

# 周期性纳米洞内边缘氧饱和和石墨烯纳米带的电子特性\*

曾永昌 田文 张振华†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2013年8月4日收到; 2013年9月2日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了内边缘氧饱和的周期性锯齿形石墨烯纳米带 (GNR) 的电子特性. 研究表明: 对于锯齿形石墨烯纳米带 (ZGNRs), 在非磁性态时不仅始终为金属, 且金属性明显增强; 反铁磁态 (AFM) 时为半导体的 ZGNR, 凿洞后可能成为金属; 但铁磁态 (FM) 为金属的 ZGNR, 凿洞后一般变为半导体或半金属. 而对于锯齿形的扶手椅形石墨烯 (AGNRs), 其带隙会明显增加. 深入分析发现: 这是由于氧原子对石墨烯纳米带边的电子特性有重要的影响, 以及颈次级纳米带 (NSNR) 及边缘次级纳米带 (ESNR) 的不同宽度及边缘形状 (锯齿或扶手椅形) 能呈现出不同的量子限域效应. 这些研究对于发展纳米电子器件有重要的意义.

**关键词:** 石墨烯纳米带, 纳米洞, 内边缘氧饱和, 电子特性

**PACS:** 61.48.Gh, 73.22.Pr, 73.20.At, 72.80.Vp

**DOI:** 10.7498/aps.62.236102

## 1 引言

自 2004 年, 单层石墨烯带被 Geim 与 Novoselov 成功制备以来<sup>[1]</sup>, 石墨烯由于在电学、力学的方面的优异性质、引起人们极大地研究兴趣<sup>[2-7]</sup>. 若将石墨烯沿不同方向“裁剪”, 会得到具有不同边缘结构的石墨烯纳米带 (GNRs), 典型的形状有两种: 扶手椅型石墨烯纳米带 (AGNRs) 和锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs). 两种纳米带因不同的边缘结构而存在性质上相距甚远的边缘态, 使得 AGNRs 呈现半导体导电性质, 而 ZGNRs 呈现金属导电性质<sup>[8]</sup>.

随后人们研究发现某些缺陷的存在以及部分边缘杂质原子能够使得石墨烯的能带结构较大的变化<sup>[9-13]</sup>. 受此启发, 通过在石墨烯上开凿纳米洞的方式来改变石墨烯性质的考虑成为石墨烯研究的新思路. Ouyang 等<sup>[14]</sup>的研究发现, 对于纳米洞内边缘为锯齿形的量子反点晶格 (antidot lattices)

石墨烯, 当洞间宽度为奇数时带隙不为零, 当洞间宽度为偶数时带隙保持为零. Liu 等<sup>[15]</sup>研究发现, 纳米洞的引入使得石墨烯由半金属性转变为直接带隙半导体, 并且带隙的大小与纳米洞的大小和密度线性正相关. 同时关于石墨烯边缘化学修饰的研究也随之兴起, Geunsiik 等<sup>[16]</sup>对 ZGNRs 的边缘氢化和氧化的研究表明, 与氢化相比 ZGNRs 的边缘更易于被氧化. 但就我们所知, 迄今为止文献报道的量子反点晶格, 都限于 2D 石墨烯平面, 并且纳米洞的周围都用 H 饱和. 基本不涉及到在 GNRs 上开凿周期性纳米洞来调控其电子特性的问题. 但事实上, GNRs 是一种重要的纳米结构, 基于石墨烯的电子器件, 大多采用 GNRs 来制备, 所以研究周期性纳米洞对其产生的电子效应是十分必要的. 同时, 为了使 GNRs 获得更丰富的电子结构, 也应考虑其他可能元素饱和和纳米洞的情形.

本文旨在利用第一性原理电子结构的计算, 对内边缘氧饱和的周期性锯齿形 GNRs 的电子结构及透射特性进行研究, 特别电子结构是与颈宽的关

\* 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、湖南省重点学科建设项目和长沙理工大学创新项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lgzzhang@sohu.com

系. 我们发现凿洞 GNRs 具有重要的电学和磁学性质. 这些研究结果对于了解 GNRs 电学特性的凿洞效应及设计基于 GNRs 的纳米电子器件有重要意义.

## 2 计算模型与理论方法

图 1 所示为我们研究的周期性纳米洞内边缘氧饱和 GNRs 的超晶格模型,  $w$  表示带宽, 即沿宽度方向碳原子链排数<sup>[8]</sup>. 对于 ZGNRs, 如图 1(a) 所示,  $w$  为锯齿形碳原子链排数; 而对于 AGNR, 如图 1(b) 和 (c) 所示,  $w$  为二聚型 (dimer) 碳原子链排数. 通过周期性地去掉苯环而形成规则结构的纳米洞, 其内边缘为锯齿边和扶手椅型交替呈现, 为了结果稳定, 我们用 O 原子进行饱和.  $n$  为颈宽, 即相邻的两个纳米洞之间的最小距离, 也用碳原子链排数进行量度. 所以, 一个准一维的内边缘氧饱和纳米洞 Z (A) GNR 可表示为 Z (A) GNR ( $n, w$ ), 则一个完整的 Z (A) GNR 表示为 Z (A) GNR ( $w$ ). 图中的黑色虚线方框表示最小周期性重复单元 (超原胞), 我们即取此超原胞进行计算. 从图 1(a) 和 (c) 可以看出, 一个超原胞只含一个纳米洞, 但图 1(b) 的超原胞中包含了 2 个纳米洞, 原因是: 对于 AGNRs, 当颈宽  $n$  为奇数时, 相邻的两个纳米洞的中心不在同一直线上, 所以包含 2 个纳米洞的超原胞是最小重复单元. 值得注意的是, 结构优化后, 图 1(a) 模型中氧原子间不成键, 碳氧键均为双键<sup>[16]</sup>, 在 (b) 和 (c) 模型中每个纳米洞中均有氧原子成键, 且碳氧键为单键. 从整体来看, ZGNRs 模型氧原子间均不成键; AGNRs 模型中均有成键氧原子, 且所有成键氧原子均靠近纳米带的一个外边缘. 这也许与外边缘的边态作用有关.

我们对含洞 GNRs 电子特性的计算, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法的 Atomistix ToolKit 软件包<sup>[17-21]</sup> 进行. 求解 Kohn-Sham 方程时, 采用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, 我们选用 DZP (double  $\zeta$  + polarization) 作为基函数组. 原子实则采用 Troullier Martins 赝势进行近似处理. 在第一布里渊区采用  $1 \times 1 \times 100$  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.

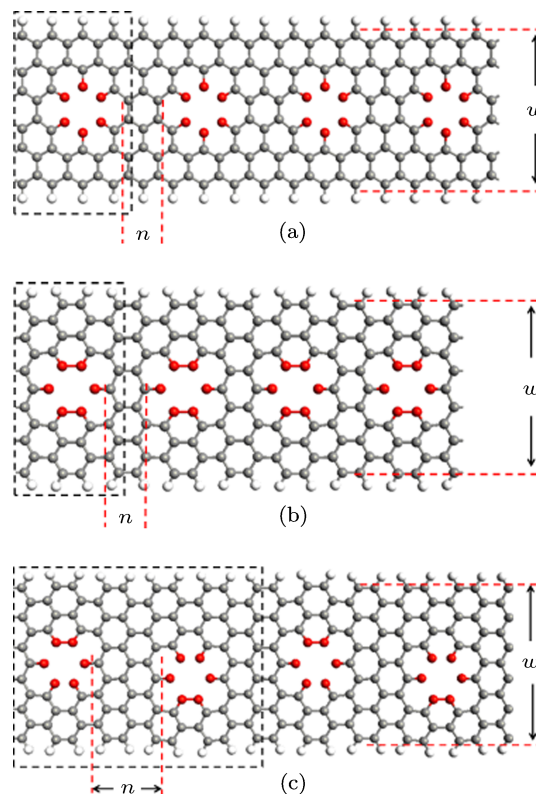


图 1 内边缘氧饱和和纳米洞 GNRs ( $n, w$ ) 模型 ( $n$  为颈宽,  $w$  为带宽, 均为碳链的排数, 其中虚线方框为纳米带的最小重复单元 (超原胞)) (a) ZGNR (2,6) 模型; (b) AGNR (2,11) 模型; (c) AGNR (3,11) 模型

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 凿洞锯齿型石墨烯的电子特性

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). 研究表明在不同的实验条件下, ZGNRs 的多重自旋态都可能出现<sup>[22-27]</sup>. 因此, 为了模拟实验中的可观察结果. 下面我们对 ZGNRs 分 3 种自旋态分别研究它的纳米洞效应.

#### 3.1.1 非磁性态 (NM)

选取 ZGNR ( $n, 6$ ) 作为代表, 研究内边缘氧饱和和纳米洞的 ZGNRs 的电子特性, 模型如图 1(a) 所示. 分别选取颈宽  $n = 1, 2, 3, 4$  进行计算, 得到的费米能级附近的能带结构如图 2 所示. 为了进行比较, 完整 ZGNR (6) 的能带结构也一同画出, 记为“Z”. 从图 2(a), 我们可以清楚看出, 颈宽  $n$  取不同值时, 都有能带穿越费米能级 (费米能级取为 0), 即 ZGNRs 被凿洞并用氧进行饱和后, 无论颈宽  $n$  怎么变化, 它始终保持金属性. 更有趣的是, 当纳米洞较密集时, 如  $n = 1, 2$  时, 其金属性明显增强.

在凿洞条件下, 石墨烯纳米带可看作由许多颈次级纳米带 (NSNR, 相邻洞边缘间形成的最小纳米带) 和边缘次级纳米带 (ESNR, 洞内边缘与纳米带外边缘形成的小纳米带) 组合而成, 而 ESNR 沿输运方向, 所以它对凿洞石墨烯的电子特性起更重要的作用. 对于 ZGNR ( $n, 6$ ), ESNR 是锯齿形的, 同时氧原子有未成键的孤对电子, 所以 ZGNR ( $n, 6$ ) 仍然为金属性.

图 2(b) 所示为 ZGNR (6) 及 ZGNR ( $n, 6$ ) 的透射谱, 它是其电子结构及输运性质的直观反映. 可以看出: 凿洞后费米能级上的透射系数增加. 特别明显的是  $n = 1, 2$  的情形.

图 3(a)–(e) 所示为 ZGNR (6) 和 ZGNR ( $n, 6$ ) ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 的布洛赫态, 即在每个模型的  $\Gamma X = 1.0$  方向上选取一个能带与费米能级相交的点 (分别取  $k = 0.425, 0.700, 0.505, 0.720, 0.430$ ), 计算得到与其相对应的布洛赫波函数. 它直观地反映了条带中各原子对这一量子态的贡献. 从图可以看出, 对石墨烯纳米带进行凿洞并且对内边缘氧饱和后, 波函数明显发生改变, 完整 ZGNR 中的边缘态被破坏, 金属性的贡献有一部分来自内边缘碳和

氧. 由此可判断, ZGNR ( $n, 6$ ) 的内边缘与外边缘态有类似的性质, 费米能级上的量子态由内边缘态与外边缘态同时贡献.

### 3.1.2 反铁磁态 (AFM)

图 4(a) 和 (b) 所示为反铁磁 (AFM) 态时 ZGNR (6) 及 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带结构及透射谱. 从图可以看出:  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋态的能带以及透射谱始终是简并的. 这是因为 ZGNRs 的上、下边是反铁磁性耦合的, 在带中间开凿纳米洞后, 不会破坏 ZGNR 的外边缘磁性, 且  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋态的电子数目保持相等, 所以 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带不发生劈裂. 完整的 ZGNR (6) 在反铁磁态下为直接带隙 ( $\sim 0.38$  eV) 半导体. 但凿洞后, 由于量子限域效应及内边饱和的氧原子的作用, 其带结构及透射谱有较大的变化. 更有趣的是, 当颈宽  $n = 1$  和  $n = 2$  时, 反铁磁性的 ZGNR 由原来的半导体变成了金属, 这也许与纳米洞及内边饱和的氧原子效应有密切关系. 当随颈宽增大时, 如  $n = 3$  和  $n = 4$  时, ZGNR 变为窄带隙半导体, 这是容易理解的, 因颈宽增大, 纳米洞的“线密度”均减小, 纳米洞及内边饱和的氧原子效应相应减弱, ZGNR 向反铁磁性的本征半导体过渡.

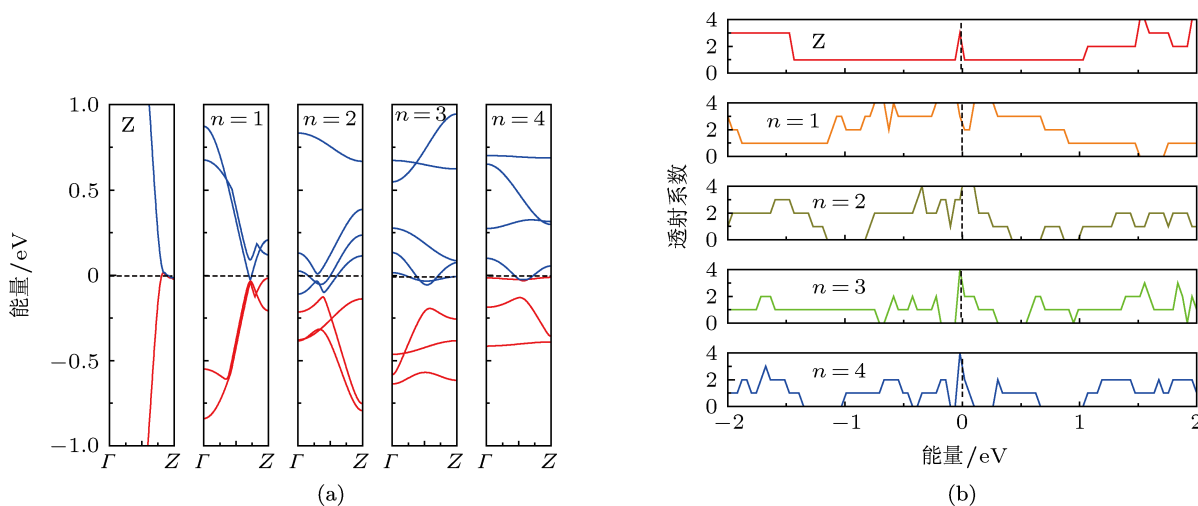


图 2 完整 ZGNR (6) 及颈宽  $n = 1, 2, 3, 4$  时的 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带结构以及透射谱, Z 表示完整 ZGNR (6) 的情况 (a) 能带结构; (b) 透射谱

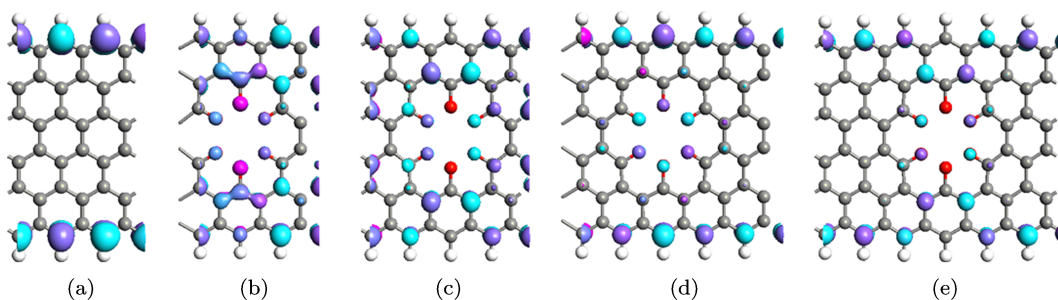


图 3 在  $\Gamma X = 1.0$  方向上费米能级处 ZGNR (6) 以及 ZGNR ( $n, 6$ ) 对应  $k = 0.425, 0.700, 0.505, 0.720, 0.430$  时的布洛赫态

为了进一步说明当颈宽  $n = 1$  和  $n = 2$  时, 由于纳米洞及内边饱和的氧原子效应, 使得反铁磁性的 ZGNR 呈现金属性, 我们计算有关布洛赫态, 如图 5 所示. 图 5(a) 及 (b) 为完整 ZGNR (6) 在价带顶及导带底处的布洛赫态, 可以明显看出, 布洛赫态主要来源于边上碳原子的贡献. 图 5(c) 及 (d) 为 ZGNR ( $n, 6$ ) ( $n = 1, 2$ ) 与能带与费米能级交点 ( $k = 0.695, 0.525$ ) 相对应的布洛赫态, 显然, 纳米洞周围的碳原子及氧原子对其有较大的贡献, 即纳米洞及氧原子效应导致反铁磁性的 ZGNR 呈现金属性.

### 3.1.3 铁磁态 (FM)

图 6(a) 和 (b) 所示为铁磁态 (FM)ZGNR (6) 及 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带结构及透射谱. 从图可以发现所有模型的  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋态的能带以及透射谱在铁磁态下发生劈裂. 这是因为  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋态的电子数目是不相等的. 同时可以发现: 在凿洞后且颈宽  $n = 1, 3, 4$  时, 原来金属性的 ZGNR 变成了半导体. 这是因为凿洞后会减弱整个纳米带的铁磁性, 从而减弱其金属性而呈现半导体性. 但在颈宽

$n = 2$  时, 它为半金属 (half-metal), 这对于自旋过滤有一定意义.

图 7(a) 和 (b) 所示为 ZGNR (6)  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋相关能带与费米能级交点处的布洛赫态; (c) 和 (d) 分别为 ZGNR (1,6)  $\beta$  自旋的最低导带及  $\alpha$  自旋的最高价带在  $k = Z$  处的布洛赫态; (e) 为 ZGNR (2,6)  $\alpha$  自旋的导带与费米能级交点  $k = 0.755$  处的布洛赫态. 显然, 完整的铁磁态 ZGNR 在费米能级上的  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋的布洛赫态只分布在纳米带边缘, 中间原子无贡献. 当 ZGNR (6) 被凿洞后, 无论 ZGNR (1,6) 还是 ZGNR (2,6), 我们可以清楚地看出, 纳米洞周围的碳原子及氧原子对费米能级附近的态有重要贡献, 即纳米洞及氧原子效应导致铁磁性的 ZGNR 呈现半导体性或半金属性.

以上研究表明: ZGNR 在非磁性态和反铁磁态时, 通过凿洞能提高其金属特性, 这意味着这种凿洞纳米带作为分子纳米电子器件的电极或作为不同器件的连接线比完整 ZGNRs 更合适. 因它更能满足纳米电子集成电路的基本要求: 低耗、更冷.

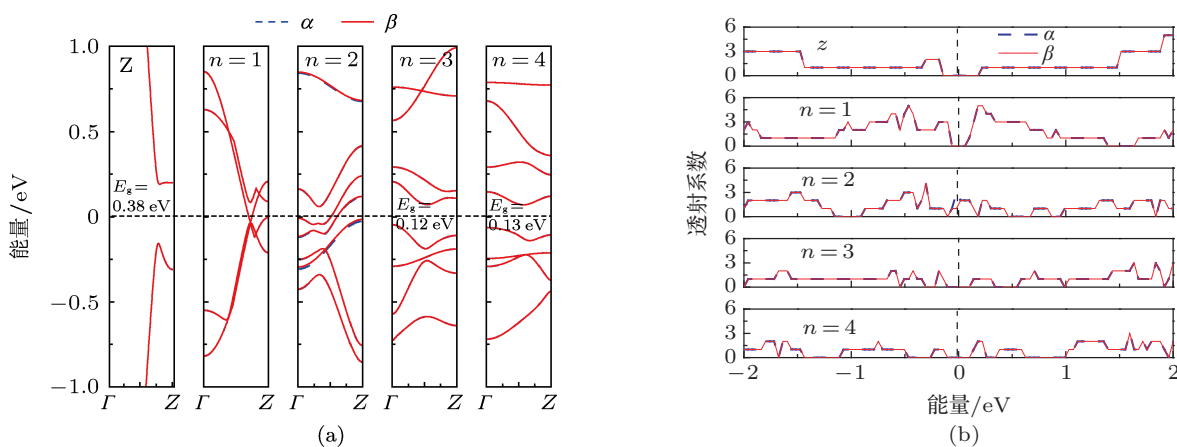


图 4 反铁磁态下完整 ZGNR (6) 及颈宽  $n = 1, 2, 3, 4$  时的 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带结构以及透射谱, Z 表示完整 ZGNR (6) 的情况 (a) 能带结构; (b) 透射谱

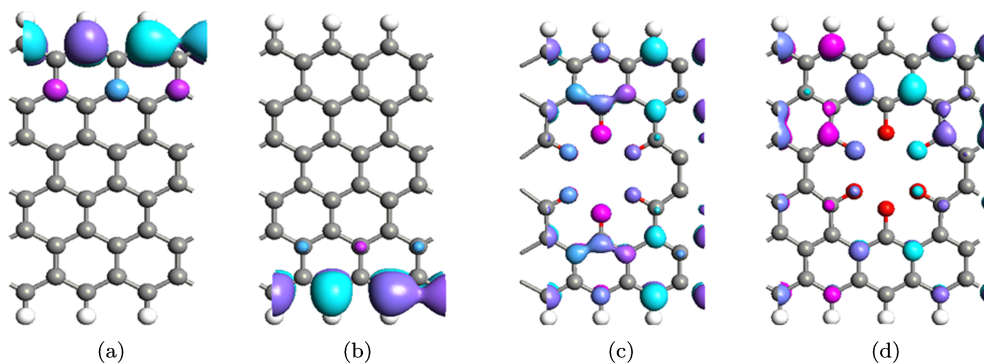


图 5 反铁磁态的布洛赫态 (a) 和 (b) 为 ZGNR (6) 在价带顶及导带底的布洛赫态; (c) 为 ZGNR (1,6) 在能带与费米能级交点  $k = 0.695$  处的布洛赫态; (d) 为 ZGNR (2,6) 在能带与费米能级交点  $k = 0.525$  处的布洛赫态

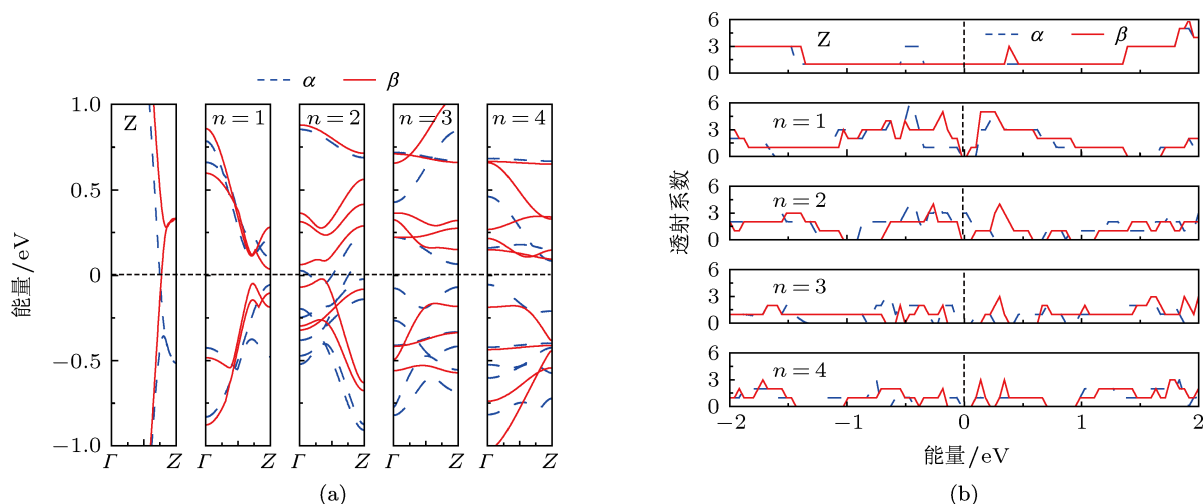


图6 铁磁态下完整ZGNR (6) 及颈宽  $n = 1, 2, 3, 4$  时的 ZGNR ( $n, 6$ ) 的能带结构以及透射谱, Z 表示完整 ZGNR (6) 的情况 (a) 能带结构; (b) 透射谱

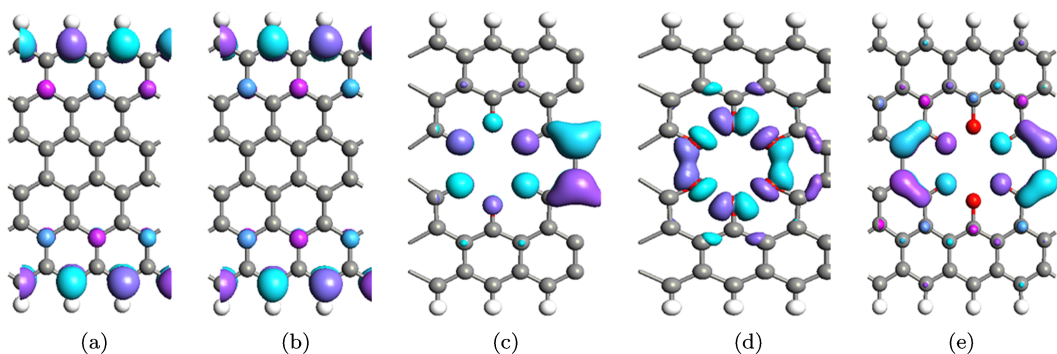


图7 铁磁态的布洛赫态 (a) 和 (b) 分别为 ZGNR (6)  $\alpha$  自旋和  $\beta$  自旋相关能带与费米能级的交点处的布洛赫态; (c) 和 (d) 分别为 ZGNR (1,6)  $\beta$  自旋的最低导带及  $\alpha$  自旋的最高价带在  $k = Z$  处的布洛赫态; (e) 为 ZGNR (2, 6)  $\alpha$  自旋的导带与费米能级交点  $k = 0.755$  处的布洛赫态

### 3.2 凿洞扶手椅形石墨烯的电子特性

对于纳米洞内边缘氧饱和扶手椅型石墨烯的电子特性的研究, 我们选取 AGNR(11) 作为代表, 且颈宽选为  $n = 1, 2, 3, 4$  进行计算, 得到的费米能级附近的能带结构, 如图 8(a) 所示. 为了比较, 完整 AGNR (11) 的能带结构也一同画出, 记为“ $A$ ”.

从图 8(a) 中可以发现: 在颈宽  $n$  的取值范围内, 带隙明显增加, 比完整纳米带大很多; 当颈宽增加时, 带隙整体减少. 这些现象的内在原因是: AGNRs 凿洞并进行氧饱和后, ESNR 的边缘保持扶手椅型, 内边缘氧原子成键对 AGNRs 对电子有明显的束缚效应, 由于两者的共同作用导致带隙明显增大; 随颈宽  $n$  增大, 一维纳米带上的 ESNR 以及纳米洞的“线密度”均减少, 其量子限域效应相应减弱, 导致带隙变小, 即带隙的整体趋势是随  $n$  值的增大而减少. 但似乎也有反常情况出现, 如  $n = 2$  时的带隙比  $n = 1$  时的带隙略有增加,  $n = 4$  时的带隙与  $n = 3$  相

比没有改变, 即当  $n$  取偶数时的带隙比上述的“带隙的整体趋势是随  $n$  值的增大而减少”的规律来说要大些, 如何解释这一现象呢? 这关系到周期性纳米洞的构成, 即所形成的周期性势垒的方式. 如图 1(b) 所示, 对于凿洞的 AGNRs, 当  $n$  取奇数时, 相邻的纳米洞的中心不在同一直线上, 即相邻纳米洞所形成的势垒在横向错开一定的位置; 但当  $n$  取偶数时, 相邻的纳米洞的中心在同一直线上. 即相邻纳米洞所形成的势垒是完全对齐的. 从整体上讲, 完全对齐的势垒等效于一个较厚的势垒, 而互相错开的势垒相对于一个较薄的势垒, 前者相对后者易于隧穿, 所以  $n$  取偶数时的带隙会产生增大效应. 电子透射情况如图 8(b) 所示, 当颈宽  $n$  取不同值时, 在费米能级附近的透射系数均为零, 与带结构相符, 相对于完整 AGNRs, 其透射系数变化明显.

以上研究表明: 通过凿洞, 可以使 AGNR 打开大的能隙, 这意味着这种凿洞纳米带对于发展基于石墨烯的场效应管有重要意义. 因它在“off”态可

以有效地阻断漏电流.

作为比较,我们也计算了纳米洞内边缘 H 饱和 GNRs 的电子特性,发现凿洞的 ZGNR (6) 在非磁性态时其金属性比氧饱和情况要弱;反铁磁性 (AFM) 时为半导体的 ZGNR (6),凿洞后仍为半导体性.而对于凿洞后的 AGNR (11),其带隙变化不大.所以纳米洞内边缘 O 饱和能使 GNRs 的产生更显著和有用的电子特性.

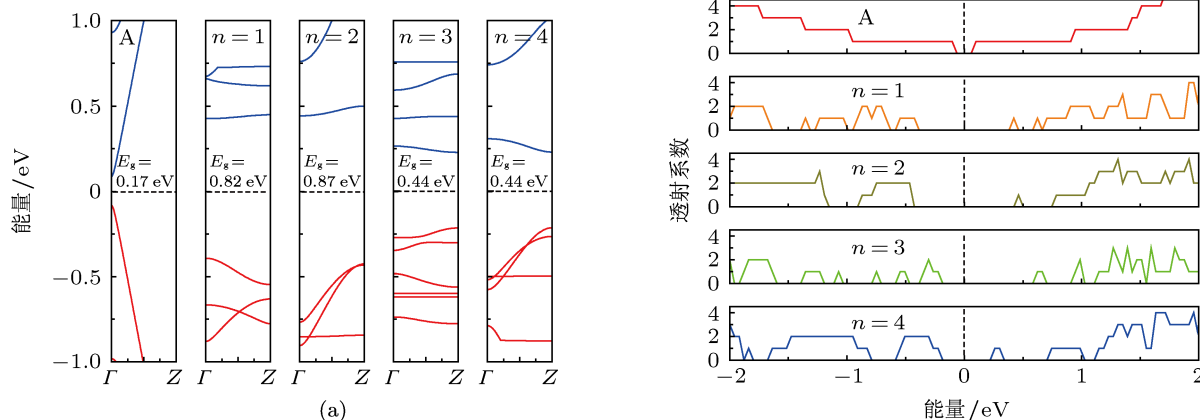


图8 完整 AGNR (11) 及颈宽  $n=1, 2, 3, 4$  时 AGNR ( $n, 11$ ) 的能带结构以及透射谱, A 表示完整 AGNR (11) 的情况 (a) 能带结构; (b) 透射谱

## 4 结论

通过基于密度泛函理论的第一性原理方法,系统地研究了周期性凿洞 GNRs 的电子特性,为了产生更丰富的电子结构,我们考虑内边缘氧饱和的情形.研究表明:对于锯齿形石墨烯纳米带 (ZGNRs),在非磁性态时,在凿洞后,不仅始终为金属,且金属性明显增强;反铁磁态 (AFM) 时为半导体的 ZGNR,凿洞后可能成为金属;但铁磁态 (FM)

氧原子除我们文章中讨论的洞边吸附形态外,是否还可以采取其他吸附形态?我们的结合能计算表明:上文选取的结构是能量上最稳定的.当然,从化学成键的角度来看,也是容易理解的,石墨烯纳米带开洞后,在内边缘会出现  $\sigma$  悬挂键,它的活性很强,极易吸附 O 原子形成  $\sigma$  强键.而垂直石墨烯面的大  $\pi$  键在一定程度上是自饱和的,它吸附 O 原子的概率是非常小的

为金属的 ZGNR,凿洞后一般变为半导体或半金属.而对于凿洞的扶手椅形石墨烯 (AGNRs),其带隙会明显增加.深入分析发现:这是由于氧原子对石墨烯纳米带边的电子特性有重要的影响,以及颈次级纳米带 (NSNR) 及边缘次级纳米带 (ESNR) 的不同宽度及边缘形状 (锯齿或扶手椅形) 能呈现出不同的量子限域效应.这些研究对于发展纳米电子器件有重要的意义.

- [1] 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
- [2] 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** 1469
- [3] Pisani L, Chan J A, Montanari B, Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064418
- [4] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [5] Sun J T, Du S X, Xiao W D, Hu H, Zhang Y Y, Li Guo, Gao H J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3008
- [6] Wei Y, Tong G P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1931 (in Chinese) [韦勇, 童国平 2009 物理学报 **58** 1931]
- [7] 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]
- [8] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [9] Deng X Q, Zhang Z H, Tang G P, Fan Z Q, Qiu M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 063107
- [10] OuYang F P, Xu H, Lin F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4132 (in Chinese) [欧阳方平, 徐慧, 林峰 2009 物理学报 **58** 4132]
- [11] Topsakal M, Aktürk E, Sevin çli H, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235435
- [12] Youngki Y, Fiori G, Seokmin H, Iannaccone G 2008 *IEEE Transactions on* **55** 2314
- [13] Peres N M R, Klironomo F D, Tsai S W, Santos J R, Lopes J M B, Castro A H 2007 *Eur. Phys. Lett.* **80** 67007

- [14] Ouyang F P, Peng S L, Liu Z F, Liu Z R 2011 *ACS Nano* **5** 4023  
 [15] Liu W, Wang Z F, Shi Q W, Yang J, Liu F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 233405  
 [16] Geunisk L, Kyeongjae Cho 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165440  
 [17] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407  
 [18] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401  
 [19] He J, Chen K Q, Fan Z Q, Tang L M, Hu W P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193305  
 [20] Zeng J, Chen K Q, Sun C Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 8032  
 [21] Oswald W, Wu Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115431  
 [22] Wang Y, Huang Y, Song Y, Zhang X, Ma Y, Liang J, Chen Y 2009 *Nano Lett.* **9** 220  
 [23] Rojas F M, Rossier J F, Palacios J J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136810  
 [24] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347  
 [25] 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  
 [26] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133  
 [27] Areshkin D A, White C T 2007 *Nano Lett.* **7** 3253

# Electronic properties of graphene nanoribbons with periodical nanoholes passivated by oxygen\*

Zeng Yong-Chang Tian Wen Zhang Zhen-Hua<sup>†</sup>

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

(Received 4 August 2013; revised manuscript received 2 September 2013)

## Abstract

By using the first-principles method and the density-functional theory, the electronic properties of graphene nanoribbons(GNRs) with periodic nanoholes passivated by oxygen are studied. It is shown that for the zigzag graphene nanoribbon (ZGNR) in nonmagnetic state(NM), the metallic properties not only still remain but also are obviously enhanced after the holes are punched. But for the antiferromagnetic-state (AFM) ZGNR, after punching holes, it would be changed from semiconductor to metal. While for the ferromagnetic-state (FM) ZGNR, it can be transformed from metal to semiconductor or semimetal after punching holes. Besides, for the punched armchair graphene nanoribbon (AGNR), its band gap will be significantly widened. The in-depth analysis shows that these results are due to the effects of oxygen atoms on electronic properties of GNRs, and also due to the different quantum confinement effects from the neck subprime nanoribbon (NSNR) and edge subprime nanoribbon (ESNR) with different width and edge shape(zigzag or armchair). These findings are important for developing nano electronic devices.

**Keywords:** graphene nanoribbon, periodic nanoholes, inner-edge oxygen passivation, electronic properties

**PACS:** 61.48.Gh, 73.22.Pr, 73.20.At, 72.80.Vp

**DOI:** 10.7498/aps.62.236102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61371065, 61071015, 61101009, 61201080), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China, the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 12A001), the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, China, and the Provincial Innovation Foundation of Changsha University of Science and Technology.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lgzhang@sohu.com