

# 石墨烯纳米网电导特性的能带机理： 第一原理计算\*

徐贤达 赵磊 孙伟峰†

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江省电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2019年5月3日收到; 2019年12月12日收到修改稿)

通过第一原理电子结构计算来研究有序多孔纳米网的电导特性变化的能带机理. 能带结构分析结果表明: 石墨烯纳米网超晶格 ( $3m, 3n$ ) ( $m$  和  $n$  为整数) 的电子本征态在布里渊区中心点发生四重简并; 碳空位孔洞规则排列形成的石墨烯纳米网具有由简并态分裂形成的宽度可调带隙, 无论石墨烯的两个子晶格是否对等. 在具有磁性网孔阵列的石墨烯纳米网中, 反铁磁耦合使对称子晶格的反演对称性增加了一项量子限制条件, 导致能带结构在  $K$  点的二重简并态分裂成带隙. 通过控制网孔密度能够有效调节石墨烯纳米网的带隙宽度, 为实现新一代石墨烯纳米电子器件提供了理论依据.

**关键词:** 石墨烯纳米网, 电子结构, 第一原理计算, 电导特性

**PACS:** 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.69.20190657

## 1 引言

碳原子构成的蜂窝网状二维纳米石墨烯是近年来电子材料研究的焦点, 由碳原子  $P_z$  轨道形成的共轭  $\pi$  键和子晶格对等约束导致石墨烯的价带和导带在布里渊区  $K$  点交叉形成独特的狄拉克锥, 使石墨烯具有奇异的特殊性质<sup>[1,2]</sup>. 石墨烯载流子可以连续地在电子和空穴之间转换, 并且在碳原子层平面方向上具有极高的载流子迁移率, 有望成为新一代高性能纳米电子器件的应用材料<sup>[3,4]</sup>. 但是, 由于石墨烯半金属电导特性不能完全有效地被改变成为半导体, 所以纯石墨烯片层无法做成具有高开/关比的晶体管应用于光电子器件. 最近大量的研究工作致力于开发研制具有能带带隙的石墨烯基纳米材料, 对于基础理论和实际应用都很有意义<sup>[5-18]</sup>.

将石墨烯切割成纳米带是一种能够实现量子限制作用的有效方法. Kheirabadi 和 Shafiekhani<sup>[19]</sup> 发现石墨烯纳米片的尺寸对电子带隙影响很大, 通过增加纳米石墨烯的尺寸可以使电子能带带隙变窄, 特别是通过改变纳米带的宽度能够控制能带带隙. 石墨烯的痕量替位掺杂会打破石墨烯两个子晶格的对称性, 也能够使电子能带形成带隙. Ajeel 等<sup>[20]</sup> 对石墨烯纳米带进行磷掺杂研究, 证明掺杂石墨烯纳米带中的电子结构依赖于掺杂原子的几何位置. Mohammed<sup>[21]</sup> 报道了在石墨烯纳米带中的替位掺杂 BN, 证明碳原子排列反演对称性的破坏亦会使石墨烯形成电子带隙. 然而, 在实验中很难实现为了调控石墨烯能带及电导特性而进行的均匀周期性掺杂. 最近有文献报道了关于反点排列 (antidot pattern) 石墨烯纳米结构-石墨烯纳米网的最新实验和理论研究, 采用嵌段共聚物光刻方法或结合纳米印刷光刻与高分辨纳米模板绘图自组装技术能

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51337002) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2013M531058) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunweifeng@hrbust.edu.cn

够制作出漏孔周期排列在石墨烯片层上的纳米结构 [22–24]; 使用圆柱体塑造二嵌段共聚物模板也可以成功制成纳米多孔石墨烯材料 [25]; 结合电子束光刻和氧气反应离子刻蚀技术能够高效地制作结构可调的石墨烯超晶格 [26]. 纳米穿孔石墨烯材料石墨烯纳米网的实验研究结果证明规则图案石墨烯能够应用于纳米器件的可行性. 由石墨烯纳米网制成的具有超高开/关比的场效应管可以承载比石墨烯纳米带晶体管高一百多倍的电流, 表明石墨烯纳米网在纳米电子器件领域具有很高的潜在的应用价值 [20]. 进一步探索石墨烯纳米网的用途和价值, 亟待全面理解和认识规则排列多孔反点阵对电子特性的调控作用. 实际上石墨烯纳米网可以被看作由规则排列的碳原子空位构成的石墨烯超晶格, 会使 Born-von Karman 边界条件发生相应的改变 [27,28]. 石墨烯上的圆形空洞在实验上比较容易实现, 并且这些圆形孔形成以后制成的石墨烯纳米网仍然保持原始石墨烯的六角对称和子晶格对等性, 与一般通过打破反演对称性产生电子能带带隙的方法不同 [23–26], 表明保持反演对称性的石墨烯纳米结构仍然可以形成能带带隙. 因此研究石墨烯超晶格能带带隙的产生和变化机理对于基础科学研究和实际应用都具有重要意义.

本文按照基于密度泛函理论的赝势平面波第一原理计算方法, 通过计算电子结构研究了规则网孔排列的石墨烯纳米网电导特性随超晶格对称性和磁特性的变化机理. 根据网孔之间 Y 形结点的结构特征和拓扑磁性将石墨烯纳米网的网孔分为三种类型. 通过能带结构对比分析石墨烯超晶格和石墨烯纳米网的电子能带在布里渊区中心点的四重简并和分裂, 考察反演对称性和超胞尺寸对形成能带带隙的作用. 本文重点研究了磁性石墨烯纳米网的反铁磁耦合和磁性网孔边缘氢钝化对狄拉克锥点产生带隙的作用机理, 揭示了石墨烯纳米网能带带隙的形成机理, 为石墨烯纳米结构的实验研究提供了理论依据.

## 2 理论计算方法

第一原理电子结构计算采用自旋极化赝势平面波方法, 使用 Materials Studio 8.0 软件的 CASTEP 程序 [29], 利用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 的 PBESOL 交换

的相关泛函形式 [30], 采用超软赝势 (Ultrasoft pseudopotential) 描述原子实与电子的相互作用 [31]. Khon-Sham 电子本征态波函数由平面波基组展开, 平面波基组的截止能量 (cutoff energy) 设为 500 eV; 布里渊区上的  $k$  点取样在 Monkhorst-Pack  $3 \times 3 \times 1$  格点上进行; 自洽场 (self consistent field, SCF) 迭代计算的收敛容忍度设为  $5 \times 10^{-7}$  eV/原子, 使用 Pulay 密度混合方案, 电荷和自旋混合幅度分别为 0.5 和 2.0, 混合截止为  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . 由于石墨烯纳米网可能出现由自旋极化产生的净自旋, 因此基于狄拉克相对论量子力学方程组的自旋密度泛函理论, 对不同自旋的电子采用不同本征态波函数, 计算自旋-轨道相互作用和自旋极化. 采用石墨烯碳原子层之间的相隔为  $20 \text{ \AA}$  ( $z$  轴方向远大于波函数产生交叠的距离) 的三维超胞来模拟单层石墨烯结构, 在层平面方向每个超胞包含一个纳米孔来模拟石墨烯纳米网中周期性排列的纳米孔. 石墨烯纳米网原子排列的几何结构由能量泛函最小化的几何优化计算获得, 几何优化前的初始建模结构是将碳-碳键长为  $1.42 \text{ \AA}$  的六角蜂窝碳原子平面去掉相应的碳原子形成周期性空位孔洞碳纳米网. 采用 BFGS 算法对石墨烯纳米网超胞的原子结构进行几何优化 [32], 优化的能量收敛度设为  $5 \times 10^{-6}$  eV/原子, 使各原子之间作用力和内应力分别小于  $0.01 \text{ eV/\AA}$  和  $0.02 \text{ Pa}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 石墨烯纳米网孔形状及磁耦合

在石墨烯碳原子平面上构建规则排列的六角形纳米孔洞形成的石墨烯纳米网结构如图 1(a) 所示, 由晶格矢量  $\mathbf{A}$  和  $\mathbf{B}$  表示的周期性重复单元为石墨烯纳米网的六角形超胞, 每个超胞包含一个六角网孔. 石墨烯纳米网还可以被看作由 Y 形结点连接的网络结构. 根据 Y 形连接结点的原子排列结构和磁矩分布将石墨烯纳米网分为三类, 如图 1(b) 所示, 分别用  $G_{60}$ ,  $G_{42}$ ,  $G_{84}$  表示 (石墨烯平面去除包含  $n$  个碳原子的  $D_{6h}$  六角对称石墨烯纳米片段后构建石墨烯纳米网  $G_n$ ), 其中  $G_{60}$  不具有磁性, 而  $G_{42}$  和  $G_{84}$  分别产生相邻原子反铁磁耦合和相邻磁性团簇反铁磁耦合. 因此本文将此三种石墨烯纳米网的周期性有序排列网孔分别简称为非磁

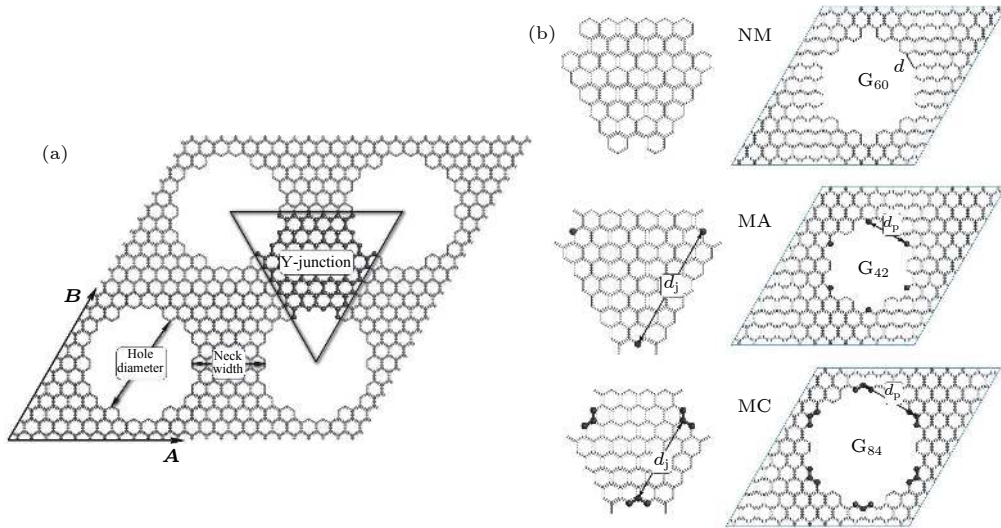


图 1 (a) 网孔周期性有序排列的石墨烯纳米网示意图; (b) 不同磁分布的三种类型石墨烯纳米网的空孔超晶胞结构 (左) 和 Y 形结点连接部分 (右), 黑色小球表示  $G_{42}$  (MA) 和  $G_{84}$  (MC) 网孔边缘上具有净自旋磁矩分布的碳原子

Fig. 1. (a) Schematic structure of graphene nanomesh with periodically patterned holes; (b) the superlattice cells (left) and Y-junction connection areas (right) for three types of vacant holes with different magnetic distributions, black beads represent carbon atoms distributed with net spin moment at the edge of  $G_{42}$  (MA) and  $G_{84}$  (MC) holes in graphene nanomeshes.

(non-magnetic, NM)、磁性原子 (magnetic atom, MA) 和磁性团簇 (magnetic clusters, MC) 网孔. MC 石墨烯纳米网孔洞边缘上有 3 个相连的碳原子通过铁磁耦合形成磁性团簇, 而 MA 与 MC 网孔不同, 其磁矩局域分布在单个碳原子上.

磁耦合强度决定于 Y 形结点拐角处的磁性原子 (团簇) 之间的距离  $d_j$  以及网孔边缘上相邻两个磁性原子 (团簇) 之间的距离  $d_p$  (图 1(b)). 分别计算铁磁态与反铁磁态的 MA 和 MC 网孔石墨烯纳米网的总能量, 并对网孔和超胞尺寸对两种磁有序状态之间能量差  $\Delta E$  (铁磁态能量减去反铁磁态能量) 的影响进行比较分析. 由于  $G_6$  (MA) 网孔边缘上相邻磁性原子间距离  $d_p = 2.8 \text{ \AA}$  较小, 所以  $\Delta E = 480 \text{ meV}$  相对较大; 并且除了  $d_j$  特别小的石墨烯纳米网以外,  $G_{42}$  和  $G_{84}$  因  $d_p$  较大而使  $\Delta E$  明显降低. 由于 MA 有序网孔石墨烯纳米网结点边缘的磁性原子间距  $d_p$  相对较大 ( $G_6$  除外), 因此  $d_j$  决定了磁耦合的强度大小. Y 形结点上磁性原子之间的铁磁耦合会削弱网孔边缘上相邻磁性原子之间的反铁磁耦合作用, 所以  $d_j$  减小会使  $\Delta E$  降低, 特别是当 MA 石墨烯纳米网的网孔间距较小时 ( $d_j < 7.4 \text{ \AA}$ ), 甚至铁磁态比反铁磁态的能量更低. MC 石墨烯纳米网网孔边缘的磁性原子团簇间能够形成较强的磁耦合作用, 因此  $\Delta E$  主要决定于  $d_p$ , 基本不随  $d_j$  变化.

### 3.2 非磁性石墨烯纳米网

为了研究网孔周期性排列的石墨烯纳米网的电子特性, 首先以  $G_{60}$  为例通过第一原理计算对 NM 石墨烯纳米网的电子结构进行分析. 为了简化描述, 本文用  $(M, N)$  来表示晶格矢量  $\mathbf{A} = M\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{B} = N\mathbf{b}$  ( $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  分别表示石墨烯原胞的两个晶格矢量) 的石墨烯纳米网超晶格.  $G_{60}$  ( $N, N$ ) 石墨烯纳米网 ( $N = 10-20$ ) 的电子结构计算结果如图 2(a) 所示, 网孔中缺失碳原子使费米能级降低到了石墨烯  $\mathbf{K}$  位置狄拉克点以下  $0.4-0.7 \text{ eV}$  处, 当  $N = 3n$  ( $n$  为整数) 时, 能带结构形成带隙. 在石墨烯的能带工程应用中, 一般采用打破石墨烯子晶格的对等性来产生和调节能带带隙, 而石墨烯纳米网的子晶格仍然保持对等, 虽然  $N \neq 3n$  的石墨烯纳米网能带结构中没有开口带隙, 但  $N = 3n$  的石墨烯纳米网却形成了能带带隙, 因此石墨烯纳米网的能带带隙产生机理与通过打破晶格反演对称性来产生能带带隙的机理不同. 为了研究石墨烯纳米网能带带隙的产生原因, 对相同胞尺寸的纯石墨烯超晶格进行同样的计算并比较能带结构, 结果发现  $(3m, 3n)$  ( $m, n$  为整数) 的石墨烯超晶格能带结构在布里渊区中心  $\Gamma$  点的费米能级处产生四重简并 (图 3). 石墨烯中空位原子或原子团如石墨烯纳米网的网孔使  $\Gamma$  点的四重简并态发生分裂, 从而形成开口带隙.

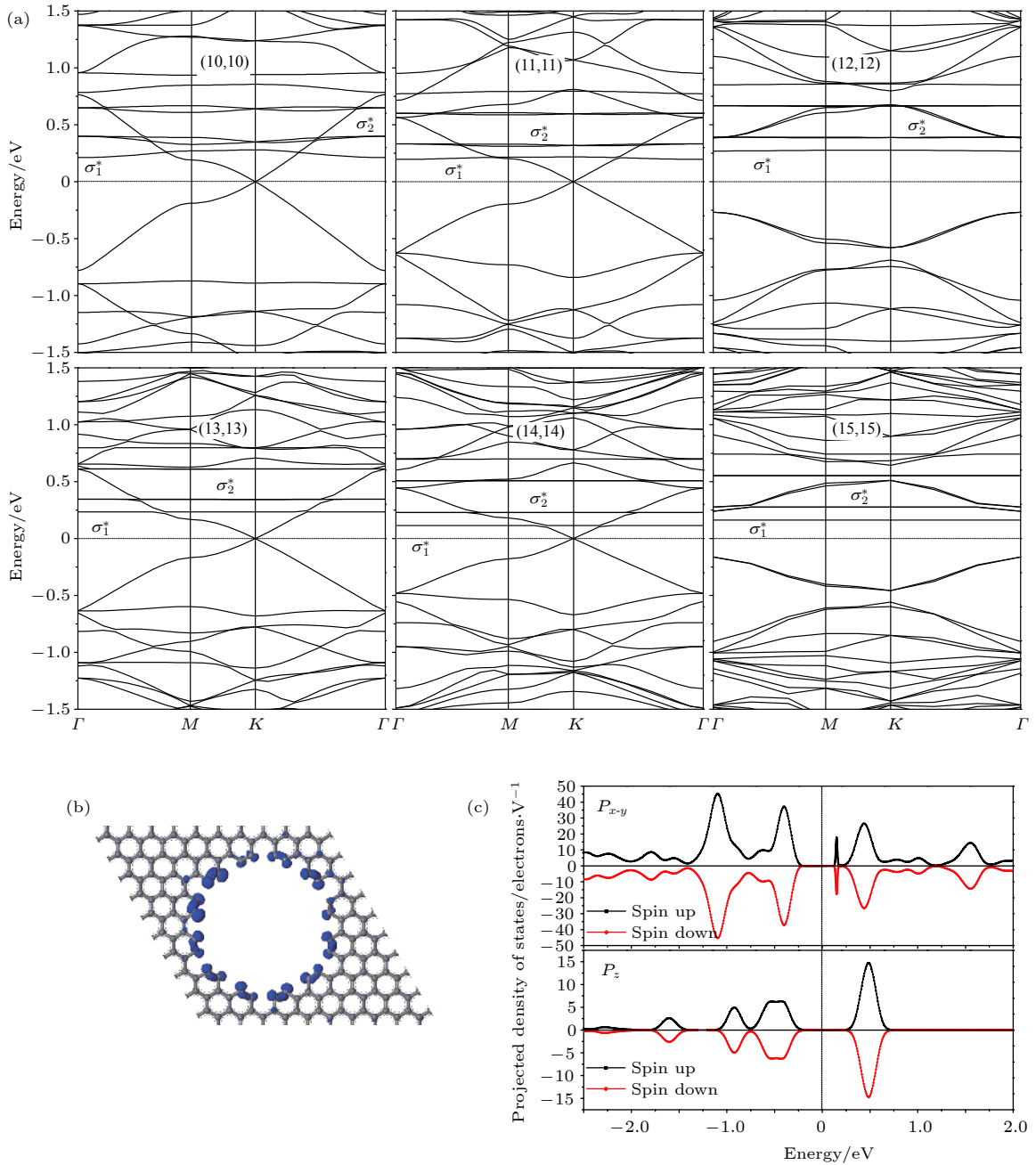


图 2  $G_{60}$  石墨烯纳米网的电子结构计算结果 (a) 超晶格  $(N, N)$  胞尺寸  $N = 10 - 15$  的  $G_{60}$  纳米网能带结构; (b)  $N = 12$  的  $G_{60}$  纳米网在布里渊区 K 点  $\sigma^*$  态的电子密度空间分布 (电子态能量  $\sim 0.2$  eV); (c)  $N = 12$  网孔边缘碳原子的投影态密度. 费米能级为参考能量零点 (竖直虚线)

Fig. 2. Calculated electronic structures of  $G_{60}$  patterned graphene nanomeshes: (a) Energy band structures of the  $G_{60}$  nanomeshes with supperlattice cell  $(N, N)$  ( $N = 10 - 15$ ); (b) the electron density distribution of the  $\sigma^*$  state at K point in the energy  $\sim 0.2$  eV for  $N = 12$ ; (c) the projected density of states on the carbon atoms of hole edge for  $N = 12$ . The reference energy zero is set as Fermi energy level indicated with horizontal dot line.

在计算的石墨烯纳米网的能带结构中都有几乎平行的能量色散曲线, 在图 2(a) 中标识为  $\sigma^*$  态. 为了分析其属性, 在图 2(b) 中绘制出了  $G_{60}(12, 12)$  纳米网的  $\sigma^*$  态电子密度在空间的分布, 其能级为  $0.2 - 0.4$  eV (以费米能级作为能量参考零点). 电子密度的空间分布表明此  $\sigma^*$  态是网孔边缘碳-

碳  $\sigma$  键的反键态.  $G_{60}(12, 12)$  纳米网的网孔边缘碳原子投影态密度计算结果如图 2(c) 所示, 证明  $\sigma^*$  能带来源于网孔边缘碳原子. 石墨烯纳米网能带带隙的形成也与网孔边缘的局域应变有关, 因此需要分析网孔边缘碳-碳原子距离随纳米网超晶格胞尺寸大小的变化 (图 4). 石墨烯纳米网超晶格

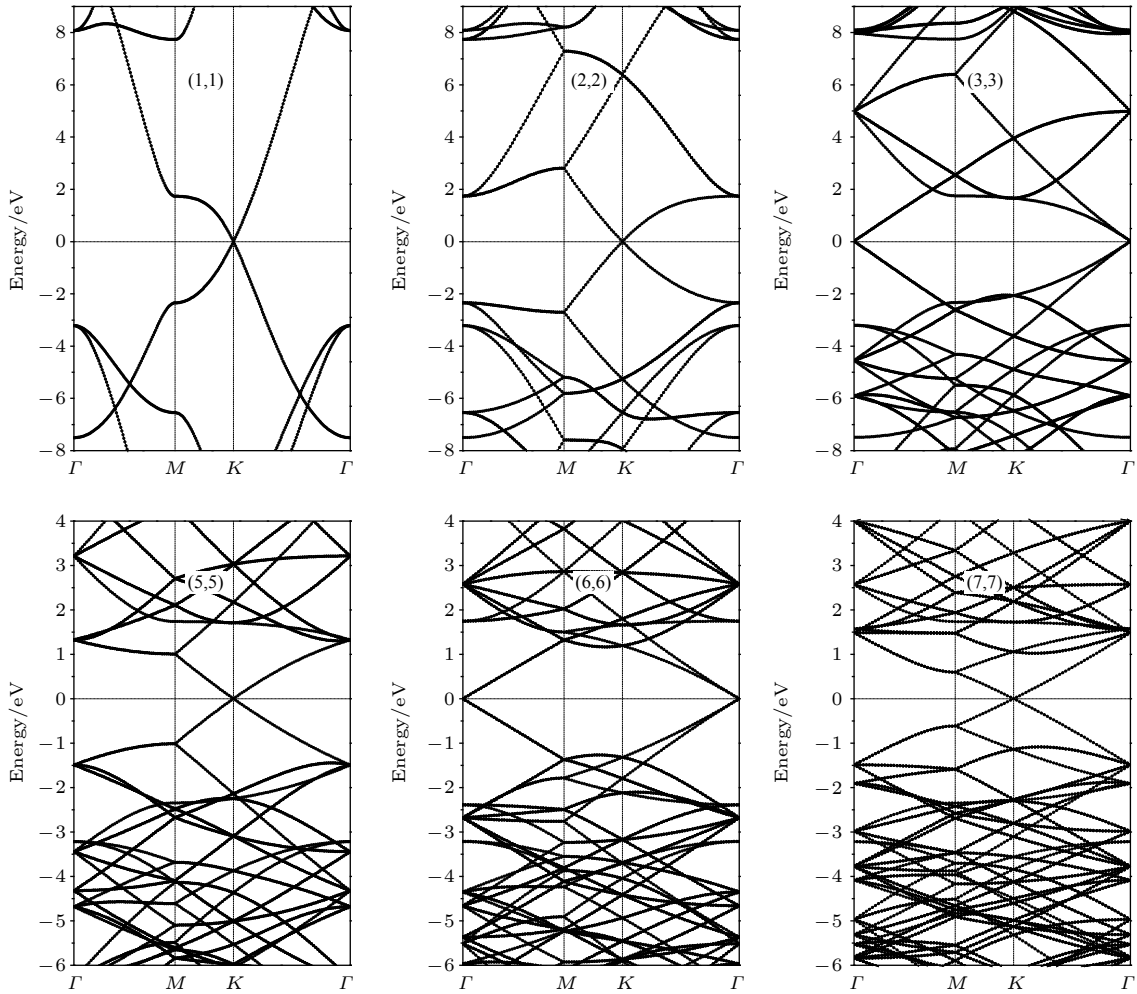


图3 石墨烯超晶格的能带结构, 超胞尺寸从 (1, 1) 至 (7, 7), 以费米能级 (垂直虚线) 作为能量参考零点

Fig. 3. The energy band structures of pristine graphene superlattices with lattice vector extending from (1, 1) to (7, 7). Fermi energy level is referenced as energy zero indicated by horizontal dot line.

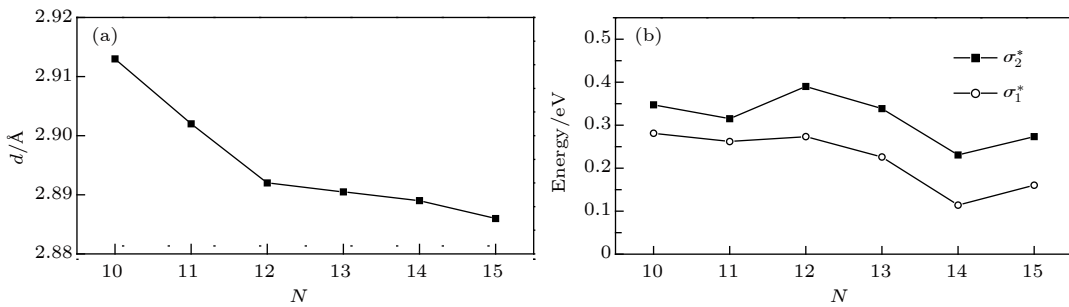


图4  $G_{60}(N, N)$  石墨烯纳米网的网孔边缘碳-碳原子间距  $d$  (a) 以及  $\sigma^*$  态的  $K$  点能级 (b) 随超晶格胞尺寸  $N$  的变化, 费米能级作为参考能量零点

Fig. 4. Carbon-carbon atomic distance  $d$  at hole edge (a) and energy level of the  $\sigma^*$  state at  $K$  point (b) as a function of superlattice cell size  $N$  for the  $G_{60}(N, N)$  graphene nanomeshes, with Fermi energy level referenced as energy zero.

胞尺寸越大, 网孔边缘碳-碳原子间距越大, 因而来源于边缘碳-碳原子的反键态  $\sigma^*$  能级越低; 并且当  $G_{60}$  的超胞尺寸  $N = 3n$  ( $n$  为整数) 时, 形成开口带隙, 导致  $\sigma^*$  能级突然升高 (如图 4(b) 所示).

### 3.3 磁性石墨烯纳米网

由于磁性石墨烯纳米网含有反铁磁耦合的 MA 或 MC 网孔, 对体系的整体对称性增加了一项量子条件, 也就是说, 除了原子排列对称性还要包

括电子自旋形成磁有序相的对称性. 此外磁耦合也导致石墨烯纳米网的网孔边缘碳原子产生轻微的变化, 因此磁性石墨烯纳米网失去了反演对称性. 含有反铁磁耦合的 MA 和 MC 网孔的石墨烯纳米网的能带结构计算结果如图 5 所示, 反铁磁耦合破坏了石墨烯纳米网的反演对称性, 导致能带结构产生带隙. 为了探究磁相互作用是否也会导致能带带隙的形成, 对相应的石墨烯纳米网铁磁耦合态进行了电子结构的计算, 结果表明: (10, 10) 和 (11, 11) 胞尺寸的石墨烯纳米网铁磁耦合态没有形成能带

带隙, 因为铁磁耦合仍然使体系保持反演对称性; 而铁磁耦合态 (12, 12) 石墨烯纳米网的能带结构中产生了带隙, 这是由于简并微扰使四重简并态发生分裂所导致, 如图 5 上图所示. 铁磁耦合态 (10, 10) 和 (11, 11) 石墨烯纳米网不存在能带带隙, 证明磁相互作用不会使能带结构产生带隙. 当网孔边缘碳原子被氢钝化以后, MA 和 MC 石墨烯纳米网转变为非磁性体, 其能带结构的计算结果如图 5 中下图所示: 反演对称性仍然使 (10, 10) 和 (11, 11) 石墨烯纳米网保持无带隙的金属能带结构特

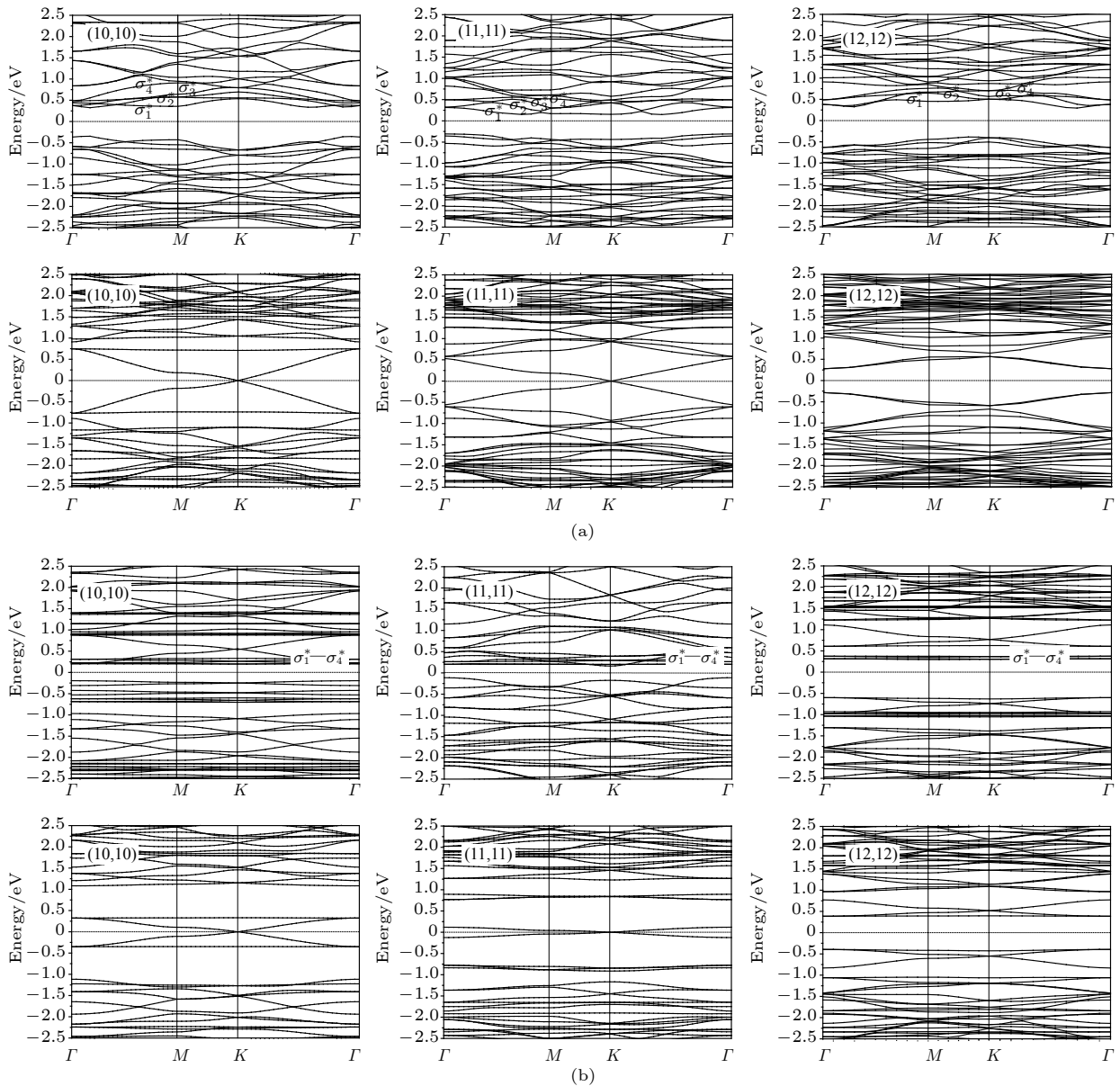


图 5 (a) MA ( $G_{42}$ ) 和 (b) MC ( $G_{84}$ ) 型网孔石墨烯纳米网的能带结构, 上下两行能带结构图分别对应网孔边缘碳原子无氢钝化和氢钝化的石墨烯纳米网

Fig. 5. Energy band structures of the graphene nanomeshes with (a) MA ( $G_{42}$ ) and (b) MC ( $G_{84}$ ) patterned holes, respectively. The up and down panels represent nanomeshes without and with hydrogen passivation at hole edge, respectively.

征, 而 (12, 12) 石墨烯纳米网因简并微扰在布里渊区中心  $\Gamma$  点产生能带带隙.

类似于非磁性石墨烯纳米网, MA 和 MC 磁性石墨烯纳米网的能带结构中也出现了能量几乎不随波矢发生色散的  $\sigma^*$  能级 (平行能带), 但是该平行能带却由于有序的磁相互作用而出现明显的能量色散 (形成较窄的导带边能带) 和分裂. 如图 6(a) 中所示的  $G_{42}$  石墨烯纳米网能带结构, 分裂的  $\sigma^*$  能带分别由  $\sigma_1^*$ ,  $\sigma_2^*$ ,  $\sigma_3^*$  和  $\sigma_4^*$  标识. 尽管网孔结构参数  $d_p$  几乎保持相同 (7.18—7.23 Å), 但是 (10, 10), (11, 11) 和 (12, 12) 石墨烯纳米网的 Y 形交叉结点上的磁性原子 (团簇) 的距离  $d_j$  差别很大, 分别为 12.17, 14.64 和 17.28 Å. 网孔间隔越大 (即 Y 形交叉结点尺寸  $d_j$  越大), 各个磁性原子 (团簇) 在网孔交叉结点上的磁相互作用强度越小, 因而  $\sigma^*$  能带色散有所减弱并且能带  $\sigma_1^*$  与  $\sigma_2^*$  以及  $\sigma_3^*$  与  $\sigma_4^*$  之间的分裂越小; 同时  $\sigma_1^*$ - $\sigma_2^*$  和  $\sigma_3^*$ - $\sigma_4^*$  两组能带之间的分裂以及能量色散程度还依赖于  $d_p$  大小, 对于相同  $d_p$  的石墨烯纳米网, 两组  $\sigma^*$  能带之间的分裂带隙相同 (包括非磁性石墨烯纳米网, 如图 4 下图对于  $G_{60}$  的计算结果所示).  $G_{84}$  磁性石墨烯纳米网 ( $d_p$  为 9.9 Å) 能带结构的计算结果表明:  $\sigma_1^*$ - $\sigma_2^*$  和  $\sigma_3^*$ - $\sigma_4^*$  两组能带之间的分裂及其能量色散随  $d_p$  显著减小, 对于  $G_{84}$  几乎可以忽略不计; 当超胞尺寸超过 (12, 12) 以后,  $\sigma^*$  能级不发生能量色散且  $\sigma_1^*$  与  $\sigma_2^*$  以及  $\sigma_3^*$  与  $\sigma_4^*$  能级简并.

已经报道的实验研究表明, 网孔边缘很容易被实验制备过程中存在的其它原子或功能团钝化, 如氢原子和羟基等, 故很难制备出纯的石墨烯纳米网. 因此, 本文用氢原子钝化磁性纳米网孔边缘的未饱和碳原子以后再进行同样的第一原理计算并进行比较. 在网孔边缘由氢原子钝化以后, MA 和 MC 网孔转变为非磁性, 石墨烯纳米网也恢复了仅由超晶格原子排列决定的反演对称性. 只有  $(3m, 3n)$  ( $m$  和  $n$  都是整数) 超晶格的石墨烯纳米网的能带结构中出现了带隙, 是由于在布里渊区中心  $\Gamma$  点费米能级处四重简并能级发生分裂, 与通过打破反演对称性来产生能带带隙的机理不同; 而其他网孔边缘氢钝化石墨烯纳米网超晶格能带结构不存在带隙, 是因为保持了反演对称性并不存在狄拉克锥点的简并分裂. 由此, 对石墨烯纳米网能带带隙形成机理有了更进一步的认识, 并证明石墨烯超

晶格的能带带隙可以通过超晶格尺寸来调节, 为实验研究提供了理论依据和数据预测.

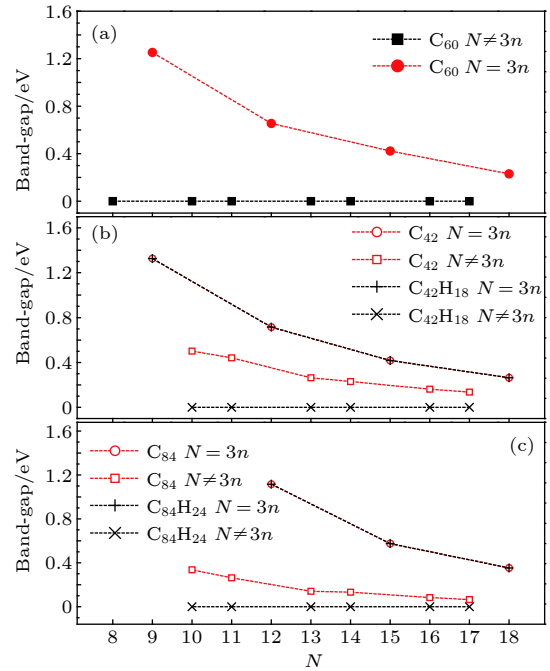


图 6 (a) NM 网孔  $G_{60}$ , (b) MA 网孔  $G_{42}$  和 (c) MC 网孔  $G_{84}$  石墨烯纳米网的能带带隙随超晶格胞尺寸 ( $N, N$ ) 的变化  
 Fig. 6. Bandgap width varying with cell size ( $N, N$ ) of (a)  $G_{60}$ , (b)  $G_{42}$  and (c)  $G_{84}$  graphene nanomeshes with NM, MC and MA vacancy holes respectively.

### 3.4 带隙宽度与网孔密度

除了石墨烯纳米网的能带带隙产生机理以外, 如何调节带隙宽度也是纳米电子器件应用中的一个重要问题. 石墨烯纳米网的网孔间距也就是纳米网结构中颈状石墨烯纳米带的宽度可以通过改变网孔密度来调节 (图 1). 本文通过计算 NM, MA 和 MC 网孔石墨烯纳米网  $G_{60}$ ,  $G_{42}$  和  $G_{84}$  以及 MA 和 MC 网孔边缘氢钝化  $G_{42}H_{18}$  和  $G_{84}H_{24}$  的电子结构来研究电导特性的能带机理.  $(3n, 3n)$  石墨烯纳米网  $G_{60}$  产生的能带带隙宽度随着包尺寸  $3n$  的增加而逐渐减小, 近似成反比变化 (图 6), 因此可以根据纳米电子器件的实际应用要求来调整石墨烯纳米网的电导特性. 所有未经氢钝化的  $G_{42}$  和  $G_{84}$  石墨烯纳米网都由于反铁磁耦合打破了反演对称性而形成了能带带隙, 并且带隙宽度也与超晶格胞尺寸成反比变化, 当胞尺寸为  $(3n, 3n)$  时, 带隙宽度明显增大. 氢钝化的石墨烯纳米网  $G_{42}H_{18}$  和  $G_{84}H_{24}$  的磁性消失, 能带带隙的形成机理与 NM 石墨烯纳米网相同, 可以通过控制网

孔密度使胞尺寸等于  $(3n, 3n)$  来产生能带带隙并改变胞尺寸大小来调节带隙宽度. 网孔相同时, 超晶胞尺寸越大, 网孔间距 (颈状纳米带宽度) 越大, 但网孔密度越小. 通过控制网孔间距来设计能带可调的石墨烯纳米材料, 为实现高性能纳米电子器件提供了具有特殊电学性能的纳米石墨烯材料.

## 4 结 论

按照基于密度泛函理论的赝势平面波第一原理计算方法, 通过计算电子结构研究了规则网孔排列的石墨烯纳米网电导特性随超晶格对称性和磁特性的变化机理. 根据网孔之间 Y 形结点的结构特征和拓扑磁性将石墨烯纳米网的网孔分为三种类型. 能带结构分析表明,  $(3m, 3n)$  石墨烯超晶格的电子能带在布里渊区中心点具有四重简并态, 周期性排列的碳原子空位孔结构能使四重简并态分裂成能带带隙, 不管是否具有反演对称性; 而其它胞尺寸的石墨烯纳米网的反演对称性决定了是否形成能带带隙. 由于磁性石墨烯纳米网的反铁磁耦合为结构对称性增加了一项磁有序量子参数, 打破了只需原子结构排列满足的反演对称性, 所以能带结构在  $K$  点的狄拉克锥点产生了带隙, 但磁性网孔边缘氢钝化以后导致网孔转变为非磁性, 又使电子能带的带隙消失. 研究结果证明石墨烯纳米网能带带隙的产生具有新的形成机理, 为石墨烯纳米结构的实验研究提供了理论依据.

## 参考文献

- [1] Pakhira S, Mendoza-Cortes J L 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 4768
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Long M Q, Tang L, Wang D, Wang L J, Shuai Z 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17728
- [4] Zhang J, Li V, Ji W X, Zhang C W, Li P, Zhang S F, Wang P J, Yan S S 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8847
- [5] Dong Y F, Liu P G, Yin W Y, Li G S, Yi B 2015 *Physica E* **70** 176
- [6] Zhou J, Liang Q F, Dong J M 2010 *Carbon* **48** 1405
- [7] Tang G, Zhang Z, Deng X, Fan Z, Zeng Y, Zhou J 2014 *Carbon* **76** 348
- [8] Wang S F, Chen L Y, Zhang J M 2017 *Superlattice. Microst.* **104** 341
- [9] Eldeeb M S, Fadlallah M M, Martyna G J, Maarouf A A 2018 *Carbon* **133** 369
- [10] Jangid P, Pathan D, Kottantharayil A 2018 *Carbon* **132** 65
- [11] Pardini L, Löffler S, Biddau G, Hambach R, Kaiser U, Draxl C, Schattschneider P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 036801
- [12] Ouyang F, Yang Z, Peng S, Zheng X, Xiong X 2014 *Physica E* **56** 222
- [13] Sheu S Y, Yang D Y 2014 *Carbon* **71** 76
- [14] Shohany B G, Roknabadi M R, Kompany A 2018 *Comp. Mater. Sci.* **144** 280
- [15] Wang T H, Zhu Y F, Jiang Q 2014 *Carbon* **77** 431
- [16] Yang C K 2010 *Carbon* **48** 3901
- [17] Takahashi T, Sugawara K, Noguchi E, Sato T, Takahashi T 2014 *Carbon* **73** 141
- [18] Lu Y H, Chen W, Feng Y P 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 2
- [19] Kheirabadi N, Shafiekhani A 2013 *Physica E* **47** 309
- [20] Ajeel F N, Mohammed M H, Khudhair A M 2019 *Physica E* **105** 105
- [21] Mohammed M H 2018 *Physica E* **95** 86
- [22] Xiu S L, Zheng M M, Zhao P, Zhang Y, Liu H Y, Li S J, Chen G, Kawazoe Y 2014 *Carbon* **79** 646
- [23] Sandner A, Preis T, Schell C, Giudici P, Watanabe K, Taniguchi T, Weiss D, Eröms J 2015 *Nano Lett.* **15** 8402
- [24] Liu L Z, Tian S B, Long Y Z, Li W X, Yang H F, Li J J, Gu C Z 2014 *Vacuum* **105** 21
- [25] Şahin H, Ciraci S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035452
- [26] Liang X G, Jung Y S, Wu S W, Ismach A, Olynick D L, Cabrini S, Bokor J 2010 *Nano Lett.* **10** 2454
- [27] Yang W, Lu X B, Chen G R, Wu S, Xie G B, Cheng M, Wang D M, Yang R, Shi D G, Watanabe K, Taniguchi T, Voisin C, Placais B, Zhang Y B, Zhang G Y 2016 *Nano Lett.* **16** 2387
- [28] Molina-Valdovinos S, Martinez-Riveraa J, Moreno-Cabreraa N E, Rodriguez-Vargas I 2018 *Physica E* **101** 188
- [29] Kress G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X L, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [31] Kress G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Pfrommer B G, Co te, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233



# First-principles on the energy band mechanism for modifying conduction property of graphene nanomeshes<sup>\*</sup>

Xu Xian-Da   Zhao Lei   Sun Wei-Feng<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

( Received 3 May 2019; revised manuscript received 12 December 2019 )

## Abstract

By means of first-principles electronic structure calculations, the ordered graphene nanomeshes with patterned hexagonal vacancy holes are theoretically studied to explore the modification mechanism of electrical conduction on graphene atomic monolayers. According to pseudopotential plane wave first-principles scheme based on density functional theory, the band structures of graphene nanomeshes are calculated to analyze the electrical conductance in correlation with the superlattice symmetry and vacancy hole magnetism. Based on the structural features and topological magnetism of Y-shaped nodes between the nanopores on the atomic monolayer of graphene, the graphene nanomeshes are classified into three types. The quadruplet degeneracy and splitting of electronic states at Brillouin zone center are investigated by comparing the band structures of graphene nanomeshes and analogical superlattices. The effects of inversion symmetry and supercell size on the opening band-gap at Dirac cone are elaborately analyzed with the consideration of antiferromagnetic coupling and hydrogen passivation at the magnetic edge of nanopores on graphene nanomeshes. The band-structure calculation results indicate that the  $(3m, 3n)$  ( $m$  and  $n$  are integers) superlattices have fourfold degenerate electronic states at center point of Brillouin zone, which can be effectively splitted by regularly arranging porous atomic vacancy to make the  $(3m, 3n)$  nanomesh, resulting in adjustable band-gap no matter whether or not the sublattices keeping in equivalence. In the nanomeshes formed by patterned holes with magnetic edge, the antiferromagnetic coupling adds a quantum parameter to the inversion symmetry so as to break the sublattice equivalence, opening band-gap at the twofold degenerate  $K$  point. Nevertheless, the hydrogen passivation at the edge of magnetic nanopores will convert the magnetic graphene nanomeshes into non-magnetic and eliminate the band-gap at  $K$  point. The band-gap of graphene nanomeshes could also be controlled by changing the density of nanopores, suggesting a graphene nanomaterial with adjustable band-gap that can be designed by controlling the mesh pore spacing. The graphene nanomeshes represent a new mechanism of forming band-gap and thus promise a strategy for achieving special electrical properties of graphene nanostructures. These results also theoretically demonstrate that the nano-graphene is a prospective candidate with flexibly adjustable electrical properties for realizing multivariate applications in new-generation nano-electronics.

**Keywords:** graphene nanomesh, electronic structure, first-principles calculation, conduction property

**PACS:** 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.69.20190657

<sup>\*</sup> Projects supported by the Natural Science Foundation of China (Grant No. 51337002) and China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2013M531058).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [sunweifeng@hrbust.edu.cn](mailto:sunweifeng@hrbust.edu.cn)