

## 石墨烯光阴极带隙设计

李世龙<sup>1,2</sup>, 石峰<sup>1,2</sup>, 张太民<sup>1,2</sup>, 刘照路<sup>1,2</sup>, 张番<sup>1,2</sup>, 李丹<sup>1,2</sup>, 任兆玉<sup>3</sup>

- (1. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065;
2. 北方夜视科技集团股份有限公司, 云南 昆明 650223;
3. 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 为了使石墨烯光阴极实现光电转化功能, 以超晶格形式掺杂六角氮化硼到石墨烯中, 形成杂化纳米带。通过基于第一性原理的计算, 从能带结构可以看出, 这种方法可以在一个很大的范围内(0~2.5 eV)调控带隙大小。结合能带结构和电荷密度分布分析了带隙调控的机理, 此外, 运用 K-P 模型理论分析也得到了一个一致的结果。以这种方式调控石墨烯材料的带隙, 锯齿型边缘和扶手椅型边缘的六角氮化硼/石墨烯(h-BN/graphene)超晶格纳米带, 其带隙大小均随着其中 h-BN 所占比例的增加而变大, 而且其带隙大小几乎不受纳米带宽度的影响, 这样一来材料的尺寸可以做到更加微型化。再者, 基于此方法可以制成渐变带隙结构, 进而实现同一光阴极对不同范围光谱的响应。

**关键词:** 石墨烯; 光阴极; 带隙; 六角氮化硼

**中图分类号:** O471 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)11-3191-06

## Band gap design of graphene photocathode

Li Shilong<sup>1,2</sup>, Shi Feng<sup>1,2</sup>, Zhang Taimin<sup>1,2</sup>, Liu Zhaolu<sup>1,2</sup>, Zhang Fan<sup>1,2</sup>, Li Dan<sup>1,2</sup>, Ren Zhaoyu<sup>3</sup>

- (1. Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China;
2. North Night-Vision Science & Technology Group Corp. Ltd., Kunming 650223, China;
3. Institute of Photonics and Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** In order to achieve graphene photocathode photoelectric conversion function, hexagonal boron nitride was doped in graphene in the form of hybrid superlattices nanoribbons. As can be seen from the band structure which was obtained by applying first-principles methods, the band gap of the superlattices was effectively regulated in a wide range (0–2.5 eV) by this means. The mechanism of band gap regulation was analyzed by the energy band structure and the charge density distribution. Furthermore, the present results were coincidence with the conclusion of Kronig-Penney model. With the increase of the h-BN proportion, the band gap engineering of graphene materials in this way, the band gap increases both zigzag edges superlattices nanoribbons and armchair edges superlattices nanoribbons. Besides, the band gap is almost independent of the width of nanoribbons, thus the size of the material can be more miniaturized. Moreover, the graphene photocathode with the gradient band gap characteristic can be made based on this approach, it can respond to different spectral ranges.

**Key words:** graphene; photocathode; band gap; hexagonal boron nitride

收稿日期: 2015-03-07; 修订日期: 2015-04-13

基金项目: 北方夜视科技集团工艺科研项目(GY201407)

作者简介: 李世龙(1985-), 男, 硕士, 主要从事无机非金属材料及石墨烯材料方面的研究。Email: hilonglee@163.com

## 0 引言

石墨烯作为第一个被发现的准二维材料<sup>[1]</sup>, 由于其独特的 Dirac 费米子电子结构、极高的载流子迁移率以及超强的力学性能, 近些年来一直是凝聚态物理和材料科学领域的研究热点<sup>[2]</sup>。最近, 石墨烯在光电子学和光电探测应用领域也表现出极有潜力, 具有光谱带宽广、响应迅速的优点, 但由于石墨烯是一个零带隙的半导体, 所以不具有光电转换功能。目前主要通过石墨烯薄膜上形成一层量子点材料来实现光吸收和转化功能, 石墨烯仅是载流子输运通道, 并且在制造量子点时, 要保证在量子点和石墨烯之间实现配位体交换最大化具有很大困难<sup>[3]</sup>, 这就造成内量子效率偏低的结果。实现高量子效率的最直接途径就是使石墨烯能够进行光电转化, 这就需要石墨烯像 GaAs 光阴极材料<sup>[4-5]</sup>和 GaN 光阴极材料<sup>[6]</sup>一样具有一定的带隙, 因此, 对石墨烯材料进行带隙设计就显得尤为重要。

在关于石墨烯的许多理论研究中提出了不同的改变带隙的方法, 比如通过改变石墨烯的形状使之形成纳米带或量子点等结构, 或是在石墨烯中掺杂其他元素均可达到打开带隙和改变带隙大小的效果<sup>[7-9]</sup>, 不过带隙打开的范围普遍较小。

六角氮化硼 (Hexagonal boron nitride, h-BN) 是一种具有与石墨烯相同晶格结构的宽带隙材料, 并且键长也相近, 因此晶格匹配度极高。最近, Lijie Ci 与其同事已经在实验上成功制备出大面积原子层厚度的 h-BN-C 的复合材料<sup>[10]</sup>, 这也就预示着通过 h-BN 和石墨烯合成单层的 h-BN-C 杂化结构在实验实现上的可行性。

在光电探测器领域, 通过形成超晶格结构进而改变材料能带结构是一种十分行之有效的办法<sup>[11-12]</sup>。因此, 文中从此观点出发, 由石墨烯纳米带 (GNRs) 和氮化硼纳米带 (BNRs) 片段拼接成一维超晶格结构的纳米带, 通过沿 K-P 模型<sup>[13]</sup>方向改变两个基本构成单位的比例进而达到调控带隙的目的。

## 1 计算方法与模型结构

首先, 运用 Material Studio 软件进行模型结构设计, 通过模型结构导出所要进行模拟计算的不同形

状超胞结构参数与超胞中的原子位置坐标, 为下一步使用 VASP<sup>[14-15]</sup>软件进行计算准备好 POSCAR 的参数。在使用 VASP 进行计算的过程中, 所有计算都是基于密度泛函理论 (DFT) 之下, 使用 PAW 赝势和平面波基组, 采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Emzerhof) 方法处理交换相关作用能, 每步计算中平面波展开的截断能均取为 500 eV。

在对结构的弛豫过程中, 使用共轭梯度算法对结构进行充分优化, 将能量收敛的阈值设为  $10^{-4}$  eV, 将力收敛的阈值设为  $0.02$  eV/Å ( $1$  Å =  $0.1$  nm)。在超晶胞结构中使用周期性边界条件, 并设置厚度为  $15$  Å 的真空层以消除层间影响。在第一步总能计算中对于布里渊区的积分, 使用 Monkhorst-Pack 方法使其自动产生, 用  $11 \times 1 \times 1$  的 K 点抽样对应简约布里渊区的撒点。在第二步态密度 (DOS) 和电荷密度的计算中同样使用 MP 方法对布里渊区积分, 布里渊区的撒点加大设为  $21 \times 1 \times 1$ 。在第三步的能带计算中 KPOINTS 设置为线性模式, 由于计算模型为一维超晶格结构, 那么所对应的简约布里渊区的高对称点就取  $\Gamma(0, 0, 0)$  点和  $\chi(0.5, 0, 0)$  点, 为了得到较为细致的能带结构图在这两点间取 30 个特殊点进行计算。

在计算中所选取的超胞模型主要分为两类 (如图 1 所示): 一类是边缘为锯齿型的杂化超晶格纳米

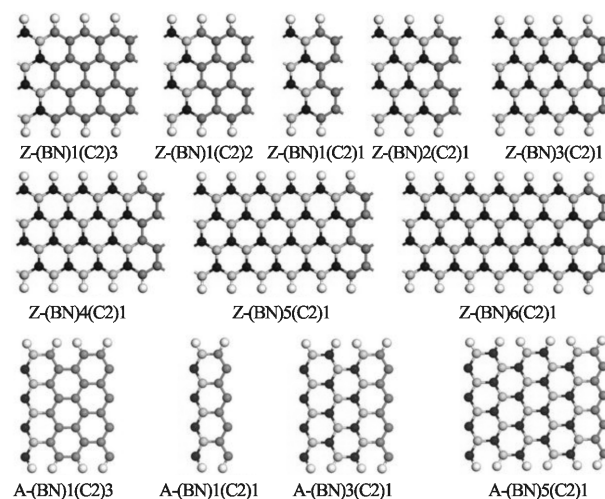


图 1 计算所考虑的超胞模型

Fig.1 Geometric structures of the considered graphene superlattices

带, 另一类就是边缘为扶手椅型的杂化超晶格纳米带。从纵向来看都是由 BN 构成的链状结构和 C 原子构成的链状结构交替拼接组成, 为了使杂化超晶

格纳米带边缘原子化学键饱和, 参考常用处理方法进行了加氢钝化, 这样每条链状结构中包含 10 个原子。以这样一个链状结构为基本单元, 在不同的晶胞模型中两种不同组分基本单元的比例不同, 以此标记不同晶胞。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子结构计算的结论与分析

通过计算可以得到不同晶胞结构的能带结构如图 2 所示, 不论是锯齿型边缘的 h-BN/graphene 超晶格纳米带, 还是扶手椅型边缘的 h-BN/graphene 超晶格纳米带, 其带隙大小均随着其中 BN 所占比例的增大而变大, 不过变大的速度越来越小。

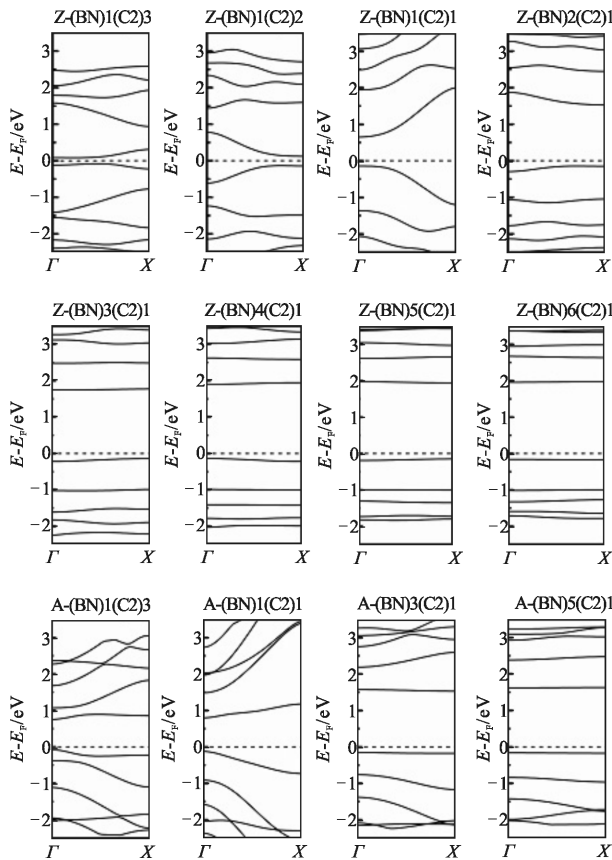


图 2 能带结构图

Fig.2 Band structures of superlattice

对于相等宽度的石墨烯纳米带计算结果如图 3 所示, 锯齿型边缘的石墨烯纳米带(Z-GNRs)为零带隙, 扶手椅型边缘的石墨烯纳米带(A-GNRs)具有 0.3 eV 大小的带隙; 而氮化硼纳米带(BNNRs)是一种宽带隙的绝缘体。在一个杂化结构中, 宽带隙组分的

增多必然导致整体带隙的增大。

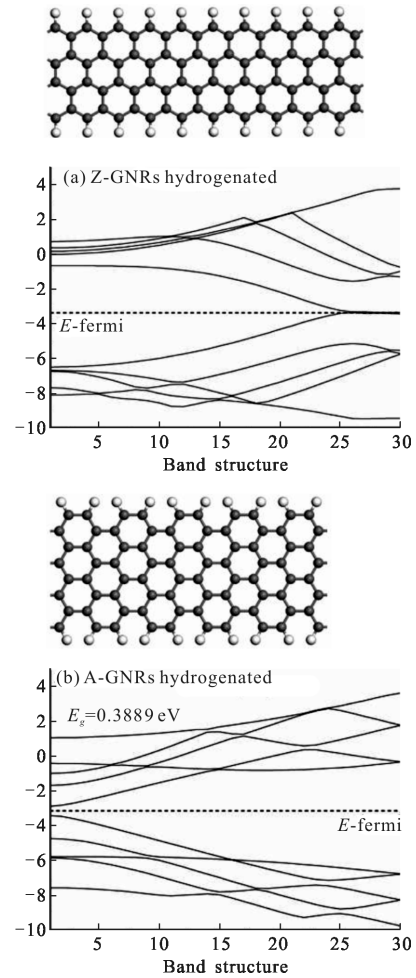


图 3 相同宽度石墨烯纳米带超胞结构和能带结构图

Fig.3 Band structures and geometric structures of same width GNRs

以锯齿型边缘超晶格结构为例, 在一个超晶格结构中, 当 BN 分子链的数目超过 3 时, 总体的能带就变得较为平缓, 特别是在费米能级附近的几条能带几乎变得水平, 这就说明这些能带的本征态主要局域于某个格点的原子轨道上, 处于这些能级的电子几乎不受其他电子的影响, 表现出非常强的电子局域性。当在超晶格结构中, BN 分子链的数目为 1 时, BN 链与 C 链直接相连, 总体的能带与纯粹的 C 链结构的 GNRs 的能带相比, 各条能带略有变缓, 而当一个超晶格中包含两条 BN 分子链时, 能带明显变得相对平缓, 也就是说处于这些能态的电子之间的相互作用明显减小。从超晶格结构可以看出, 当超胞中只含有一条 BN 分子链时, BN 分子链与两侧的 C 链结合, 所有 B 和 N 原子均与 C 原子结合形成复合结构; 当超胞中包含两条 BN 分子链时, 仅有 BN 分

子链外侧的 B 和 N 原子与 C 原子结合,而在链内是 B 与 N 的结合;含 3 条 BN 分子链时,同样仅有 BN 外侧的 B 和 N 原子与 C 原子结合,而在链内是 B 与 N 的结合。这样我们可以看出随着超胞中 BN 分子链数目的增多,抑制了各能态间的相互影响,表现为能带变得平缓。在边缘为扶手椅型的超晶格结构中也表现出同样的结果。

对于能带图所反映出的带隙大小,根据计算的输出文件进行相关运算得出了不同组成比例的超晶格纳米带所对应的带隙大小。根据这些数据绘制两类不同超晶格的带隙与其两种不同组成成分比例的关系如图 4 所示,可以看出锯齿形边缘的 h-BN/graphene 超晶格纳米带的带隙调控范围要大于扶手椅型边缘的 h-BN/graphene 超晶格纳米带,再者,在带隙小于 1eV 的范围,锯齿形边缘的 h-BN/graphene 超晶格纳米带更具能带调控优势,因此边缘形状对于带隙调控在小范围内具有选择性。

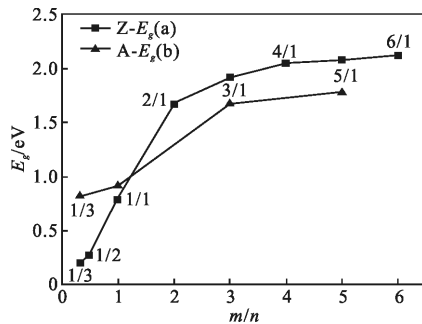


图 4 带隙与掺杂比例关系图

Fig.4 Relation of the band gap changes with the structure

此外,还可以看到以h-BN/graphene 超晶格形式构成的复合纳米带其带隙变化整体呈现统一的变化趋势,这与 Joo-Hyoung Lee 和 Jeffrey C. Grossman 用石墨烯(graphene)和石墨烷(graphane)的复合结果不同<sup>[16]</sup>,其带隙的变化不具有整体统一性,且带隙调控范围较小。因此,采用这种方式进行石墨烯材料的带隙调控,只要控制 BN 的掺杂比例就能在 0~2.5 eV 范围内有效地调控其带隙大小。

为了进一步探究复合结构中电子的结合情况,计算了每种结构的电荷密度,以 C,B,N,H 原子所在平面绘制了电荷密度分布图,如图 5 所示。从图中可以看出,在石墨烯区域的电荷密度是均匀分布的,而在 BN 区域的电荷密度是非均匀分布的。这是由

于复合结构中 C,B 和 N 的电负性不同,处于 BN 条带内的 B 原子与 N 原子形成了离子键,位于异质结处的 N 原子和 C 原子以共价键结合,C 原子和 B 原子以离子键结合,这种电荷的不均衡分布在结构内产生了一定的电势差,之前也有研究表明,对石墨烯加以横向电场就会使其带隙打开,笔者这种杂化复合的方法在能带调控的内在机制与其具有相同的本质,只不过在形式上变为了内在电场的作用。

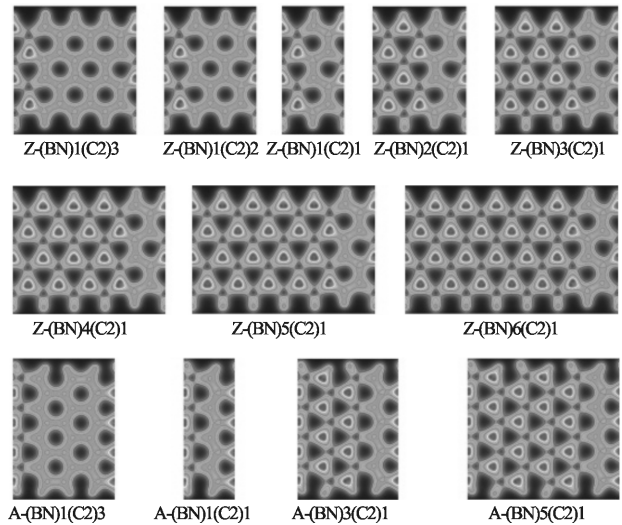


图 5 超晶结构的电荷密度分布

Fig.5 Charge density distributions of superlattice structures for selected

## 2.2 理论模型分析

之前研究显示单层 h-BN 是具有宽带隙的绝缘体,那么在超晶格的晶胞中 BN 所占据的部分就相当于存在着一定宽度的势垒,电子是不容易通过这个区域的,并且彼此间的相互作用被减弱。然而石墨烯是一种零带隙的半导体,在超晶格晶胞中 C 所占据的部分就相当于不存在势垒的作用,电子很容易就能通过该区域。在固体中电子是共有化的,那么对于我们所设计的这样一个具有一维周期性的复合结构来说,电子在其中的运动就可以近似看作是在一维周期势垒下的情况。K-P 模型就是一个在单电子近似下描述电子在一维周期势垒场中运动的情形,如图 6 所示,它由三个因素决定,周期性的势垒的大小  $V_0$ ,每个势垒的宽度  $a$ ,每个势阱的宽度  $b$ 。在这样一个周期性复合结构中,掺杂的 BN 条带确定,那么就相当于确定了势垒大小  $V_0$ ,而 BN 部分的宽度就对应于 K-P 模型中势垒的宽度,石墨烯部分的宽

度就对应于两势垒间的宽度。

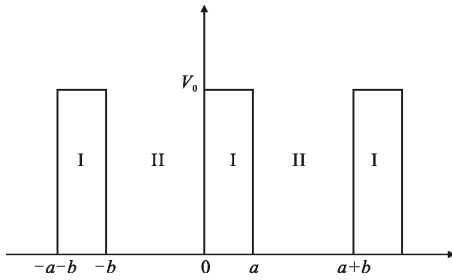


图 6 K-P 模型对应的周期性势垒结构

Fig.6 Periodic potential structure for the electron in the Kronig-Penney model

在一个超晶格结构中, 某种片段的宽度与其所包含的分子链数目成正比, 那么就可以用  $m$  和  $n$  分别表示 BN 和石墨烯片段的宽度, 如此一来,  $m$  就对应于势垒宽度  $a$ ,  $n$  就对应于势垒间隔  $b$ 。因此, 在这种杂化的超晶格纳米带中的电子结构属性应该与 K-P 模型相一致, 所以一种杂化比例的复合结构就可对应一种参数确定的 K-P 模型。

K-P 模型作为一个简单的单电子问题是可解的, 可以由薛定谔方程描述

$$H\Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi = E\Psi \quad (1)$$

对于处于不同区域的电子而言, 具体形式的 Schrödinger 方程应改写成

$$\text{I} : \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\psi = 0 \quad (2)$$

$$\text{II} : \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (3)$$

经过计算, 化简可到如下方程:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin(\beta a) \sin(\alpha b) - \cosh(\beta a) \cos(\alpha b) = \cos(a+b)k \quad (4)$$

其中,  $\alpha = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ ,  $\beta = \left( \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ 。

为了形式上便于书写, 将方程(4)可记为:

$$F(\varepsilon) = \cos(a+b)k \quad (5)$$

在上式中  $\varepsilon = E/V_0$ , 由于等式右端为一余弦函数, 这样函数  $F(\varepsilon)$  的取值就被限定在  $[-1, 1]$ 。对于这样一个超越方程, 进一步化简使其变成  $F(\varepsilon)$  仅包含 2 个参数  $A(V_0, a, b)$  和  $r(r = ab)$ 。

其中, 笔者假设  $r = a/b$  和  $A(2mV_0/\hbar^2)^{1/2}b$ , 这样得到的  $F(\varepsilon)$  的表示式如下:

$$F(\varepsilon) = \frac{(1-2\varepsilon)}{2\varepsilon^{1/2}(1-\varepsilon)^{1/2}} \sinh[rA(1-\varepsilon)^{1/2}] \sin(A\varepsilon^{1/2}) + \cosh[rA(1-\varepsilon)^{1/2}] \cos(A\varepsilon^{1/2}) \quad (6)$$

那么不同的比例就对应于不同的  $a, b, V_0$ , 又由于  $\varepsilon = E/V_0$  (即  $E = \varepsilon V_0$ ), 那么在一个确定的模型中由于  $V_0$  是一个确定的值,  $E$  是一个关于  $\varepsilon$  的正比例函数, 由于  $F(\varepsilon)$  的取值被限定在  $[-1, 1]$ , 所以关于  $\varepsilon$  的多项式的取值也就被限定在  $[-1, 1]$ , 通过计算可得知  $\varepsilon$  的取值是不连续的, 而不能取到的  $\varepsilon$  的值就对应着一些取不到的能量  $E$  的值, 这样一来, 能够取到的能量值就是其能带, 而那些一定范围内取不到的  $E$  值所占的区域就对应于各能带间的带隙(或称为禁带)。

对方程(6)进行图像求解, 根据前面的分析, 不同的 BN 掺杂比例 ( $m/n$ ) 就对应着不同的  $r$  取值, 那么根据  $m/n$  的值取  $r = 0.5, 1, 2, 3$ , 再者对于包含有势能大小  $V_0$  的简化参量  $A$ , 假设其值取 1, 这样就得到了 4 组图形解如图 7 所示。

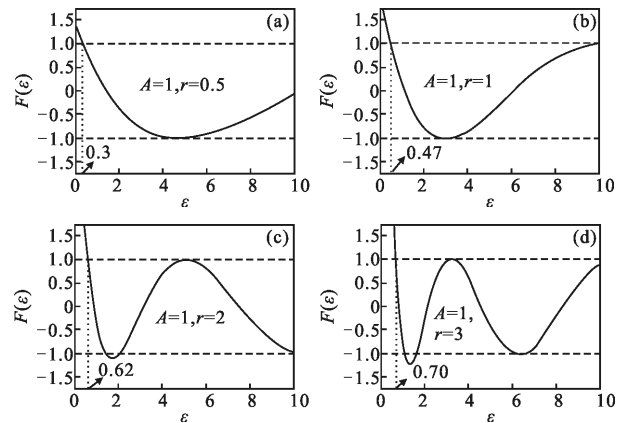


图 7 方程  $F(\varepsilon)$  关于  $\varepsilon$  的图形解

Fig.7 Image solution of the function  $F(\varepsilon)$  on  $\varepsilon$

在此  $\Delta\varepsilon$  表示不满足  $F(\varepsilon)$  的取值区间, 由图 7 可以清楚地看到  $\Delta\varepsilon$  随  $r$  的增大而增大, 而  $\Delta\varepsilon$  的物理含义就是禁带宽度, 在图中标注出了第一个禁带的大小, 可以看出随着 BN 掺杂比例的增加其带隙变大, 并且分隔开的能带范围随着 BN 掺杂比例的增加在减小, 也就是说能带范围变窄趋于平缓, 这样的结果与图 2 所反映的能带结构是一致的。由于  $\varepsilon = E/V_0$ , 即  $E = \varepsilon V_0$ , 则有带隙  $E_g = \Delta E = V_0 \Delta\varepsilon$ , 因为  $r$  的增大就相当于 BN 增多, 那么 K-P 模型的图像解与图 4 所反映的带隙变化趋势是统一的。

综上所述, 可以看出运用 K-P 模型理论的分析结果与前面基于第一性原理的计算结果一致。

### 3 结束语

为了实现石墨烯光阴极的光电转化功能, 通过以超晶格的形式掺杂 h-BN 的方式来调控石墨烯的带隙。基于第一性原理对 h-BN/graphene 复合构成的超晶格纳米带的电子结构性质研究结果表明: 通过改变复合结构中 BN 分子链与石墨烯分子链的比例可以有效地控制复合结构的带隙大小, 不论是锯齿型边缘的超晶格纳米带, 还是扶手椅型边缘的超晶格纳米带其带隙都随着 BN 比例的增大而变大。运用 K-P 模型理论对杂化超晶格结构进行分析, 得到了一致的结论。这种通过石墨烯条带和 BN 条带复合成超晶格结构的方式可以在一个很宽的范围可控地设计其带隙的大小, 而且其带隙大小不受宽度的影响, 因此在光电探测器领域, 这种石墨烯复合材料不仅可以有效地实现光电转化功能, 而且可以使器件的成像单元更加微型化, 进而提升系统分辨力。再者, 将不同带隙的这种材料结合成渐变带隙结构, 由于对不同波段的光均有吸收, 所以就能提高光电探测成像系统的量子效率, 此外, 这种渐变带隙结构的光阴极可以适用于不同响应波长, 进而实现一机多用的目标。

### 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(5696): 666-669.
- [2] Xie Shiwei, Xiao Xiao, Tan Jianjun, et al. Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes [J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1): 47-53. (in chinese)  
谢世伟, 肖啸, 谭建军, 等. 基于石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *中国光学*, 2014, 7(1): 47-53.
- [3] Gerasimos Konstantatos, Michela Badioli, Louis Gaudreau, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nature Nanotech*, 2012, 7: 363-368.
- [4] Liu Linsheng, Liu Su, Wang Wenxin, et al. Optical properties and material growth of GaAs(110) quantum wells[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2007, 15(5): 678-683. (in Chinese)  
刘林生, 刘肃, 王文新, 等. GaAs(110)量子阱材料生长和光学特性[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(5): 678-683.
- [5] Zhang Liandong, Feng Liu, Liu Hui, et al. Characteristic of surface barrier of epuably-doped GaAs photocathode [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(8): 2181-2185. (in Chinese)  
张连东, 冯刘, 刘晖, 等. 均匀掺杂 GaAs 光阴极表面势垒特性研究[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(8): 2181-2185.
- [6] Qiao Jianliang, Chang Benkang, Qian Yunsheng, et al. Study of spectral response characteristics of negative electron affinity GaN photocathode [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(5): 3577-3582. (in Chinese)  
乔建良, 常本康, 钱芸生, 等. 负电子亲和势 GaN 光电阴极光谱响应特性研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(5): 3577-3582.
- [7] Martins T B, Miwa R H, da Silva A J R, et al. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(19):196803.
- [8] Yu S S, Zheng W T, Wen Q B, et al. First principle calculations of the electronic properties of nitrogen-doped carbon nanoribbons with zigzag edges [J]. *Carbon*, 2008, 46(3): 537-543.
- [9] Wehling T O, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Molecular doping of graphene[J]. *Nano Letters*, 2007, 8(1): 173-177.
- [10] Ci L, Song L, Jin C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains [J]. *Nat Mater*, 2010, 9(5): 430-435.
- [11] Shi Yanli, Li Fan, Zhao Lusheng, et al. Photoelectric properties of InAs/GaSb type-II superlattices [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(6): 981-985. (in Chinese)  
史衍丽, 李凡, 赵鲁生, 等. InAs/GaSb II类超晶格红外探测器光电特性理论计算[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(6): 981-985.
- [12] Lu Huimin, Chen Genxiang. Influence of well width and barrier thickness on optoelectronic properties of InGaN/GaN multiple quantum well [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(4): 696-700. (in Chinese)  
路慧敏, 陈根祥. 阱宽和垒厚对 InGaN/GaN 多量子阱结构光电特性的影响[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(4): 696-700.
- [13] Kronig de L R, Penney W G. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices [J]. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 1931, 130(814): 499-513.
- [14] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(1): 558-561.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [16] Lee J H, Grossman J C. Energy gap of Kronig-Penney-type hydrogenated graphene superlattices [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(11): 113413.