

边修饰Net-Y纳米带的电子结构及机械开关特性的应变调控效应

徐永虎 邓小清 孙琳 范志强 张振华†

(长沙理工大学柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114)

利用密度泛函理论和非平衡态格林函数相结合的方法, 我们系统地研究了边修饰 Net-Y 纳米带的电子结构和器件特性的应变调控效应。计算表明: 本征纳米带为金属, 但边缘的氢或氧原子端接能使其转变为半导体。应变能有效调控纳米带带隙的大小, 适当的应变使能带结构从间接带隙转变为较小的直接带隙, 这有利于光的吸收。应变也能改变纳米带的功函数, 压缩应变能明显减小功函数, 这有利于纳米带实现场发射功能。特别是应变能有效地调控纳米带相关器件的 I-V 特性, 能使其开关比 (I_{on}/I_{off}) 达到 10^6 , 据此, 可设计一个机械开关, 通过拉伸及压缩纳米带使其可逆地工作在“开”和“关”态之间。这种高开关比器件也许对于制备柔性可穿戴电子设备具有重要意义。

关键词: net-Y 纳米带, 电子特性, 应变调控, 功函数, 机械开关

PACS: 61.46.-w, 31.15.ae, 73.63.-b, 85.85.+j

* 国家自然科学基金项目 (批准号: 61771076, 12074046)、湖南省自然科学基金项目 (批准号: 2020JJ4625, 2021JJ30733)、湖南省教育厅科研项目 (批准号: 19A029) 及 湖南省研究生科研创新项目 (批准号: CX20210824) 资助的课题。

† 通讯作者. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn

1 引言

碳元素能以多种同素异形体形式存在，如金刚石、石墨、石墨烯、碳纳米管、富勒烯，碳链等，这取决于碳元素外层 s-轨道与 p-轨道的杂化方式，如 sp^3 , sp^2 和 sp^1 杂化或是它们的组合^[1]。其中石墨烯是一种最早通过机械剥离获得的二维(2D)材料^[2]，具有 sp^2 杂化形式的碳六方蜂窝状晶体结构。研究表明石墨烯具有许多独特的材料特性，有望在电子器件、光电子器件、能量存储及化学催化等方面具有重要的应用^[3-5]。然而，石墨烯是零带隙的半金属，不能在电子器件中直接实现“关”的效应，限制了它在纳米场效应晶体管方面的应用。在实验中可以利用化学或物理方法打开石墨烯的带隙，其中常见的物理调控带隙的方法是几何裁剪，例如通过几何裁剪石墨烯可以得到具有一定带隙的扶手椅石墨烯纳米带^[6,7]。除此之外，机械应变或外部电场效应也是打开带隙和调控其它电子特性的常用方法^[8-11]。

此外，人们也在积极寻找新型 2D 碳材料^[12-14]。目前基于不同对称性，研究者们已提出或实验制备出多种 2D 碳同素异形体，如五角石墨烯^[15]，5-6-7 环石墨烯^[16]，5-6-7 环石墨烯^[17]和石墨炔^[18]等。最近，Liu 等人成功制备出一种新的碳同素异形结构，它是用 Br_4 -PTCDA 做为前体分子并吸附在 Au(111)表面而合成的周期性地包含四角及八角碳环的石墨烯纳米带^[19]。研究表明此类纳米带呈现半导体特性，且最高占据态及最低未占据态主要分别定域在八角及四角碳环上，非六角碳环做为拓扑修饰的引入能明显改变纳米带的电子特性。基于此纳米带，Rong 等人^[20]提出可以通过自组织方式构造一种新型 2D 碳环平面结构，称为 net-Y。此结构周期性地包含 4 角、6 角及 8 角碳环，且碳原子都具有 sp^2 杂化，其电子相为金属，源于离域性的 p_z 轨道。相比于石墨烯，net-Y 是亚稳态结构，但比石墨炔和五角石墨烯具有更高的能量稳定性，这是因为其具有相对较多的 6 角碳环。其它的研究还表明 net-Y 具有良好的力学稳定性，弹性常数最高为 332N/m ^[20]，也可以进行催化析氢反应，因为结构中的

四-八元环起着至关重要的作用^[21]，此外让 Na 离子吸附在 net-Y 结构上能成为良好的钠离子电池负极材料^[22]。

众所周知，一维纳米带是 2D 材料的重要衍生物，由于量子限域效应及边缘态存在，纳米带常常表现出与 2D 结构明显不同的性质，如扶手椅型石墨烯纳米带为无磁性半导体，而锯齿型石墨烯纳米带由于边缘态效应在基态则表现出反铁磁半导体特征^[23-25]。特别是当纳米带边缘被异质原子钝化或带内掺杂时，将修改整个纳米带的电子特性。例如，不同浓度的边缘氧化可以改变扶手椅型石墨烯纳米带的带隙，甚至使其成为金属，还可以调控纳米带的载流子迁移率，使得纳米带相关器件的输运性能显著提升^[26]。掺杂能使锯齿型石墨烯纳米带产生大的整流、自旋过滤及负微分电导特性^[27,28]。目前，研究者对 net-Y 相关纳米带也进行了一定的研究。如 Hou 等人考虑对 2D net-Y 进行裁剪，研究了裸边和边缘氢饱和一维扶手椅型纳米带与锯齿型纳米带的稳定性、能带结构、有效质量与迁移率等电子性质^[29]。同时还发现在裸边纳米带中掺杂过渡金属可以诱导丰富的磁电子特性^[30]。但是，化学修饰的 net-Y 纳米带电子特性的应变调控效应及其纳米器件的相关应用有待进一步研究，以扩展 net-Y 材料的应用范围。为此，我们考虑将 net-Y 结构裁剪成一边为二聚碳链、另一边为标准扶手椅型碳链的一维纳米带，并对其端接 H 和 O 原子将其功能化。研究表明这些纳米带具有很好的稳定性，氢和氧端接能使其从本征金属性转变为半导体。应变能有效调控带隙及功函数的大小，对于设计光吸收器件及场发射器件有重要意义。更重要的是，基于相关纳米带构建的器件可以设计为一个机械开关，通过拉伸及压缩可使其可逆地工作在“开”和“关”态之间，从而产生非常高的开关比 (I_{on}/I_{off})。

2 计算方法

模型的结构优化及电子特性计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 方法，并在 Atomistix ToolKit (ATK) 软件包^[31-34]中实现。我们选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似(GGA)描述电子交换-关联作用，采用 Troullier-Martins 模守恒赝势及原子轨道的线性组合

来扩展电子价态。考虑到原子的静电极化效应，所有原子均采用双 ζ 加极化(DZP, double ζ + polarization)基函数组。在x、y和z方向上k点采样分别取为 $1 \times 1 \times 100$ ，其中z是纳米带长度的周期方向，截断能(Mesh cut-off)设置为150Ry。对于所研究的模型，沿着一维长度方向施加周期性边界条件，在另外两个方向使用15Å的真空层(vacuum cell)来消除模型与其“像”之间的相互作用。通过结构优化使原子间相互作用的残余力在0.01 eV/Å以下，此后，我们进行有关计算。为了简单起见，在电子结构的所有计算结果中将费米能级 E_F 设置为零。

对器件输运性质的计算，采用基于密度泛函理论和非平衡格林函数(NEGF)^[35-37]的第一性原理方法，并在 ATK 软件包中实现，设置的相关参数与电子特性计算时相同，当自洽计算收敛性后，计算通过器件的电流可利用类 Landauer 公式^[38-40]：

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE \quad (1)$$

其中 μ_L (μ_R)是左、右电极的化学势， V 是偏置电压，两者之差为 $\mu_R - \mu_L = |e|V$ 。 $T(E, V)$ 是与偏压相关的透射系数，可以通过 $T = Tr[\Gamma_L G_C^- \Gamma_R G_C^+]$ 得到，其中 G_C^\pm 是散射区域的超前和延迟的格林函数， $\Gamma_{L,R}$ 是散射区域与左右电极的耦合函数， $f(E)$ 为电极的费米函数。

3 计算结果与分析

3.1 几何结构及稳定性

我们构建的2维 net-Y 原子结构模型如图 1(a)所示，其平面结构非常类似于石墨烯，不同之处在于内部嵌入了周期性的4、6和8角碳环。图中黑色虚线框表示一个 net-Y 原胞，包含10个碳原子，其中 C1、C2 及 C3 碳原子是单胞中三个不等价的碳原子。显然，从 x、y 轴方向裁剪 net-Y 能得到不同的边缘类型。如果从 x 轴方向裁剪，可得到两种边型，即图中绿色标记的二聚碳原子边缘和蓝色标记的扶手椅边缘，分别标记为 A 型边和 B 型边，所以，对应的纳米带按边型的不同可分为 AA、BB、AB 三种类型。为简单起见，在本工作中，我们只选取其中一种类型的纳米带即 AB 型进行研究，且用垂直方向上二聚碳链的数目 n 表示纳米带的宽

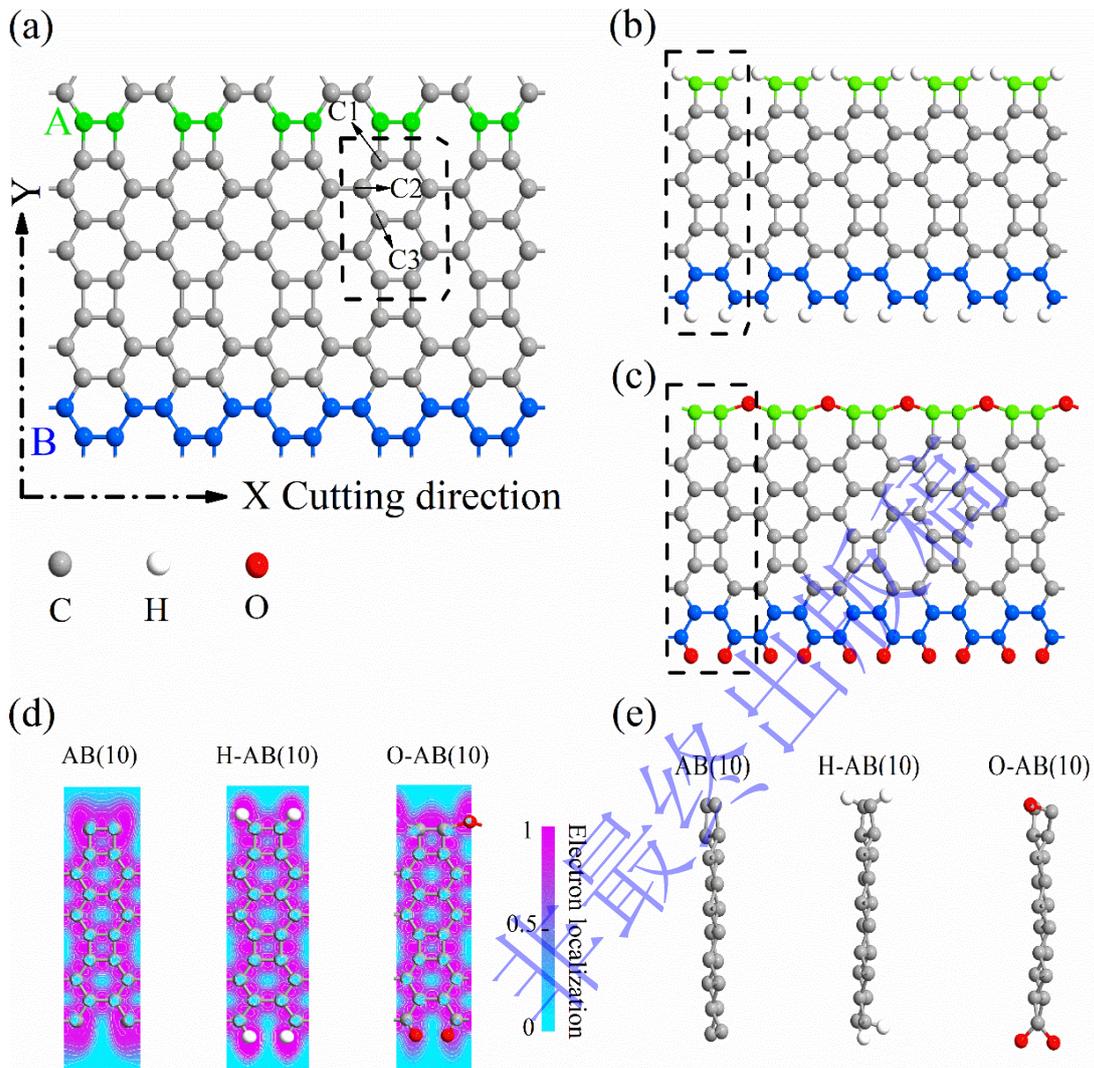


图 1 (a) 2 维 net-Y 结构, 考虑沿 X 轴方向裁剪, 绿色标记为 A 型边缘, 蓝色标记为 B 型边缘; (b)H-AB(10) 纳米带; (c)O-AB10 纳米带; (d)三种模型的 ELF, 等值面取为 $0.2|e|\text{\AA}^{-3}$; (e)热稳定性 BOMD 模拟结果

Fig. 1. (a) 2D net-Y structure; (b) H-AB(10) nanoribbon; (c) O-AB10 nanoribbon; (d) The ELF to measure the probability to find electrons in a certain space, the isosurface is set as $0.2|e|\text{\AA}^{-3}$; (E) BOMD simulation results for test thermal stability.

度, 对应的纳米带记为 $AB(n)$, 我们取 $n=10$ 做为代表进行研究, 相应的本征纳米带记为 $AB(10)$ 。一般说来, 本征纳米带在电子学中的应用会受到一定的限制, 所以研究者们常常考虑对它实施功能化。在这里, 我们考虑两种边缘端接使其功能化, 即氢或氧原子分别端接纳米带边缘。这些考虑的依据是氢原子钝化纳米带边缘是实验中常用的方法, 意在消除边缘的悬挂键以提高纳米带的稳定性, 而纳米带边缘氧化也是常见现象, 置于空气中的纳米带极易出现这种情况^[26]。

氢或氧原子边缘端接后的纳米带如图 1(b)和(c)所示，分别记为 H-AB(10)和 O-AB(10)，图中的虚线矩形表示纳米带单胞。值得注意的是，氧原子端接 A 型边缘时采用桥接方式，端接 B 型边缘时采用常规的方式，即一个氧原子连接一个碳原子，几何优化表明这种端接方式使结构形变最小。当然，不同的边缘氧构型会对纳米带的电子结构产生不同的调控作用^[24]，计算发现裸边纳米带 AB(10)呈现金属性，若两边同时采用常规氧原子端接方式并不能打开纳米带的带隙，即使应变调控也不能改变金属性，即对纳米带两边使用常规氧原子端接方式不能使其真正功能化，所以我们仅选择上述的特殊边缘端接方式使其功能化、并进行研究。

在结构优化之后，我们发现三种类型纳米带基本保持平面构型，形变很小。为评估其结构相对孤立原子态时的能量稳定性，我们计算结合能 E_b ，其定义为：

$$E_b = (E_T - n_C E_C - n_X E_X) / (n_C + n_X) \quad (2)$$

其中 E_T 是纳米带单胞的总能量， E_C 是一个孤立 C 原子的能量， n_C 是在一个单胞内 C 原子的数目， E_X ($X=H, O$) 是一个孤立的 X 原子能量， n_X 是在一个单胞内 X 原子的数目。按照结合能定义，负的结合能意味结构是稳定的，对应的绝对值越大则结构越稳定。计算获得的裸边 AB(10)、H-AB(10)和 O-AB(10)纳米带的结合能分别为 -7.92、-8.23 和 -8.58 eV/atom。所有的结合能都是负值，这表明所有纳米带的稳定性都很高。原子之间结合的方式不同，结合能的差异会很大，与其它情况^[41,42]进行比较，发现 AB 型纳米带有较好的能量稳定性。氢端接后纳米带的结合能降低，这是因为纳米带边缘的悬挂键被饱和，从而提高纳米带的能量稳定性。氧端接纳米带的结合能最低，这与氧原子的桥接方式密切相关。化学形成能是描述化学反应发生时，生成物相对反应物的能量稳定性的重要指标^[40]。这里，我们将 H 及 O 端接到纳米带上看做是一化学反应，因此可通过计算化学形成能表征 H-AB(10)及 O-AB(10)纳米带相对裸边纳米带的稳定性，化学形成能 E_f 定义为：

$$E_f = E_T - E_{BE} - n_X E_X \quad (3)$$

其中 E_T 是 H-AB(10) 或 O-AB(10) 纳米带一个单胞的总能量, E_{BE} 是裸边 AB(10) 纳米带单胞的总能量, $E_X(X=H, O)$ 是一个孤立 X 原子能量, n_X 是在一个单胞内 X 原子的数目。按照形成能定义, 负的值意味着放热反应, 其生成结构比原结构更加稳定, 对应的绝对值越大则生成结构相对原结构越稳定。对 H-AB(10) 和 O-AB(10) 纳米带, 计算获得的化学形成能分别是 -22.80, -25.31 eV/unit-cell。所以这两种纳米带相对原结构是高度稳定的, 且纳米带 O-AB(10) 比 H-AB(10) 更稳定, 显然与上面计算的结合能结果一致。为了进一步证实这个结论, 计算的 ELF (the electron localization function) 如图 1(d) 所示, ELF 用以衡量在某个空间区域内发现电子的概率, 数值设置在 0 到 1 范围, 其中 ELF=1 代表电子的强定域性, ELF=0.5 为金属键, 而 ELF=0 则意味着电子是完全离域的。图 1(d) 清楚地表明 H 和 O 端接使纳米带边缘形成强的共价键, 即增加边缘键的数目, 从而提高纳米带的能量稳定性。

研究表明 2D net-Y 结构具有非常高的热稳定性^[20]。为了检验相关纳米带的热稳定性, 我们进行 Forcite 淬火分子动力学模拟, 共选取 4 个淬火循环过程, 每个淬火循环温度从 300K 先升到 500K, 再回到 300K, 且一个淬火循环分为 20 个温度梯度, 每个温度梯度分为 100 个动力学步长, 每个动力学步长持续 1fs, 则淬火过程总时长为 8ps, 模拟结果如图 1(e) 所示。我们可以观察到三种类型纳米带的边缘结构都有一定的形变, 特别是端接原子较明显偏离原平面位置, 但带内的形变较小。而无论是裸边或是边缘钝化后的纳米带都没有观察到结构重构现象, 表明一维纳米带结构依然能保持较高的热稳定性。

3.2 纳米带电子结构及应变调控效应

为了探讨纳米带的电子性质, 计算的能带结构如图 2(a) 所示。图中蓝色曲线表示最低导带(LCB), 红色曲线表示最高价带(HVB)。可以看到裸边纳米带有子能带穿过费米能级, 所以本征纳米带呈金属性, 与以前的研究结果一致^[29]。H 饱和后, 纳米带的带隙被打开从而转变为间接带隙半导体, 其带隙大小约为 0.89eV。O 端接后, 纳米带成为准直接带隙半导体, 带隙

大小约为 0.29eV。这意味着 H 和 O 功能化能扩展纳米带在电子学领域的应用范围，即相关纳米带可用于场效应管。特别是，小的直接带隙半导体有利于光吸收，所以 O 端接纳米带更

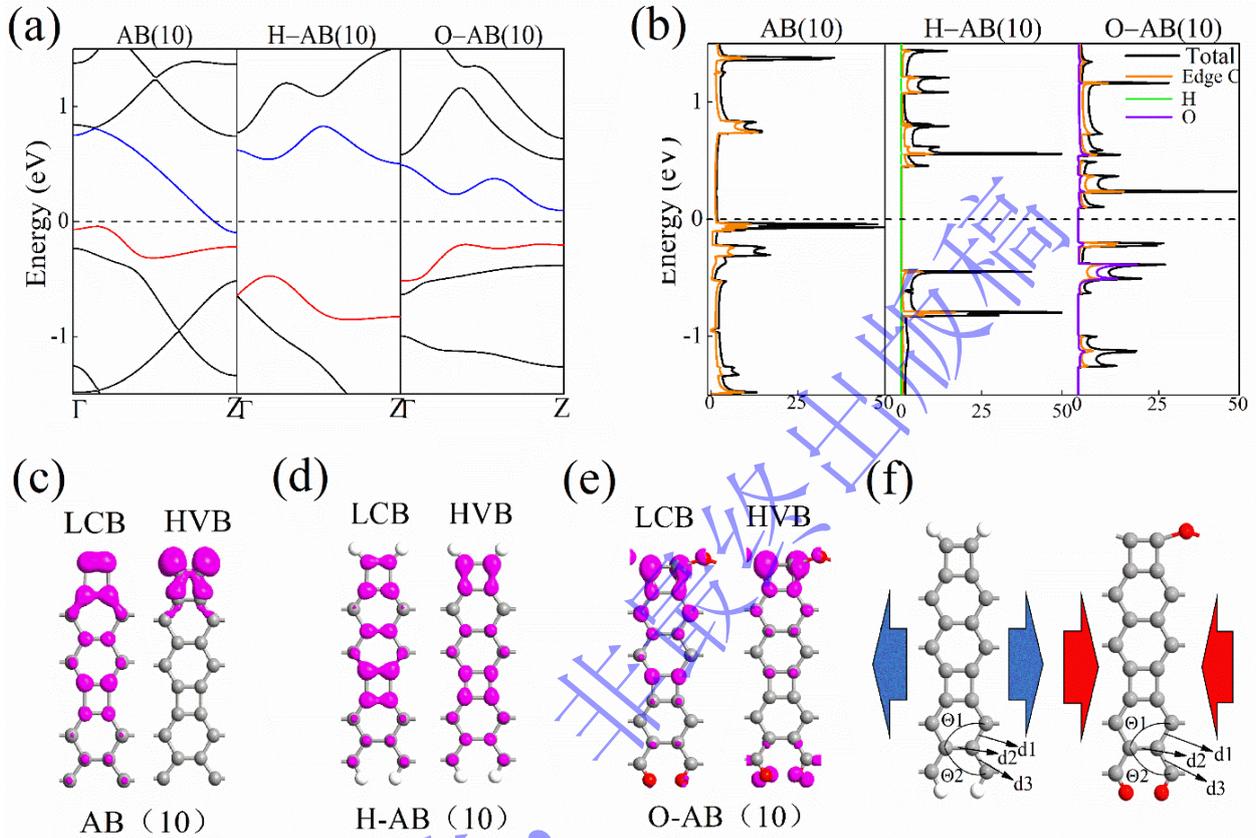


图 2 (a)纳米带能带结构；(b)纳米带态密度和投影态密度分布；(c)-(e)纳米带 LCB 及 HVB 子能带的部分电荷密度，等值面为 $0.05|e| \text{ \AA}^{-3}$ ；(f)纳米带拉伸及压缩应变示意图， d_1 - d_3 及 θ_1 - θ_2 为边缘键长及键角
 Fig. 2. (a) Band structure; (b) The density of states and the atom-projected density of states; (c)-(e) The partial charge density of LCB and HVB, the isosurface is set as $0.05|e| \text{ \AA}^{-3}$; (f) Schematic of stretched and compressed nanoribbons. The bond lengths (angles) related to edge carbon atoms and their adjacent ones are marked as d_1, d_2 , and d_3 (θ_1 and θ_2), respectively.

有利于设计宽频带光吸收及光探测器件。纳米带的总态密度(TDOS)及投影态密度(PDOS)如图 2(b)所示，这里的 PDOS 是将总态密度投影到纳米带边缘碳原子(edge C)及端接原子(H 或 O)上，以呈现它们对形成各能带的贡献。对于裸边纳米带 AB(10)，穿过费米能级的子能带(LCB)主要来源于边缘碳原子的边缘态。而 H 或 O 原子端接后，部分消除了边缘悬挂键(边缘态)，所

以纳米带成为半导体,同时我们可以看到对于 LCB 及 HVB 的形成,边缘碳原子仍有重要贡献, O 原子的贡献也占有一定的比重。这些结论也能用 LCB 及 HVB 的部分电荷密度直观地证明,如图 2(c)-(e)所示。总的来说,无论裸边或端接后的纳米带,边缘碳原子对费米能级附近的能带都有重要贡献。

下面重点探讨应变对纳米带电子特性的调控效应。我们设置应变发生在纳米带方向,单轴应变定义为 $\varepsilon=(a-a_0)/a_0$,其中 a_0 和 a 分别表示应变和未应变下纳米带方向的晶格常数,若 $\varepsilon>0.0$,则为拉伸应变; $\varepsilon<0.0$,表示压缩应变,设定应变的范围在-10%到10%之间,如图 2(f)所示。图中的边缘 C 原子及其相邻 C 原子的相关键长(角)分别标记为 d1、d2 和 d3(Θ_1 和 Θ_2)。图 3(a)-(b)所示为 H-AB(10)及 O-AB(10)在不同应变下纳米带的能带结构细节的变化,红色(黄色、蓝色)箭头表示直接(准直接、间接)带隙。从-10%的压缩应变到 10%的拉伸应变变化过程中,可以看到纳米带 H-AB(10)的 LCB 和 HVB 逐渐向费米能级靠近,但始终没有穿过费米能级。而纳米带 O-AB(10)能带结构随应变变化趋势与 H-AB(10)基本类似,但 10%的拉伸应变下 LCB 和 HVB 在费米能级处相交,导致纳米带从半导体向金属性转变。更直观的带隙变化及特征与应变的变化关系如图 3(c)所示,其中实心圆(空心菱形、菱形、空心圆)符号线表示直接(准直接、间接、零)带隙。可以看到对于 H-AB(10)纳米带,在较高的拉、压应变作用下($\varepsilon\leq-8\%$ 和 $\varepsilon\geq 4\%$),它由本征的间接带隙转变为直接带隙。对于 O-AB(10)纳米带,在较低的拉、压应变($|\varepsilon|$ 为较小的值)下,它保持本征准直接带隙特性不变($-2\%<\varepsilon\leq 6\%$)或转变为直接带隙($-4\%\leq\varepsilon\leq-2\%$)。在应变过程中, H-AB(10)始终为半导体。而 O-AB(10)纳米带在很大的应变范围内($-10\%\leq\varepsilon\leq 8\%$),也保持半导体特性。特别是,从较低的压应变($|\varepsilon|$ 为较小的值)到整个拉压力过程中,即 H-AB(10) (O-AB(10))在应变从-4% (-6%)到 10% 范围内,带隙变化趋势基本上是缩小,而在较高的压应变下($|\varepsilon|$ 为较大的值时),带隙变化较为复杂。总之,应变调节的优势是:在适当应变时,纳米带能成为直接小带隙半导体,这对于发展光吸收器件非常有利的。为

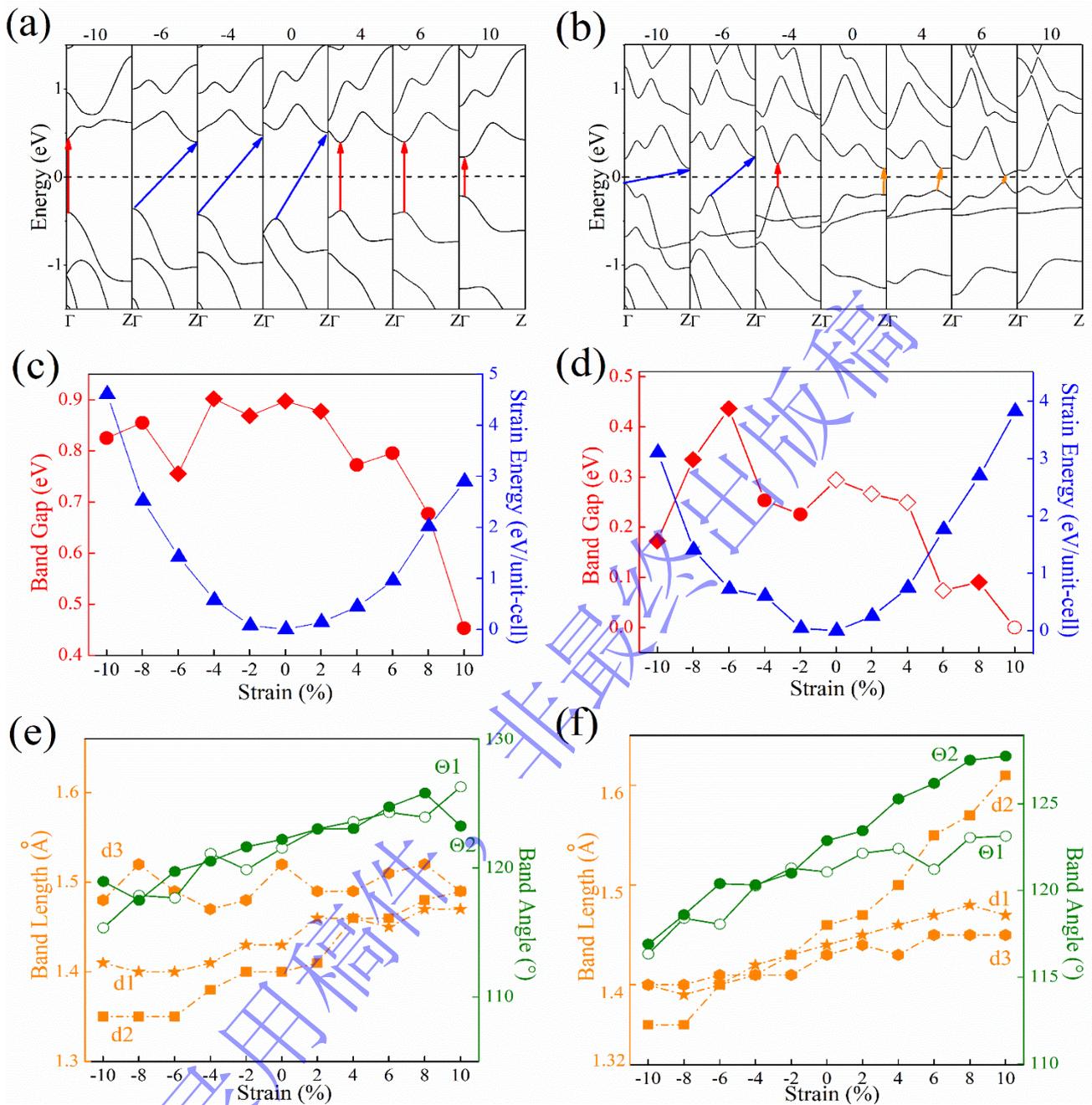


图 3 (a)-(b)边修饰纳米带能带结构的应变调控效应；(c)-(d)边修饰纳米带带隙和应变能随应变变化；(e)-(f)边修饰纳米带边缘键长及键角随应变变化

Fig. 3. The band structure versus strain for H-AB(10) (a) and O-AB(10) (b). The band gap and strain energy under different strains for H-AB(10) (c) and O-AB(10) (d); (e)-(f) The evolution of edge-atomic bond lengths and bond angles with different strains for H-AB(10) (e) and O-AB(10) (f).

为了检验纳米带由于应变而导致的形变是否仍在弹性范围内，我们计算纳米带的应变能 ΔE ，

其定义为:

$$\Delta E = E_{strain} - E_{unstrain} \quad (4)$$

其中 E_{strain} 和 $E_{unstrain}$ 分别为拉伸与未拉伸时的纳米带总能量。计算结果也呈现在图 3(c)和(d)中。显然应变能随应变的变化曲线基本上是一条抛物线,即在计算的应变范围内,所研究的形变是弹性可逆的。

众所周知,机械应变调控纳米带的电子特性的机制是非常复杂的,在这里仅对纳米带电子特性的改变做一些简单的解释。在外力作用下,纳米带几何结构发生改变,包括键长和键角的变化,从而导致纳米带电子结构的改变。如前所述,无论裸边或端接后的纳米带,边缘碳原子对费米能级附近的能带都有重要贡献(见图 2(c)-(e)),因此,为了从几何结构变化上解释上述电子结构的变化,我们计算边缘碳原子的键长及键角,它们随应变的变化情况如图 3(e)-(f)所示。通常应变发生时,引起的键长变化直接相关到应变方向与键长方向的夹角。对于 H-AB(10)(见图 3(e)),键长 d_2 受应变影响最为明显,这是因为键长方向与应变方向一致,随着应变增加(从压缩到拉伸) d_2 值显著增加,键长 d_1 也呈现类似趋势,但变化幅度比 d_2 小很多,而键长 d_3 随应变变化较为平缓。在应变从-10%到 10%增加过程中, H-AB(10)的边缘键长逐渐伸长。对于 O-AB(10)(见图 3(f)),其边缘键长与 H-AB(10) 呈现基本相同的趋势。3 个键长非规则的变化势必导致键角的变化,从图 3(e)-(f)可以清楚看到这一点,即键角 θ_1 和 θ_2 随着应变增加(从压缩到拉伸)几乎单调增加。边缘碳原子相关的这些键长及键角的变化必然会对费米能级附近的能带及态密度产生影响,最终导致带隙的变化。具体而言,拉伸应变发生时, C-C 键的键长增加,即在本征共价键结构中增加了非键电子比重,它们的能量比成键电子高,相应的状态往往出现在费米能级附近,从而减小带隙。而压缩应变为相反的过程,导致的共价键成分增加,即增加了成键电子比重,从而减少费米能级附近的态,即带隙增大。在较高的压缩应变下,即 $|\epsilon|$ 为较大的值时,情况比较复杂,因为较大的压缩,边缘端接原子由于位阻偏离平面,导致

电子结构有异常变化使带隙不增反减(见图 3(c)-(d))。

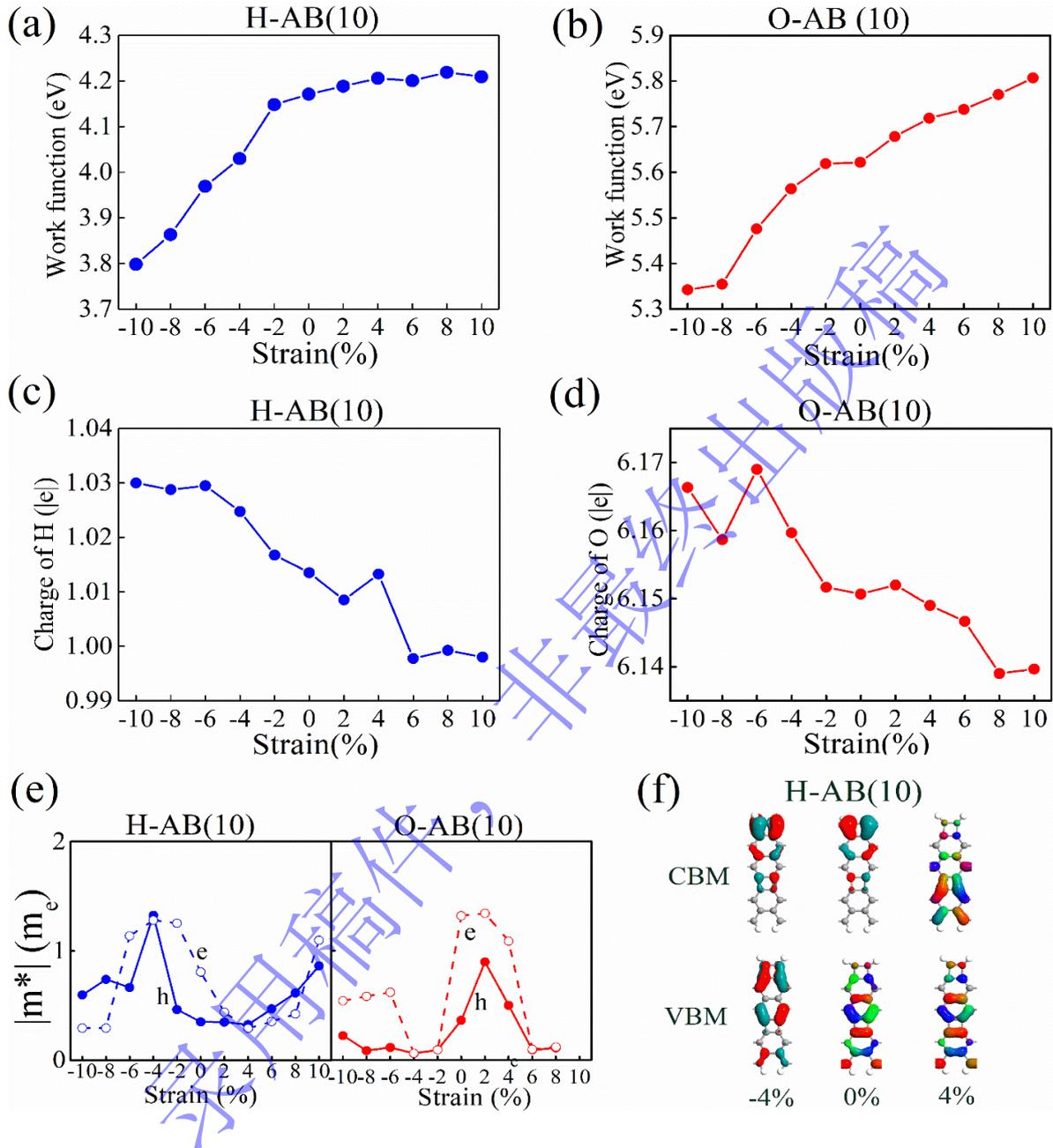


图 4 (a)-(b)边修饰纳米带功函数随应变变化；(c)-(d) 每一个 H 和 O 外层平均电子数目随应变变化；(e) 有效质量与应变变化关系；(f) H-AB(10)的 VBM 及 CBM 在几个典型应变值下的 Bloch 态, 等值面为 $0.1|e|\text{\AA}^{-3}$

Fig. 4. (a)-(b) Work function of edge-modified nanoribbons under different strains; (c)-(d) The averaged number of electrons for H and O atoms under different strains; (e) The effective mass versus strain; (f) The VBM and CBM Bloch states for H-AB (10) under several typical strains, the isosurface is set as $0.1|e|\text{\AA}^{-3}$.

应变对纳米带的功函数也有明显的影响。功函数定义为 $W=-E_F$, 这里 E_F 为系统费米能级相对

真空的能量，计算结果如图 4(a)-(b)所示。图中显示：从压缩应变到拉伸应变，功能化的两纳米带功函数都是单调增加，这说明拉伸越大，电子越难以逸出纳米带。相反，压缩越大，电子越容易逸出纳米带，这有利于利用纳米带设计场发射器件。怎样去理解应变调控纳米带功函数的物理机制？在无应变状态下(优化的几何结构)，原子间的相互作用力趋于零，然而，拉伸纳米带导致原子间距增大使相互作用力表现为吸引力，从而使费米能级下移，这一点能用端接原子(H 和 O)与纳米带之间的电荷转移来证实，我们计算的结果如图 4(a)-(b)所示。图中能看到在无应变时，H 和 O 原子都获得从纳米带转移来的电子，O 原子特别明显。当拉伸应变发生时，电子从这些端接原子回流到纳米带，这意味着纳米带费米能级随拉伸连续下移，即功函数单调增加。相反地，压缩纳米带会导致原子间距变小，使相互作用力表现为排斥力，从而使费米能级连续上移，这一点同样能用 4(a)-(b)所示的端接原子(H 和 O)与纳米带之间的电荷转移来证明，在压缩应力发生时，电子进一步从纳米带转移到端接原子，这意味着纳米带费米能级随拉伸上移，即功函数单调变小。

半导体材料的载流子输运特性密切相关到带边特性，其特征是有效质量 m^* ，定义为：

$$m^* = \hbar^2 (\partial^2 E(k) / \partial k^2)^{-1} \quad (5)$$

其中 \hbar 是约化普朗克常数， k 是波矢量， $E(k)$ 是带边附近的能量色散关系，导带最小值(CBM)状态和价带最大值(VBM)分别与电子和空穴相对应。 m^* 与应变的变化关系如图 4(e)所示，可以看到应变能明显地调控有效质量。对于 H-AB(10)纳米带的电子和空穴有效质量，在无应变时分别为 $0.816m_e$ 和 $0.360m_e$ (m_e 是裸电子质量)，最大值出现在 $\varepsilon=-4\%$ 处，分别为 $1.290m_e$ 和 $1.336m_e$ ，而最小值出现在 $\varepsilon=4\%$ 处，分别为 $0.301m_e$ 和 $0.335m_e$ ，同时发现对大部分应变电子(空穴)的有效质量是减少(增大)的。对于 O-AB(10)纳米带的电子和空穴有效质量，在无应变时分别为 $1.334m_e$ 和 $0.378m_e$ ，最大值出现在 $\varepsilon=2\%$ 处，分别为 $1.357m_e$ 和 $0.912m_e$ ，最小值出现在 $\varepsilon=4\%$ 处，分别为 $0.113m_e$ 和 $0.108m_e$ ，同时可以发现除 $\varepsilon=2\%$ ($\varepsilon=2\%$ 和 4%) 外电子(空穴)的有效质量

都是减少的。值得注意的是小的载流子有效质量有利于运输，反之则增加运输难度。这一点能用计算的 CBM 与 VBM 点的布洛赫(Bloch)态所证实，如计算的 H-AB(10)纳米带在 $\epsilon=-4\%$ ， 0% 和 4% 时 CBM 与 VBM 点的 Bloch 态如图 4(f)所示。在 $\epsilon=0\%$ 和 4% 时，VBM 的 Bloch 态分布在整个纳米带，且沿着 z(运输)方向成键，意味着空穴易于运输，对应小的空穴质量；在 $\epsilon=-4\%$ ，VBM 的 Bloch 态主要分布在纳米带上部分，且为垂直 z 方向成键，意味着空穴难于运输，对应大的空穴质量。对于 CBM 的 Bloch 态分布，它在 $\epsilon=4\%$ 时的分布范围要大于 $\epsilon=-4\%$ 和 0% 的情况，且在沿着 z 方向成键，所以在 $\epsilon=4\%$ 时电子有效质量均小于 $\epsilon=-4\%$ 和 0% 时的电子有效质量。显然，这里呈现的 CBM 与 VBM 点的 Bloch 态特性与图 4(e)计算的有效质量完全一致。

3.3 器件运输的应变调控效应及机械开关特性

最后，我们研究上述纳米带相关器件的运输特性。在以往的工作中，除涉及到本征材料及其衍生物的纳米器件的特性外，也广泛研究了纳米带边的修饰^[43]、掺杂^[44]、缺陷^[45]和相关的异质结^[46]对器件运输的调控效应。根据以上的讨论可以发现，应变会对纳米带的能带结构和功函数等产生显著调控作用，这必然引起体系电输运性质的变化^[47-48]，甚至使体系产生有应用价值的功能特性，为此我们设计了双接头纳米带器件模型，以研究与应变相关的运输特性。其结构如图 5(a)所示，该器件分为三个区域：左电极(LE)，右电极(RE)和中心散射区域(SR)。每个电极由 2 个 H(O)-AB(10)单胞构成，而散射区域则由 7 个单胞构成。

对 H-AB(10)及 O-AB(10)纳米带器件，分别考虑无应变、拉伸及压缩 3 种情况，计算的 I-V 特性如图 5(b)及(c)所示。可以看出：应变对器件的 I-V 特性有非常明显地影响，特别对于低偏压情况。例如，对于 H-AB(10)器件，偏压为 0.8V(见图 5(b))时，无应变条件下其电流为 $1.71 \times 10^{-4} \text{ nA}$ ，而应变 $\epsilon=10\%$ 时，器件电流增加到 $1.88 \times 10^2 \text{ nA}$ 。显然，若设置器件应变 $\epsilon=10\%$ 时为“开”态(I_{on})，而无应变时 ($\epsilon=0\%$) 为“关”态(I_{off})，则器件开关比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10^6$ 。类似地，对于 O-AB(10)器件，考察偏压为 0.4V 的情况，若设置器件应变 $\epsilon=-6\%$ 时为“关”态(I_{off})， $\epsilon=4\%$ 时为

“开”态(I_{on}), 则器件开关比 $I_{on}/I_{off} \approx 10^4$ 。换言之, 基于上述器件特性可以设计一个机械开关, 将偏压固定在某一个值(偏压窗保持不变), 通过拉伸及压缩纳米带使其可逆地工作在“开”和“关”态之间, 从而使这个机械开关产生大的开关比 (I_{on}/I_{off})。

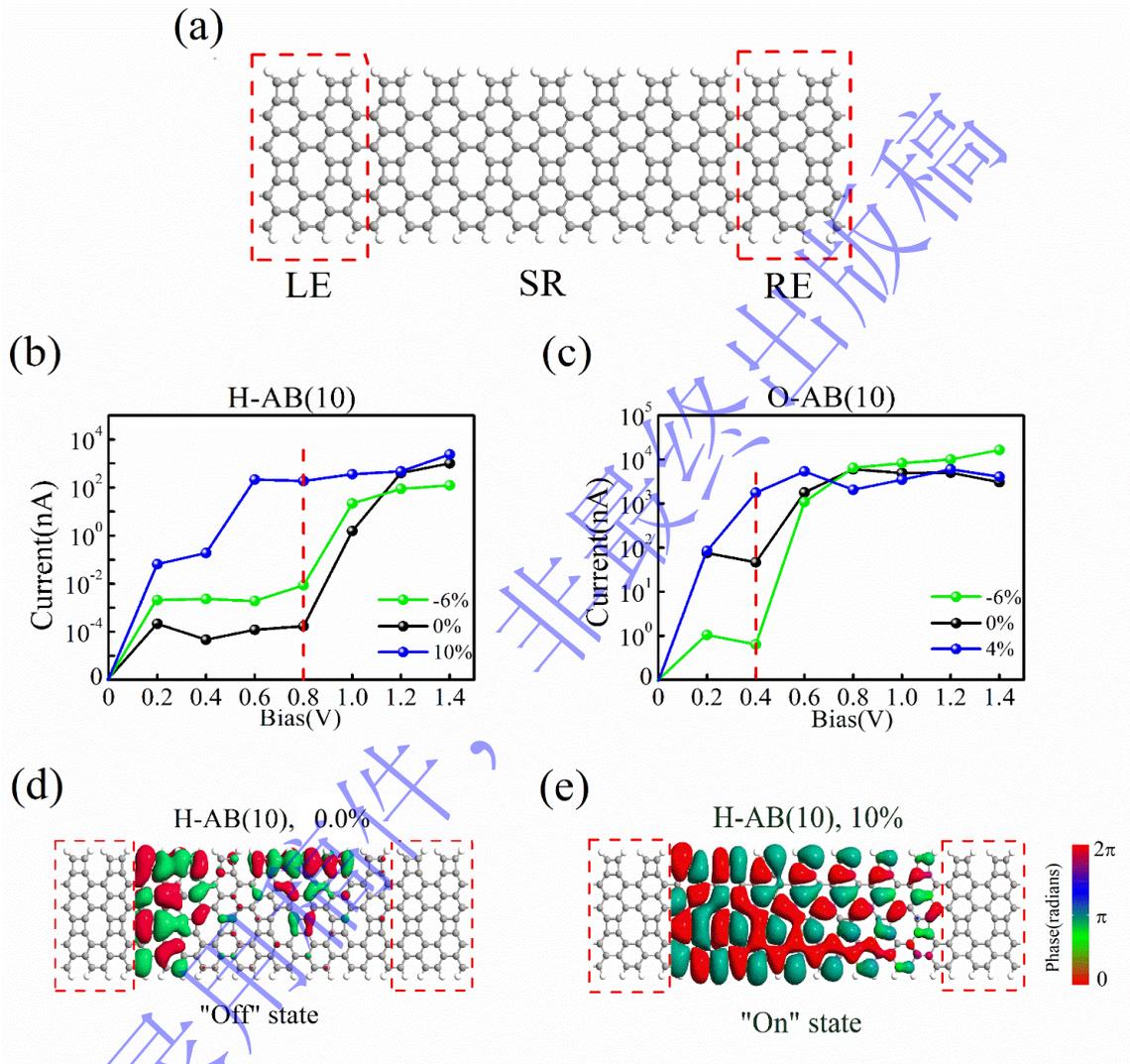


图 5 (a)基于边修饰纳米带的双探针器件模型; (b)- (c)器件的 I-V 特性; (d)- (e)H-AB(10)器件在“开”和“关”态时费米能级上的透射本征透, 等值面为 $0.02|e|\text{\AA}^{-3}$

Fig. 5. (a) Two-probe device model based on edge-modified nanoribbons; (b)-(c) The I-V characteristics of the devices; (d)-(e) The transmission eigenstates at the Fermi level, the isosurface is set as $0.02|e|\text{\AA}^{-3}$.

为了进一步证实这种机械开关, 以 H-AB(10)为例计算透射本征态。在偏压为 0.8V 时,

“关”态($\varepsilon=0\%$)及“开”态($\varepsilon=10\%$)在费米能级 E_F 上从左到右的散射区透射本征态如图(d)和(e)所示。可以看到, 在“关”态时透射本征态非常强地定域在左边区域, 电子输运极为困难, 对应非常小的电流。而在“开”态, 透射本征态几乎离域到整个散射区, 电子输运较为容易, 产生相当大的电流。因此, 这个器件有望实现极高的开关比。

4 结论

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 我们研究了 net-Y 裁剪后 AB 型纳米带在 H 和 O 端接后的结构稳态性和应变调控下的电学及器件性质。计算结果表明这些纳米带具有良好的能量与热稳定性, 裸边纳米带呈金属性, 而 H 或 O 边缘端接后都转变为半导体性。应变后可有效调节纳米带的带隙, 适当的应变能实现间接带隙到小直接带隙的转变, 有利于设计光吸收器件。应变也能改变纳米带的功函数, 特别是对于压缩应变能明显减小功函数, 这一特性有利于纳米带的场发射行为。带隙的改变与成键和非键电子比重随应变变化密切相关, 而功函数变化是由于应变时原子间的吸引与排斥力的改变所致。值得关注的是, 应变能有效地调控纳米带相关器件的 I-V 特性。据此, 我们可设计一个机械开关, 通过拉伸及压缩纳米带使其可逆地工作在“开”和“关”态之间, 从而呈现高的开关比 (I_{on}/I_{off})。这种器件对于制备柔性可穿戴电子设备也许具有重要意义。

参考文献

- [1] Hirsch A 2010 *Nat. Mater.* **9** 868
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Fischer J, Trauzettel B, Loss D 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155401
- [4] Zeng YJ, . Feng Y X, Tang L M, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 183103.
- [5] Yan Q M, Huang B, Yu J, Zheng F W, Zang J, Wu J, Gu B L, Liu F, Duan W H 2007 *Nano Lett.* **7**

- [6] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803.
- [7] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [8] Choi S M, Jhi S H, Son Y W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081407
- [9] Pisani L, Chan J A, Montanari B, Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064418
- [10] Tang Y N, Chen W G, Wang Z W, Zhao G, Cui Y Q, Dai X Q 2020 *Appl. Surf. Sci.* **530** 147178
- [11] Zhang S L, Wang N, Liu S G, Huang S P, Zhou W H, Cai B, Xie M Q, Yang Q, Chen X P, Zeng H B 2016 *Nanotechnology* **27** 274001
- [12] Liu Y, Wang G, Huang Q S, Guo L W, Chen X L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 225505
- [13] Liu Q, Li J, Wu D, Deng X, Zhang Z, Fan Z, Chen K 2021 *Phys. Rev. B* **104** 045412
- [14] Li X Y, Wang Q, Jena P 2017 *Phys. Chem. Lett.* **8** 3234
- [15] Zhang S H, Zhou J, Wang Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2015 *PNAS* **112** 2372
- [16] Aierken Y, Leenaerts O, Peeters F M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155410
- [17] Wang Z H, Zhou X F, Zhang X M, Zhu Q, Dong H F, Zhao M W, Oganov A R 2015 *Nano Lett.* **15** 6182
- [18] Malko D, Neiss C, Vines F, Gorling A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086804
- [19] Liu M Z, Liu M X, She L M, Zha Z Q, Pan J L, Li T, He Y Y, Cai Z Y, Qiu X H, Zhong D Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14924
- [20] Rong J, Dong H C, Feng J, Wang X, Zhang Y N, Yu X H, Zhan Z L 2018 *Carbon* **135** 21
- [21] Liu J W, Yu G T, Huang X R, Chen W 2020 *2D Mater.* **7** 015015
- [22] Wang Y H, Zhang K, Ren S L, Li C G, Huang X, Yang Z H 2019 *Chem. Phys. Lett.* **734** 136733
- [23] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [24] Wakabayashi K, Sasaki K, Nakanishi T, Enoki T, Technol S 2010 *Adv. Mater.* **11** 054504
- [25] Wakabayashi K, Takane Y, Yamamoto M, Sigrist M 2009 *New J. Phys.* **11** 095016
- [26] Zhao T, Fan Z Q, Zhang Z H, Zhou R L 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 475301

- [27] Niu L L, Fu H Y, Suo Y Q, Sun F, Wang S S, Zhang G P, Wang C K, Li Z L 2021 *Physica E* **128** 114542
- [28] Fu H Y, Sun F, Liu R, Bi J J, Wang C K, Li Z L 2019 *Phys. Lett. A* **383** 867
- [29] Hu J K, Zhang Z H, Fan Z Q, Zhou R L 2019 *Nanotechnology* **30** 485703
- [30] Hu J K, Fan Z Q, Zhang Z H, Zhang H 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 485001
- [31] Brandbyge M, Mozos J, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [32] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [33] Fan Z Q, Zhang Z H, Yang S Y 2020 *Nanoscale* **12** 21750
- [34] Li Y, Fan Z, Zhang Z 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 198503
- [35] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic System*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995
- [36] Xue Y., Ratner M. A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 115406
- [37] Xue Y, Datta S, Ratner M.A 2003 *Chem. Phys.* **281** 151–170
- [38] Landauer R 1970 *Philos. Mag.* **21** 863
- [39] Zhang Z H, Guo C, Kwong D J, Li J, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2765
- [40] Li Z L, Bi J J, Liu R, Yi X H, Fu H Y, Sun F, Wei M Z, Wang C K 2017 *Chin. Phys. B* **26** 098508
- [41] Sun F, Liu R, Suo Y Q, Niu L L, Fu H Y, Ji W F, Li Z L 2019 *Acta Phys. Sin.* **17** 178502
- [42] Suo Y Q, Liu R, Sun F, Niu L L, Liu L, Wang S S, Li Z L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 208502
- [43] Dong Q X, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2018 *Carbon* **130** 206
- [44] Luo A Y, Hu R, Fan Z Q, Zhang H L, Yuan J H, Yang C H, Zhang Z H 2017 *Org. Electron.* **51** 277
- [45] Souza F A, Amorim R G, Prasongkit J, Scopel W L, Scheicher R H, Rocha A R 2018 *Carbon* **129** 803
- [46] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q, Tang G P 2016 *Carbon* **98** 204
- [47] Li Z L, Zou B, Wang C K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075326

Strain Engineering of Electronic Structure and Mechanical Switch Device for Edge Modified Net-Y Nanoribbons

Xu Yong-Hu Deng Xiao-Qing Sun Lin Fan Zhi-Qiang Zhang Zhen-Hua[†]

(*Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, Changsha University of
Science and Technology, Changsha 410114, China*)

(Received ; revised manuscript received)

Abstract

Net-Y is a new two-dimensional carbon structure, which has attracted research interest recently. Here, we study the related AB-type ribbons with edge modification, focusing on their strain controlling effects on their electronic structure and device characteristics. Intrinsic ribbons are metals, but hydrogen or oxygen termination can transform them into semiconductors. Applying strain can effectively control the band gap size, resulting in a transition from an indirect band gap to a smaller direct band gap under appropriate strain, favorably to light absorbing. Strain can also alter the work function of ribbons, especially for compressive strains, the work function is lowered significantly, beneficially to improve the field emission behaviors of ribbons. The analysis demonstrates that the change in band gap size is closely related to the variation of bonding and non-bonding composition between atoms with strain, While the change of work function is due to the alteration of the attraction and repulsion forces between atoms upon strain. More interestingly, the strain can significantly regulates the I-V characteristics of devices based on related ribbons. Therefore, a strain-gated mechanical switch with a very high current switching ratio I_{on}/I_{off} can be obtained by making it reversibly work between the "on" and "off" states with stretching and compressing ribbons,

which is of great significance to develop logic circuits for flexible wearable electronic devices.

Keywords: Net-Y nanoribbons, electronic properties, strain control, work function, mechanical switch

PACS: 61.46.-w, 31.15.ae, 73.63.-b, 85.85.+j

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 61771076 and 12074046), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 2020JJ4625, 2021JJ30733), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Nos:19A029) and Hunan Provincial Innovation Foundation For Postgraduate (No: CX20210824).

† Corresponding author. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn