

BN 链掺杂的石墨烯纳米带的电学及磁学特性*

王鼎 张振华[†] 邓小清 范志强

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2013年5月16日收到; 2013年7月26日收到修改稿)

基于密度泛函理论第一性原理系统研究了 BN 链掺杂石墨烯纳米带 (GNRs) 的电学及磁学特性, 对锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 分非磁态 (NM)、反铁磁态 (AFM) 及铁磁性 (FM) 三种情况分别进行考虑. 重点研究了单个 BN 链掺杂的位置效应. 计算发现: BN 链掺杂扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs) 能使带隙增加, 不同位置的掺杂, 能使其成为带隙丰富的半导体. BN 链掺杂非磁态 ZGNR 的不同位置, 其金属性均降低, 并能出现准金属的情况; BN 链掺杂反铁磁态 ZGNR, 能使其从半导体变为金属或半金属 (half-metal), 这取决于掺杂的位置; BN 链掺杂铁磁态 ZGNR, 其金属性保持不变, 与掺杂位置无关. 这些结果表明: BN 链掺杂能有效调控石墨烯纳米带的电子结构, 并形成丰富的电学及磁学特性, 这对于发展各种类型的石墨烯基纳米电子器件有重要意义.

关键词: 石墨烯纳米带, BN 链掺杂, 输运性质, 自旋极化

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci, 72.80.Vp, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.62.207101

1 引言

2004 年, Novoselov 等^[1]用微机械剥离法成功获取单层石墨——石墨烯. 此后, 石墨烯的特殊性质及在纳米电子学中的应用引起了广泛研究. 在众多的石墨烯基材料中, 存在边缘效应的石墨烯纳米带成为人们关注的焦点. 这是由于石墨烯纳米带 (GNRs) 的两个边缘结构破坏或影响了石墨烯中的大 π 键, 改变了理想石墨烯的均匀电子结构, 使其具有更加特殊的电学性质. 在实验上对 GNRs 沿不同方向的剪裁可以得到典型的锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 和扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs)^[2-4]. 计算表明: 在不考虑自旋磁性的情况下, ZGNRs 为金属性, 但 ANGRs 一般为半导体^[5]. ZGNRs 费米能级附近的导带与价带局域在其边缘, 呈现局域边缘态, 因此边缘的电子输运很大程度上决定材料的导电性. 石墨烯纳米带的带隙仅仅随带的宽度与边缘形状有一定变化, 难以满足其在纳米电子器件中的广泛应用, 因此通常通过引用缺陷^[6]、掺杂^[7-12]、形变^[13]、外加磁场

或电场^[14,15]、吸附^[16]等方法改变其性质. 随着技术的迅猛发展, 实验上已制备出基于石墨烯的场效应晶体管^[17]、p-n 结、自旋过滤器和单分子探测器^[18]等分子器件.

掺杂一直是石墨烯研究中的热门话题, 随着对石墨烯控制技术的不断提高, 掺杂也趋于多样化、复杂化. 研究发现, 不仅是掺杂元素, 掺杂位置和浓度都是影响纳米带性质的重要因素. 在众多掺杂元素中, 由于硼、氮与碳的物理化学性质相近, 且硼或氮替换石墨烯中任一碳原子只会对其几何结构有微小影响, 因此石墨烯的 BN 掺杂是一个热门的研究方向. 实验上^[19,20]早已证明: BN 也能形成稳定的类似石墨烯的六角 BN 纳米带, 边缘氢饱和的 BN 纳米带是具有宽带隙的绝缘体, 且锯齿边 BN 纳米带带隙随宽度增加而减小, 扶手椅边 BN 纳米带的带隙随宽度增加有振荡性^[21]. 最近研究报导, 对 BN 纳米带中掺杂 C 原子可诱发电子自旋极化^[22]. 这些都证明了 B 和 N 元素在石墨烯的研究中具有重要意义. BN 掺杂石墨烯的方式有多种, 常见的有 B 或 N 的单独掺杂^[7-9]、BN 对的掺杂^[10,11]、BN 链掺杂^[12]及 BN

* 国家自然科学基金 (批准号: 61371065, 61071015, 61101009, 61201080)、湖南省教育厅重点资助科研项目 (批准号: 12A001)、湖南省高校科技创新团队支持计划和湖南省重点学科建设项目资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lgzhang@sohu.com

纳米带与石墨烯构成异质结^[23–26]. 最近 Qiu 等^[27]发现, 通过给 BN 链任一位置掺杂一个碳原子可使整个链显示出明显的整流效应和负微分电阻效应. 而 Xiao 等^[28]发现单条 B(N) 链对 AGNRs 掺杂会使其从半导体变为金属, 而对 ZGNRs 掺杂会使其在费米能级附近的电子透射系数大大增加. 同时 He 等^[25]发现, 对于一定宽度的 *h*-BN 纳米带通过与不同宽度的 GNRs 构成异质结, 会出现绝缘体到金属的转变. 因此, BN 链掺杂对 GNRs 的电学及磁学性质的影响研究具有重要意义.

本文利用基于密度泛函理论第一性原理研究 BN 链掺杂 GNRs 的电学及磁学特性. 重点研究单个 BN 链掺杂的位置效应. 研究表明: BN 链掺杂能有效调控石墨烯纳米带的电子结构, 并形成丰富的电学及磁学特性.

2 计算模型及理论方法

图 1 所示为我们研究的 BN 链掺杂的 GNRs 模型. 其中 BN 链沿 GNRs 长度延伸方向进行掺杂. 为避免悬挂键, 边缘用氢原子进行饱和. 对于 AGNRs, 如图 1(a) 所示, 我们掺杂的是扶手椅型的 BN 链. 而对于 ZGNRs, 如图 1(b) 所示, 掺杂的是锯齿型 BN 链. 无论是 AGNRs 或 ZGNRs, 每次掺杂只用单个 BN 链, 位置分别选为边缘 (P1), 次中间 (P2) 和中间 (P3) 3 个位置进行研究, 图中黑色虚线即表示这些位置. 为方便理解, 图 1(a) 给出的是 AGNR 的 P1 位置掺杂模型, 图 1(b) 则是 ZGNR 的 P2 位置掺杂模型. 按传统习惯, GNR 的带宽 W 定义为沿宽度方向碳原子链排数. 对于 ZGNRs, W 为锯齿型碳原子链排数; 而对于 AGNR, W 则为二聚型 (dimer) 碳原子链排数. 所以, 我们将单个 BN 链掺杂的 Z (A) GNR 表示为 Z (A) GNR(W, P_i), $i = 1, 2, 3$ 分别表示掺杂的不同位置. 图中的虚线方框表示最小周期性重复单元 (单胞), 我们即选取此单胞进行计算. 未掺杂的完整 Z (A) GNR 表示为 Z (A) GNR(W).

为了研究上述模型的电学及磁学特性, 我们选取 AGNR(11, P_i) 和 ZGNR(5, P_i) 作为代表, 并采用基于密度泛函理论的第一性原理方法的 ATK 软件包^[29–31]进行计算. 为了求解 Kohn-Sham 方程, 交换关联势选用广义梯度近似 (GGA). 同时用局域轨道展开价电子态, 考虑原子极化的影响, 我们的基函数组选用 DZP (double ζ + polarization). 原子实则采用 Troullier Martins 赝势. 在简约布里渊区采用 $1 \times 1 \times 500$ 的 k 点抽样, 能量截断半径 (mesh

cut-off) 的取值为 150 Ry, 主要控制实空间积分网络划分的大小以及泊松方程的求解, 并达到计算效率和精度的平衡. 选择 Quasi Newton 方法对几何结构进行优化, 使其原子间的残存应力减少到 0.05 eV/Å 以内.

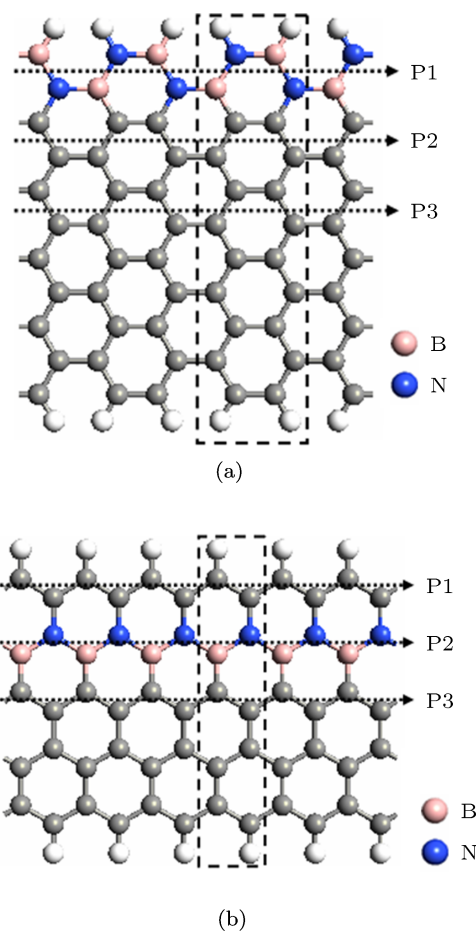


图 1 计算模型, (a) 和 (b) 分别表示 AGNR 和 ZGNR 3 个不同位置 ($P_i, i = 1, 2, 3$) 的 BN 链掺杂的模型

3 计算结果与分析

石墨烯被剪裁成 1 维 (1D) GNRs 后, 由于其横向量子限域效应, 使其表现出不同于 2D 石墨烯的电学和磁学性质. 而这些性质又对 GNRs 的边缘结构及边缘态非常敏感, 从而使 AGNRs 与 ZGNRs 表现出完全不同的电学和磁学性质, 如不同的能带结构, ZGNRs 有磁性, 但 AGNRs 无磁性, 等等. 所以, 下面对 BN 链掺杂的 AGNRs 与 ZGNRs 的电学和磁学特性分别进行研究.

3.1 扶手椅型石墨烯纳米带

如前述, 对 AGNRs, 我们选取 AGNR(11, P_i) 作为代表, 对 P_1, P_2, P_3 不同位置分别掺杂单个 BN

链的情况进行计算, 其能带结构及透射谱如图 2(a) 和 (b) 所示. 为了便于比较, 未掺杂 (no-doping, ND) 的纯 AGNR(11) 能带结构及透射谱也画于图 2 之中. 其中虚线表示费米能级. 由图 2 可知, 导带底与价带顶都在 Γ 点. 未掺杂的 AGNR(11) 带隙大小为 0.15 eV. 而 P1 位置的掺杂使带隙急剧增大到 0.78 eV. 而 P2 和 P3 位置的掺杂带隙分别为 0.31 eV 和 0.25 eV. 由此可知: AGNR 掺杂 BN 链能使带隙增加; 不同位置的掺杂, 能使其成为带隙丰富的半导体, 即能实现从宽带隙到窄带隙的变化. 这意味着可以根据半导体技术及纳米电子器件对带隙大小的具体需要, 选择在 AGNR 中不同位置进行 BN 链掺杂. AGNR 掺杂 BN 链能增加带隙是因为 BN 纳米带是宽带隙的半导体, 当它掺杂到 AGNRs 中后与基体作用, 导致 AGNRs 带隙相应增大. P1 位置掺杂时对带隙影响最为明显, 这是由于如此掺杂改变了 AGNR 的边缘态, 从而对纳米带的电子特性产生最大的影响.

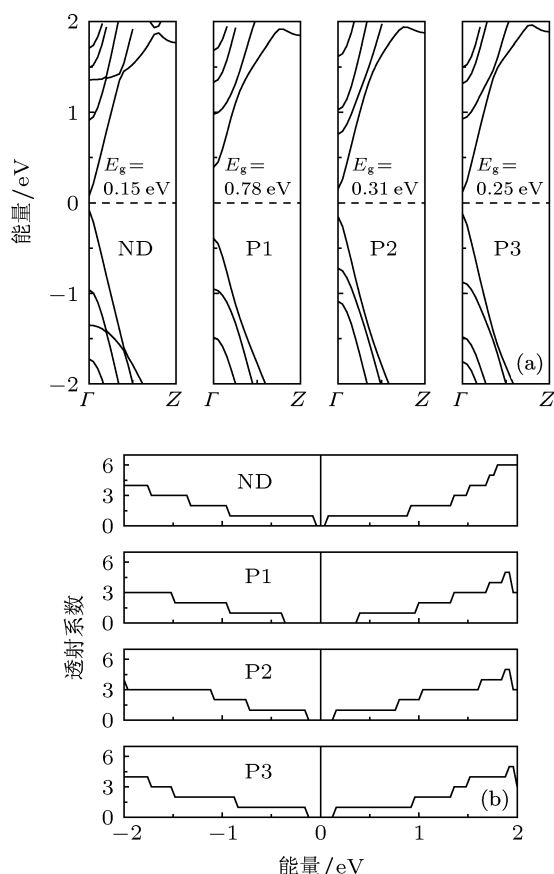


图 2 扶手椅型石墨烯纳米带在 ND 和 P1, P2, P3 位置 BN 链掺杂的能带结构 (a) 及透射谱 (b)

从图 2(b) 可以看出, 电子透射谱与能带结构的变化情况完全一致, 即 BN 链掺杂后费米能级附近的“零透射”范围增大. 能带结构决定材料的电学特

性, 而透射谱则直接反应材料的电子输运性质. 所以, BN 链掺杂对 AGNR 的电学性质有强的调控作用.

3.2 锯齿型石墨烯纳米带

边缘氢饱和的 ZGNRs 具有多重自旋态: 自旋未极化的非磁性态 (NM)、自旋极化的铁磁态 (FM) 和反铁磁态 (AFM), 且能量大小顺序为 $E_{NM} > E_{FM} > E_{AFM}$ ^[32-34], 因此 AFM 是最稳定的基态. 为验证这些结论, 我们分别计算了非掺杂的 ZGNR(5) 在三种自旋态下的一个单胞的能量, 计算结果显示 E_{AFM} 为最稳定的基态, E_{FM} , E_{NM} 分别比 E_{AFM} 高 6 meV 和 36 meV, 其能量顺序及能差与上述文献基本一致. 然而, 最近的实验表明石墨烯能呈现内在的 FM 态^[35], 施加磁场^[36] 或横向电场^[37] 也能使 FM 态成为更稳定的状态. 另一方面, Sepioni 等^[38] 报道在他们的石墨烯样品中没有发现 FM 态, 仅仅只有弱的顺磁性 (PM). 其他的研究则表明: 在一定的温度下^[39] 或在弹道电流通过石墨烯时^[40], 自旋极化态 (AFM 和 FM) 相对 NM 态则是不稳定的. 这些结果意味着在不同的实验条件下, ZGNRs 的多重自旋态都可能出现. 因此, 为了模拟实验中可能的情况, 考虑 ZGNRs 的多重自旋态是必要的. 下面我们以 ZGNR(5) 作为代表, 分 3 种自旋态, 计算它的 BN 链掺杂效应.

3.2.1 非磁性态

图 3(a) 和 (b) 所示是非磁性态 ZGNR(5) 及 ZGNR(5, Pi) ($i = 1, 2, 3$) 的能带结构及透射谱. 可以看出未掺杂 (ND) 的 ZGNR(5) 为金属性, 且能带结构及透射谱关于费米能级对称. P1 位置的 BN 链掺杂, ZGNR 虽仍保持金属性, 但在费米能级附近的透射值降低了许多, 这是因为 P1 位置的掺杂改变了 ZGNR 的边缘态. 还可以看到, P1 掺杂不仅使导带底位置发生了改变, 还使其他能带整体下移, 导致在 $-2 \sim 2$ eV 范围内, 费米能级以下的能带减少, 费米能级以上的能带增加. P2 位置的掺杂对能带的影响与 P1 大致相反, 价带下的能带上移. 由图 3(b) 可知, 在费米能级处出现了一个透射谷, 且值为零. 由此可见: P2 位置的掺杂使 ZGNR 成为窄带隙半导体 (准金属). P3 位置掺杂的 ZGNR, 导带与价带相交, 在费米能级处出现了一个小的透射峰, 所以仍为金属性. 总之, BN 链掺杂非磁性态 ZGNR, 其金属性降低, 并出现准金属的情况.

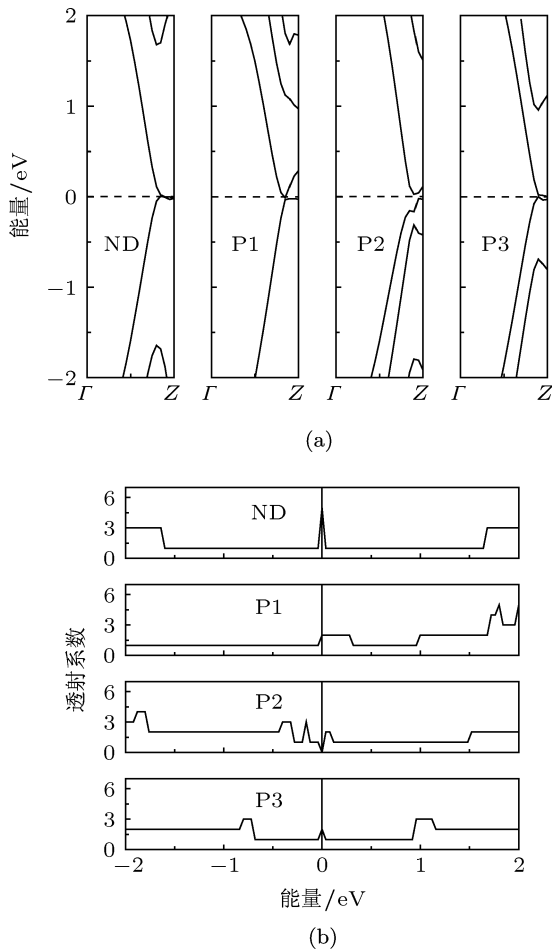


图3 NM锯齿型石墨烯纳米带在ND和P1, P2, P3位置BN链掺杂的能带结构(a)及透射谱(b)

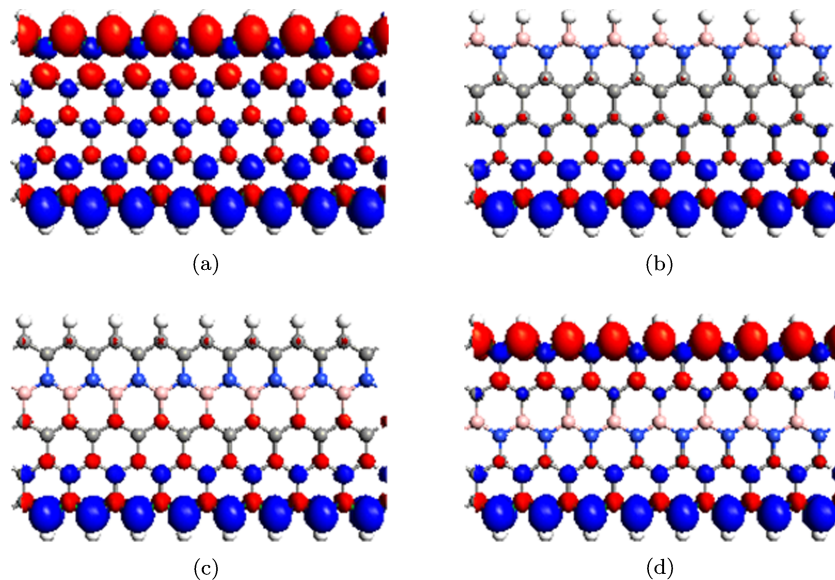


图4 AFM态锯齿型石墨烯纳米带电子自旋极化电荷密度($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$)的等值面图 (a), (b), (c)和(d)分别表示ND和P1, P2, P3位置BN链掺杂时的情况

图5(a)和(b)所示是AFM态ZGNR(5)及ZGNR(5, Pi) ($i = 1, 2, 3$)的能带结构及透射谱. 在ND时, 由于 α 自旋和 β 自旋的电荷密度分布是关

3.2.2 反铁磁态

图4所示为AFM态ZGNR(5)及ZGNR(5, Pi) ($i = 1, 2, 3$)的自旋极化电荷密度($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$)的等值面图, 其中 ρ_α 和 ρ_β 分别表示 α 自旋和 β 自旋的电荷密度. 图中红色(α 自旋)和蓝色(β 自旋)等值面分别取为 $\pm 0.005|e|/\text{\AA}^3$. 未掺杂的ZGNR具有反铁磁序, 即同侧边缘为铁磁性, 相对的两边缘反铁磁性耦合. 这是因为石墨烯中存在两套子晶格: A晶格和B晶格. 他们的未成键 π 电子的自旋方向是相反的, 相对的两边缘恰好存在未抵消的A晶格和B晶格碳原子的 π 电子自旋磁矩, 所以磁性最大, 且呈现反铁磁性耦合. 而掺杂的ZGNR(5, Pi) ($i = 1, 2$)表现出铁磁性. 原因是BN链是无磁性的, B或N原子中的3个价电子与邻近的原子形成3个 σ 键, 对B原子来说已没有剩余的未成键的价电子去贡献磁性. 对于N原子, 虽然有2个剩余的未成键的价电子, 但自旋方向相反而无净磁矩. 所以P1位置掺杂时, 自然导致ZGNR一个边缘上的磁性消失. 此时 β 自旋是多子(majority)态, 而 α 自旋是少子(minority)态. 对于P2位置掺杂, P1位置上的锯齿型碳链刚好是A晶格和B晶格碳原子交错出现, 所以也没有净磁矩. P3位置掺杂时, BN链处于带的中间位置, 对两边缘上的磁性只有很小的影响.

于纳米带中央对称的, 因此他们的能带是简并的, 并为有一定带隙的半导体. 当P1和P2位置掺杂BN链时, 如上述, β 自旋电子是多子, α 自旋的电子

是少子, 他们有不同的能带占据情况, 这必然导致能带简并消除, 即与 β 自旋相关的导带向下移动穿过费米能级, 而与 α 自旋相关的价带向上移动穿过

费米能级. P3 位置掺杂时, 可以清楚看出, β 自旋电子在费米能级上及附近均有强的透射, α 自旋电子在费米能级附近一个小的能量范围内为“零透射”.

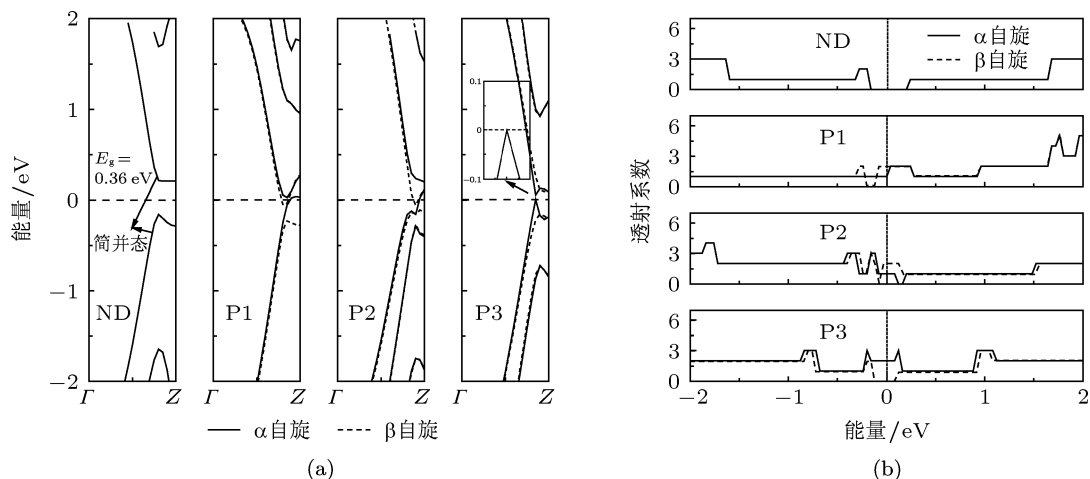


图5 AFM 态锯齿型石墨烯纳米带在 ND 和 P1, P2, P3 位置 BN 链掺杂的能带结构 (a) 及透射谱 (b)

综上所述, AFM 态下未掺杂的 ZGNR 为半导体, P1 和 P2 位置 BN 链掺杂能使其成为金属, 但 P3 位置的 BN 链掺杂使 ZGNR 表现出半金属性 (half-metallic).

3.2.3 铁磁态

图 6 所示为 FM 态 ZGNR(5) 及 ZGNR(5, P_i) ($i =$

1, 2, 3) 的自旋极化电荷密度 ($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$) 的等值面图, 其中 ρ_α 和 ρ_β 分别表示 α 自旋 (红色) 和 β 自旋 (蓝色) 的电荷密度. α 自旋为多子态. 显然, 无论 ZGNR 是否掺杂 BN 链都具有铁磁序, 这一铁磁稳态可通过施加外磁场来实现. 在 P1 和 P2 位置掺杂 BN 链时, ZGNR(5, P_i) ($i = 1, 2$) 铁磁性明显减弱.

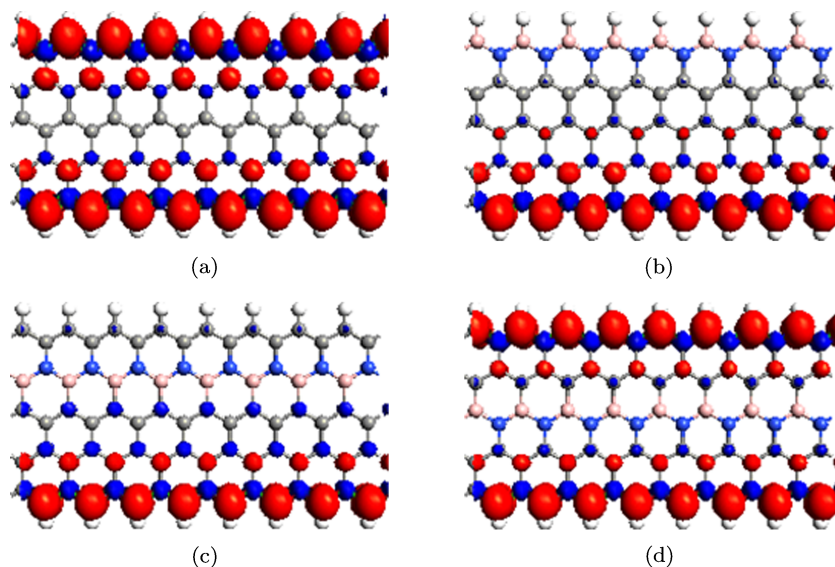


图6 FM 态锯齿型石墨烯纳米带电子自旋极化电荷密度 ($\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$) 的等值面图. α 自旋 (红色) 是多子态. (a), (b), (c) 和 (d) 分别表示 ND 和 P1, P2, P3 位置 BN 链掺杂时的情况

原因如上所述, 相对应的能带结构及透射谱如图 7(a) 和 (b) 所示. 在 ND 时, FM 态 ZGNR 与 α 自旋和 β 自旋相对应的能带相对于 AFM 态的简并已消除, 因为此时, α 自旋是多子态, β 自旋是少子态,

这必然导致能带简并消除, 即与 α 自旋相关的导带向下移动穿过费米能级, 以提供更多态让电子填充, 而与 β 自旋相关的价带向上移动穿过费米能级, 以减少可供电子填充的态. 从而导致明显的金属性.

当 P1 和 P2 位置掺杂 BN 链时, 虽然费米能级附近的带结构有一定程度的改变, 但金属性保持不变. P3 位置掺杂时, 几乎与 ND 时情况相差无几.

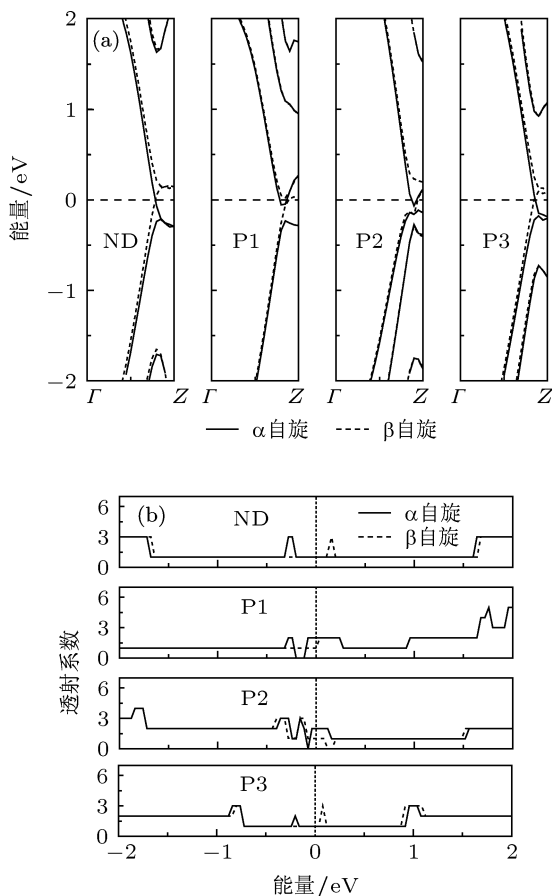


图 7 FM 态锯齿型石墨烯纳米带在 ND 和 P1, P2, P3 位置 BN 链掺杂的能带结构 (a) 及透射谱 (b)

为了了解 BN 链掺杂后石墨烯的几何结构的稳定性, 我们计算形成能 (formation energy), 其定义为 $\Delta E = (E_{\text{GNR+BN-chain}} + E_{\text{C-chain}}) - (E_{\text{GNR}} + E_{\text{BN-chain}})$, 其中 $E_{\text{GNR+BN-chain}}$, $E_{\text{C-chain}}$, E_{GNR} 和 $E_{\text{BN-chain}}$ 分别为一个单胞内 BN 链掺杂的 GNR、被 BN 链所替代的碳链、纯 GNR 及 BN 链的能量. 计算结果列于表 1, 可以看出, 均为吸热反应, 但其值较小, 即需要克服一个较小的势垒才能形成 BN 链掺杂石墨烯. 同时可以看出, 掺杂位置对形成能的影响不明显.

另外, 我们也对 BN 链掺杂来调控不同宽度的 GNR 的电子结构进行了计算, 结果表明: 其能隙对掺杂位置及 GNR 的宽度都非常敏感, 主要结论是: BN 链掺杂后, AGNR 始终保持半导体性, 但带隙大小的变化比较复杂; NM 态和 FM 态 ZGNR 始终保持金属性 (或变为准金属性), 但 FM 态时有自旋极化现象; 而对 AFM 态 ZGNR, 可能出现半金属性,

但与掺杂位置及 GNR 的宽度有关, 如 ZGNR(8) 在邻近和次邻近中线进行 BN 链掺杂, 均能观察到半金属性质.

表 1 BN 链掺杂 GNR 形成能 (单位为每单胞 eV)

GNR 类型	P1 位置	P2 位置	P3 位置
AGNR	2.672	3.244	3.195
ZGNR(NM)	1.359	1.280	1.341
ZGNR(AFM)	1.390	1.310	1.369
ZGNR(FM)	1.384	1.304	1.363

3.3 石墨烯纳米片段

为了说明 BN 链掺杂石墨烯纳米片段 (GNF) 在铁磁相的电子输运特性, 我们以 6 个单胞长的 BN 链掺杂的锯齿边 GNF 为例, 将其夹入两纯 ZGNR 电极中, 构成双探针系统. 如图 8(a) 所示, 其中左 (L)、右 (R) 电极胞为 3 个单胞的 ZGNR, 散射区 (C) 中的每边屏蔽层厚度为 4 个单胞, 以充分屏蔽 BN 链掺杂 GNF 对电极的影响. 我们仍用 P1, P2 和 P3 表示 BN 链掺杂位置. 计算所得的平衡态时的透射谱, 如图 8 (b) 所示. 显然, 没有出现半金属的情况, 与图 7 类似, 但两者的自旋极化有明显的区别. 当然, 这是容易理解的, 因图 7 是 1D 石墨烯纳米带 BN 链掺杂的情况, 而图 8 对应 0D 石墨烯纳米片段 BN 链掺杂的情况.

4 结论

利用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 BN 链掺杂对 GNRs 电学及磁学特性的影响. 从本质上讲, 所谓掺杂就是通过改变 GNRs 的局部化学构成, 进而改变它的局部电荷分布、局部电子态及局部势分布, 从而在整体上调控 GNRs 电学及磁学特性. 对 ZGNRs, 我们分 NM, AFM 及 FM 三种情况分别进行考虑. 重点研究 BN 链掺杂的位置效应. 结果表明: BN 链掺杂 AGNRs 能使带隙增加, 不同位置的掺杂, 能使其成为带隙丰富的半导体. BN 链掺杂非磁性态 ZGNR 的不同位置, 其金属性均降低, 并能出现准金属的情况; BN 链掺杂反铁磁态 ZGNR, 能使其从半导体变为金属或半金属, 这取决于掺杂的位置; BN 链掺杂铁磁态 ZGNR, 其金属性保持不变. 这一研究表明: BN 链掺杂能有效调控石墨烯纳米带的电子结构, 并形成丰富的电学及磁学特性, 这对于发展各种类型的石墨烯基纳米电子器件有重要意义.

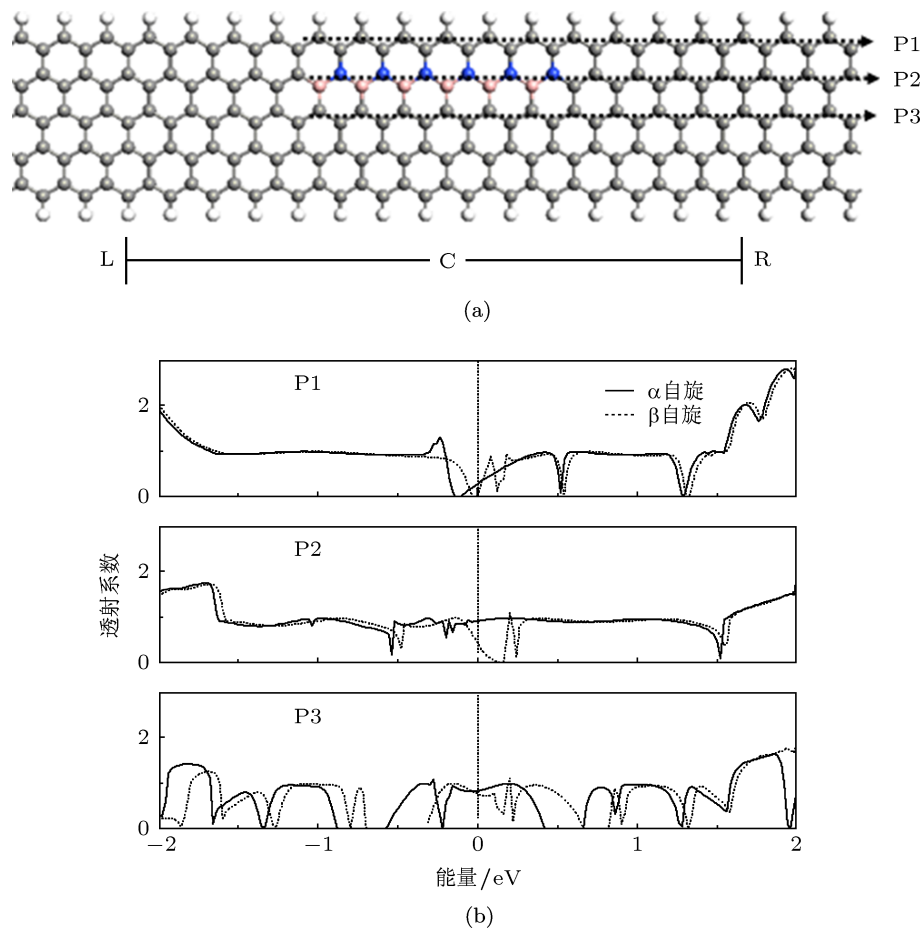


图 8 (a) BN 链掺杂石墨烯的双探针系统; (b) P1, P2, P3 位置掺杂时双探针系统的透射谱

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonosov S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7156 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2009 物理学报 **58** 7156]
- [3] Han M, Zhang Y, Zheng H B 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 037302
- [4] Ouyang F P, Chen L J, Xiao J, Zhang H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 047304
- [5] Wang X M, Liu H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047102 (in Chinese) [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 **60** 047102]
- [6] Oswald W, Wu Z G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115431
- [7] Lin Q, Chen Y H, Wu J B, Kong Z M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097103 (in Chinese) [林琦, 陈余行, 吴建宝, 孔宗敏 2011 物理学报 **60** 097103]
- [8] Faccioni R, Werner L F, Pardo H, Goyenola C, Ventura O N, Momburu A W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18961
- [9] Fang Z Q, Xie F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077303 (in Chinese) [范志强, 谢芳 2012 物理学报 **61** 077303]
- [10] Liu Z M, Zhu Y, Yang Z Q 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 074708
- [11] Xiao J, Yang Z X, Xie W T, Xiao L X, Xu H, Ouyang F P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 027102
- [12] Xiao H P, Chen Y P, Xie Y E, Ouyang T, Zhang Y, Zhong J X 2012 *J. Appl. Phys.* **122** 113713
- [13] Tang G P, Zhou J C, Deng X Q, Fan Z Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 023104
- [14] Ni Z Y, Liu Q H, Tang K C, Zhen J X, Zhou J, Qin R, Gao Z X, Yu D P, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [15] Kan E J, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 234116
- [16] Ozcelik V O, Ciraci S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155421
- [17] Liang G, Neophytou N, Lundstrom M S, Nikonov D E 2007 *IEEE Trans. Electron Dev.* **54** 4
- [18] Mao J H, Zhang H G, Liu Q, Shi D X, Gao H J 2009 *Physics* **38** 378 (in Chinese) [毛金海, 张海刚, 刘奇, 时东霞, 高鸿钧 2009 物理 **38** 378]
- [19] Jin C, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
- [20] Han W Q, Wu L, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223103
- [21] Du A J, Smith S C, Lu G Q 2007 *Chem. Phys. Lett.* **447** 181
- [22] Wang D J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057302 (in Chinese) [王道俊 2013 物理学报 **62** 057302]
- [23] Ci L J, Jin C H, Jariwala D, Wu D X, Li Y J, Srivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 *Nature Mater.* **9** 430
- [24] Chen X F, Lian J S, Jiang Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 125437
- [25] He J, Chen K Q, Fan Z Q, Tang L M, Hu W P 2010 *Appl. Phys. Lett.*

- 97 193305
- [26] Dong J C, Li H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17259
- [27] Qiu M, Liew K M 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 054305
- [28] Xiao H P, Chen Y P, Xie Y E, Ouyang T, Zhang Y, Zhong J X 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 113713
- [29] Taylor J, Guo H, Wang 2001 *J. Phys. Rev. B* **63** 245407
- [30] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [31] Zeng J, Chen K Q 2012 *Chem. Phys.* **14** 8032
- [32] Li Z Y, Qian H Y, Wu J, Gu B L, Duan W H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206802.
- [33] Zheng X H, Lan J, Wang X L, Huang L F, Hao H, Zeng Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 053101
- [34] Zheng H X, Duley W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045421
- [35] Wang Y, Huang Y, Song Y, Zhang X, Ma Y, Liang J, Chen Y, 2009 *Nano Lett.* **9** 220
- [36] Rojas F M, Rossier J F, Palacios J J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136810
- [37] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [38] Sepioni M, Nair R R, Rablen S, Narayanan J, Tuna F, Winpenny R, Geim A K, Grigorieva I V 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 207205
- [39] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [40] Areshkin D A, White C T 2007 *Nano Lett.* **7** 3253

Electrical and magnetic properties of graphene nanoribbons with BN-chain doping*

Wang Ding Zhang Zhen-Hua[†] Deng Xiao-Qing Fan Zhi-Qiang

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 16 May 2013; revised manuscript received 26 July 2013)

Abstract

By using the first-principles method based on the density-functional theory, electrical and magnetic properties of graphene nanoribbons (GNRs) with the BN-chain doping are systematically studied. For the zigzag-edge graphene nanoribbon (ZGNR), its multispin-state properties: spin-unpolarized non-magnetism (NM) state, spin-polarized ferromagnetic (FM), and anti-ferromagnetic (AFM) states, are considered. The emphasis on our investigations is the effect of doping position for a single BN-chain. It is found that the BN-chain doping armchair-edge graphene nanoribbon (AGNR) has an increase in bandgap and becomes semiconductors with various different bandgaps upon the doping positions. When the ZGNR at the NM state is doped by the BN-chain, its metallic property is weakened, and the quasi-metallic property can also occur. The BN-chain doping ZGNR at the AFM state makes it change from a semiconductor to a metal or half-metal, depending on doping positions. And the BN-chain doping ZGNR at the FM state always keeps its metallic property unchanged regardless of the doping positions. These results indicate that the BN-chain doping can effectively modulate the electronic structure to form abundant electrical and magnetic properties for GNRs. It is of important significance for developing various kinds of nanodevices based on GNRs.

Keywords: graphene nanoribbon, BN-chain doping, electronic transport, spin polarization

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci, 72.80.Vp, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.62.207101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61371065, 61071015, 61101009, 61201080), the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 12A001), the Science and Technology Innovation Team in Colleges and Universities of Hunan Province, China, and the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: lgzhang@sohu.com