

γ 石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究

陈献 程梅娟 吴顺情 朱梓忠

First-principle study of structure stability and electronic structures of γ graphyne derivatives

Chen Xian Cheng Mei-Juan Wu Shun-Qing Zhu Zi-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 107102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.107102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相沉积法制备聚酰亚胺薄膜不同单体配比的表征及其性能影响

Characterization and properties of polyimide films prepared in different monomer ratios by vapor deposited polymerization

物理学报.2016, 65(3): 035203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.035203>

黑腔冷冻靶传热与自然对流的数值模拟研究

Numerical simulation of heat transfer and natural convection of the indirect-driven cryogenic target

物理学报.2015, 64(21): 215201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.215201>

甚多束激光直接驱动靶面辐照均匀性研究

Capsule illumination uniformity illuminated by direct laser-driven irradiation from several tens of directions

物理学报.2015, 64(19): 195203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.195203>

球形黑腔辐射输运问题的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of the radiation transport of spherical holraum

物理学报.2015, 64(14): 145203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.145203>

氘气-塑料靶丸变收缩比内爆物理实验研究

Variations of implosion performance with compression ratio in plastic DD filled capsule implosion experiment

物理学报.2015, 64(12): 125203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.125203>

γ 石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究*

陈献 程梅娟 吴顺情 朱梓忠†

(厦门大学物理系, 半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心, 厦门 361005)

(2016年12月19日收到; 2017年3月11日收到修改稿)

通过基于密度泛函理论的第一原理计算, 系统研究了 γ 石墨炔衍生物的结构稳定性、原子构型和电子性质. γ 石墨炔衍生物的结构是由碳六元环以及连接六元环间的碳链组成, 碳链上的碳原子数为 $N = 1-6$. 研究表明, 碳链上碳原子数的奇偶性对 γ 石墨炔衍生物的结构稳定和相应的原子构型、电子结构性质具有很大的影响. 其奇偶性规律为: 当六元环间的碳原子数为奇数时, 体系中的碳链均为双键排布, 系统呈现金属性; 当六元环间的碳原子数为偶数时, 系统中的碳链形式为单、三键交替排列, 体系为直接带隙的半导体. 直接带隙的存在能够促进光电能的高效转换, 预示着石墨炔在光电子器件中的应用优势. $N = 2, 4, 6$ 的带隙分布在 $0.94-0.84$ eV之间, 带隙的大小与碳链上三键的数量和长度有关. 研究表明, 将碳原子链引入到石墨炔碳六元环之间, 通过控制引入的碳原子个数可以调控其金属和半导体电子特性, 为设计和制备基于碳原子的可调控s-p杂化的二维材料和纳米电子器件提供了理论依据.

关键词: 石墨炔, 碳原子链, sp/sp²杂化, 第一性原理计算

PACS: 71.20.-b, 73.22.-f, 31.15.Ar, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.66.107102

1 引言

碳是组成地球上所有已知生命的基础, 多种杂化方式(sp, sp², sp³)赋予了碳独特的性质, 具有与几乎所有元素结合的能力. 碳有众多的同素异形体, 但曾经在很长的一段时间里, 人们对碳同素异形体的认识停留在金刚石(sp³)和石墨(sp²)上. 1985年, 富勒烯(C₆₀)^[1]的发现彻底改变了这种情况. 对碳成键的新认知打开了人们对碳的其他同素异形体合成的大门, 各种新型的纳米碳材料被制备出来, 如碳纳米管^[2]、石墨烯^[3,4]、石墨烯纳米带^[5]、纳米环^[6]、一维原子碳链(carbyne)^[7-14]等. 从本质上说, 碳材料丰富的同素异构现象是sp, sp², sp³不同的轨道杂化方式在碳材料的组成中所占的比例不同而造成的宏观上的差异.

由于英国曼切斯特大学的安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫等对石墨烯^[15]的开创性研究引发了人们对石墨烯的强烈关注. 石墨烯是由碳原子组成的, 具有稳定的单层二维结构, 其电子能带结构在费米能级(Fermi energy)呈现狄拉克锥特征, 拥有优异的热导和电子迁移率; 其热导率可达 5000 W/mK, 是金刚石的3倍^[16], 载流子迁移率达 15000 cm²/Vs^[17]是目前已知的具有最高迁移率的铍化铟材料的两倍, 超过商用硅片迁移率的10倍以上. 因此, 石墨烯被广泛应用于电子器件, 如在SiC表面成功合成的高性能外延石墨烯场效应晶体管, 实现了 240 nm栅极长度下 100 GHz的截止频率^[18]; 与5d系列过渡金属原子相结合的石墨烯显示了在自旋电子器件方面的应用潜力^[19], 以及石墨烯超胞在谷电子器件方向的应用^[20]. 石墨烯的发现使得碳材料的研究进入了一个新的阶

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0202601, 2016YFB0901502)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zzh@xmu.edu.cn

段, 激发了科学家们对新型碳的同素异形体的研究热忱和兴趣. 近年来, 一种新的碳的同素异形体——石墨炔, 因其独特的结构和优秀的电子、光学和机械性质^[21,22], 以及在纳米电子和储能^[23]方面的可能应用, 引起了人们的广泛关注. Baughman等^[24]理论预测石墨炔是可以稳定存在的, 它是由sp和sp²杂化混合组成的二维单层纳米碳材料. sp杂化碳原子键的存在打乱了石墨烯规则的六角晶格结构, 从而形成具有不同结构和性质的石墨炔^[24–33]. 2010年, Li等^[30]利用六炔基苯在铜片表面上通过偶联反应成功合成了大面积的石墨炔(graphdiyne). 随后他们又合成了石墨炔纳米管^[30], 这些实验的成功预示了石墨炔合成的可能性. 一些关于石墨炔的理论研究也在进行, Kang等^[22]通过第一性原理计算, 研究了 γ -graphyne的弹性、电子和光学性质. 他们发现 γ -graphyne比石墨烯更软, 且拥有各向异性的光学性质. 另外一些理论计算探究了 γ -graphyne(graphdiyne)的储能能力^[31–33]. 结果表明, 它们可能具备的大容量储氢和储锂能力使得石墨炔在储能方面有着非凡的应用前景. Malko等^[29]发现, α -, β -和6, 6, 12-graphyne有着类似石墨烯的电子结构, 它们的能带在费米能级附近同样表现出了狄拉克锥特征. 6, 6, 12-graphyne甚至表现出了比石墨烯更惊人的电子特性. 除此之外, 文献中也出现一些石墨炔潜在应用的研究, 比如在锂离子电池电极材料^[34,35]、气体分离^[36]和海水淡化等^[37]领域中的应用.

尽管石墨烯拥有独特的电学和机械性能, 但带隙的缺失却让人们无法对石墨烯的导电性能进行调控. 在纳米器件的设计和应用中, 材料带隙的可调控性很重要, 零带隙就限制了石墨烯在一些场效应晶体管和高速逻辑开关装置方面的应用^[38–41]. 人们采取了一些方法来试图打开石墨烯的带隙, 如氢化作用^[42–47]、施加应力应变^[48–51]等. 在石墨炔方面, 拥有天然直接带隙的 γ -graphyne似乎更适合在电子器件方面的应用^[52]. 本文系统研究了 γ -graphyne衍生物的原子构型和电子结构性质, 重点关注了 γ -graphyne衍生物的稳定性和原子构型以及能带结构与其六元环间碳原子数的关联规律. 研究表明, 碳链上碳原子数的奇偶性对 γ 石墨炔衍生物的结构稳定和电子结构性质具有很大的影响. 将碳原子链引入到石墨烯碳六元环之间, 通过控制引入的碳原子个数可以调控其金属和半导体电子特

性, 为设计和制备二维材料和纳米电子器件提供理论依据.

2 计算方法

本文的计算基于密度泛函理论. 使用的第一性原理方法基于VASP程序包(Vienna *ab initio* simulation package)^[53], 该程序包采用平面波展开和映射缀加波势方法(projector augmented-wave potentials, PAW)^[54]. 交换关联泛函采用Perdew-Burke-Ernzerhof的广义梯度近似(GGA-PBE)^[55], 波函数的切断动能为500 eV. 布里渊区的积分采用了Monkhorst-Pack网格方法, 网格分辨率为 $2\pi \times 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. 由于在 z -方向上原胞的晶格常数很大, 故在 z 方向仅采用了一个 k 点^[56]. 为排除周期镜像原子的干扰, 在垂直石墨炔平面的晶胞 z 方向上设置了厚度为20 Å的真空层. 计算时, 对所建立的模型的原胞形状和原胞内的原子位置都进行了充分的弛豫, 原子弛豫时无预设对称性约束. 总能收敛、Hellman-Feynman力的收敛分别设置为 10^{-4} eV/atom , 0.01 eV/\AA . 在获得最优化的几何结构的基础上计算系统的电子性质.

3 结果与讨论

本文的研究对象是 γ 石墨炔系列衍生物. 图1给出的是一个 γ 石墨炔的典型结构, 即 γ -2结构(通式为 γ - N 结构, 本文研究的是 $N = 1–6$ 结构, N 为碳链上的原子数). γ - N 结构可以看成是由碳六元环和连接六元环之间的碳链构成, 其中碳链上的碳原子由 N (这里 $N = 1–6$)个碳原子组成.

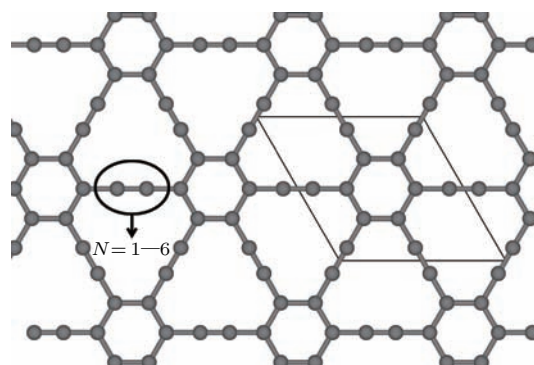


图1 γ - N 石墨炔材料的结构示意图 ($N = 2$)

Fig. 1. Atomic structures of γ - N ($N = 2$).

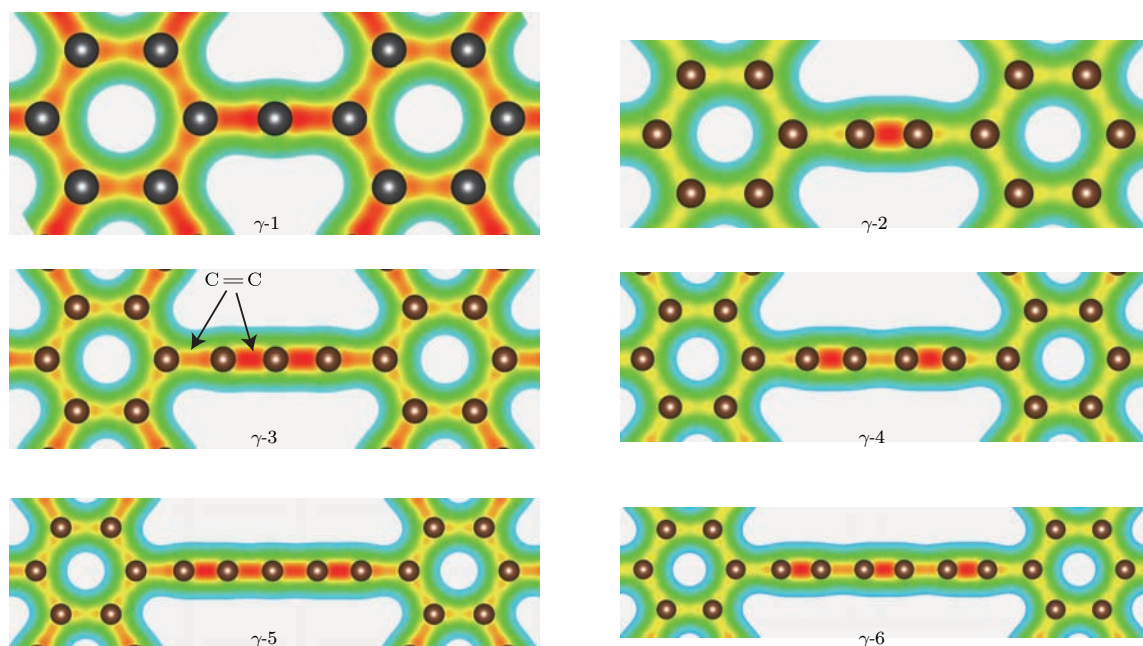


图2 (网刊彩色) γ - N 石墨炔系列材料的电荷密度图

Fig. 2. (color online) Charge density of γ - N .

从化学键角度看, γ - N 结构可以看成是由不同比例的杂化和杂化碳原子组成: 位于碳六元环上的碳原子为, 位于碳链上的碳原子为杂化. 为考察碳六元环间的碳原子数 N 对 γ - N 结构稳定性及原子和电子结构的影响, 本文对6个 γ - N ($N = 1-6$) 结构进行了系统的几何优化及电子结构分析.

我们首先分析 γ - N 系列结构中的碳原子成键的情况. 图2是 γ - N 石墨炔系列的电荷密度图, 同一张图中颜色越深(越是红色)表示电荷密度越大. 可以发现, γ - N 系列结构的碳六元环和碳链上的碳原子成键情况与碳链上碳原子数的奇偶性密切相关, 有如下规律: 当 γ - N 碳链上的碳原子数为奇数时 ($N = 1, 3, 5$), 碳链上的碳原子均以 ($=C=C=$) 碳碳双键的形式成键; 当六元环间的碳原子数为偶数时 ($N = 2, 4, 6$), 碳链上的碳原子以单键和三键 ($-C\equiv C-$) 的形式成键.

计算中, 原胞的体积(或晶格常数)和各原子的位置都经过充分的弛豫, 所以可得到最优的碳链的长度. 体系的结合能可以部分地体现体系的结构稳定性, 因此我们计算了 γ 石墨炔系列衍生物的结合能 E_b , 计算公式为:

$$E_b = -(E_{\text{total}} - n_C E_C), \quad (1)$$

其中 E_{total} 为体系的总能量, E_C 为单个碳原子的能量, n_C 为原胞中碳原子的数目.

表1给出了优化的晶格常数和相应的结合能, 同样可以发现碳链上碳原子数为偶数的结构 $N = (2, 4, 6)$ 的结合能总是比碳原子数为奇数的结构 $N = (1, 3, 5)$ 的结合能为大, 这表明 γ -2, 4, 6 结构比 γ -1, 3, 5 的结构更为稳定. 另一方面, γ -2, 4, 6 的稳定性会随着炔连接单元 ($-C\equiv C-$) 数量的增加而下降. 在前言中我们提到的 γ -4 (graphdiyne) 石墨炔结构已由中科院化学研究所成功合成^[30], 所以从理论上说, 完全有理由相信比 γ -4 更为稳定的 γ -2(graphyne) 也能够被成功合成.

表1 优化的晶格常数与结合能, 晶格常数参见图1
Table 1. Optimized lattice constants and binding energies, lattice constants are shown in Fig. 1.

	晶格常数/ \AA	结合能/ $\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
γ -1	5.63	8.14
γ -2	6.89	8.57
γ -3	8.19	8.27
γ -4	9.46	8.45
γ -5	10.75	8.29
γ -6	12.04	8.39

现在讨论 γ 石墨炔系列衍生物各个结构的键长分布情况. 根据上面的分析可以发现, 碳链中是否含有炔连接单元(即 $-C\equiv C-$) 会对体系的性质产生重要影响, 因此我们把奇数个碳原子的碳链

结构和偶数个碳原子的碳链结构分开讨论. 图3是 γ -1—6石墨炔系列材料碳链上C—C键的键长分布情况, 图中碳链和横坐标上的数字表示键的序号, γ - N 结构碳链上的C—C键长分布规律依奇偶性的不同呈现明显的差异. 我们先讨论碳链上的碳原子数为奇数的情况: 可以发现, 靠近六元环的两个C=C双键总是最长的, 范围在1.37—1.38 Å, 位于中央的C=C键长度相近, 约为1.28 Å. 靠近六元环的双键为C-sp²-C-sp杂化, 与位于中央的C-sp-C-sp有所差异. 当碳链上的碳原子数 N 为偶数时, C—C键长度呈长短交错分布. 类似于奇数时的情况, 靠近六元环的两个C—C单键是最长的, 接近于1.40 Å, 且不随着 N 的增大而变化. 在中央的C≡C—C≡C结构中, 炔键的长度随着 N 的增大略

微有所增长, 但变化不大, 范围在1.22—1.24 Å, 两个炔键间的C—C键长接近于1.34 Å. 我们注意到, 当碳原子链上的原子数为偶数时, 链上单键的长度比传统的C—C单键(1.55 Å)稍短, 而三键的长度比传统的C≡C三键(1.20 Å)稍长. 因此, 两个三键中的单键有类似双键的特征. 图4中纵坐标的起点处表示石墨烯的C—C键长, 可以看到, γ - N 石墨炔系列结构的六元环的碳碳键长稍大于石墨烯的键长, 且六元环上的sp² C—C键长的变化同样存在着奇偶性差异. 原子链的原子数为奇数时, 六元环中C—C键长分布在1.44—1.45 Å, 随着 N 的增大键长逐渐减小. 当原子链的原子数为偶数时, 六元环中的碳碳键长分布在1.42—1.43 Å, 随着 N 的增大, 键长有些许波动.

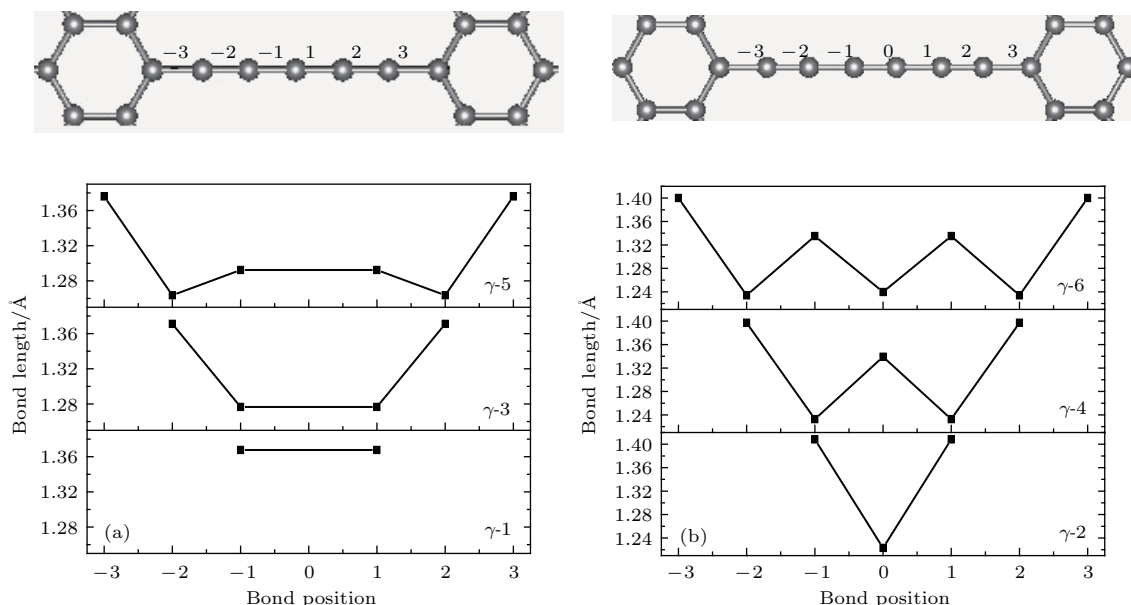


图3 γ -1—6碳链上C—C键的键长分布情况 (a) 奇数链系列; (b) 偶数链系列
Fig. 3. Bond length of C—C on carbon chain, for (a) odd and (b) even carbon chains.

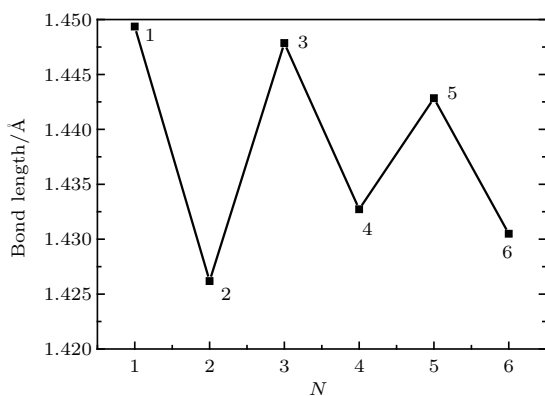


图4 γ - N 体系六元环上的C—C键长随碳链长度的变化
Fig. 4. The length change of C—C on hexagonal rings of γ - N .

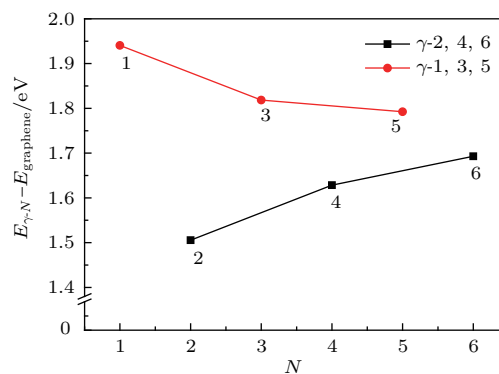


图5 γ - N ($N = 1—6$) 石墨炔衍生物的平均结合能随碳原子链上碳原子数 N 的关系

Fig. 5. The relationship between the binding energy and the number of carbon atom on the chain of γ - N ($N = 1—6$).

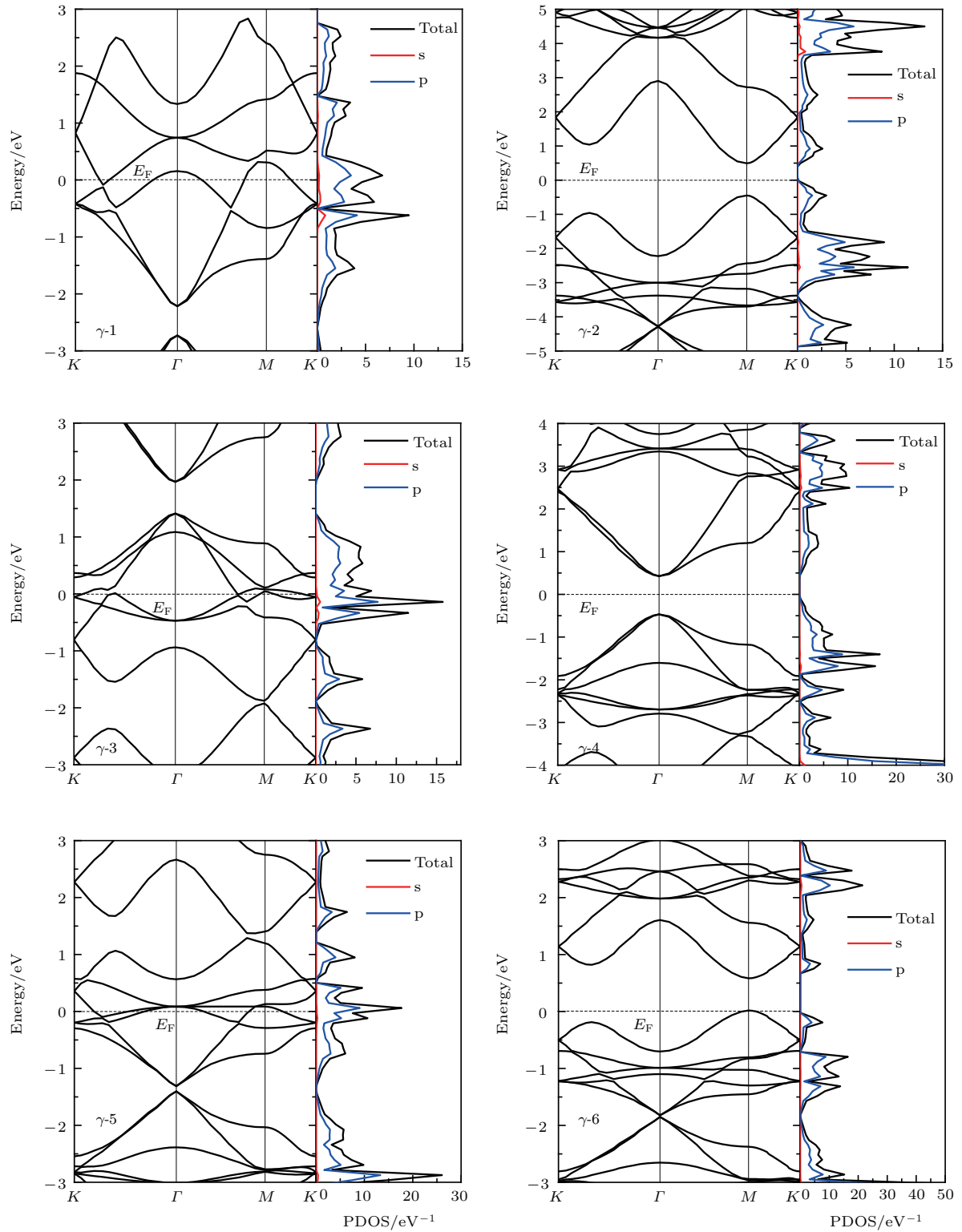


图6 (网刊彩色) γ - N 石墨炔系列材料($N = 1-6$)的能带结构与态密度图. 倒易空间高对称点分别为 $K(-1/3, 2/3, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $M(0, 1/2, 0)$

Fig. 6. (color online) Band structure and density of states of γ - N .

我们知道, 六元环和碳链上的碳原子是 sp^2 和 sp 杂化的, γ - N 石墨炔系列衍生物可以看成是两种杂化按一定的比例混合组成的. 而石墨烯和一维碳链可以分别看成是 γ - N 系列石墨炔材料的两个

极端, 即全部由 sp^2 杂化组成的石墨烯和全部由 sp 杂化组成的一维碳链. 为了理解 γ - N 石墨炔材料的能量稳定性, 我们计算了各种 γ - N ($N = 1-6$) 石墨炔结构的结合能(一个碳平均的结合能), 并且

与石墨烯的结果做对比(同样平均到一个碳上), 结果如图 5 所示, 图中横坐标表示碳链上的原子数 N . 从图 5 可以看出, 单个碳平均的结合能和碳链上的碳原子数的奇偶性有关: 当碳链上的原子数为奇数时, 平均单个碳原子的结合能随 N 的增加而减小; 当碳链上的碳原子数为偶数时, 平均碳结合能随 N 的增加而增大; 而且, 碳链上原子数为偶数的平均结合能总是小于碳链上原子数为奇数的情况. 这表明: 双键连续排列的结构稳定性会随着碳链上碳原子数 N 的增加而增大; 单、三键交替排列的结构稳定性则随着石墨炔网络中炔连接单元 ($-C\equiv C-$) 数量的增加而下降. 同时, 单、三键交替排列的结构总是比双键连续排列的结构要稳定, 即 $-C(sp)\equiv C(sp-)$ 和 $=C(sp)=C(sp)$ 结构虽然都是 sp 杂化, 但前者比后者更稳定. 所以, 碳链上的碳原子更愿意形成单、三键交替的 ($-C\equiv C-$) 结构, 这与由前面计算出的体系的结合能所得出的结论一致.

为了分析 γ - N 石墨炔系列衍生物的电子结构性质, 我们计算了这些材料的能带结构和态密度 (DOS), 计算结果如图 6 所示. 从图中可以看到, 原子链中原子数为偶数 (N 为偶数) 的系列材料与原子链中原子数为奇数 (N 为奇数) 的系列材料的能带结构和态密度与原子链上原子数 N 的奇偶性存在明显的依存特征. 计算结果显示, 六元环间的碳原子数 N 为奇数的 γ - N 系列材料呈现金属性特征, 而 N 为偶数的 γ - N 系列材料则呈现半导体特征. γ -2 材料的带隙出现在布里渊区的 M 点, 带隙值为 0.941 eV, γ -4 材料的带隙出现在布里渊区的 Γ 点, 带隙值为 0.894 eV, γ -6 材料的带隙又出现在 M 点, 带隙值为 0.842 eV. 可见带隙的数值随着炔键数量的增加而减小, 且带隙的位置出现在 M 点或 Γ 点与 γ - N 炔键数量的奇偶性有关. 同时我们还发现, 带隙的大小还与炔键的长度密切相关.

γ -2 石墨炔材料的炔键长度的理论计算值为 1.22 Å, 带隙 0.941 eV, 晶格常数 6.89 Å. 我们固定住 γ -2 材料的原胞的晶格常数, 并改变炔键 d 的长度, 发现炔键长度 d 与带隙之间的关系基本上呈线性相关, 参见图 7 (b). 随着 d 的增大, 带隙逐渐减小. 当 $d \geq 1.29$ Å 时, 带隙消失, 电子结构出现狄拉克锥. 这些特征表明, γ 石墨炔中三键对带隙的影响是 Peierls 畸变在二维体系中的表现, 与打开石墨烯的带隙相类似 [57,58].

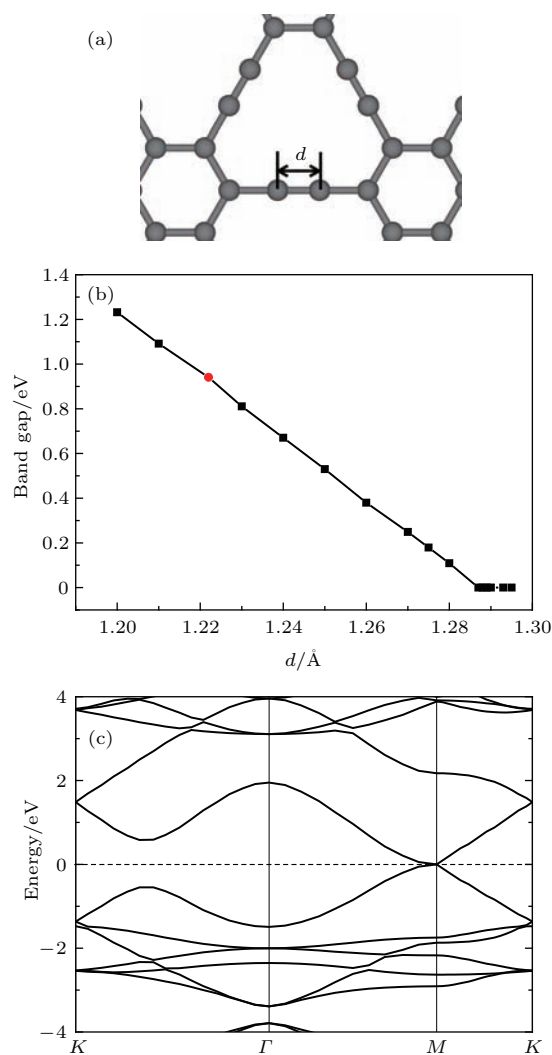


图 7 (a) γ -2 石墨炔中炔键长度 d ; (b) γ -2 材料的带隙与炔键长度 d 的关系; (c) 当 γ -2 石墨炔的炔键 $d = 1.287$ Å 时的能带结构

Fig. 7. (a) Definition of the triple bond length d of γ -2; (b) energy gap in γ -2 as a function of d ; (c) electronic band structure of γ -2 for $d = 1.287$ Å.

4 结 论

本文通过第一原理方法系统地计算了 γ 石墨炔衍生物的结构稳定性、相应的原子构型和电子结构性质, 发现六元环间的 sp 杂化碳原子所形成的碳链是影响 γ 石墨炔衍生物的原子构型和电子结构的主要因素. 能带结构与石墨炔中原子链上的原子数之间有明显的奇偶性规律: 当六元环间的碳原子数 N 为奇数时, γ - N 系列材料的碳链形成连续的双键排布, 体系呈现金属性; 当六元环间的碳原子数 N 为偶数时, γ - N 系列结构的碳链形成单、三键交替排列, 体系为直接带隙的半导体. 带隙的大小与碳链上三键的数量和长度有关. 碳链上具有偶数碳

原子的 γ - N 结构比具有奇数的 γ - N 结构更为稳定。本研究对设计和制备基于碳原子的可控sp, sp²杂化混合的二维材料及纳米电子器件具有参考价值。

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] 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
- [4] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [5] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [6] Kong X Y, Ding Y, Yang R, Wang Z L 2004 *Science* **303** 1348
- [7] Chuvilin A, Meyer J C, Algara-Siller G, Kaiser U 2009 *New J. Phys.* **11** 083019
- [8] Jin C H, Lan H P, Peng L M, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 205501
- [9] Fan X F, Liu L, Lin J Y, Shen Z X, Kuo J L 2009 *ACS Nano* **3** 3788
- [10] Liu M J, Artyukhov V I, Lee H, Xu F B, Yakobson B I 2013 *ACS Nano* **7** 10075
- [11] Liu Y, Jones R O, Zhao X L, Ando Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125413
- [12] Zhao X L, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401
- [13] Cao R G, Wang Y, Lin Z Z, Ming C, Zhuang J, Ning X J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6438 (in Chinese) [曹荣根, 王音, 林正喆, 明辰, 庄军, 宁西京 2010 物理学报 **59** 6438]
- [14] Qiu M, Zhang Z H, Deng X Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4162 (in Chinese) [邱明, 张振华, 邓小清 2010 物理学报 **59** 4162]
- [15] 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
- [16] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [17] Chen J H, Jang C, Xiao S D, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nanotechnology* **3** 206
- [18] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, Farmer D B, Chiu H Y, Grill A, Avouris P 2010 *Science* **327** 662
- [19] Sun M L, Tang W C, Ren Q Q, Zhao Y M, Du Y H, Yu J, Du Y H, Hao Y T 2016 *Physica E* **80** 142
- [20] Wang S K, Wang J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 075419
- [21] Narita N, Nagai S, Suzuki S, Nakao K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11009
- [22] Kang J, Li J, Wu F, Li S S, Xia J B 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 20466
- [23] Srinivasu K, Ghosh S K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5951
- [24] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [25] Coluci V R, Braga S F, Legoas S B, Galvao D S, Baughman R H 2004 *Nanotechnology* **15** S142
- [26] Falcao E H L, Wudl F 2007 *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82** 524
- [27] Hirsch A 2010 *Nat. Mater.* **9** 868
- [28] Enyashin A N, Ivanovskii A L 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1879
- [29] Malko D, Neiss C, Vines F, Gorling A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086804
- [30] Li G X, Li Y L, Liu H B, Guo Y B, Li Y J, Zhu D B 2010 *Chem. Commun.* **46** 3256
- [31] Zhang H, Zhao M, He X, Wang Z, Zhang X, Liu X 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 8845
- [32] Srinivasu K, Ghosh S K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5951
- [33] Li C, Li J, Wu F, Li S S, Xia J B, Wang L W 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23221
- [34] Jang B, Koo J, Park M, Lee H, Nam J, Kwon Y, Lee H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263904
- [35] Hwang H J, Koo J, Park M, Park N, Kwon Y, Lee H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6919
- [36] Zhao W H, Yuan L F, Yang J L 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 434
- [37] Lin S C, Buehler M 2013 *J. Nanoscale* **5** 11801
- [38] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [39] Ma Y, Dai Y, Guo M, Huang B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235448
- [40] Brumfiel G 2009 *Nature* **458** 390
- [41] Kaloni T P, Cheng Y C, Schwingenschloegl U 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 919
- [42] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M, et al. 2009 *Science* **323** 610
- [43] Singh A K, Yakobson B I 2009 *Nano Lett.* **9** 1540
- [44] Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, et al. 2010 *Nat. Mater.* **9** 315
- [45] Ma Y, Dai Y, Guo M, Niu C, Zhang Z, Huang B 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3651
- [46] Burgess J S, Matis B R, Robinson J T, et al. 2011 *Carbon* **49** 4420
- [47] Castellanos-Gomez A, Wojtaszek M, Arramel, Tombros N, van Wees B J 2012 *Small* **8** 1607
- [48] Cocco G, Cadelano E, Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 241412
- [49] Gui G, Li J, Zhong J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [50] Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045401
- [51] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [52] Schirber M 2012 *Physics* **5** 24
- [53] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [54] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [55] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [56] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [57] Lee S H, Chung H J, Heo J, Yang H, Shin J, Chung U I, Seo S 2011 *ACS Nano* **5** 2964
- [58] Peierls R E 1955 *Quantum Theory of Solids* (Clarendon: Oxford) p108

First-principle study of structure stability and electronic structures of γ graphyne derivatives*

Chen Xian Cheng Mei-Juan Wu Shun-Qing Zhu Zi-Zhong[†]

(Department of Physics, Semiconductor Optoelectronic Material and High Efficiency Conversion Device Collaborative Innovation Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 19 December 2016; revised manuscript received 11 March 2017)

Abstract

A new carbon allotrope—graphyne has attracted a lot of attention in the field of material sciences and condensed-matter physics due to its unique structure and excellent electronic, optical and mechanical properties. First-principles calculations based on the density functional theory (DFT) are performed to investigate the structures, energetic stabilities and electronic structures of γ -graphyne derivatives (γ - N). The studied γ -graphyne derivative consists of hexagon carbon rings connected by onedimensional carbon chains with various numbers of carbon atoms ($N = 1-6$) on the chain. The calculation results show that the parity of number of carbon atoms on the carbon chains has a great influence on the structural configuration, the structural stability and the electronic property of the system. The γ -graphyne derivatives with odd-numbered carbon chains possess continuous C—C double bonds, energetically less stable than those with even-numbered carbon chains which have alternating single and triple C—C bonds. The electronic structure calculations indicate that γ -graphyne derivatives can be either metallic (when N is odd) or direct band gap semiconducting (when N is even). The existence of direct band gap can promote the efficient conversion of photoelectric energy, which indicates the advantage of γ -graphyne in the optoelectronic device. The band gaps of γ -2, 4, 6 are between 0.94 eV and 0.84 eV, the gap decreases with the number of triple C—C bonds increasing, and increases with the augment of length of carbon chains in γ -2, 4, 6. Our first-principles studies show that introducing carbon chains between the hexagon carbon rings of graphene gives us a method to switch between metallic and semiconducting electronic structures by tuning the number of carbon atoms on the chains and provides a theoretical basis for designing and preparing the tunable s-p hybridized two-dimensional materials and nanoelectronic devices based on carbon atoms.

Keywords: graphyne, carbon chain, sp/sp² hybrid, first-principle calculations

PACS: 71.20.-b, 73.22.-f, 31.15.Ar, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.66.107102

* Project supported by the National Key Research and Development Program (Grant Nos. 2016YFA0202601, 2016YFB0901502).

[†] Corresponding author. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn