

文章编号: 1000-5862(2012)02-0116-04

石墨烯带—苯环—石墨烯带结构的电子输运

安雅娟, 余隽金*, 万浪辉, 卫亚东

(深圳大学物理科学与技术学院, 广东 深圳 518060)

摘要: 用非平衡格林函数和密度泛函理论相结合的第一性原理计算了石墨烯带—苯环—石墨烯带结构的伏安特性和电流噪声, 发现苯环和石墨烯导线不同的连接方式给出的电子输运和电流噪声性质有显著不同, 1-4 连接下电流显著大于 1-3 连接. 在研究量子器件时, 量子噪声是不同于热噪声的, 它是分析器件结构常用的一种手段. 研究发现这 2 种结构的散粒噪声和 Fano 因子也完全不同, 对于 1-3 结构 Fano 因子接近 1, 而对于 1-4 结构, Fano 因子相对就较小.

关键词: 石墨烯带; 苯环; 伏安特性; 电流噪声; Fano 因子

中图分类号: O 469

文献标志码: A

0 引言

石墨烯(Graphene)是指单层石墨层, 是一种由碳原子按正六边形整齐排列, 以 sp^2 杂化连接的新型 2 维原子晶体. 2004 年实验室首次制备出石墨烯^[1], 此后, 不仅对石墨烯的理论研究迅速展开, 还逐步掌握了各种制备石墨烯的方法, 如机械剥离、氧化石墨还原^[2]、气相沉淀^[3]、有机合成^[4]等, 制备出的石墨烯面积也逐步增大. 在纳米尺度下, 石墨烯材料仍具有较好的稳定性和高载流子迁移率, 是新一代微纳电子学的理想材料^[5-7]. 石墨烯突破了传统材料在尺度上的局限, 为电路小型化开辟了新的道路, 尤其是可以将它裁剪成各种不同的纳米结构, 使其具有不同功能. 在各种以石墨烯为材料的电子器件中, 石墨烯纳米带(graphene nanoribbon, GNR)^[8]作为基本结构经常被采用. 从结构上看, 常用的石墨烯纳米带可以分为扶手椅型(armchair)和锯齿型(zigzag), 其中锯齿型石墨烯纳米带(ZGNR)表现为金属性, 扶手椅型石墨烯纳米带(AGNR)的性质视其宽度而异^[9].

本文从密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)相结合的从头计算(NEGF-DFT)的方法出发, 应用 Landauer-Büttiker 公式, 研究了苯环通过碳原子

链连接到半无限长石墨烯带而形成的纳米结构的电流电压特性和电流噪声性质. 发现石墨烯带接在苯环的不同碳原子上, 伏安特性曲线显著不同. 本文还对该结构的电流噪声作了计算.

1 系统结构和计算方法

石墨烯带—苯环—石墨烯带的结构如图 1 所示, 左右两边以半无穷长石墨烯带作为导线, 中间通过碳链连接一个苯环分子. 苯环中碳原子的编号如图 1 所示. 在结构 1 中, 左右导线分别通过碳链连接在苯环的 1、4 号碳原子上, 称为 1-4 结构; 在结构 2 中, 左右导线分别通过碳链连接在苯环的 1、3 号碳原子上, 称为 1-3 结构. 2 种结构都是典型的两端子开放系统. 所有碳原子未成键的 π 键都由氢原子进行饱和. 本文用密度泛函理论和非平衡格林函数理论相结合的从头计算方法对这 2 种结构的电子输运特性进行计算, 在计算中把系统分成中心散射区和左、右 2 根半无穷长导线, 中心散射区包含了足够长的石墨烯带导线, 以保证中心散射区边界处的电势分布和电荷密度分布可以由相应位置无穷长的同样石墨烯导线的电势分布和电荷密度分布决定.

对于两端子的纳米结构系统, 电流可由 Landauer-Büttiker 公式^[10]得到(包含自旋简并):

收稿日期: 2012-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(10947018)资助项目.

作者简介: 余隽金(1972-), 男, 江西武宁人, 副教授, 博士, 主要从事理论物理研究.

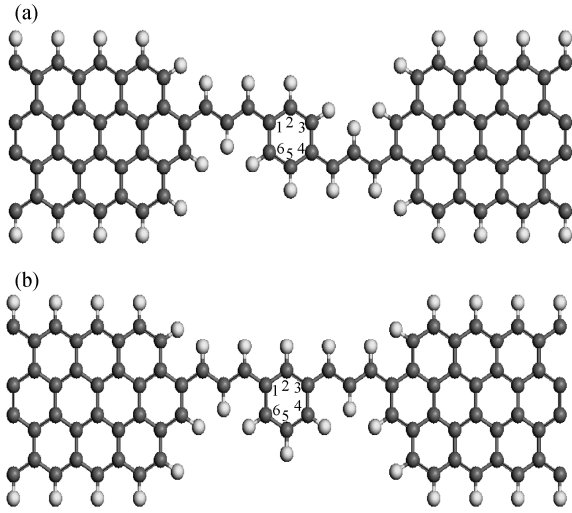


图 1 石墨烯带—苯环—石墨烯带结构
黑色球代表碳原子 C, 灰色球代表氢原子 H; (a)1-4 结构: 石墨烯带通过碳链连接苯环 1、4 原子; (b)1-3 结构: 石墨烯带通过碳链连接苯环 1、3 原子.

图 1 石墨烯带—苯环—石墨烯带结构

$$I = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \text{Tr} \left[\hat{T}(E, V_L, V_R) \right] (f_L(E, \mu_L) - f_R(E, \mu_R)),$$

其中 $\hat{T}(E, V_L, V_R) = \Gamma_L G^r \Gamma_R G^a$ 为透射系数矩阵, $G^r = (E - H - \Sigma_L^r - \Sigma_R^r)^{-1}$ 为延迟格林函数, $\Sigma_{L/R}^r$ 为左/右导线自能, $\Gamma_{L/R} = i(\Sigma_{L/R}^r - \Sigma_{L/R}^a)$ 为线宽函数; $f_{L/R} = \{1 + \exp[(E - \mu_{L/R})/kT]\}^{-1}$ 为左/右导线无穷远处电子库的费米分布函数, $\mu_{L/R}$ 为左/右导线的化学势. 计算中, 取温度 $T = 0 \text{ K}$, 右导线电势 $V_R = 0$, 所以, 左右导线两端电压 $V_B = V_L - V_R = V_L$. 同时, 取 Hartree 原子单位($e = \hbar = m = 1$, $1 \text{ a.u.} = 27.2 \text{ eV}$), 则电流公式简化为

$$I = \pi^{-1} \int_{-V_B}^0 dE T(E, V_B),$$

其中 $T(E, V_B) = \text{Tr}[\hat{T}(E, V_L = V_B, V_R = 0)]$ 为在能量 E 和电压 V_B 下的透射系数. 关于 NEGF-DFT 的具体计算方法在文献[11-13]中有详细叙述, 这里不再占用篇幅. 计算中本文使用了 McGill 大学郭鸿教授小组开发的 Nanodcal 程序^[14], 选择哈密顿量为自洽循环变量, 能级的误差精度小于 10^{-6} a.u. , 同时, 选用了 s、p、d 原子轨道基矢, 标准的 Bachelet、Hamann 和 Schlüter 的 BHS 赝势^[15], 以及 Perdew 和 Zunger 的 LDA_PZ^[16]交换相关势.

电流噪声谱也是反映电子传输行为的一个重要物理量. 对经典器件, 噪声影响器件的功能, 干扰

器件工作, 让有用的信号失真. 但是对于量子器件, 噪声(Shot noise)却能反映系统的内部结构性性质^[17]. 在原子单位下, 无磁场的自相关噪声 $\langle (\Delta I)^2 \rangle$ 的计算公式为

$$S = \pi^{-1} \int dE \{ [f_L(1-f_L) + f_R(1-f_R)] \text{Tr}[\hat{T}] + (f_L - f_R)^2 \text{Tr}[(1-\hat{T})\hat{T}] \}, \quad (1)$$

其中, (1)式中的第1项为热噪声的贡献, 是由于载流子的热激发引起系统的能态占据数发生涨落而产生的, 这项随着温度的减小而趋于 0; (1)式中的第2项为散粒噪声(shot noise), 与电子的传输几率相关, 是电子量子传输行为的表现, 是不可避免的, 即使在温度为 0 时也不能消失. 温度为 0 时, 热噪声为 0, 只有散粒噪声, 噪声公式简化为

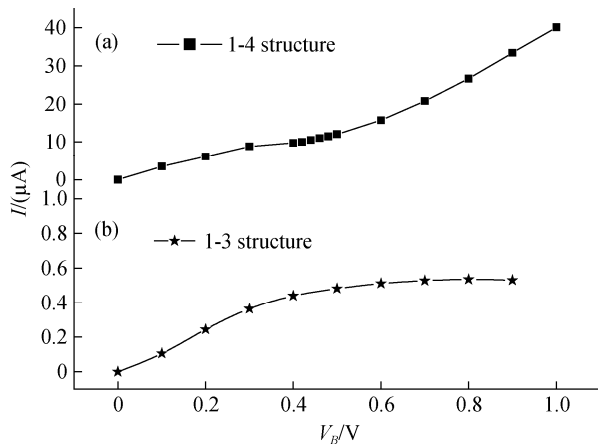
$$S = \pi^{-1} \int_{-V_B}^0 dE \text{Tr}[(1-\hat{T})\hat{T}]. \quad (2)$$

在研究电流噪声中, Fano 因子(Fano factor)是个重要的参数^[18-19], 其定义为噪声谱与 Poisson 噪声的比值. 在原子单位下, 温度为 0 时, Fano 因子可写为(电流中包含自旋简并)

$$F = \frac{S}{qI} = \frac{\int_{-V_B}^0 dE \text{Tr}[(1-\hat{T})\hat{T}]}{\int_{-V_B}^0 dE \text{Tr}[\hat{T}]}. \quad (3)$$

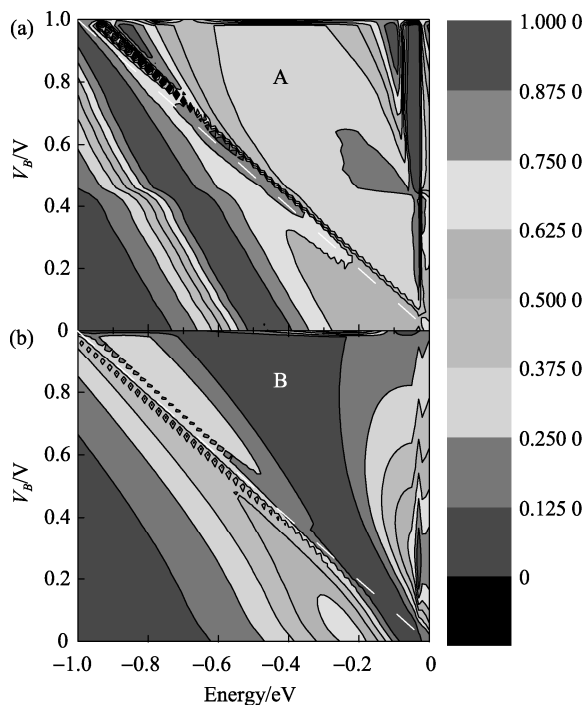
2 结果与讨论

图 2 为这 2 种结构的电流-电压曲线. 从图 2 可以看到, 在相同偏压下, 1-4 结构的电流远大于 1-3 结构的电流, 平均大 2 个数量级. 为分析其原因, 首先对比各个偏压下 2 种结构的透射系数随能量的变化关系, 如图 3 所示. 根据公式(2), 给定偏压 V_B , 电流是能量从 $-eV_B$ 到 0 的积分. 因此, 在图 3 中, 右上角 A、B 这 2 个区域分别是 1-4 结构和 1-3 结构的电流积分区. 从图 3 可以看到, 在各自的电流积分区中, 1-4 结构的透射系数平均远大于 1-3 结构的透射系数. 从物理上分析, 在 1-4 结构中, 电子通过苯环分子有 2 条路径, 一条是 1-2-3-4, 另一条是 1-6-5-4, 这 2 条路径波程相同, 因此电子波函数在通过苯环分子到达 4 后, 可以保持相同的相位, 导致波的同相位相干叠加, 因此电子具有较大的透射几率, 从而电流较大. 在 1-3 结构中, 电子通过苯环的路径长短不同, 存在一定的相位差, 因而导致一定的干涉相消, 因此电流较小.



(a)1-4 结构的 I - V 曲线; (b)1-3 结构的 I - V 曲线.

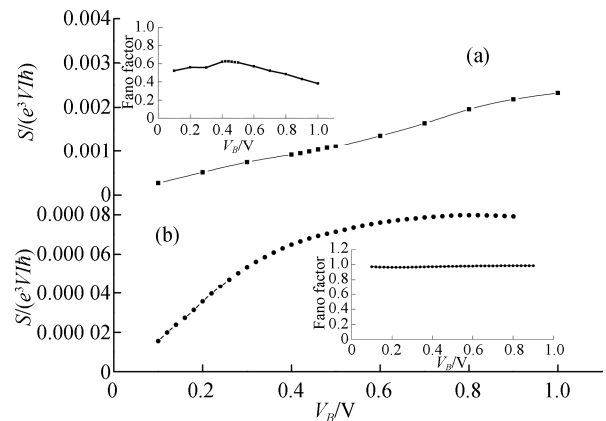
图 2 电流电压曲线



(a)1-4 结构的透射系数; (b)1-3 结构的透射系数.

图 3 透射系数随能量和偏压的变化图

本文还对这 2 种结构下的电流噪声作了计算. 图 4 给出了噪声随电压变化的曲线, 同时计算相应的 Fano 因子, 并将它们作为插图画在了图 4 中. 从图 4 可以看出, 2 种结构下的噪声谱也存在非常大的区别, 对于 1-4 结构, 噪声随电压增加一直在增加, 而 Fano 因子随电压先是增加, 然后有一个小平台, 之后继续增加, 当电压大于 0.42 V 后, 又开始随电压增加而减小; 对于 1-3 结构, 噪声谱先是随电压增加而增加, 然后逐渐变缓, 相应的 Fano 因子却始终大于 0.96. 对比知道, 1-3 结构的 Fano 因子明显大于 1-4 结构的 Fano 因子.



(a)1-4 结构的 shot noise, 插图: 1-4 结构的 Fano 因子; (b)1-3 结构的 shot noise, 插图: 1-3 结构的 Fano 因子.

图 4 1-4 结构和 1-3 结构噪声的比较

根据公式(3), 当透射系数比较小时, \hat{T}^2 对噪声没有太大影响, 噪声和电流对透射系数部分的积分基本相等, 因此量子系统不太通时就会给出较大的 Fano 因子, 对电流完全关断时 Fano 因子达到 1. 而随着透射系数逐渐增大, Fano 因子开始减小, 如果透射系数比较大而接近 1 时, 由于 $1-\hat{T}$ 的影响, Fano 因子会趋近于 0. 因此, 通过噪声谱和 Fano 因子的分析, 可以了解结构的导通情况, 这是热噪声所不具备的.

3 结论

本文用非平衡格林函数和密度泛函理论相结合的第一性原理研究了石墨烯带—苯环—石墨烯带结构的伏安特性和电流噪声. 石墨烯带连接苯环 1、4 原子时, 可以产生较大的透射几率和电流, 同时使得 Fano 因子相对较小; 而石墨烯带连接到苯环 1、3 原子时, 平均电流比 1-4 连接时小 2 个数量级, 1-3 结构的 Fano 因子始终接近于 1, 而 1-4 结构的 Fano 因子相对就小很多.

4 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [2] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2073-2086.
- [3] Di Chong'an, Wei Dacheng, Yu Gui, et al. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect

- transistors [J]. Adv Mater, 2008, 20(17): 3289-3293.
- [4] Wu Jishan, Pisula W, Mullen K. Graphenes as potential material for electronics [J]. Chem Rev, 2007, 107: 718-747.
- [5] Schedin F, Geim A K, Hill E W, et al. Detection of individual gas molecules absorbed on graphene [J]. Nature Materials, 2007(6): 652-655.
- [6] Castro N A H, Güinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of grapheme [J]. Rev Mod Phys, 2009, 81: 109-162.
- [7] 余隽金, 刘木林. 碳纳米管的交流输运性质 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 31(1): 44-47.
- [8] Li Xiaolin, Wang Xinran, Zhang Li, et al. Chemically derived, ultra-smooth graphene nanoribbon semiconductors [J]. Science, 2008, 319: 1229-1232.
- [9] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic grapheme nanoribbons [J]. Nature, 2006, 444: 347-349.
- [10] Datta S. Electronic transport in mesoscopic systems [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [11] Taylor J, Guo H, Wang J. AB initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 245407.
- [12] Taylor J, Guo Hong, Wang Jian. AB initio modeling of open systems: Charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a C_{60} device [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 121104.
- [13] Wang Jian, Guo Hong. Relation between nonequilibrium Green's function and Lippmann-Schwinger formalism in the first-principles quantum transport theory [J]. Phys Rev B, 2009, 79: 45119.
- [14] Nano Academic Technologies Inc. NanoAcademic [EB/OL]. [2009-12-10]. [2011-10-16]. <http://www.nanoacademic.ca>.
- [15] Bachelet G B, Hamann, Schlüter M. Pseudopotentials that work: from H to Pu [J]. Phys Rev B, 1982, 26: 4199.
- [16] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23: 5048-5079.
- [17] 安兴涛, 李玉现, 刘建军. 介观物理系统中的噪声 [J]. 物理学报, 2007, 56(7): 4105-4108.
- [18] Landauer R. Solid-state shot noise [J]. Phys Rev B, 1993, 47: 16427-16432.
- [19] Kane C L, Fisher M P A. Nonequilibrium noise and fractional charge in the quantum hall effect [J]. Phys Rev Lett, 1994, 72: 724-727.

The Properties of Electron Transport in the Structure of Graphene Nanoribbon-Benzene Ring-Graphene Nanoribbon

AN Ya-juan, YU Yun-jin*, WAN Lang-hui, WEI Ya-dong

(College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen Guangdong 518060, China)

Abstract: Based on the nonequilibrium Green's function approach and density functional theory, the I - V curve and shot noise of the structure of graphene nanoribbon-benzene ring-graphene nanoribbon were studied by ab initio method. It was found that different connections of grapheme ribbons with the benzene ring gives very different results. Symmetrical 1-4 connection gives much larger current compared with the asymmetry 1-3 connection. The shot noise and Fano factor were also calculated. Fano factor approaches to one for the asymmetrical 1-3 connection, while the symmetrical 1-4 connection gives smaller Fano factor. It was confirmed that different from the thermal noise, shot noise can be used as a method of analyzing the transport properties of the quantum structures.

Key words: graphene nanoribbon; benzene ring; I - V characteristic; shot noise; Fano factor

(责任编辑: 冉小晓)