

Electronic Properties of Single Si Atom-Doped Graphene: A First Principle Study

Rengang Song, Wenliang Li, Xiangquan Liu, Yan Xu*

College of Electronics, Communication and Physics, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong

Email: *xuyan@sdust.edu.cn

Received: May 9th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

By using first principle calculations, we have investigated electronic properties of single Si atom doped graphene. The results showed that the atoms in this structure tend to bond in a sp^2 - sp^3 mixing hybridization, and the atomic arrangement of this structure is predicted to be buckling. Hence, the inversion-symmetry of the whole system is broken, which results in opening a gap in the Dirac cone of the band structure for graphene. Through the analysis of projected band structure, we found that the doping Si atom is of little contribution around the Dirac cone. We predicted that the impact of the Si atom is to induce the change of hybridization states in this structure and then leads to the change of electronic properties.

Keywords

Graphene, Doping, First Principles, Hybridization, Electronic Properties

第一性原理研究单个Si原子掺杂石墨烯结构的电子性质

宋仁刚, 李文亮, 刘香全, 徐岩*

山东科技大学, 电子通信与物理学院, 山东 青岛

Email: *xuyan@sdust.edu.cn

收稿日期: 2017年5月9日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

本文利用第一性原理对单个Si原子掺杂石墨烯结构的电子性质进行了计算模拟研究。结果表明, 该体系

的原子间杂化成键状态倾向于 sp^2 - sp^3 混合杂化, 原子排列出现了褶皱, 石墨烯原有的空间反演对称性破缺, 使得石墨烯能带结构中的狄拉克锥的零能隙打开。通过投影能带发现, 掺杂Si原子在狄拉克锥附近的贡献较小, 其主要影响是改变体系的杂化成键状态使体系几何结构发生改变, 进而导致体系的电子性质发生变化。

关键词

石墨烯, 掺杂, 第一性原理, 杂化, 电子性质

Copyright © 2017 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

1. 引言

2004年, 英国科学家 Geim 和 Novoselov 利用机械剥离法在石墨上获得了稳定存在的二维材料 - 石墨烯 [1] [2], 其独特的结构和电子性质在科学界引起了广泛地关注。石墨烯中的 C 原子采取 sp^2 杂化成键, 呈平面六角蜂窝状排列; 其能带具有 Dirac 锥结构, 在费米能级附近呈线性分布, 能隙为零 [3]。硅烯也具有与石墨烯类似的结构和电子性质, 不同之处在于, 硅烯中的 Si 原子采取 sp^2 - sp^3 混合杂化成键, 原子排列出现褶皱; 其能带也具有 Dirac 锥结构 [4] [5] [6], 但是将自旋耦合效应考虑在内的理论计算表明, 其能隙约为 1.55 meV [7]。

C 和 Si 同属第 IV 主族元素, 但是由于杂化成键类型不同, 导致各自形成的二维材料的几何结构和电子性质不尽相同。本文基于上述考虑, 利用第一性原理密度泛函理论研究了单个 Si 原子掺杂的石墨烯结构的几何特点和电子性质, 并通过分析体系杂化成键类型和能带结构, 阐述了 Si 原子掺杂对石墨烯结构和电子性质的影响, 发现 Si 原子掺杂能够使石墨烯能带结构打开一个约为 0.1 eV 的能隙, 有利于石墨烯在半导体电子器件中的应用。

2. 计算方法和模型

本文中结构弛豫和电子性质计算都是利用第一性原理密度泛函理论软件 VASP 得到的。计算中采用广义梯度近似(GGA)方法, 交换 - 关联泛函形式为 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联泛函 [8], 替代原子实的赝势形式选用投影缀加平面波(PAW)赝势 [9] [10], 所有计算均不考虑自旋效应。平面波截断能经收敛测试后设置为 450 eV, 力收敛标准为 10^{-3} eV/Å, 能量收敛标准为 10^{-4} eV。我们构建了一个 6×6 的石墨烯超胞, 在其内部用一个 Si 原子替代一个 C 原子, 如图 1 所示, 因为计算必须在周期性平板模型体系上进行, 所以构建体系时真空层设置为 15 Å。因为该超胞结构较大, 结构优化弛豫时的布里渊区采样仅选取 Γ 点(0 0 0); 电子性质计算时的布里渊区采样为 $15 \times 15 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格; 电子结构能带计算时的布里渊区采样选取高对称点路径。

3. 结果和讨论

3.1. 几何特点

经过弛豫后, 体系结构如图 2 所示, (a)、(b)分别给出了体系的平面视图和侧面视图。从图中可以看出, 整个体系的原子仍呈六角排布, 但已经不再具有石墨烯那样的理想二维平面排布结构, 而是在垂直方向上出现了褶皱, 如图 2(b)所示。图 3(a)红线区域包围的原子中, Si-C 键平均键长(约 1.89 Å)和 C-C 键平均键长(约 1.45 Å)均大于石墨烯中的 C-C 键键长(约 1.42 Å) [2], Si 原子相对于初始石墨烯平面的褶

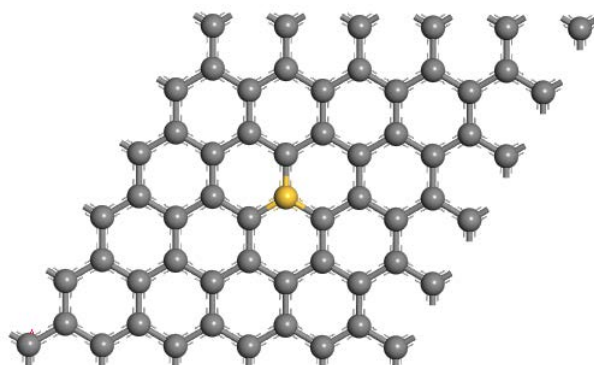


Figure 1. Initial configuration of single Si atom doped graphene. Si atom is represented by yellow ball, which is located in the centre of graphene supercell

图 1. 单个硅原子掺杂石墨烯初始结构。黄色原子代表 Si 原子，处于石墨烯超胞的中央位置

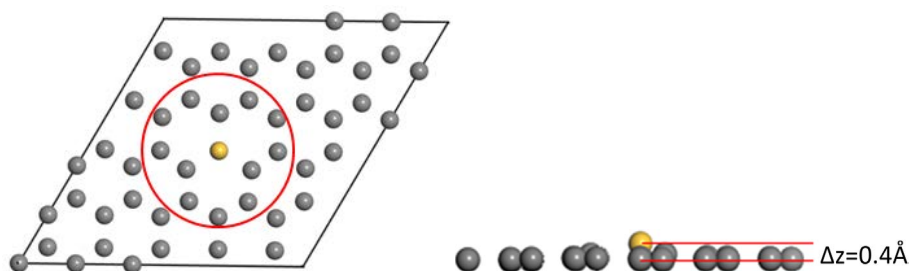


Figure 2. Relaxed configuration of single Si atom doped graphene. (a) represents top view, (b) represents side view. In figure (a), atoms in the red circle show a buckled arrangement; in figure (b), the buckling distance of Si atom relative to initial graphene plane is $\Delta z = 0.4 \text{ \AA}$

图 2. 弛豫后的体系结构，(a) 为平面视图，(b) 为侧面视图。图(a)中红色曲线区域内的原子呈现褶皱排列；图(b)中给出了 Si 原子相对于初始石墨烯平面的褶皱程度 $\Delta z = 0.4 \text{ \AA}$

皱程度约为 0.4 \AA ，C 原子褶皱程度约为 0.1 \AA ；红线区域外的 C 原子之间的 C-C 键键长在 1.40 \AA 和 1.44 \AA 之间变化，褶皱程度不明显。

我们已经知道，硅烯中的 Si 原子倾向 sp^2 - sp^3 混合杂化成键，Si-Si 键键长较长，使得硅烯结构出现褶皱[6]。在此结构中，Si 原子的存在，诱导与之近邻的 C 原子偏向采取 sp^3 杂化方式成键，使得该结构整体上不能保持石墨烯那样的纯 sp^2 杂化成键特点[2]，而是倾向于 sp^2 - sp^3 混合杂化成键[11]，各类原子之间的键长变化明显，这就解释了体系原子排列在垂直方向上出现褶皱的原因。但是值得注意的是，距离 Si 原子越远的 C 原子，受 Si 原子的影响越小，其 C-C 键键长变化越不明显。随着石墨烯超胞的增大，体系外围的 C 原子可能仍旧保持类似石墨烯的结构特点。

综上所述，单个 Si 原子的掺杂使得石墨烯原子排列结构发生了变化，那么相应的体系的电子性质也会发生一定的变化，下面给出该体系的电子性质的计算结果和分析。

3.2. 电子性质

利用 VASP 计算得到的体系能带结构和态密度如图 3 所示。图 3(a)左图代表体系的能带结构，其中灰色实线是体系的总能带结构，红色圆点代表 Si 原子对总能带结构的贡献，圆点大小代表贡献的相对大小。图 3(b)代表体系的六角布里渊区结构[12]，其中带箭头的红色实线给出了计算能带结构时在布里渊区采样的高对称点路径(Γ -M-K)。

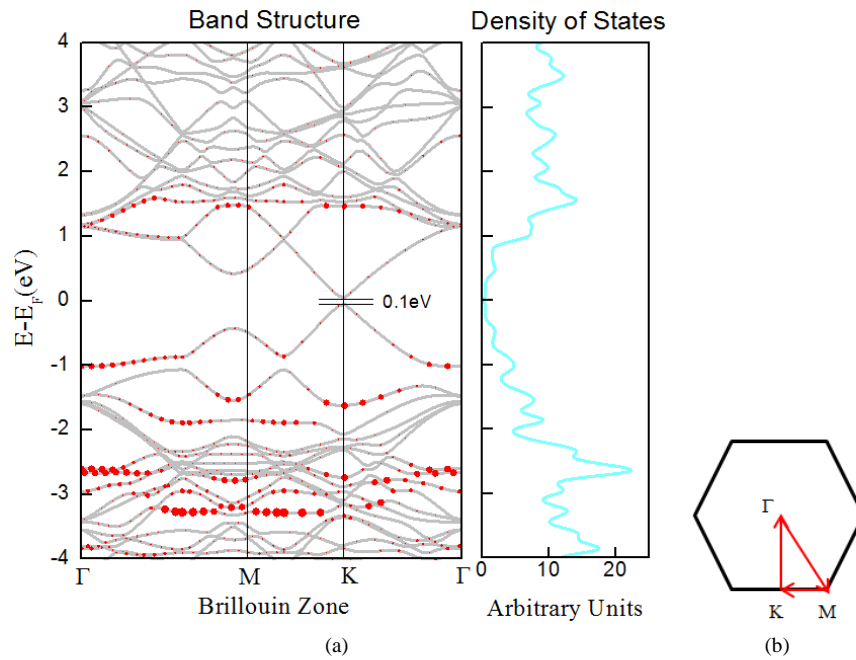


Figure 3. Band structure, density of states and Brillouin Zone of single Si atom doped graphene. The left figure in (a) represents band structure in which the red dots measure the relative contribution of Si atom, and the right figure represents density of states. (b) shows the path of high symmetrical points for Brillouin Zone sampling

图 3. 单个 Si 原子掺杂石墨烯结构的能带结构、态密度及布里渊区示意图。(a) 中左图代表能带结构，右图代表态密度，左图中红色圆点代表了 Si 原子对能带的贡献，圆点大小代表贡献度的相对大小。(b) 中给出布里渊区采样的高对称点路径

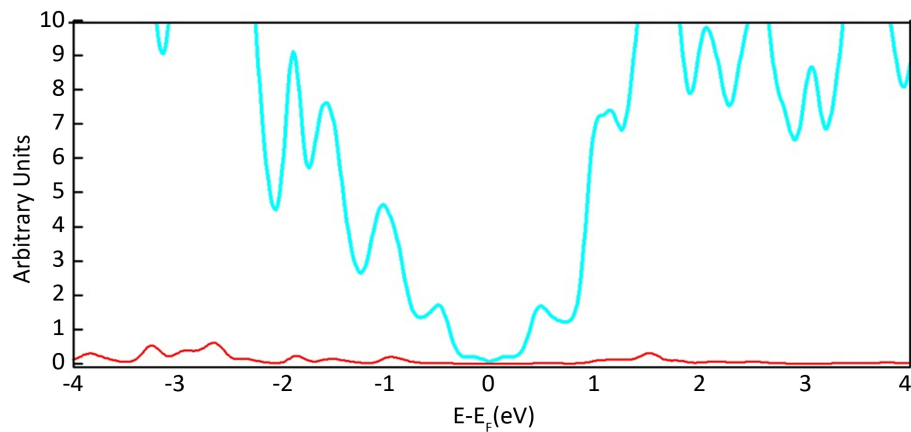


Figure 4. Total density of states and density of states for Si atom. The blue line and the red line represent total density of states and density of states for Si atom, respectively

图 4. 总能态密度和 Si 原子能态密度分量图。蓝色实线代表总的能态密度，红色实线代表 Si 原子能态密度分量

可以看出，整个能带结构仍然保持了石墨烯能带结构的特点，在布里渊区 K 点附近存在线性分布的 Dirac 锥结构，但与纯石墨烯不同的是在费米面附近出现了一个约为 0.1 eV 的能隙。能隙的出现，可以归结到 Si 原子的掺杂使得整个体系成键的杂化状态发生改变从而改变体系的原子排布结构，在垂直方向出现了褶皱，破坏了石墨烯原有的空间反转对称性[13] [14]。从图中还可以看出，Si 原子在整个能带结构中的贡献离费米面较远，且局域性比较强，能带分布相对较平缓[15]，其在 Dirac 锥附近的贡献尤其小，在

Dirac 锥附近的能态分布主要还是 C 原子中电子的能态分布。这从图 4 中 Si 原子局域态密度和体系总态密度的对比图中也可以看出, 图中的纵坐标是任意的, 仅代表相对大小, 蓝色实线代表的总态密度在费米面附近极小范围内为零, 红色实线代表的 Si 原子能态密度在费米面附近 $-1\text{ eV}\sim 1\text{ eV}$ 内为零, 在此范围之外不为零, 另外 Si 原子能态密度对体系总的能态密度贡献也是比较小的。

4. 结论

单个 Si 原子掺杂石墨烯结构整体上仍能保持二维结构, 但体系中原子之间的杂化成键方式倾向于 sp^2 - sp^3 混合杂化, 在垂直方向上原子排列出现褶皱。掺杂的单个 Si 原子的电子能态在 Dirac 锥附近的贡献较小, 其主要作用还是影响了体系的杂化成键方式, 使体系结构发生了上述的变化。这种结构上的变化打破了石墨烯原有的空间反转对称性, 进而改变了石墨烯的电子性质, 在费米能级 Dirac 锥处打开一个约 0.1 eV 的直接能隙, 表现出半导体的特性, 克服了石墨烯难以应用于纳米半导体电子器件的缺点。总之, 经过单个 Si 原子掺杂后, 无需外部手段(如外加电磁场、基底衬底等)就可以使石墨烯原有的零能隙结构打开一个带隙, 有利于以石墨烯为基础的半导体电子器件的大规模集成。另外, 本文仅研究了单个 Si 原子对石墨烯电子性质的影响, 下一步可以围绕多个 Si 原子掺杂对石墨烯电子性质的影响来进行研究, 阐明掺杂 Si 原子个数对石墨烯能隙打开程度的影响。

参考文献 (References)

- [1] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [2] Neto, A.H.C. (2007) The Electronic Properties of Graphene. *Vacuum*, **244**, 4106-4111. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139031080>
- [3] Katsnelson, M.I. (2012) Graphene: Carbon in Two Dimensions. Cambridge University Press, Cambridge.
- [4] Guzmán-Verri, G.G. and Voon, L.C.L.Y. (2011) Electronic Structure of Silicon-Based Nanostructures. *Physical Review B*, **76**, 12825-12834.
- [5] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., et al. (2009) Two-and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. *Physical Review Letters*, **102**, Article ID: 236804. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.236804>
- [6] Houssa, M., Pourtois, G., Afanasev, V.V., et al. (2010) Can Silicon Behave Like Graphene? A First-Principles Study. *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 12106. <https://doi.org/10.1063/1.3489937>
- [7] Liu, C.C., Jiang, H. and Yao, Y. (2011) Low-Energy Effective Hamiltonian Involving Spin-Orbit Coupling in Silicene and Two-Dimensional Germanium and Tin. *Physical Review B*, **84**, 4193-4198. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195430>
- [8] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **78**, Article ID: 3865. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [9] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [10] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [11] Zhou, W., Kapetanakis, M.D., Prange, M.P., et al. (2012) Direct Determination of the Chemical Bonding of Individual Impurities in Graphene. *Physical Review Letters*, **109**, Article ID: 206803. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.109.206803>
- [12] Houssa, M., Dimoulas, A. and Molle, A. (2015) Silicene: A Review of Recent Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Physics Condensed Matter*, **27**, Article ID: 253002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/25/253002>
- [13] Chen, L., Li, H., Feng, B., et al. (2013) Spontaneous Symmetry Breaking and Dynamic Phase Transition Inmonolayer Silicene. *Physical Review Letters*, **110**, Article ID: 085504.
- [14] Lin, C.L., Arafune, R., Kawahara, K., et al. (2013) Substrate-Induced Symmetry Breaking in Silicene. *Physical Review Letters*, **110**, Article ID: 076801. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.110.076801>

- [15] Efros, A.L., Van Lien, N. and Shklovskii, B.I. (2001) Impurity Band Structure in Lightly Doped Semiconductors. *Journal of Physics C Solid State Physics*, **12**, 1869. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/10/018>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：cmp@hanspub.org