电子结构和导电性能[J].太原理工大学学报,2018,49(4):525-532.
- [18] 熊德永,刁心峰,唐延林,等.电子在硅掺杂石墨烯结构中的输运特性[J].广西师范学院学报(自然科学版),2018,35(3):46-49
- [19] 柳福提,程艳,陈向荣,等.GaAs 纳米结点电子输运性质的第一性原理计算[J].物理学报,2014,63(13):137303.
- [20] 安丽萍.石墨烯人工结构中的电子输运性质研究[D].南昌:南昌大学,2011.
- [21] 颜浩然,霍新霞,王畅,等.锯齿形石墨烯带(7-ZGNR)输运性质的研究[J].微纳电子技术,2009,46(8):463-466.
- [22] Sahin H,Senger R T.First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes[J].Phys Rev B,2008,78:205423.
- [23] Perdew J P.Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J].Phys Rev B,1986,33:8822.
- [24] Troullier N,Martins J L.Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations[J].Phys Rev B,1991,43:1993.
- [25] Monkhorst H J,Pack J D.Special points for Brillouin-zone integrations[J].Phys Rev B,1976,13:5188.
- [26] Fisher D S,Lee P A.Relation between conductivity and transmission matrix[J].Phys Rev B,1981,23:6851.
- [27] Büttiker M.Four-terminal phase-coherent conductance[J].Phys Rev Lett,1986,57:1761.
- [28] Rocha A R,Garcia-Suarez V M,Bailey S,et al.Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes[J].Phys Rev B,2006,73:085414.
- [29] Blanca B,Blasé X,François T,et al.Anomalous doping effects on charge transport in graphene nanoribbons[J].Phys Rev Lett,2009,102:096803.

## Theoretical calculation of electronic transport properties of 4-ZGNR doped with B/N atom

Liu Futi<sup>a</sup>,Zhang Shuhua<sup>b</sup>,Cheng Xiang<sup>a</sup>,Zhang Shengyao<sup>a</sup>

(a.College of Physics and Electronic Engineering;b.College of Chemistry and Chemical Engineering,Yibin University,Yibin 644007,China)

**Abstract:**By the first-principles calculations based on density functional theory and non-equilibrium Green's function method, the electronic transport properties of zigzag graphene nanoribbon (4-ZGNR) and it doped with boron or nitrogen atoms are investigated. Results show that there is an obvious nonlinear current-voltage relationship for the three nano-devices in the voltage range of 0—1.0 V. It is also found that doping boron or nitrogen atoms may reduce the transport effect of electrons near the 4-ZGNR fermi level and there exists a complete resonant backscattering in certain energy regions. 4-ZGNR doped with boron atoms exhibits obvious negative differential resistance.

**Keywords:** graphene nanoribbon;doping;electronic transport

[责任编辑 杨浦]