

# The Effect of Dangling Bonds on Electronic Structure for Graphene Nanoribbons

Xiaoxiao Zhu, Ruitao Zhu, Youjin Shi, Ning Xu

Department of Physics, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu  
Email: [xuning79530@126.com](mailto:xuning79530@126.com)

Received: Jun. 9<sup>th</sup>, 2015; accepted: Jun. 24<sup>th</sup>, 2015; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

The effect of dangling bonds on electronic structure and thermoelectric properties for graphene nanoribbons (GNRs) have been studied by using the empirical linear combination of atomic orbitals (LCAO) scheme. When the dangling bond energy is larger than 7 eV, the edge states are efficiently eliminated, which is consistent well with the results obtained from *ab initio* calculation. For pristine semiconductor GNRs, the states of dangling bonds and the corresponding conductance peaks are observed around the Fermi energy owing to unpaired electrons. These results play an important role in designing the electronic device.

## Keywords

Tight Binding Theory, Graphene, Electronic Structure

# 悬挂键对石墨烯纳米带电子结构的影响

朱萧宵, 朱瑞涛, 史友进, 徐 宁

盐城工学院物理系, 江苏 盐城  
Email: [xuning79530@126.com](mailto:xuning79530@126.com)

收稿日期: 2015年6月9日; 录用日期: 2015年6月24日; 发布日期: 2015年6月30日

## 摘 要

通过原子轨道线性组合方法研究悬挂键对石墨烯纳米带的电子结构的影响规律。当悬挂键能量超过7 eV

时,边缘态被有效地消除,与第一性原理方法所得结果一致。对于完美的半导体石墨烯纳米带,由于未配对电子的存在,费米能附近出现悬挂键态和相应的电导峰。计算结果对石墨烯纳米带电子器件的设计和性能改善有指导意义。

## 关键词

紧束缚理论, 石墨烯, 电子结构

## 1. 引言

剪切机械剥离石墨烯[1] [2]、沿轴向拉开单壁碳纳米管[3] [4]或外延生长石墨烯[5] [6]等方法,获得的石墨烯纳米带是一类准一维纳米尺度碳材料。基于硬壁势模型,求解单 $\pi$ 紧束缚模型下的薛定谔方程[7]-[11]或者二维无质量粒子的狄拉克方程[12]-[14],不同边缘形状石墨烯纳米带的电子结构不同。研究表明扶手椅型石墨烯纳米带呈现金属性或半导体性取决于纳米带的宽度,而锯齿型石墨烯纳米带呈现金属特性。

上述模型虽然可以很好的模拟石墨烯电子结构,但是边缘碳原子成键性质的突变,使得需要更精确的方法模拟石墨烯纳米带的边缘态。上面所提到的单 $\pi$ 紧束缚方法[7]-[11]忽略了共价键的特性,也就是 $\sigma$ 键特性,更重要的是,该方法忽略了边缘碳原子的悬挂键信息(与裸露碳原子是一个数量级)。受到最近边界处理理论的启发[15] [16],提出 $sp^3$ 紧束缚方案研究石墨烯纳米带的电子特性,该理论描述悬挂键态非常好。在 $sp^3$ 紧束缚方案的基础上,进一步讨论石墨烯纳米带的电子输运性质。

文章采用 $sp^3$ 轨道杂化模型为基础的原子轨道线性组合的新方法来模拟边缘态。研究低能级范围内石墨烯纳米带的电子结构。观察到悬挂键的能量大于7 eV时,边缘态能够被有效地消除。在石墨烯纳米带电子输运中起重要作用的非配对电子导致在费米能附近出现突出的电导峰。

## 2. 计算细节和方法

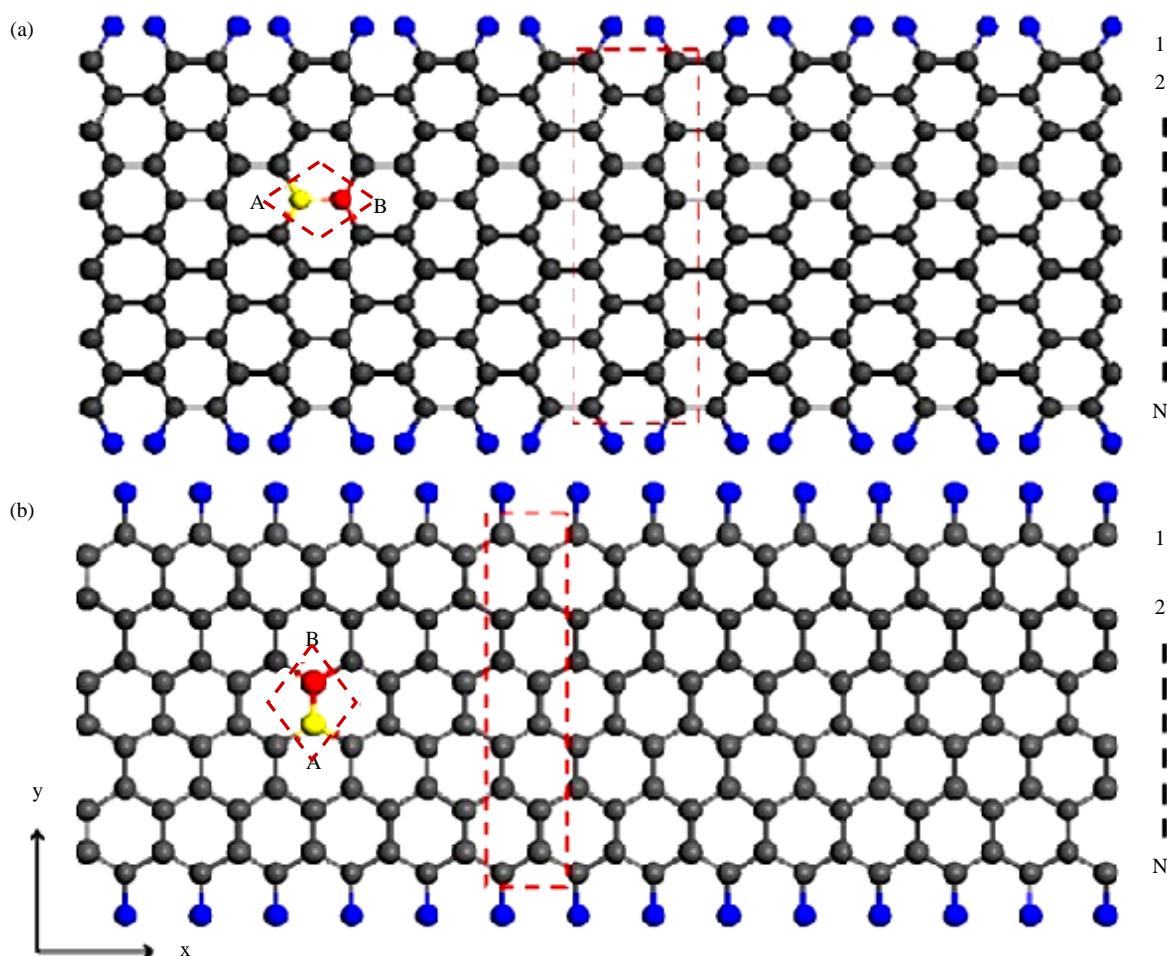
如图1所示,扶手椅型和锯齿型石墨烯纳米带。通过数字N来分类。称宽度为N的扶手椅型石墨烯纳米带为N-AGNR,宽度为N的锯齿型石墨烯纳米带为N-ZGNR。

**A-紧束缚哈密顿:**在前人的石墨烯和石墨烯纳米带研究中,只考虑单 $\pi$ 轨道近似。在本篇文章中,提出了已经成功应用于计算硅纳米线和碳纳米管电子结构的 $sp^3$ 紧束缚方案[15] [17]。在该模型中,用等效哈密顿函数来表示原子轨道基组之间耦合作用[17]-[19]:

$$H = \sum_{i,\alpha} \varepsilon_{\alpha} |i,\alpha\rangle\langle i,\alpha| + \sum_{i,j,\alpha,\beta} \gamma_{\alpha\beta} |i,\alpha\rangle\langle j,\beta|, \quad (1)$$

$\varepsilon_{\alpha}$ 代表轨道能量; $\alpha = s, p^x, p^y, p^z$ 表示原子轨道; $\gamma_{\alpha\beta}$ 是最近邻原子不同轨道的跃迁矩阵元。

在石墨烯纳米带的制备过程中,氢原子通常用于终止悬挂键来有效地控制边缘态。因此,边缘碳原子格点能和石墨烯纳米带中间碳原子格点能不同,由于难以获得的紧束缚参数,导致计算非常困难。另外一个原因是,如果用第一性原理计算,需要过多的计算资源。在目前的工作中,悬挂键的能量被提出用来模拟边缘钝化效应。该方法已经成功用来消除硅纳米线的表面态[15]。有着 $|2S\rangle, |2p_x\rangle, |2p_y\rangle, |2p_z\rangle$ 基组的边缘原子哈密顿矩阵块是



**Figure 1.** Geometry of GNRs terminated by the hydrogen atoms. Blue dots denote the hydrogen atoms. The small dash rhombus is the unit cell of graphene, which contain two nonequivalent carbon atoms, A and B. The width of GNRs is defined by the number of carbon atoms  $N$  along the  $y$  direction. The dash rectangle is the unit cell of GNRs, which contain  $2N$  carbon atoms. (a) 11-AGNR; (b) 6-ZGNR

**图 1.** 氢饱和和石墨烯纳米带结构。蓝色的点表示氢原子，虚线菱形框表示一个石墨烯元胞，包含两个不等价碳原子 A 和 B。用沿  $y$  方向的碳原子的个数  $N$  表示纳米带的宽度。虚线矩形代表包括  $2N$  个碳原子的石墨烯纳米带单胞。(a) 宽度为 11 的扶手椅型石墨烯纳米带和(b)宽度为 6 的锯齿型石墨烯纳米带

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p \end{bmatrix} \quad (2)$$

哈密顿矩阵的基组可以从基本基组  $|2S\rangle$ ,  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  变为  $|sp_a^2\rangle$ ,  $|sp_b^2\rangle$ ,  $|sp_c^2\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  基组, 该基组沿着键排列方向。从基组  $|sp_a^2\rangle$ ,  $|sp_b^2\rangle$ ,  $|sp_c^2\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  中, 发现只考虑了  $sp^2$  轨道杂化, 由于每个碳原子存在一个垂直于平面的  $\pi$  轨道。例如, 图 1(b) 中的 A 原子, 三个键的方向是  $(0, 1, 0)$ ,  $(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0)$ ; 因此, 基组  $|sp_a^2\rangle$ ,  $|sp_b^2\rangle$ ,  $|sp_c^2\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  可表示为

$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \\
 |sp_b^2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|2p_x\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|2p_y\rangle \\
 |sp_c^2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|2p_x\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|2p_y\rangle \\
 |2p_z\rangle &= |2p_z\rangle
 \end{aligned} \tag{3}$$

如果杂化轨道沿着悬挂键的方向，那么它的能量就会因为  $sp^2$  杂化而增加。例如，如边缘原子有沿着  $|sp_a^2\rangle$  方向的悬挂键，边缘原子的哈密顿矩阵的基组  $|sp_a^2\rangle$ ,  $|sp_b^2\rangle$ ,  $|sp_c^2\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  可由下式给出：

$$\begin{bmatrix}
 \frac{1}{3}\varepsilon_s + \frac{2}{3}\varepsilon_p + \delta_{sp^2} & \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & 0 \\
 \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & \frac{1}{3}\varepsilon_s + \frac{2}{3}\varepsilon_p & \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & 0 \\
 \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & \frac{1}{3}\varepsilon_s - \frac{1}{3}\varepsilon_p & \frac{1}{3}\varepsilon_s + \frac{2}{3}\varepsilon_p & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p
 \end{bmatrix} \tag{4}$$

最终，哈密顿矩阵将回归最初基组  $|2S\rangle$ ,  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$ 。边缘原子的哈密顿矩阵则会变为：

$$\begin{bmatrix}
 \varepsilon_s + \frac{1}{3}\delta_{sp^2} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}\delta_{sp^2} & 0 \\
 0 & \varepsilon_p & 0 & 0 \\
 \frac{\sqrt{2}}{3}\delta_{sp^2} & 0 & \varepsilon_s + \frac{2}{3}\delta_{sp^2} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p
 \end{bmatrix} \tag{5}$$

类似地，对于 B 原子来说，最终的哈密顿矩阵块可以用相同的方法获得。

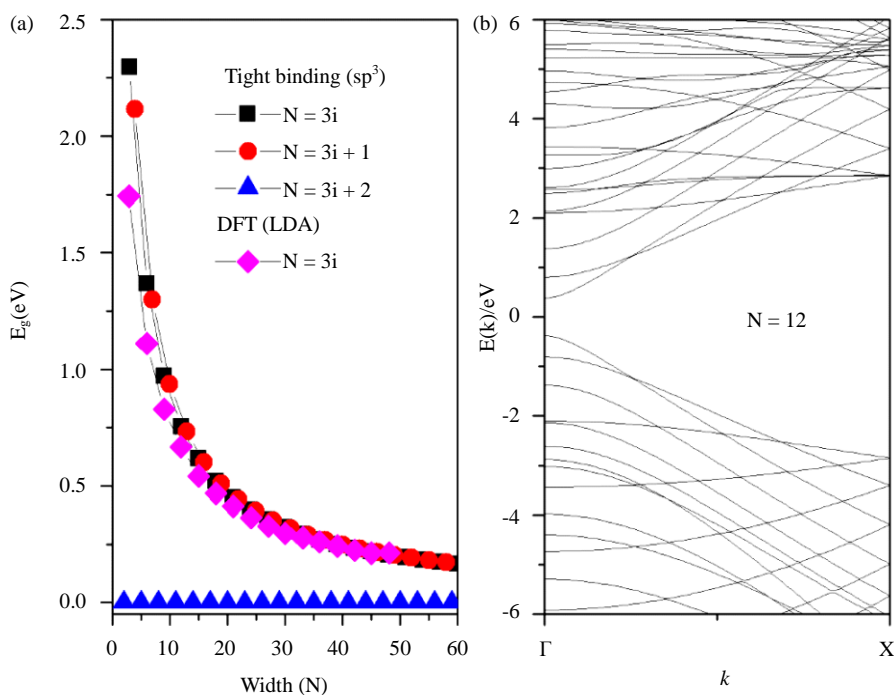
从电极 L 到电极 R 的电子透射系数  $T$  表达为[20] [21]：

$$T = Tr[\Gamma_L G^a \Gamma_R G^r], \tag{6}$$

$G^{r,a}$  分别是散射区的推迟格林函数和超前格林函数， $\Gamma_{L(R)} = i[\Sigma_{L(R)}^> - \Sigma_{L(R)}]$  是散射区到和电极的耦合矩阵。 $\Sigma_L^>$  和  $\Sigma_R^>$  分别表示左右电极的自能。

### 3. 结果与讨论

电子结构计算采用  $sp^3$  紧束缚模型，使用经验参数  $\varepsilon_s = -6.0$  eV,  $\varepsilon_p = 0$ ,  $ss\sigma = -4.76$  eV,  $sp\sigma = 4.33$  eV,  $pp\sigma = 4.37$  eV, 和  $pp\pi = -2.77$  eV。在缺少更多的详细实验和理论基础的情况下，参数  $\delta_{sp^2}$  可以作为近似值来描述碳原子和氢原子间键能。在当前工作中，我们设置  $\delta_{sp^2}$  为 7.0 eV。为了方便比较，局域密度近似下的第一性原理自洽势方法被用来计算石墨带电子结构。截断能为 310 eV。第一性原理优化计算表明 C-C-H 键间的夹角大约  $120^\circ$ 。计算表明了宽度为  $N = 3i + 2$  ( $i$  为正整数) 的扶手椅型石墨烯纳米带呈现金属性，而其它的则是半导体，与前人计算结果是一致的[7]-[11]。半导体扶手椅型石墨烯纳米带的能隙  $E_g$  随宽度指数衰减，与之前  $E_g$  与石墨烯纳米带的宽度成反比的发现形成对比[11]。经过更加细致的分析，发现带隙  $E_g$  随宽度  $N$  刚好满足  $E_g = 3.07 \exp(-N/6.76)$ 。当  $N > 10$  时，从  $sp^3$  紧束缚模型计算得到的能隙与从第一性原理计算方法获得的结果一致。如图 2(b) 所示是宽度为 12 的扶手椅型



**Figure 2.** (a) The variation of band gaps of AGNRs terminated by hydrogen atoms as a function of width  $N$  obtained from  $sp^3$  tight-binding calculations and first-principles calculations; (b) The  $sp^3$  tight-binding band structure of 12-AGNR

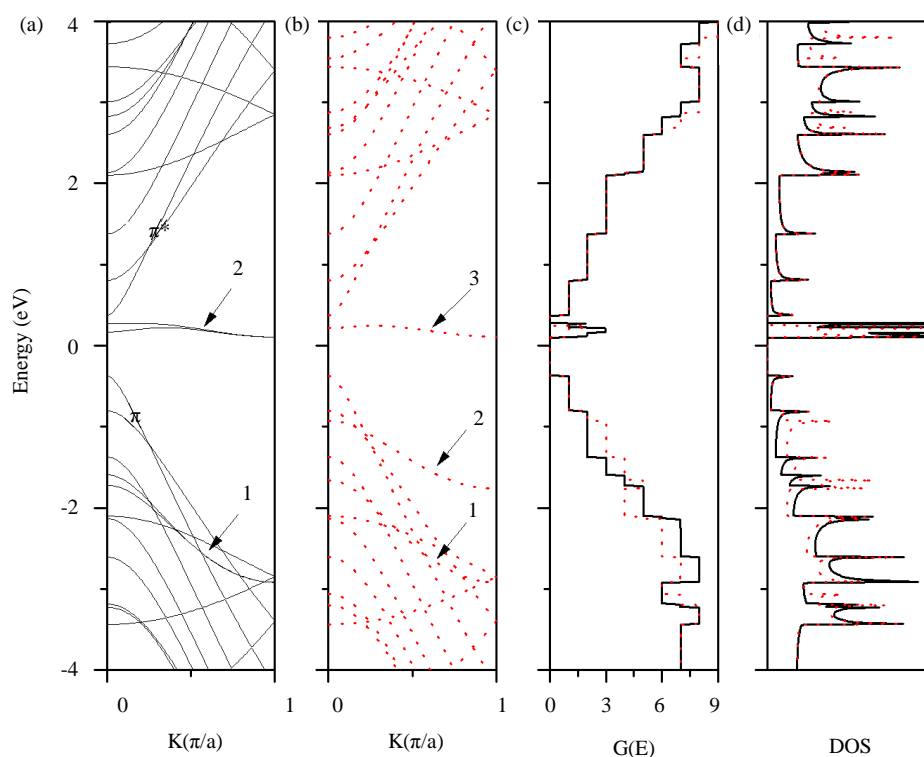
**图 2.** (a) 基于  $sp^3$  紧束缚模型和第一性原理计算得到的氢原子钝化扶手椅型石墨烯 AGNRs 的带隙随着宽度  $N$  的变化关系; (b) 12-AGNR 的  $sp^3$  紧束缚能带结构

石墨烯纳米带的电子结构。能隙  $E_g = 0.74$  eV，费米能级附近的电子结构和参考文献[11]中第一性原理计算结果相似。因此，石墨烯纳米带的电子结构有无钝化能够精确地用  $sp^3$  紧束缚方法描述，尤其是半导体扶手椅型石墨烯纳米带。

图 3(a)所示的是在无钝化条件下，宽度为  $N = 12$  的扶手椅型石墨烯纳米带的能带结构。宽度为 12 的扶手椅型石墨烯纳米带呈现半导体特性， $\pi$  键轨道和  $\pi^*$  反键轨道能级关于费米能级对称。特别地，由于石墨带一个单胞内边缘上存在两个悬挂键，我们观察到费米能级附近出现了二重简并能级。当每个单胞里有一个悬挂键被钝化时，简并能级消失，只能在费米能级附近观察到一个能级。这些边缘态在决定扶手椅型石墨烯纳米带的电子传输性质起着重要作用。在图 3(c)中，由于悬挂键引入的三个通道被打开，电导  $G = 3G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$ )。当一个单胞有一个碳原子被一个氢原子钝化时，出现电导  $G = 2G_0$  是由于两个通道被打开。该结果表明悬挂键对电子输运性质有着重要影响，这与参考文献[16]中边缘态不会对石墨烯纳米带的电导有显著作用的发现是不同的。在图 3(d)中，费米能级附近观察到态密度峰。局域态密度如图 4 所示。在图 4 中，我们观察到在  $E = 0$  eV 时，只有小部分电子局域在两个电极边缘；因此，没有电子能够通过扶手椅型石墨烯纳米带。当  $E = 0.2$  eV，电子局域在扶手椅型石墨烯纳米带的边缘，与锯齿型石墨烯纳米带在费米能级形成电子扩展态的结果相似。所以，在扶手椅型石墨烯纳米带的带隙中观察到显著的电导峰。

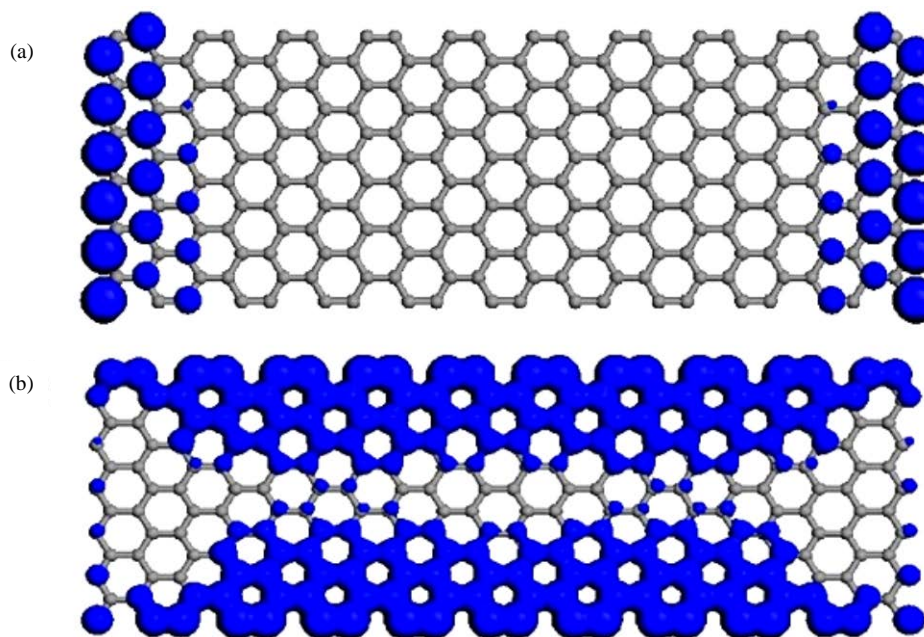
图 5 是宽度为 12 的扶手椅型石墨烯纳米带的电子结构；我们用  $sp^3$  紧束缚方法获得的计算结果很好地再现了第一性原理计算结果。在图 5(a)中，观察到  $\pi$  成键轨道和  $\pi^*$  反键轨道能级在费米能级附近简并。通过对局域态密度的分析，发现相应的边缘态电子波函数完全地局域在石墨烯纳米带边缘。结果与之前只考虑  $\pi$  轨道的研究结果一致。不考虑钝化，在费米能级处观察到两重简并能级。此外，由于锯齿型石





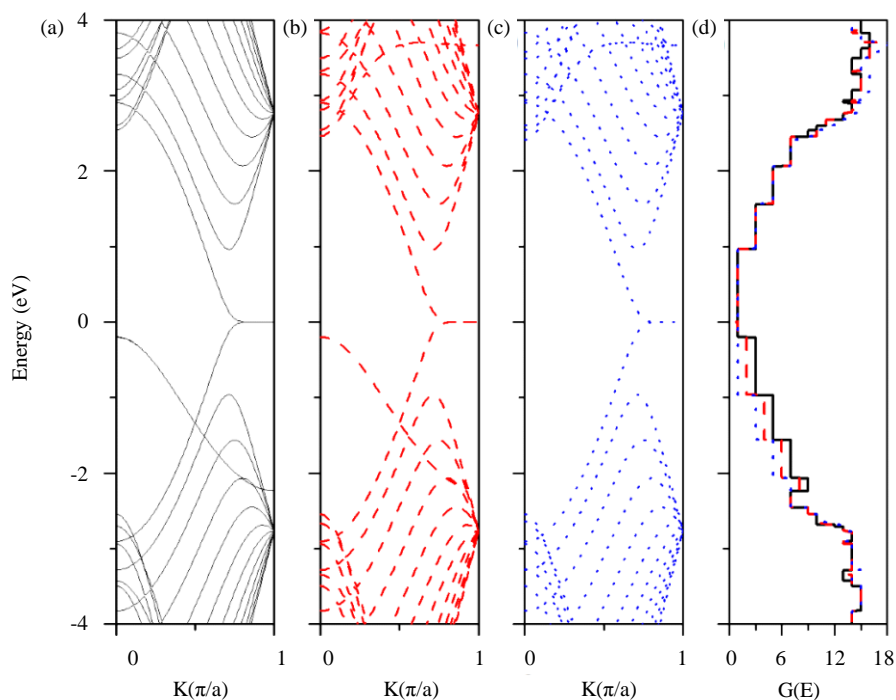
**Figure 3.** Band structure of 12-AGNR (a) without hydrogen-termination, (b) with single hydrogen-terminated atom in a unit cell. (c) The corresponding conductance and (d) the corresponding DOS as a function of energy

**图 3.** 宽度  $N = 12$  的扶手椅型石墨烯纳米带(a)没有氢钝化和(b)有一个氢原子钝化的能带结构, (c)相应的电导率和(d)态密度



**Figure 4.** LDOS for 12-AGNR without passivation (a)  $E = 0$  eV, (b)  $E = 0.2$  eV

**图 4.** 未钝化的宽度为 12 的扶手椅型石墨烯纳米带的局域态密度: (a)  $E = 0$  eV 和 (b)  $E = 0.2$  eV



**Figure 5.** Band structure for 12-ZGNRs: (a) without passivation; (b) with single hydrogen-terminated atom in a unit cell; (c) two hydrogen-terminated atoms in a unit cell; (d) The corresponding conductance

**图 5.** 宽度为 12 的扶手椅型石墨烯纳米带的能带结构: (a)未钝化; (b)每个单元有一个氢原子被钝化; (c)每个单元有两个氢端原子被钝化; (d)相应的电导率

石墨烯纳米带边缘的悬挂键，多出了一个双重简并能级。当一个单胞里一个碳原子被氢原子钝化时，一个简并能级消失。锯齿型石墨烯纳米带未配对电子对石墨烯纳米带输运性质有着重要影响。在图 5(d)中，我们观察到由于额外的能级的出现打开了额外的电导通道，因为悬挂键的未配对电子参与电子运输，将形成贯穿锯齿型石墨烯纳米带的扩展态。

#### 4. 结论

基于  $sp^3$  紧束缚和非平衡格林函数方法研究了石墨烯纳米带的电子结构。当悬挂键能量大于 7 eV，边缘态被有效地消除了，这与第一性原理计算结果是一致的。对于完美的石墨烯纳米带，通过未配对电子的引入，在费米能级附近，我们观察到明显的电导峰，对石墨烯纳米带的电子输运起重要作用。这些结果能够为基于石墨烯纳米带电子器件的设计和性能改善有指导意义。

#### 基金项目

国家自然科学基金(11174242, 11204265, 11404278, 11474246); 江苏省自然科学基金(BK2012248)资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. and Firsov, A.A. (2005) Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, **438**, 197-200.
- [2] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H.L. and Kim, P. (2005) Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, **438**, 201-204.

- [3] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K. and Tour, J.M. (2009) Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, **458**, 872-876.
- [4] Jiao, L.Y., Zhang, L., Wang, X.R., Diankov, G. and Dai, H.J. (2009) Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, **458**, 877-880.
- [5] Berger, C., Song, Z., Li, X.B., Wu, X.S., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T.B., Hass, J., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N. and De Heer, W.A. (2006) Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, **312**, 1191-1196.
- [6] Berger, C., Song, Z.M., Li, T.M., Li, X.B., Ogbazghi, A.Y., Feng, R., Dai, Z.T., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N. and De Heer, W.A. (2004) Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 19912-19916.
- [7] Fujita, M., Wakabayashi, K., Nakada, K. and Kusakabe, K. (1996) Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, **65**, 1920-1923.
- [8] Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S. (1996) Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, **54**, Article ID: 17954.
- [9] Wakabayashi, K., Fujita, M., Ajiki, H. and Sigrist, M. (1999) Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, **59**, 8271-8282.
- [10] Ezawa, M. (2006) Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, **73**, Article ID: 045432.
- [11] Son, Y.W., Cohen, M.L. and Louie, S.G. (2006) Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, **97**, Article ID: 216803.
- [12] Brey, L. and Fertig, H.A. (2006) Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B*, **73**, Article ID: 235411.
- [13] Sasaki, K.-I., Murakami, S. and Saito, R. (2006) Gauge field for edge state in graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, **75**, Article ID: 074713.
- [14] Abanin, D.A., Lee, P.A. and Levitov, L.S. (2006) Spin-filtered edge states and quantum Hall effect in graphene. *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 176803.
- [15] Lee, S., Oyafuso, F., Allmen, P. and Klimeck, G. (2004) Boundary conditions for the electronic structure of finite-extent embedded semiconductor nanostructures. *Physical Review B*, **69**, Article ID: 045316.
- [16] Zhang, X.W. and Yang, G.W. (2009) Novel band structures and transport properties from graphene nanoribbons with armchair edges. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4662-4668.
- [17] Mintmire, J.W. and White, C.T. (1995) Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, **33**, 893-902.
- [18] Blasé, X., Benedict, L.X., Shirley, E.L. and Louie, S.G. (1994) Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, **72**, 1878-1881.
- [19] Ding, J.W., Yan, X.H., Cao, J.X., Tang, Y. and Yang, Q.B. (2003) Curvature and strain effects on electronic properties of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, L439-L445.
- [20] Xu, N., Ding, J.W. and Xing, D.Y. (2008) Electronic transport in outer-wall disordered carbon nanotube molecular devices. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 083710.
- [21] Xu, N. and Ding, J.W. (2008) Conductance growth in metallic bilayer graphene nanoribbons with disorder and contact scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, Article ID: 485213.