

β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

迟宝倩 刘轶 徐京城 秦绪明 孙辰 白晟灏 刘一璠 赵新洛 李小武

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives

Chi Bao-Qian Liu Yi Xu Jing-Cheng Qin Xu-Ming Sun Chen Bai Cheng-Hao Liu Yi-Fan Zhao Xin-Luo Li Xiao-Wu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 133101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.133101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究](#)

[First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N](#)

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

[Cr,Mo,Ni 在 \$\gamma\$ -Fe\(C\) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响](#)

[The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk \$\gamma\$ -Fe\(C\)](#)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

[Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究](#)

[Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations](#)

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

[稀土 \(La/Ce/Pr/Nd\) 掺杂锐钛矿相 \$\text{TiO}_2\$ 磁性及光催化活性的第一性原理研究](#)

[First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE\(La/Ce/Pr/Nd\) doping anatase \$\text{TiO}_2\$](#)

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

[CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算](#)

[First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures](#)

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101>

β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究*

迟宝倩¹⁾²⁾³⁾ 刘轶^{2)4)†} 徐京城⁴⁾ 秦绪明¹⁾²⁾ 孙辰⁴⁾ 白晟灏⁴⁾
刘一璠⁴⁾ 赵新洛²⁾ 李小武^{1)‡}

1)(东北大学材料科学与工程学院, 材料物理与化学研究所, 沈阳 110819)

2)(上海大学物理系, 材料基因组工程研究院和量子与分子结构国际中心, 上海 200444)

3)(沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159)

4)(上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

(2016年2月26日收到; 2016年4月18日收到修改稿)

石墨炔衍生物比石墨烯具有更多样化的原子结构, 因而具有潜在的更丰富的电子结构. 通过第一性原理密度泛函理论研究方法系统研究了 β 石墨炔衍生物的结构稳定性、原子构型和电子结构. 本文计算的 β 石墨炔衍生物系列体系由六边形碳环(各边原子数 $N = 1-10$)通过顶点相连而成. 对结构与能量的计算分析表明: 当 N 为偶数时, β 石墨炔拥有单、三键交替的C—C键结构, 其能量比 N 为奇数时, 拥有连续C=C双键的石墨炔衍生物更稳定. 计算的能带结构和态密度显示: 根据碳环各边原子个数 N 的奇偶性不同, β 石墨炔可呈现金属性(N 为奇数时)或半导体特性(N 为偶数时). 该奇偶依赖的原子构型和电学性质是由Jahn-Teller畸变效应导致, 与碳环各边原子碳链的实际长度无关. 计算发现部分半导体 β 石墨炔($N = 2, 6, 10$)呈现狄拉克锥能带特征, 其带隙约10 meV, 且具有 $0.255 \times 10^6 - 0.414 \times 10^6$ m/s的高电子速度, 约为石墨烯电子速度的30%—50%. 本密度泛函理论研究表明, 将sp杂化碳原子引入石墨烯六边形碳环的边上, 可通过控制六边形各边原子个数的奇偶性调制其金属和半导体电子特性或狄拉克锥的形成, 为免掺杂和缺陷调控纳米碳材料的电学性质和设计碳基纳米电子器件提供了理论依据.

关键词: 石墨炔, 狄拉克锥, 密度泛函理论计算, sp/sp²杂化炭材料

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

DOI: 10.7498/aps.65.133101

1 引言

单质炭材料具有丰富多样的同素异构体. 除了具有代表性的sp³分子轨道杂化的金刚石和sp²轨道杂化的石墨, 随着纳米科技的发展, 各种新型基于(准)sp²轨道杂化的纳米炭材料被不断制备出

来, 如碳纳米管^[1]、富勒烯(C₆₀)^[2]和石墨烯等^[3]. 从化学本质上说, 炭材料丰富的同素异构现象是不同类型的分子轨道杂化方式所带来的宏观结构差异. 微观上的sp, sp²和sp³轨道杂化在炭材料的组成中所占的份量不同, 可造成宏观上物理、化学和生物性质的区别. 常见的金刚石(sp³)和石墨(sp²)都属于不同杂化类型的炭单质. 近年来基于sp杂

* 上海市科学技术委员会“浦江人才计划”(批准号: 12PJ406500)、上海市科委科技创新高新技术项目(批准号: 14521100602)、上海市教委科技创新重点项目(批准号: 14ZZ130)、中国石油大学重质油国家重点实验室开放基金(批准号: SKLOP201402001)、国家自然科学基金(批准号: 10974131, 61240054, 51202137)和上海市科委自然科学基金(批准号: 15ZR1416500)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yiliu@t.shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xwli@mail.neu.edu.cn

化的一维原子碳链(carbyne)吸引了大量实验^[4,5]及理论^[6-11]探索. 对于低维炭材料(0—2维)的不断探索还有力地推动了其他纳米材料研究前沿的迅速发展.

2004年, Novoselov等^[3]成功合成的石墨烯引发了强烈的关注, 石墨烯具有稳定的单层二维结构, 而且电子能带在费米能(Fermi energy)处呈锥状分布, 被称作狄拉克锥. 拥有狄拉克锥的能带结构导致了极其优越的导电性能, 其费米电子速度高达 10^6 m/s数量级. 石墨烯的优异导电、导热物理性质引发了大量研究者的兴趣, 关于如何合成和制备石墨烯及其类似材料的研究不断出现. 近年来一种由 sp 及 sp^2 杂化混合组成的二维单层纳米碳材料—石墨炔(graphynes或graphdiynes)引起了研究者的广泛注意. 石墨炔的结构可视为将碳碳三键($-C\equiv C-$)插入石墨烯中的碳碳键($-C-C-$)形成, 由于其中的 sp 及 sp^2 杂化可以不同比例混合, 原则上能够以多种不同结构形态存在. 虽然目前大尺度石墨炔材料还没有被实验上成功制备出来, 但是石墨炔的子结构已经被合成^[12-15]. 2010年, 中国科学院化学研究所利用六炔基苯在铜片的催化作用下发生偶联反应, 成功地在铜片表面上通过化学方法合成了大面积石墨炔(graphdiyne)薄膜, 随后他们又合成了石墨炔纳米管^[16,17]. 这些实验都充分证明了石墨炔的实验合成是非常有希望的. 2012年, Malko等^[18]通过第一性原理计算预测 α 、 β 石墨炔和6, 6, 12石墨炔均拥有狄拉克锥电子结构. 这些令人兴奋的结果进一步激起了研究人员对石墨炔的研究兴趣, 如关于石墨炔的电荷迁移率^[19,20]、机械性能^[21,22]、纳米带特性^[23-25]以及在锂电池电极^[26,27]、储氢和储锂^[28-33]、气体分离等^[34]应用方面的研究也开始出现.

相比纯粹由 sp^2 轨道杂化组成的石墨烯, 石墨炔中含有的 sp 轨道杂化对其电子结构会带来什么影响? 石墨炔的族群内是否有更多的结构拥有狄拉克锥特征? 为寻找更多含有狄拉克锥特征的新型二维纳米炭材料, 本文系统研究了 β 石墨炔及其衍生物的原子构型和电子结构. 本文的研究使用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)的交换相关泛函进行密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算. 本文重点关注 β 石墨炔衍生物的稳定性、原子构型及电子结构与其六边形碳原子数的关联规律.

2 计算模型与方法

本研究对 β 石墨炔(β -graphyne)系列衍生结构(称为 β - N 结构, $N = 1-10$)进行了系统的密度泛函理论计算和分析. 典型原子结构 β -2 ($N = 2$)如图1所示. β 石墨炔结构是由碳六边形顶点相连组成的二维周期性体系, 其中每边除顶点外由 N 个碳原子组成, 相邻两个碳六边形顶点上的两个碳原子由 $C-C$ 单键连接, 而 α 石墨炔是碳六边形共享邻边相连形成的二维周期性体系. 从化学键角度看, 石墨炔结构可以看成由不同比例的 sp 杂化和 sp^2 杂化碳原子组成: 位于碳六边形各边上的碳原子为 sp 杂化(二配位), 而位于各角上的碳原子为 sp^2 杂化(三配位), 其中 sp^2 杂化碳原子(角碳原子)间的 $C-C$ 键与纯 sp^2 杂化型性质略有区别: 计算表明角角 $C-C$ 键长均值为 $1.46 \text{ \AA}$, 高于其他的 sp^2 $C-C$ 键长均值 $1.38 \text{ \AA}$. 为考察碳六边形上碳原子数 N 对 β 石墨炔稳定性及原子和电子结构的影响, 本文对10个 β - N ($N = 1-10$)结构进行了系统的几何优化和原子构型及电子结构分析.

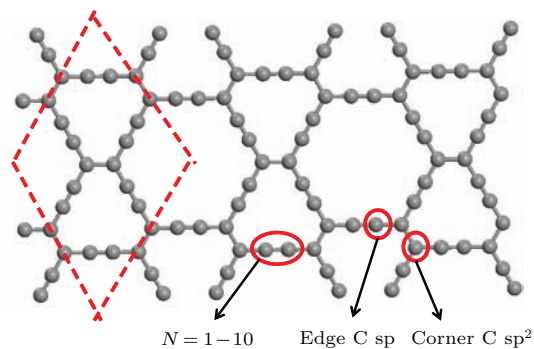


图1 (网刊彩色) 典型 β 石墨炔结构示意图(β - N , $N = 2$)
Fig. 1. (color online) Typical atomic structures of β -graphyne (β - N , $N = 2$).

我们使用Materials Studio里的CASTEP^[35]模块进行赝势平面波密度泛函理论计算, 其中交换相关泛函采用Perdew, Burke和Ernzerhof的广义梯度近似(简称GGA-PBE)^[36], 电子-离子相互作用使用超软赝势描述. 平面波展开的截断能量设为 610 eV , 总能量收敛于 1 meV/atom . 布里渊区积分采用了Monkhorst-Pack网格, 网格点密度设定为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 间距, 在 z 方向仅有一个 k 点^[37]. 为研究单原子层结构, 排除周期镜像原子的干扰, 在垂直石墨炔平面的晶胞 z 方向上设置厚度为 $20 \text{ \AA}$.

的真空层. 几何结构弛豫时无任何预设的对称性约束. 总能的收敛值、Hellman-Feynman 力和最大位移分别设置为 5.0×10^{-6} eV/atom, 0.01 eV/Å 和 5.0×10^{-4} Å.

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

β -graphyne 结构可视为由 sp 和 sp^2 轨道杂化碳原子按一定比例混合组成. 前文提到的石墨烯和有限长碳链, 可看作是 β - N 系列的两个极端例子, 即全部由 sp^2 杂化组成的石墨烯和全部由 sp 杂化碳原子组成的碳链. 基于这个概念, 为了检验 β - N 系列结构的稳定性, 我们首先计算了各种 β - N 结构的平均碳原子能量相对于石墨烯的变化值, 并以 sp 杂化碳原子占碳原子总数的比例作为横轴做图, 如图 2 所示.

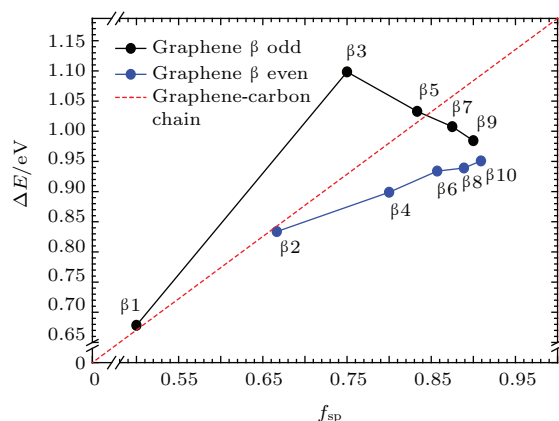


图 2 (网刊彩色) β 石墨炔相对石墨烯平均碳原子能量变化与 sp 杂化碳原子比例的关系

Fig. 2. (color online) Average C atomic energy of β -graphyne as a function of the fraction of sp -hybridized carbon atom.

图 2 显示, 相对于石墨烯平均碳原子能量变化, β 石墨炔基本随 sp 杂化碳原子比例 f_{sp} 呈线性变化, 但其规律有明显的奇偶性差异: N 为奇数时, β - N 系列平均碳原子能量随 f_{sp} 增加而降低, 然而当 N 为偶数时, 变化规律相反, 即 β - N 系列平均碳原子能量随 f_{sp} 增加而增大. 其中 β -1 体系的计算结果是个例外, 这与其特殊的几何结构有关. β -1 结构是几何优化后惟一发生较大结构变形的例子, 其六边形的边向内凹陷 (如图 3 所示). 相比之下, 其他 β - N ($N = 2-10$) 结构中的六边形的边始终保持平直 (如图 1 所示).

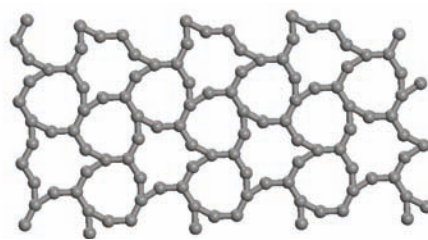


图 3 β -1 经几何优化后变形的 β -1 石墨炔结构

Fig. 3. Distorted β -1 structure after geometry optimization.

碳链的平均碳原子能量比石墨烯高约 1.19 eV/atom. 图 2 中红色虚线为碳链与石墨烯平均碳原子能量的连线, 代表给定杂化比例下理想均匀混合结构的平均碳原子能量. 计算结果显示, 除少数含短链的体系 ($N = 1, 3, 5$) 外, β - N 结构的能量比同比例理想混合结构 (即红线所示) 更低, 呈现出比理想混合体系更好的结构稳定性. 随着 sp 碳原子比例增加, 能量基本呈线性变化. β - N 系列结构平均碳原子能量外推收敛于 0.9—1.0 eV (作为参考, β -10 平均碳原子能量为 0.95 eV, β -9 为 0.98 eV), 比 sp/sp^2 杂化理想混合结构的能量低约 0.15 eV/atom.

位于 β - N 系列结构六边形角上的碳原子呈现 sp^2 杂化特征, 而位于六边形边上的碳原子呈现 sp 杂化特征. 为考察 β - N 系列结构中这两类碳原子对稳定性的贡献, 我们把石墨炔的平均碳原子总能近似分解成对应 sp 杂化的边原子和 sp^2 杂化的角原子的能量. 在计算出几何优化结构的整个体系能量 E_t 后, 分别将六边形各角上的单原子能量 E_c 假设为等于石墨烯的单原子能量, 将六边形各边上的单原子能量 E_e 假设为等于碳链的单原子能量, 从而计算得到石墨炔六边形边或角上单原子能量相对于碳链或石墨烯的单原子能量变化值. 具体计算公式如下:

$$\Delta E_e = (E_t - N_c E_g) / (N_e - E_{cb}), \quad (1)$$

$$\Delta E_c = (E_t - N_e E_{cb}) / (N_c - E_g), \quad (2)$$

其中, E_t 是 β - N 系列中各体系总能, E_g 是石墨烯平均碳原子能量, E_{cb} 是碳链平均碳原子能量, N_c 是 β - N 系列中位于六边形角上的碳原子总数; N_e 是位于六边形边上的碳原子总数. 对 β - N ($N = 1-10$) 系列结构的能量计算结果显示在图 4 中.

由图 4 可见, 除特例 β -1 外, 奇偶依赖性同样存在于角原子能量和边原子能量与边原子数 N 的

关系中. 随着各边上碳原子数目的增加, 所有能量都迅速收敛在同一个区间内(图4(a)). 无论是参照(1)式计算所得结果(黑色HE)还是对总能直接进行平均的计算结果(蓝色Gy)均符合这一规律. 最终碳原子能量收敛值比碳链结构的能量低约0.2 eV, 但比石墨烯的碳原子能量高约1.0 eV. 这表明 N 较大时, 拥有较长碳链的 β 石墨炔系统的稳定性主要取决于其碳链结构. 石墨炔体系碳原子能量的收敛值略低于碳链, 可理解为 β 石墨炔六边形各边(碳链)之间的范德华吸引作用, 这与从图2中分析得到的结论一致.

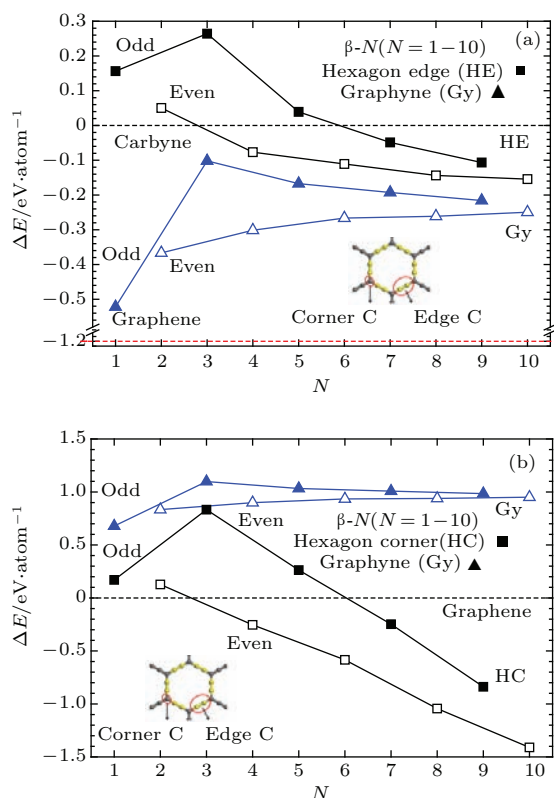


图4 (网刊彩色) β - N 系列六边形边原子平均能量(a) 和角原子平均能量(b) 相对于碳链和石墨烯的变化与边原子数 N 的关系

Fig. 4. (color online) Average edge (a) and corner (b) atom energy of β - N with respect to graphene and carbyne.

在图4(b)中, 石墨炔算术平均能量数据(蓝色Gy)与图4(a)类似, 但角上各原子能量(黑色HC)则线性递减, 这种现象是因为(2)式中采用碳链原子能量近似边原子能量, 从而高估了 β - N 系列中各边碳原子能量, 且此系统误差随 N 增加而不断增大. 为了消除此系统偏差, 我们将计算结果外推到 $N_e = 0$, 即“没有边上碳原子”(石墨烯)的理想

状态, 发现此时角上碳原子能量比石墨烯高出近0.5 eV. β 石墨炔中各角上碳原子稳定性下降的原因可归于引入的 sp 杂化碳原子破坏了石墨烯原本的芳香环特性. 下面讨论的六边形角和角间C—C键的弱化也可能是原因之一.

3.2 键长与键序

为更具体清晰地了解 β - N 系列的原子构型与化学键合, 我们对几何优化后的 β - N 系列结构中每个六边形各边上的C—C键进行测量, 结果如图5和图6所示. 其中, sp^2 杂化的两个碳原子, 即六边形角和角间C—C键并未列入. 首先我们讨论六边形角和角间C—C键, 其长度总是石墨炔结构中最长的, 范围在1.41—1.478 Å, 均值1.46 Å, 且基本不随 N 的增加而变化. 其他的 sp^2 杂化的C—C键长范围是1.36—1.39 Å, 均值1.38 Å. 另一方面, 角角C—C键的Mulliken键序范围是0.84—0.98, 均值0.935, 而其他 sp^2 杂化的C—C键的键序范围是1.09—1.15, 均值1.112. 这些结果表明角角相连的C—C键是整个石墨炔体系里面最弱的化学键, 因而可能是提高石墨炔结构稳定性的关键点.

下面我们讨论 β - N 系列六边形边上碳原子的键长和化学键强度. 如图5所示, β - N 系列结构中的C—C键长分布规律依奇偶性的不同呈明显差异. 当各边上碳原子数 N 为奇数(图5(a)), 即C—C键数目为偶数($N+1$), 位于中央的各键长度相近, 约为1.28 Å, 其余各C—C键长度越接近六边形各角越长; 当 N 为偶数(图5(b)), 即C—C键数目为奇数($N+1$), C—C键长度呈长短交错状分布, 分别接近1.24 Å和1.35 Å. 此外, 为了从化学键角度进一步理解键长的分布规律, 我们还计算了Mulliken键序(bond order, BO)来评估C=C共价键的强度. 结果显示键序分布(图6)和键长分布规律(图5)正好相反, 即短的键长对应的键序较大. 化学键分布存在同样的奇偶相关性: N 为奇数时为双键连续排列, 但 N 为偶数时是单、三键交替排列. 这样的奇偶相关性不随碳链长度而改变, 更稳定的单、三键交替排列是由于Jahn-Teller畸变效应的影响.

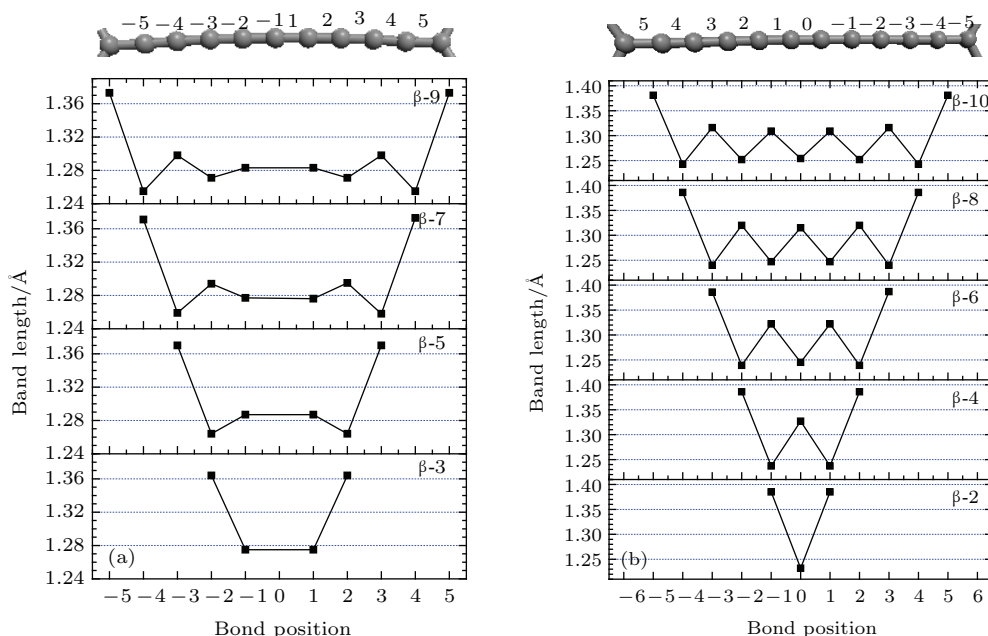

 图5 β - N 系列结构 C—C 键长分布 (a) 奇数系列; (b) 偶数系列

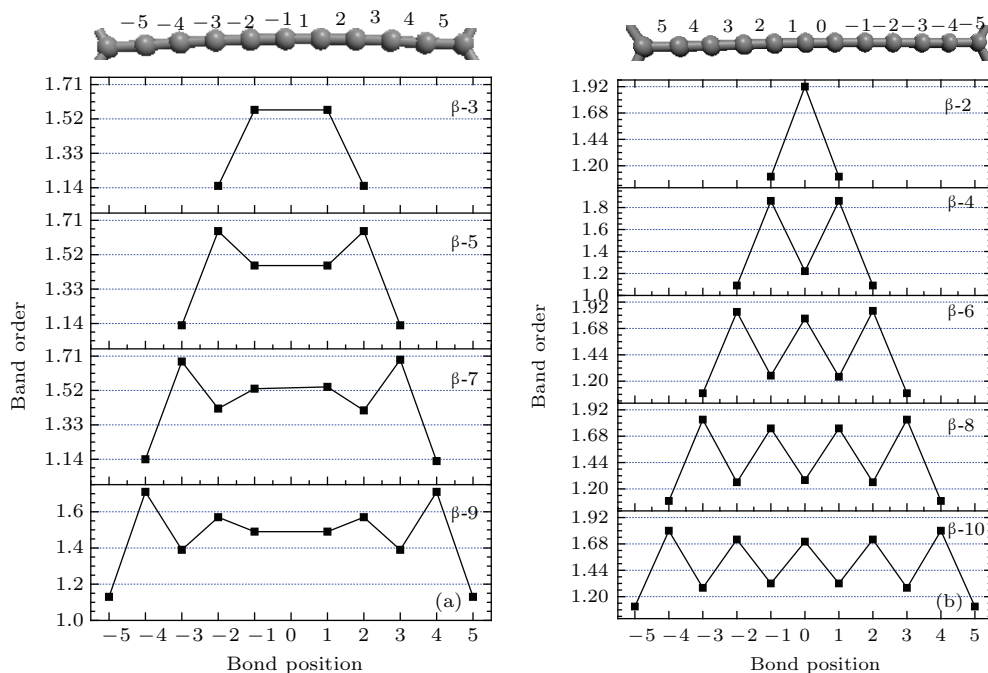
 Fig. 5. Distribution of C—C bond length of β - N where N is odd (a) and even (b) number.

 图6 β - N 系列结构 C—C 键序分布 (a) 奇数系列; (b) 偶数系列

 Fig. 6. Distribution of C—C bond order of β - N where N is odd (a) and even (b) number.

3.3 能带结构

为分析 β - N 系列的电子性质,我们采用了GGA-PBE方法计算其电子能带结构(band structure, BS)和态密度(density of state, DOS),偶数系列和奇数系列的能带结构和态密度的计算结果分别列于图7中.类似地,我们在能带结构中

也发现了奇偶性依存的特征,各结构电子性质的差异对应上文提到的键长与化学键异同.计算的电子结构显示 N 为奇数的 β - N 系列呈现金属性特征(图7(a)),而 N 为偶数的 β 石墨炔中, β -2, β -6和 β -10在倒易空间布里渊区的 Γ 点和 M 点(K 点取值路径见图7中插图)之间出现狄拉克锥特征,带隙

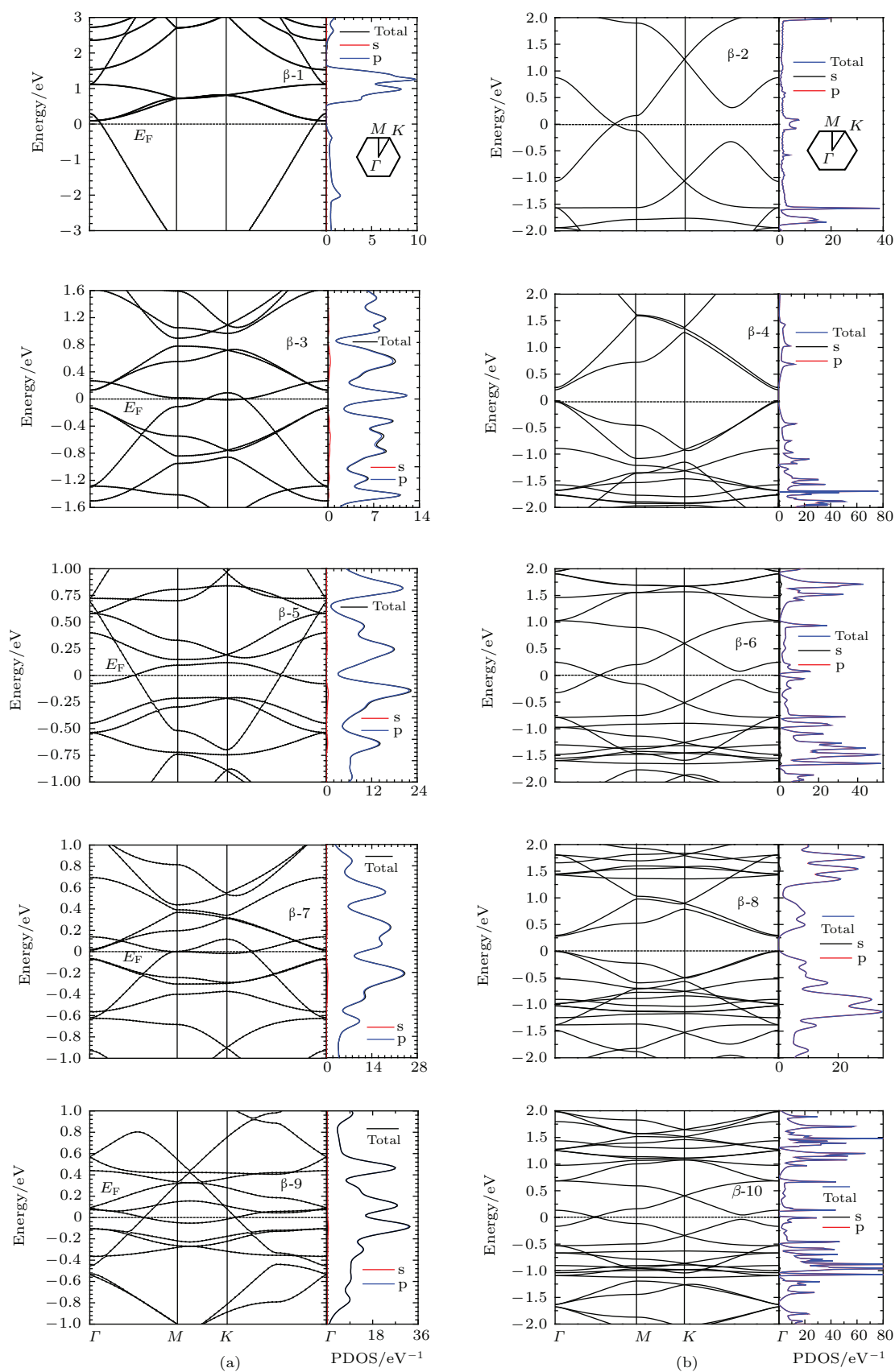


图7 (网刊彩色) 六边形边原子数为奇数 N (a) 及偶数 N (b) 的 β - N 能带结构与态密度图 倒易空间高对称点分别为 $\Gamma(0, 0, 0)$, $K(-1/3, 2/3, 0)$ 及 $M(0, 1/2, 0)$

Fig. 7. (color online) Band Structure and density of states of β - N with (a) odd and (b) even N .

为 10 meV 左右, β -4 和 β -8 则呈半导体性质, 在倒易空间布里渊区 Γ 点分别有 0.21 eV 和 0.28 eV 的带隙(图 7(b)). 我们发现, 当固定晶格参数而减小 β -3 中双键的长度至 0.124 nm, 能带结果显示出现狄拉克锥特征; 而当增大 β -4 中三键长度至 0.127 nm, 其带隙减小到 0.084 eV (见附属材料图 1). 这些结果说明键长的变化将影响能带的特征, 暗示了 β 石墨炔系列能带的特征可能是 Peierls 畸变在二维体系的表现, 与石墨烯带隙的打开和 γ 石墨炔中三键对带隙影响的情况类似^[38–40].

3.4 电子速度

由于部分 β - N 能带结构中具有狄拉克锥特征, 我们对含有狄拉克锥特征的结构 (β -2, β -6 和 β -10) 进一步计算了费米电子速度 ($v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$, 在狄拉克点附近将计算得到的能带 E 对波矢 k 求导), 以此来评估其相对于石墨烯的电子传输速度. 如表 1 所列, 首先我们计算得到的石墨烯电子速度为 0.813×10^6 m/s, 接近实验值 1.093×10^6 m/s^[41] 和 1.1×10^6 m/s^[42]. 相比之下, β - N 系列的平均电子速度位于 0.255×10^6 — 0.414×10^6 m/s 之间, 约为石墨烯电子速度的 30%—50%. 因而可以推断 β 石墨炔衍生物仍然保持类似石墨烯的优异电子传输特性.

表 1 含狄拉克锥特征的 β - N 在狄拉克点处的电子速度
Table 1. Electron velocity at Dirac point of β - N with Dirac cone feature.

System	Electron velocity ($M \rightarrow K$) 10^6 m/s	Electron velocity ($K \rightarrow \Gamma$) 10^6 m/s	Electron velocity (average) 10^6 m/s	Percentage
β -2	0.155	0.355	0.255	31%
β -6	0.359	0.468	0.414	51%
β -10	0.605	0.155	0.380	47%
Graphene	0.792	0.835	0.813	100%

4 结 论

本文通过密度泛函理论计算系统地研究了 β 石墨炔衍生物的结构稳定性及其相应的原子构型和电子结构. 我们的研究表明, 掺入六边形各边的 sp 杂化碳原子所形成的碳链成为影响 β 石墨炔类结构稳定性、原子构型及电子性质的主要因素. 对

C—C 键键长、键序分布的分析发现六边形边上碳原子数的奇偶性对 β 石墨炔衍生物的结构和性质影响很大. 其奇偶性规律具体总结为: 六边形各边为偶数碳原子的 β - N 系列结构中的单、三键交替分布, 其中部分体系呈现狄拉克锥特征, 电子速度为石墨烯的 30%—50%, 其他则为带隙 0.2—0.3 eV 的半导体. 相反, 各边拥有奇数碳原子的 β - N 系列结构为键长相近的连续双键排布, 呈现金属性. 偶数原子边 β - N 系列结构比奇数原子边结构更为稳定, 但实验上特定的基板或约束也许能够使两者均稳定存在. 本研究的理论预测对设计和制备电学性质可控的 sp²/sp 杂化混合的新型纳米碳结构及纳米电子器件具有参考价值.

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [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] Chuvilin A, Meyer J C, Algara-Siller G, Kaiser U 2009 *New J. Phys.* **11** 083019
- [5] Jin C H, Lan H P, Peng L M, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 205501
- [6] Fan X F, Liu L, Lin J Y, Shen Z X, Kuo J L 2009 *Acs Nano* **3** 3788
- [7] Liu M J, Artyukhov V I, Lee H, Xu F B, Yakobson B I 2013 *Acs Nano* **7** 10075
- [8] Liu Y, Jones R O, Zhao X L, Ando Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125413
- [9] Zhao X L, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401
- [10] 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]
- [11] 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]
- [12] Diederich F 1994 *Nature* **369** 199
- [13] Gholami M, Melin F, McDonald R, Ferguson M J, Echegoyen L, Tykwinski R R 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 9081
- [14] Kehoe J M, Kiley J H, English J J, Johnson C A, Petersen R C, Haley M M 2000 *Org. Lett.* **2** 969
- [15] Marsden J A, Haley M M 2005 *J. Org. Chem.* **70** 10213
- [16] Li G X, Li Y L, Liu H B, Guo Y B, Li Y J, Zhu D B 2010 *Chem. Commun.* **46** 3256
- [17] Li G X, Li Y L, Qian X M, Liu H B, Lin H W, Chen N, Li Y J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2611

- [18] Malko D, Neiss C, Vines F, Gorling A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086804
- [19] Chen J M, Xi J Y, Wang D, Shuai Z G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1443
- [20] Long M Q, Tang L, Wang D, Li Y L, Shuai Z G 2011 *Acs Nano* **5** 2593
- [21] Ajori S, Ansari R, Mirnezhad M 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **561** 34
- [22] Mirnezhad M, Ansari R, Rouhi H, Seifi M, Faghinasiri M 2012 *Solid State Commun.* **152** 1885
- [23] Jafarzadeh H, Roknabadi M R, Shahtahmasebi N, Behdani M 2015 *Physica E* **67** 54
- [24] Lin Z Z, Wei Q, Zhu X 2014 *Carbon* **66** 504
- [25] Zhou Y H, Tan S H, Chen K Q 2014 *Org. Electron* **15** 3392
- [26] Jang B, Koo J, Park M, Lee H, Nam J, Kwon Y, Lee H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263904
- [27] Hwang H J, Koo J, Park M, Park N, Kwon Y, Lee H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6919
- [28] Huang C H, Zhang S L, Liu H B, Li Y J, Cui G L, Li Y L 2015 *Nano Energy* **11** 481
- [29] Lee S H, Jhi S H 2015 *Carbon* **81** 418
- [30] Liu Y, Liu W, Wang R G, Hao L F, Jiao W C 2014 *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 12757
- [31] Lu J L, Guo Y H, Zhang Y, Cao J X 2014 *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 17112
- [32] Wang Y S, Fei Yuan P, Li M, Fen Jiang W, Sun Q, Jia Y 2013 *J. Solid State Chem.* **197** 323
- [33] Xu B, Lei X L, Liu G, Wu M S, Ouyang C Y 2014 *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 17104
- [34] Zhao W H, Yuan L F, Yang J L 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 434
- [35] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [37] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [38] Kim B G, Choi H J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115435
- [39] Lee S H, Chung H J, Heo J, Yang H, Shin J, Chung U I, Seo S 2011 *Acs Nano* **5** 2964
- [40] Peierls R E 1955 *Quantum Theory of Solids* (Clarendon: Oxford)
- [41] Deacon R S, Chuang K C, Nicholas R J, Novoselov K S, Geim A K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 081406
- [42] Jiang Z, Henriksen E A, Tung L C, Wang Y J, Schwartz M E, Han M Y, Kim P, Stormer H L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 197403

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives*

Chi Bao-Qian¹⁾²⁾³⁾ Liu Yi²⁾⁴⁾† Xu Jing-Cheng⁴⁾ Qin Xu-Ming¹⁾²⁾ Sun Chen⁴⁾

Bai Cheng-Hao⁴⁾ Liu Yi-Fan⁴⁾ Zhao Xin-Luo²⁾ Li Xiao-Wu¹⁾‡

1) (Institute of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (Department of Physics, Materials Genome Institute, and International Centre for Quantum and Molecular Structures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

3) (College of Sciences, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

4) (School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 26 February 2016; revised manuscript received 18 April 2016)

Abstract

Due to the diversified atomic structures and electronic properties, two-dimensional monolayer nanocarbon materials (graphyne or graphdiyne) composed of sp and sp² hybridization C atoms have received the widespread attention in recent years. The fundamental questions include how the sp orbital hybridization affects the electronic structure of graphyne. In order to investigate the structure dependent electronic structures of graphyne, the energetic stabilities and electronic structures of β -graphyne and its derivatives (β -N) with N carbon atoms on each edge of the hexagons are investigated by density functional theory (DFT) calculations in this work. In our DFT calculations we adopt generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) using the CASTEP module implemented in Materials Studio. The studied β -Ns consist of hexagon carbon rings connected by vertexes whose edges have various numbers of carbon atoms $N = 1-10$. The structure and energy analyses show that β -Ns with even-numbered carbon chains have alternating single and triple C—C bonds, energetically more stable than those with odd-numbered carbon chains possessing continuous C—C double bonds. The calculated electronic structures indicate that β -Ns can be either metallic (odd N) or semiconductive (even N), depending on the parity of number of hexagon edge atoms regardless of the edge length due to Jahn-Teller distortion effect. Some semiconducting β -graphyne derivatives (β -N, $N = 2, 6, 10$) are found to possess Dirac cones (DC) with small direct band gaps 10 meV and large electron velocities $0.255 \times 10^6 - 0.414 \times 10^6$ m/s, $\sim 30\% - 50\%$ of that of graphene. We find that Dirac cones also appear in β -3 and β -4 when we shorten the double bonds and elongate the triple bonds in β -3 and β -4 respectively. These results show that the bond length change will affect the characteristics of band structure and suggests that the band structure characteristics may be influenced by Peierls distortion in a two-dimensional system. Our DFT studies indicate that introducing sp carbon atoms into the hexagon edges of graphene opens the way to switching between metallic and semiconductor/DC electronic structures via tuning the parity of the number of hexagon edge atoms without doping and defects in nanocarbon materials and nanoelectronic devices.

Keywords: graphyne, Dirac cone, density functional theory calculations, sp/sp² hybridized carbon

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

DOI: 10.7498/aps.65.133101

* Project supported by the Shanghai Pujiang Talent Program, China (Grant No. 12PJ1406500), the Shanghai High-tech Area of Innovative Science and Technology, China (Grant No. 14521100602), the Key Program of Innovative Scientific Research of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 14ZZ130), the State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Grant No. SKLOP201402001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974131, 61240054, 51202137), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 15ZR1416500).

† Corresponding author. E-mail: yiliu@t.shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xwli@mail.neu.edu.cn