

双层 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

陈庆玲 戴振宏 刘兆庆 安玉凤 刘悦林

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

Chen Qing-Ling Dai Zhen-Hong Liu Zhao-Qing An Yu-Feng Liu Yue-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 136101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.136101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101>

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

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene

物理学报.2016, 65(11): 116101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101>

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect

物理学报.2016, 65(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

第一性原理研究 O₂ 在 TiN₄ 掺杂石墨烯上的氢化

First-principles study on the hydrogenation of the O₂ on TiN₄ embedded graphene

物理学报.2015, 64(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216101>

掺杂六角形石墨烯电子输运特性的研究

Electronic properties of doped hexagonal graphene

物理学报.2015, 64(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046102>

双空位掺杂氟化石墨烯的电子性质和磁性

Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene sheets with divacancy substitutional doping

物理学报.2014, 63(18): 186101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.186101>

双层h-BN/Graphene结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究*

陈庆玲¹⁾ 戴振宏^{1)†} 刘兆庆²⁾ 安玉凤¹⁾ 刘悦林¹⁾

1)(烟台大学光电信息科学技术学院计算物理实验室, 烟台 264005)

2)(国家自然科学基金委员会, 北京 100085)

(2016年3月8日收到; 2016年4月16日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了双层h-BN/Graphene的稳定性及其掺杂特性. 研究发现, 双层h-BN/Graphene能带结构在 K 点处有一个小的带隙, 在费米能处有类Graphene的线性色散关系. 通过施加应变和掺杂来调节带隙, 发现掺杂后费米能级附近引入的新能级, 主要是N原子的贡献, 掺杂后的Na原子和N, C之间存在电荷转移, 材料转变为金属性. 电荷的转移、载流子密度的增加, 在电子元器件中有重要的应用前景.

关键词: 第一性原理, 硼氮平面, 原子掺杂, 电子性质

PACS: 61.48.Gh, 71.15.Mb, 75.30.Cr, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.136101

1 引言

自2004年实验上获得由单层碳原子构成的石墨烯以来, 由于其独特的物理特性, 被认为是未来电子学器件的基础材料. 以前的研究表明, 通过对石墨烯进行表面钝化或掺杂, 可以打开带隙并获得具有特异电子性质的各种新型二维材料^[1-3]. 理论上, Zhang等^[4]研究了双层石墨烯的结构和电子性质, 得到了双层石墨烯具有应变可控调节能隙的结论. 因此, 人们也开始关注其他具有类似结构的二维材料.

由于二维h-BN结构具有光滑干净平整的表面, 因而成为良好的绝缘衬底^[5-8]. 实验已成功在h-BN基底上生长出石墨烯, 且晶格失配度很小(约1.6%)^[9-17]. 最近很多研究小组已成功制备出此类结构的小型器件^[18-23], 其中制造的h-BN门控石墨烯场效应管是由单层、双层石墨烯生长在h-BN基底上, 基底可以是任意厚度(甚至是单层). 研究

者发现, 由单层Graphene与单层h-BN组成的异质双层纳米材料可以使零带隙的Graphene转化为小带隙半导体材料. Giovannetti等^[24]通过从头计算的密度泛函理论预测双层BN/Graphene可以打开53 meV的带隙. Zhong等^[25]通过第一性原理计算AB型的堆垛方式最稳定. Fan等^[26]采取两种不同方法研究双层BN/Graphene, 也表明AB型堆垛方式最稳定.

对于双层BN/Graphene, BN/Graphene超晶格和在BN基片上生长Graphene的结构, 密度泛函理论(DFT)计算结果都表明带隙的产生主要是由于双层或多层间的相互作用. 人们为了提高双层结构的应用, 经常会进行一些原子掺杂. 之前的研究工作中, 人们考虑了一些金属Au, Co, Mn等原子的掺杂^[27-29], 因而我们考虑活泼金属原子的掺杂情况. 我们考虑了Li, Na, K原子的掺杂, 发现Li, K原子的掺杂, 结构形变非常大. 双层h-BN/Graphene代表了这种外延半导体系统可应用于隧道压力传感器, 因而研究非常有意义. 本

* 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-09-0867)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn.

文采用第一性原理研究双层 h-BN/Graphene 的结构性质以及掺杂后的电子性质, 通过对体系的能带结构、电子态密度以及电荷密度的分析, 研究了双层 h-BN/Graphene 结构的稳定性、成键性和电子结构性质, 并讨论了在双轴应变条件下双层 h-BN/Graphene 的带隙变化规律、活泼碱金属 Na 原子掺杂后材料性质的转变. 探究经过各种修饰处理后双层 h-BN/Graphene 结构出现新的电子性质, 为以后双层 h-BN/Graphene 材料的应用奠定了很好的理论基础.

2 计算方法与模型

理论计算是采用赝势平面波方法和 VASP 软件包 [30]. 交换关联势是在局域密度近似 (LDA) 中使用投影缀加平面波函数 [31]. 我们选择体系截断能为 450 eV, 选取真空层厚度为 2 nm, 用来消除双层结构之间虚假的相互影响. 采用不同的 K 点采样机制, 用来检测体系的收敛性, 布里渊区积分采用 M-P 方法. 在双层 h-BN/Graphene 的单胞中, 我们选择的 K 机制为 $13 \times 13 \times 1$, 而在 4×4 的超胞中, 我们选用 $7 \times 7 \times 1$ 的机制. 结构优化时, 所有的原子都进行充分弛豫, 收敛力判据为 0.01 eV/Å. 先前, Sakai 等 [32] 采用 Lennard-Jones 势和 DFT-LDA 方法对 h-BN/Graphene 混合杂化结构已经做了相关的分析, 研究表明, 即使考虑范德瓦耳斯力作用, AB 型堆积方式也比 AA 型堆积方式更稳定. 因而, 我们在计算中不考虑范德瓦耳斯力的作用.

3 结果与讨论

3.1 结构性质

本文首先讨论了双层 h-BN/Graphene 的结构稳定性和性质, 图 1 为 h-BN/Graphene 的结构示

意图.

计算结果列于表 1. 我们定义结合能为

$$E_b = E_{\text{Gra}} + E_{\text{BN}} - E_{\text{BN/Gra}},$$

其中 E_b 为双层 h-BN/Graphene 的结合能, E_{BN} 为单层 h-BN 的能量, E_{Gra} 为单层石墨烯的能量, $E_{\text{BN/Gra}}$ 为双层 h-BN/Graphene 的能量. 我们发现, 双层 h-BN/Graphene 的结合能为 3.328 eV, 也就是说双层 h-BN/Graphene 结构能量更低, 可以稳定存在. 对于双层 h-BN/Graphene 结构中的晶格常数, 计算结果表明下层 Graphene 的晶格常数为 $a = 2.445$ Å, 上层 h-BN 的晶格常数为 $a = 2.488$ Å. 与先前的理论计算 Graphene 的 $a = 2.445$ Å, 2.443 Å 和单层 BN 的 $a = 2.488$ Å, 2.487 Å 一致 [24–26]. 双层结构 h-BN/Graphene 的 BN 键长为 1.42 Å, C—C 键长为 1.42 Å, 层间距为 3.18 Å, 也与先前的理论工作研究一致 [24–26].

BN/Graphene 的能带结构和对应的态密度 (DOS) 如图 2 所示. 可以发现, 其带隙为 63 meV, 与参考文献 [33] 中 65 meV 一致, 也与实验中测得的结果 68 meV 相符合. 我们在研究 h-BN/Graphene 体系时, 考虑了不同厚度的基底对石墨烯的影响. 在本文中, 考虑双层 h-BN/Graphene, 所得到的层间距为 3.18 Å. 我们还考虑了单层 Graphene 和多层 h-BN 的结构, 发现单层 Graphene 和双层 BN 结构时, Graphene 层与临近的 BN 层的间距为 3.20 Å, 单层 Graphene 和四层 BN 结构时, Graphene 与临近 BN 层的间距为 3.21 Å. 也就是说无论衬底的厚度是多少, Graphene 层与 h-BN 层间距基本一致. 因而我们在下面的讨论中, 只考虑由单层 Graphene 层和单层 h-BN 层组成的 h-BN/Graphene 结构.

表 1 双层 h-BN/Graphene 体系的结合能 E_b 、层间距 D 、键长以及 Na 掺杂双层 h-BN/Graphene 体系的结合能 E_b 、间距 D 和键长

Table 1. The binding energy E_b , the layer spacing D , and the bond length of the double layer h-BN/Graphene system as well as Na-doped double layer h-BN/Graphene system.

体系	E_b/eV	$D/\text{\AA}$	键长/Å
h-BN/Graphene	3.328	$D = 3.18$	C—C: 1.42 B—N: 1.42
h-BN/Graphene/Na	5.22	$D_1 = 3.596$ $D_2 = 2.132$	N—Na: 2.24 2.27 2.21 Na—C: 2.45

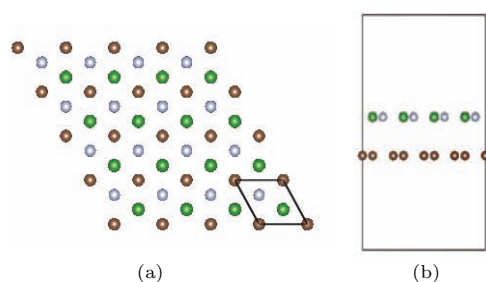


图1 (网刊彩色) 双层 h-BN/Graphene 体系结构示意图 (a) 4×4 原胞的俯视图; (b) 4×4 原胞的侧视图; 绿色球表示 B 原子, 灰色球表示 N 原子, 棕色球表示 C 原子

Fig. 1. (color online) Structure schematic diagram of double layer h-BN/Graphene system (the green balls show B atoms, the grey balls show N atoms, and the brown balls represent C atoms): (a) Vertical view of a 4×4 unit cell; (b) side view of a 4×4 unit cell.

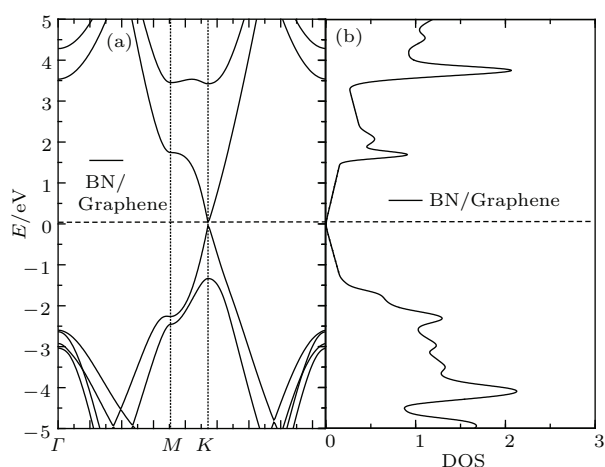


图2 (a) h-BN/Graphene 双层结构单胞的能带结构图; (b) h-BN/Graphene 双层结构的单胞的态密度 (DOS) 图; 费米能设在零点处

Fig. 2. (a) Energy band diagram for the h-BN/Graphene bilayer structure unit cell; (b) density of states (DOS) diagram for the h-BN/Graphene bilayer structure unit cell. The Fermi energy is set in zero point.

3.2 应力调整带隙

一般来说, 小的应变对体系结构影响非常小, 因而我们考虑了施加小应变对双层 h-BN/Graphene 的能带结构和性质的影响. 为了考虑体系的稳定性, 我们分别计算了不同层间距时材料的结合能, 发现当层间距小于 $2.4 \text{ \AA}$ 和大于 $4 \text{ \AA}$ 时, 结合能为负值, 体系不能稳定存在; 在层间距为 $3.18 \text{ \AA}$ 时, 结合能最大, 稳定性最好. 也就是说, 体系的稳定性随着施加应力的增大而变小. 当时施加超过一定量的应变时, 很可能我们所研究的双层 h-BN/Graphene 结构遭到破坏.

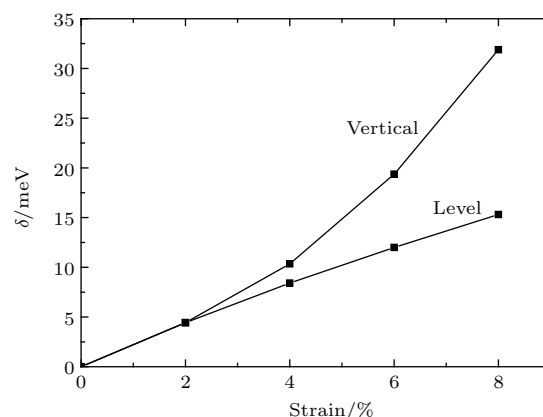


图3 应力对双层 BN/Graphene 结构带隙的调整纵坐标 δ 表示能带带隙的变化, 横坐标表示应变的变化

Fig. 3. Adjustment of band gap by external stress for the double BN/Graphene structure, the vertical coordinate represent the changes of band gap, and horizontal coordinate represent strain changes.

施加小应变后其带隙变化图 3 所示. 在施加应变的研究中我们发现, 施加不同的应变都会导致带隙的增加. 在施加 2% 左右的应变时, 其施加的垂直和水平方向都会使双层 h-BN/Graphene 结构的带隙改变; 而在施加 4%, 6%, 8% 的应变时, 施加垂直于平面的应力带隙改变量增大, 施加水平应力带隙改变量基本不变. 主要原因是: 施加垂直于平面的应力, 双层间距越来越大, 层间的相互作用增强, 进而导致带隙改变的变大; 施加小的应变时, 我们可以预计带隙的改变大约为线性变化; 而在施加水平应力时, 层间的距离不变, 带隙改变量则保持, 带隙稳定增大, 在平衡时, 双层 h-BN/Graphene 的价带由 C 原子的 p_z 轨道控制, 从而在费米能级处呈现出线性的色散关系, 但是由于 h-BN 层的作用, 原来等价的 C 原子受到不同静电势的作用, 因而线性色散关系出现一点小的带隙的打开. 施加应变后, 晶面间的相互作用增强, 导致费米能级附近的能带被压扁. 考虑到态密度, 施加应变后 C 原子的 p_z 轨道对费米能级附近的价带的形成有很大的贡献. 因此我们可以通过施加不同应变来实现对双层 h-BN/Graphene 带隙的调整.

3.3 Na 原子掺杂双层 h-BN/Graphene 结构

为了研究 Na 原子掺杂双层 h-BN/Graphene 的影响, 我们构造了一个纯的 4×4 超胞. 有两种掺杂方式, 一种是 B 原子替位掺杂, 一种是 N 原子替

位掺杂. 通过比较结合能, 我们发现 B 原子替代掺杂能量更低. 掺杂后的结构和示意图见图 4. 优化后的结果如表 1 所列. 对于优化后的 Na 掺杂, 双层 h-BN/Graphene 原胞依然可以保持六角晶格结构. 我们发现, 在 Na 原子的周围, 上层 h-BN 层有一个小的起伏; Na 原子与 C 原子并非顶对顶排布, 而是处在空隙中. 这与之前的研究工作有很大的区别. 先前对 Au 原子掺杂的研究^[27], 发现优化后原子在 C 原子的 Top 位, h-BN 层有一个小的凹陷.

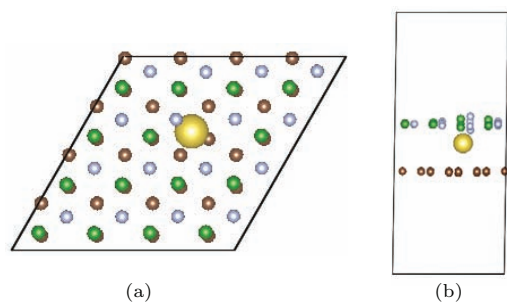


图 4 (网刊彩色) Na 掺杂的双层 h-BN/Graphene 体系结构示意图 (a) 原胞的俯视图; (b) 原胞的侧视图; 绿色球表示 B 原子, 灰色球表示 N 原子, 棕色球表示 C 原子, 黄色球表示 Na 原子

Fig. 4. (color online) Structure schematic diagram of double layer h-BN/Graphene system with Na doping (the green balls show B atoms, the grey balls show N atoms, the brown balls represent C atoms, and the yellow ball represents Na atom): (a) Vertical view of unit cell; (b) side view of unit cell.

为了考虑 Na 原子位置的稳定性, 我们还考虑到衬底为两层三层 h-BN 层和单层 Graphene 层的结构. 发现单层 h-BN 层时起伏为 0.93 Å; 双层 h-BN 层与单层 Graphene 组成的结构, 临近 Graphene 层的 h-BN 层的起伏为 0.87 Å; 三层 h-BN 层与单层 Graphene 层组成的结构, 临近 Graphene 层的 h-BN 层的起伏为 0.81 Å. Na 原子的位置还是处在空隙中, 同时单层 Graphene 层可以很好地保留. 因而, 为了简单计算, 考虑 Na 原子掺杂由单层 h-BN 和单层 Graphene 层组成的双层 h-BN/Graphene 材料.

对于优化后的 Na 掺杂, 双层 h-BN/Graphene 依然可以很好地保持六角结构, 优化后的结构参数如表 1 所列. 其中上下两层的层间距从 3.18 Å 扩大为 3.59 Å, C—C 键长及形状基本保持不变, Graphene 层的六角结构可以很好地保留下来. 通过计算发现, Na 原子若要从 BN 层扩散到 Graphene 层, 需要跨过一个约为 1.7 eV 的能垒. 在

Na 距离 Graphene 层 2.13 Å 时, 能量最低, 结构最稳定.

图 5 (a) 和图 5 (b) 分别为双层 h-BN/Graphene 4×4 原胞的能带和相应的 DOS 图. 图 5 (a) 中费米能附近的能级分布呈类 Graphene 的线性分布, 与之前的理论计算相一致^[25]. 在 K 点处带隙约为 63 meV, 这个结果与先前采用 SIESTA 计算结果一致^[25]. 图 5 (c) 和图 5 (d) 为 Na 原子掺杂 h-BN/Graphene 结构的能带和相应的 DOS 图.

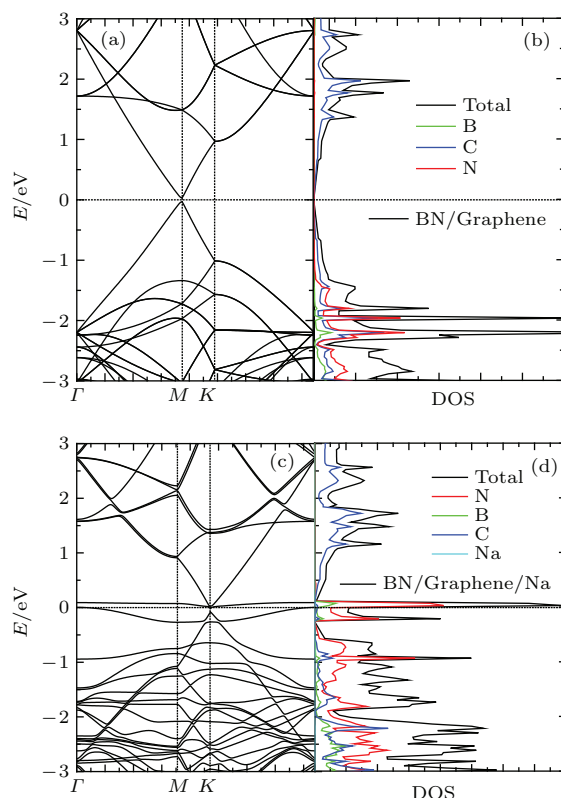


图 5 (网刊彩色) (a) h-BN/Graphene 双层结构 4×4 原胞的能带结构示意图; (b) 4×4 原胞 h-BN/Graphene 双层结构的态密度 (PDOS) 图; (c) Na 掺杂 h-BN/Graphene 双层结构的能带结构示意图; (d) Na 掺杂 h-BN/Graphene 双层结构的 PDOS 图; 各图中费米能设在零点处

Fig. 5. (color online) (a) Energy band structure of 4×4 unit cell for h-BN/Graphene bilayer structure; (b) density of states (PDOS) of 4×4 unit cell for h-BN/Graphene bilayer structure; (c) energy band structure of unit cell for h-BN/Graphene bilayer structure with Na doping; (d) density of states (PDOS) of unit cell for h-BN/Graphene bilayer structure with Na doping. In all above figures, the Fermi energy is in zero point.

我们发现: 在纯的 h-BN/Graphene 双层结构中的 π 和 π^* 被 Na 原子所破坏, 在费米能附近引入新的能级. 也就是说, Na 原子掺杂后对能带结构有

一个很明显的调整. 其相应的DOS如图5(d)所示, 在费米能级处有一处尖锐的峰, 在费米能级附近的尖峰主要是由N原子所贡献, 其他原子的贡献很小. 进一步分析表明, Na原子掺杂后, 上层的BN结构遭到破坏, 尤其在Na原子掺杂附近的N原子有大约0.8 Å的起伏, N原子的分布变得无序, 引起电子的自由移动. 进行轨道密度投影发现费米能级落在N原子的 p_z 轨道上. 也就是说费米能级主要由N的 p_z 轨道所贡献, 体系由半导体转变为金属性. 这种导电性质的转变在纳米电路中的高频开关的逻辑应用具有重要的价值. 我们也考虑了不同浓度Na原子的掺杂, 发现无论掺杂浓度多少, 其在费米能级处都引入新的能带, 带隙变为零.

图6为Na原子掺杂后的差分电荷密度图, 我们发现在Na原子附近有明显的电荷交叠. 电荷交叠部分出现在Na与C原子周围, 表明有共价键的存在; 这种共价键同样也出现在Na原子与N原子的周围. 我们采用Bader电荷分析证明了这种化学键的存在. Bader电荷分析表明, 下层石墨烯中C原子得到0.11 e, 掺杂原子周围的三个N原子共得到0.68 e. 我们可以推断增大Na原子的掺杂, 可以增加这种电荷转移. 这种通过改变衬底来增大石墨烯层载流子浓度的方法非常有利于石墨烯在电子器件中的应用.

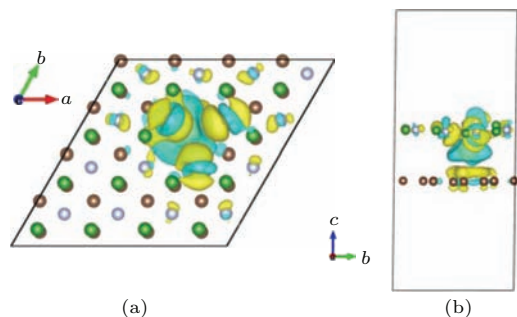


图6 (网刊彩色) 差分电荷密度图 (a) 差分电荷密度的俯视图; (b) 差分电荷密度的侧视图

Fig. 6. (color online) The difference charge density map: (a) Vertical view of the difference charge density; (b) side view of the difference charge density.

在实验上, 已经采用化学气相沉积的方法成功地生长出了h-BN/Graphene双层结构[33]. 先前化学反应活性、电荷转移掺杂和电子的输运研究表明, 二维材料h-BN/Graphene的性质非常容易受到周围环境的影响[34–37]. 我们的计算表明, 通过Na掺杂, 双层结构的性质与Graphene的半金属性质和

h-BN的绝缘性质都有着明显的差别. 此外, 先前有报道提出了有序-无序分层的量子薄膜的传输特性. 这个概念已经通过研究双层Graphene的有序和无序所验证. 对于这种有序-无序分层的量子薄膜, 我们研究的Na掺杂双层h-BN/Graphene是另外一种比较理想的薄膜.

4 结 论

本文采用第一性原理研究了双层h-BN/Graphene结构和性质, 发现双层的h-BN/Graphene是稳定的, 双层h-BN/Graphene能带结构在K点处有一个小的带隙, 在费米能级处有类Graphene的线性色散关系. 我们通过施加不同方向的应力, 以及进行一些少量外来原子的掺杂, 可以很好地改变h-BN/Graphene的结构和性质. 结果表明, 施加不同应变会有不同的现象产生. Na原子掺杂更容易替换B原子, 并且有一个势垒阻止Na原子往Graphene层扩散. Na原子距离Graphene层大约为2.13 Å, 并且双层h-BN/Graphene结构由半导体转变为金属性. 电子的转移发生在h-BN层和Graphene层, 增加了Graphene层的载流子密度. 因为双层h-BN/Graphene已经成功合成, 我们的计算为进一步的技术研发应用提供了理论依据. 可以预料, Na掺杂双层h-BN/Graphene在将来能够很好地应用于电子器件中.

参考文献

- [1] Xu L, Dai Z H, Wang S, Liu B, Sun Y M, Wang W T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107102 (in Chinese) [徐雷, 戴振宏, 王森, 刘兵, 孙玉明, 王伟田 2014 物理学报 **63** 107102]
- [2] Xu L, Dai Z H, Sui P F, Wang W T, Sun Y M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 186101 (in Chinese) [徐雷, 戴振宏, 隋鹏飞, 王伟田, 孙玉明 2014 物理学报 **63** 186101]
- [3] Dai Z H, Zhao Y C 2014 *Appl. Surf. Sci.* **305** 382
- [4] Zhang Y, Hu C H, Wen Y H, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *New J. Phys.* **13** 063047
- [5] Meyer J C, Chuvilin A, Algara-Siller G, Biskupek J, Kaiser U 2009 *Nano Lett.* **9** 2683
- [6] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, Kuwahara H, Golberg D 2009 *Adv. Mater.* **21** 2889
- [7] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722

- [8] Decker R, Wang Y, Brar V W, Regan W, Tsai H Z, Wu Q, Gannett W, Zettl A, Crommie M F 2011 *Nano Lett.* **11** 2291
- [9] Kharche N, Nayak S K 2011 *Nano Lett.* **11** 5274
- [10] Sachs B, Wehling T O, Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195414
- [11] Kindermann M, Uchoa B, Miller D L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115415
- [12] Song J C W, Shytov A V, Levitov L S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 266801
- [13] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Harillo-Herrero P, Jacquod P, Leroy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382
- [14] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 *Nature* **497** 598
- [15] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 6139
- [16] Mucha-Kruczynski M, Wallbank J R, Fal'Ko V I 2013 *Phys. Rev. B* **88** 205418
- [17] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'Ko V I, Geim A K 2013 *Nature* **497** 594
- [18] Pikalov A A, Fil D V 2012 *Nanoscale. Res. Lett.* **7** 145
- [19] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [20] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [21] Weitz R T, Yacoby A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 699
- [22] Peres N M R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2673
- [23] Sarma S D, Hwang E H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121405
- [24] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Kelly P J, van den Brink J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 073103
- [25] Zhong X, Yap Y K, Pandey R, Karna S P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 193403
- [26] Fan Y, Zhao M, Wang Z, Zhang X, Zhang H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 083103
- [27] Mao Y L, Xie Z Q, Yuan J M, Li S H, Wei Z, Zhong J X 2013 *Physica E* **49** 111
- [28] Hashmi A, Hong J S 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **355** 7
- [29] Li S H, Yuan J M, Hu Y W, Zhong J X, Mao Y L 2014 *Physica E* **56** 24
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [31] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Sakai Y, Koretsune T, Saito S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205434
- [33] Liu Z, Song L, Zhao S, Huang J, Ma L, Zhang J, Lou J, Ajayan P M 2011 *Nano Lett.* **11** 2032
- [34] Liu L, Ryu S M, Tomasik M R, Stolyarova E, Jung N, Hybertsen M S, Steigerwald M L, Brus L E, Flynn G W 2008 *Nano Lett.* **8** 1965
- [35] Ryu S, Liu L, Berciaud S, Yu Y J, Liu H, Kim P, Flynn G W, Brus L E 2010 *Nano Lett.* **10** 4944
- [36] Morozov S V, Novoselov K S, Schedin F, Jiang D, Firsov A A, Geim A K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 201401
- [37] Behera H, Mukhopadhyay G 2012 *J. Phys. Chem. Solids* **73** 818

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene*

Chen Qing-Ling¹⁾ Dai Zhen-Hong^{1)†} Liu Zhao-Qing²⁾ An Yu-Feng¹⁾ Liu Yue-Lin¹⁾

1) (Computational Physics Laboratory, School of Opto-electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai 264005, China)

2) (National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China)

(Received 8 March 2016; revised manuscript received 16 April 2016)

Abstract

Using the first-principles method based on density functional theory, we study the stability and doping performance of double h-BN/Graphene structure, here the exchange correlation potential is expressed through the local density approximation and the interactions between ions and electrons are described by the projective-augmented wave method. Because double layer h-BN/Graphene represents a kind of epitaxial semiconductor system, which can be applied to tunnel pressure sensor, the research is very meaningful. In order to improve the application of this special double layer structures, we often carry out the dopings of some atoms. Unlike previous research work, in which the dopings of the metals Au, Co, Mn and other atoms were took into account, we now mainly consider the dopings of the active metal atoms, such as the dopings of Li, Na, and K atoms. The band structure, electronic density of states, as well as the charge density and stability are studied on the double h-BN/Graphene structure after alkali metal doping. At the same time, bonding and electronic properties of double h-BN/Graphene are discussed under the different biaxial strain conditions. The results show that for the dopings of Li and K atoms, the structure deformation is very large, and the band structure of double h-BN/Graphene can show a small band gap at the K point in the first Brillouin zone, taking on a linear dispersion relation the same as that of the perfect graphene. We can tune the band gap by applying external strain and dopings of atoms, and find a new level appearing near the Fermi level after doping, which is mainly due to the contribution of N atoms. In addition, there exists charge transfer between Na atom and N and C atoms, and the material is converted into metal. We find obvious charge overlapping in the vicinity of Na atoms, these charge overlaps appearing around the Na and C atoms indicate the existence of covalent bond and this covalent bond also appears around the Na atoms and N atoms. We prove the existence of the chemical bonds by adopting the Bader charge analysis, which suggests that the C atoms in the lower graphene layer obtain 0.11 e and dopant atoms around the three N atoms obtain 0.68 e. We infer that the increasing of Na atom doping can increase the charge transfer, so the method of changing the substrate to increase the graphene layer charge density is very conducive to the application of graphene in electronic devices. Because the double h-BN/Graphene has been successfully synthesized, our calculations provide a theoretical basis for the further development and application of technology. We can expect that Na atom doped double h-BN/Graphene can be well applied to the future electronic devices.

Keywords: first-principles, boron-nitrogen compounds, atoms doping, electronic properties

PACS: 61.48.Gh, 71.15.Mb, 75.30.Cr, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.136101

* Project supported by the New Century Excellent Talents in University in Ministry of Education of China (Grant No. NCET-09-0867).

† Corresponding author. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn.