

# 氢修饰石墨烯纳米带压电性质的第一性原理研究

刘源 姚洁 陈驰 缪灵<sup>†</sup> 江建军

(华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

(2012年8月22日收到; 2012年11月8日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法, 系统研究了不同宽度、不同边缘修饰模式的间隔氢吸附锯齿型石墨烯纳米带的压电性质. 结构优化和结合能计算表明, 氢修饰石墨烯纳米带结构稳定. 氢原子间隔排列的吸附使得纳米带中的相邻碳原子成键及电荷状态不同, 导致拉伸时纳米带中六元碳环的正负电荷中心不再重合, 产生宏观电极化. 纳米带宽度越宽, 包含六元碳环数目越多, 则拉伸时纳米带长度方向上电偶极矩密度越大, 其压电性能越强. 另外, 边缘原子电荷状态决定了无拉伸时纳米带的初始电偶极矩密度, 其大小可以通过改变边缘氢原子的修饰模式来有效调控.

**关键词:** 石墨烯纳米带, 第一性原理, 修饰改性, 压电性质

**PACS:** 36.40.Cg, 71.15.Mb, 72.15.Rn, 77.65.-j

**DOI:** 10.7498/aps.62.063601

## 1 引言

材料的压电性质应用非常广泛, 早在 20 世纪初, 人们就已经开始对压电效应进行研究<sup>[1]</sup>. 1894 年沃伊特指出, 介质具有压电性的条件是其结构不具有对称中心. 然而初期对于压电性质的理论研究大部分停留在宏观层面, 对于压电性质的微观机理还不是很清楚. 1994 年, Philippot 等<sup>[2]</sup> 在研究石英类晶体性能与结构关系时发现, 压电效应与结构内四面体扭转角  $\delta$  有关. 之后, 随着计算技术的发展以及 Vanderbilt 等<sup>[3]</sup> 极化理论的被普遍认可, 人们已经可以通过理论计算的方式对材料的压电性能进行微观的分析. 其中忻隽等<sup>[4]</sup> 利用第一原理计算和实验表征手段进行研究后发现, 压电张量是表征晶体偏离中心对称程度的序参量, 偏离中心对称越远, 压电张量的模也越大.

随着纳米材料的新兴, 各种具有良好压电性能的纳米材料<sup>[5-7]</sup> 也开始被人们广泛研究. 2010 年, Agrawal 等<sup>[8]</sup> 从理论上研究了 ZnO 纳米线中压电效应与纳米线尺寸之间的关系, 并且指出这一尺寸效应的主要机理是纳米线自由表面的电荷重新排布而引起的局部极化. 尤为有趣的是, Qi 等<sup>[9]</sup> 发现, 边缘用氢钝化后 BN 纳米带同样具有一定的压电

特性, 其边缘的氢钝化作用使得该结构具有了一定的电偶极矩非平衡排布, 同时, BN 纳米带本身具有的不对称 BN 六元环, 在拉伸作用下整体结构的正负电荷中心发生定向偏移, 甚至使得结构电偶极矩发生偏转, 从而使得该结构具有了较好的压电特性.

然而, 被广泛研究的石墨烯结构却不具备这一性质, 根本原因在于其结构的高度对称性. 结构决定性质, C, C 六元环的完全等价性, 使得形变对其正负电荷中心位置的改变几乎为零. 随着对石墨烯研究的深入, 人们从最初研究其制备和基本的电子性质方面<sup>[10-12]</sup>, 开始转向对石墨烯的改性研究. 比较典型的有纳米团簇的掺杂<sup>[13,14]</sup>, SiO<sub>2</sub> 衬底的掺杂<sup>[15,16]</sup>, 空位缺陷<sup>[17-19]</sup> 以及原子、分子尺度的掺杂<sup>[20-22]</sup>. 而在石墨烯的原子分子尺度掺杂中, 由于氢原子的独特性质与氢气的广泛应用, 使得石墨烯的氢原子掺杂在石墨烯改性以及储氢等领域都有很广泛的研究<sup>[23-25]</sup>. 其中 Subrahmanyam 等<sup>[25]</sup> 在 2011 年对石墨烯的储氢研究中发现, 石墨烯能够吸附 5 wt% 的氢原子, 并且这些氢原子能稳定地吸附在石墨烯的同一侧. 以上结果从实验以及理论上说明, 石墨烯上的氢原子掺杂是一种很有效的改性方式.

此前由于石墨烯的结构高度对称性, 人们几乎

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: miaoling@mail.hust.edu.cn

没有进行石墨烯压电性质方面的研究. 本文从氢原子掺杂着手, 设计了一种氢原子间隔吸附于石墨烯纳米带上的结构, 并研究其电极化性质. 氢原子的间隔插入不仅导致石墨烯纳米带的初始电极化状态发生有趣的改变, 更重要的是, 有氢原子修饰和无氢原子修饰的 C 原子也变得不等价. 本文通过第一性原理计算方法, 对氢修饰后的石墨烯纳米带进行结构优化以及一定的拉伸作用, 从电偶极矩密度的变化规律中探讨其压电性质. 最后对石墨烯纳米带其他不同的氢修饰模式进行系统的研究, 从电偶极矩密度方面研究其压电性质的可调性.

## 2 计算模型与方法

本文中讨论了氢修饰情况下不同宽度 (1, 2, 3 和 4 nm) 的锯齿型石墨烯纳米带 (zigzag graphene nanoribbons, ZGNRs) 结构, ZGNRs 表面上的间隔位置吸附了 H 原子. 图 1 所示为 2 nm 宽度下的结构模型, 以下简称 2 nm H-ZGNRs. 虚线框内为计算的原胞单元, 其中包含 16 个 C 原子, 6 个 H 原子. 为消除相邻 ZGNRs 之间的相互作用影响, 在所有计算的周期性结构中, 设置  $z$  方向相邻 ZGNRs 片层间距离大于 15 Å, 在  $x$  方向片层两边保证 10 Å 以上的真空层.

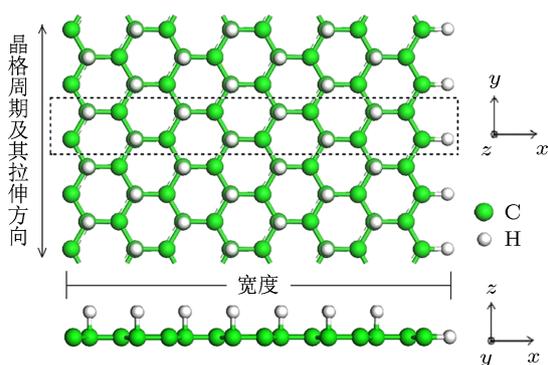


图 1 2 nm H-ZGNRs 的原子结构, 上图为俯视图, 下图为侧视图

本文计算基于第一性原理密度泛函理论方法 [26,27] 的 SIESTA 软件包 [28]. 在计算中, 选取交换关联泛函为局域密度近似 [29] 中的 CA-PZ [30] 近似方法, 芯电子采用模守恒赝势描述. 基矢展开波函数截断能  $E_c$  为 150 Ryd. 在结构优化时, 原子受力的收敛精度为 0.05 eV/Å, 电荷密度矩阵的收敛标准为  $10^{-4}$ . 对于不同宽度的石墨烯纳米带结构模型,  $K$  点网格设置为  $1 \times 8 \times 1$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 H-ZGNRs 中的不对称 C-C 结构

本文首先对氢原子掺杂的石墨烯纳米带 H-ZGNRs, 以及拉伸后的 H-ZGNRs 进行了结构优化. 由于氢原子的间隔吸附掺杂, 使得 H-ZGNRs 的相邻 C 原子间的相互作用发生改变. 相比于未进行掺杂的 ZGNRs, 优化后的原子结构发生了很大的变化, 如图 3 中插图所示. H-ZGNRs 中的 C 原子起伏变大, 并且沿  $x$  轴方向上呈锯齿状形态. 随后我们为了探讨其结构稳定性, 利用公式  $E = (E_{\text{H-ZGNRs}} - E_{\text{ZGNRs}} - n \cdot E_{\text{H}}) / n$  计算了该结构的 C—H 单键结合能, 其中  $n$  为 C—H 键的数目. 计算单键结合能为 -1.90 eV, 表明 H-ZGNRs 中的 C 原子与 H 原子发生了较强的共价相互作用, 该结构较为稳定. 该结果与 Subrahmanyam 等 [25] 2011 年的实验与理论研究结果相符合, 他们指出, 石墨烯表面最多能吸附原子个数比  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 50\%$  的 H 原子, 且此时 H 原子的吸附能为 -1.48—-2.77 eV/H atom.

接下来我们从 H-ZGNRs 中 C-C 六元环的电荷转移分析着手, 研究 H-ZGNRs 结构的压电特性. 如表 1 及图 2 所示, 其中表 1 中列出的原子位置情况如图 2 中所示. 表 1 中给出了 H-ZGNRs 中六元环不同原子的电荷, 由于结构的周期性, C2 与 C6 位置、C3 与 C5 位置的电荷一样. 另外, C2, C4, C6 位置的电荷是 C 原子与 H 原子的电荷之和.

表 1 H-ZGNRs 六元环不同原子的电荷 (对应位置见图 2)

位置	电荷 ( $e$ )	
	未拉伸	拉伸 12%
C1	-0.21	-0.31
C2+H2(C6+H6)	+0.37	+0.41
C3(C5)	-0.25	-0.31
C4+H4	+0.45	+0.44

从表 1 中可以明显看出, 由于 H 原子的间隔吸附, C 六元环中发生了较大正负电荷转移, 相邻 C 原子表现出电偶极矩. 有 H 原子吸附的位置, C 原子与 H 原子均失电子, 形成一个正电荷中心, 无 H 原子吸附的位置 C 得电子, 形成一个负电荷中心 (如图 2 所示). 虽然相邻 C-C 原子不等价, 然而未拉伸时, C-C 六元环结构的形状并未发生较大改变,

其整体正负电荷中心仍然重合, 对外表现无宏观电极化.

进一步考虑拉伸带来的结构形变对其中电荷分布的影响. H-ZGNRs 沿纳米带生长方向拉伸 12% 后, 由于 C—C 键长与键角发生改变, 引起了原子电荷大小发生了较小改变, 但是整体的正负性没有变化. 值得注意的是, 如图 2(b) 所示, 拉伸后六元环结构的形状对称性发生变化, 三个正电位置所成三角形的中心向左偏移, 而三个负电位置所成三角形的中心向右偏移, 形成环中的电偶极矩, 对外表现出明显宏观电极化.

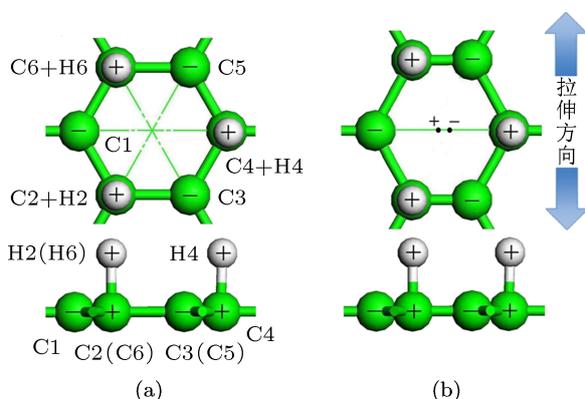


图 2 H-ZGNRs 六元环结构 (a) 无拉伸时情况; (b) 拉伸后结构, 上图均为俯视图, 下图均为侧视图

### 3.2 2 nm H-ZGNRs 电偶极矩密度

我们对 H-ZGNRs 沿纳米带生长的  $y$  方向进行不同形变大小的逐步拉伸 (2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%), 并进行结构优化, 来研究其电偶极矩密度变化的规律. 电偶极矩密度可以反映整体结构在某一方向上的电极化情况, 具体计算公式为

$$P = (1/c) \int_{\text{supercell}} x\rho(x,y,z) dx dy dz, \quad (1)$$

其中,  $\rho(x,y,z)$  表示结构整体包括正电荷以及负电荷的总电荷密度,  $c$  表示计算结构的晶格周期以及拉伸方向的长度 (图 1). 图 3 所示为 2 nm H-ZGNRs 电偶极矩密度  $P$  在  $x$  方向的分量随拉伸百分比的变化. 本文所研究结构的电偶极矩密度矢量在  $y, z$  方向均为 0, 所以下面所以涉及电偶极矩密度的分析均沿  $x$  方向.

由图 3 可知, 在没有拉伸时, 2 nm H-ZGNRs 的电偶极矩密度大于 0, 为 0.81 Debye/Å. 随着拉伸的比率越大, 其电偶极矩密度呈单调递减的趋势, 当拉伸量达到 12% 时, 其电偶极矩密度从 2% 时的

0.72 Debye/Å 变为 0.35 Debye/Å. 这一规律和变化的比率与 Qi 等 [9] 研究的 BN 纳米带的规律类似.

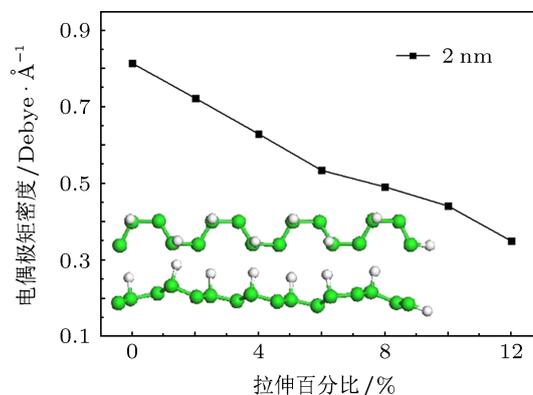


图 3 2 nm H-ZGNRs 电偶极矩密度  $P$  随拉伸百分比的变化规律 (左下角插图优化后的 2 nm H-ZGNRs 结构)

对于未掺杂的石墨烯纳米带, 在没有拉伸时, 整体结构不存在电极化现象,  $P = 0$ . 而图 3 所示 2 nm H-ZGNRs 结构在没有拉伸时,  $P > 0$ , 说明此时结构已经有  $x$  方向的电极化现象. 我们首先来分析图 1 所示的氢修饰结构. 在对石墨烯进行间隔性的加氢修饰后, 使得靠近最左边边界的 C 原子有一列没有用氢修饰, 而最右边边界的一列 C 原子却获得了氢的修饰. 根据 Pauling 电负性理论 [31,32], C 原子的电负性  $\chi(\text{C}) = 2.55 > \chi(\text{H}) = 2.2$ , 电子会从 H 原子向 C 原子转移, 那么 H-ZGNRs 结构整体的负电中心会略偏向左边, 也就是说此时  $P > 0$ . 而对 H-ZGNRs 进行  $y$  方向的拉伸时, 由 3.1 分析可知, H-ZGNRs 结构中的不对称 C-C 六元环的负电中心会随着拉伸向右边偏移, 拉伸量越大, 不对称 C-C 六元环的负电中心向右边偏移越大, 所以  $P$  值逐渐变小. 由此说明, 该种氢修饰情况下的石墨烯纳米带 H-ZGNRs 结构是具有压电性质的.

### 3.3 不同宽度的 H-ZGNRs 电偶极矩密度

为了更好地研究拉伸与氢原子修饰对 H-ZGNRs 结构压电性能的影响, 我们对不同宽度 (1, 2, 3, 4 nm) 的该种结构进行了一系列电偶极矩密度的研究, 结果如图 4 所示.

由图 4 所示, 在没有进行拉伸时, 随着宽度的增加, 电偶极矩密度  $P$  值逐渐增加. 其中, 1—4 nm H-ZGNRs 结构的  $P$  值分别为 0.35, 0.81, 0.98 和 1.30 Debye/Å. 可见, 随着宽度的增加, 整体结构的电极化现象越明显. 由 3.2 的分析可知, H-ZGNRs 结构未拉伸时之所以  $P$  值不为 0, 是因为 C, H 原子

电负性不同, 以及整体结构的 H 原子掺杂方式所导致的. 而 H-ZGNRs 结构的宽度越宽, 结构中所包含的氢原子数量也就越多, 从整体来看, H 原子向 C 原子转移的电荷量也就越多. 所以, 未进行拉伸时, 随着宽度增加, H-ZGNRs 的电偶极矩密度  $P$  越大.

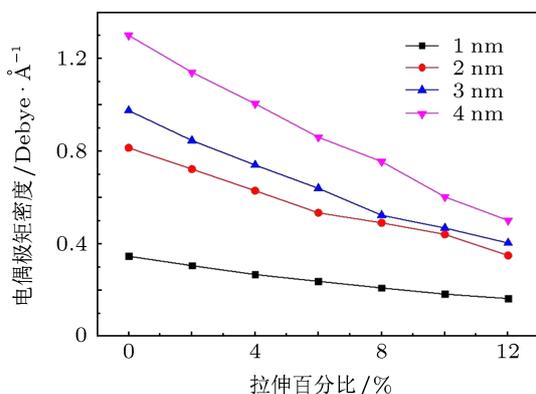


图4 不同宽度 H-ZGNRs 电偶极矩密度  $P$  随拉伸百分比产生的变化

另外, 从图 4 中可以发现, H-ZGNRs 结构宽度越宽, 电偶极矩密度减小的趋势越大. 其中 1 nm H-ZGNRs 结构从未拉伸时的 0% 到拉伸 12% 过程中的电偶极矩密度  $P$  值减小了 53%, 而其他宽度 (2, 3, 4 nm) 下的减小率分别为 57%, 59%, 62%. 这是因为, 宽度越宽, H-ZGNRs 结构中所包含的不对称 C-C 六元环越多. 那么同等拉伸作用下, 不对称 C-C 六元环形变引起的正负电荷中心的偏移量越大, 使得电偶极矩密度  $P$  值减小得越大. 可见, 宽度越宽, H-ZGNRs 结构的压电性质越明显. 这一结果与 Qi 等<sup>[9]</sup> 在 2012 年 Nano Letters 发表文章中的计算结果非常类似. 他们在文中计算了不同宽度 (1, 2, 4, 6 nm) 边缘氢修饰 BN 纳米带拉伸前后的电偶极矩密度, 同样, 氢修饰 BN 纳米带宽度越宽, 拉伸后电偶极矩密度变化越大. 其中 1 nm 宽度情况下, 结构从未拉伸的 0% 到拉伸 12% 过程中的电偶极矩密度  $P$  值增大了 66.7%, 而其他宽度 (2, 4, 6 nm) 下的增大率也随着宽度增加而逐步增大. 这一结果也很好印证了本文对不同宽度 H-ZGNRs 拉伸后电偶极矩密度变化规律的解释.

### 3.4 不同氢修饰情况下的 H-ZGNRs

由图 4 发现, 不同宽度的 H-ZGNRs 结构的初始电偶极矩密度呈有规律的变化. 同时, Agrawal 等<sup>[8]</sup> 在 2011 年指出, ZnO 纳米线自由表面的电荷

重新排布而引起的局部极化, 将会在很大程度上影响 ZnO 纳米线的压电性能. 也就是说具有压电性质的微观结构, 其局部的结构变化往往能有效地调控整体结构的压电性能. 因此, 接下来进一步探讨 H-ZGNRs 边缘的不同氢修饰情况下, 其初始电偶极矩密度如何变化. 在这里以 2 nm H-ZGNRs 结构为例, 对其进行不同方式的氢修饰. 如图 5 所示, A 结构表示本文最初采用的修饰方式, B, C 结构是在 A 结构的基础上, 去掉了虚线部分的原子, D 结构是在 A 结构基础上增加了虚线框内的 H 原子, 而 E 结构是在 D 结构的基础上去掉了正方形虚线框位置上的 H 原子. 随后对这 5 种模型进行结构优化以及电偶极矩密度的计算, 电偶极矩密度的计算结果如图中右边所示.

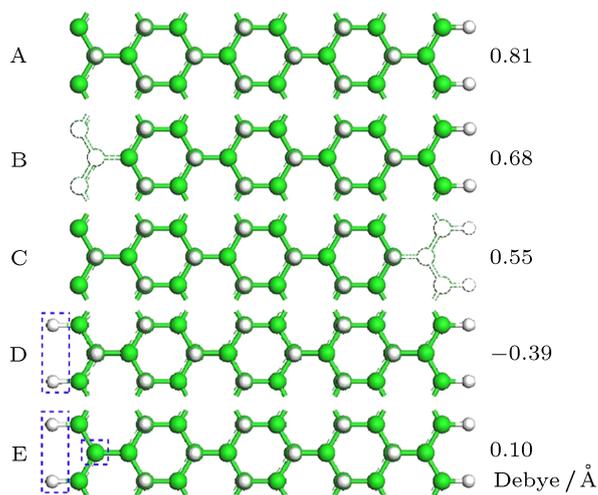


图5 不同氢修饰模式下 2 nm H-ZGNRs 结构及其初始电偶极矩密度

图 5 中, B, C 结构的初始电偶极矩密度分别为 0.68 和 0.55 Debye/Å. B, C 结构去掉虚线部分原子之后, 与 A 结构模型的氢修饰模式一样, 只相当于在 A 结构基础上宽度变小了. 那么根据 3.3 中分析的结果, 宽度越窄, H-ZGNRs 的初始电偶极矩密度  $P$  值越小. 所以, 图 5 中 B, C 结构的初始电偶极矩密度  $P$  都比结构 A 略小. 另外, B, C 结构的  $P$  值对比后发现, C 结构的  $P$  值更小, 而 B, C 结构所去掉的原子数目相同, 说明边缘位置 C 原子的 H 原子吸附对整体结构电偶极矩密度的影响更大.

对于图 5 中的 D 结构, 在 A 结构基础上其最左边一列 C 原子上吸附了一个 H 原子, 此时  $P$  值变为了负数 (-0.39 Debye/Å). 这是因为, 做 D 结构所示的改变后, 左边失电子的 H 原子变多, 整体结构

的电负中心向右边偏移, 所以结构 D 的电偶极矩密度  $P$  由原来的正值变为了负值.

最后是图 5 中的 E 结构, 其初始电偶极矩密度为  $0.10 \text{ Debye}/\text{\AA}$ . 其中 E 结构相比于 D 结构, 正方形虚线框所示位置上 H 原子的失去, 使得 H-ZGNRs 结构左边的 H 原子密度小于右边. 于是, H 原子失电子以后, 整体结构的电负中心向左边偏移, 所以此时  $P$  值为正数. 同时, 该结构整体 H 原子密度的不平衡, 是由于内部 C 原子上吸附的 H 原子密度不平衡引起的, 因此, 其  $P$  值较小.

综上所述, H-ZGNRs 结构中 H 原子修饰的方式不同, 会导致整体结构的初始电偶极矩密度发生有规律的改变. 其中, 边缘 C 原子的 H 修饰对整体结构电偶极矩密度的影响, 比内部 C 原子影响更大. 因此, 通过不同的氢修饰方法, 可以对 H-ZGNRs 结构的初始电偶极矩密度进行有效的调控.

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 从六元碳环中氢原子吸附的碳原子电荷转移着手, 研究了间隔氢吸附锯齿型石墨烯纳米带的压电性质. 氢原子的间隔吸附使得有氢原子吸附和无氢原子吸附的碳原子变得不等价, 导致石墨烯纳米带的初始电极化状态发生改变. 结果表明, 间隔氢修饰的石墨烯纳米带具有一定的压电特性. 随着宽度增加, 拉伸形变产生的正负电荷中心偏移量越大, 其电偶极矩密度也随之增大. 另外, 纳米带边缘的氢原子修饰不仅影响到整体结构的电偶极矩密度, 而且能有效调控无拉伸时纳米带的初始电偶极矩密度大小. 本文提出的特定氢修饰改性石墨烯纳米带具有压电性能, 是一种将石墨烯材料应用于压电领域的有效途径.

- [1] Brown C S, Taylor R, Thomas L A 1962 *Proc. IEEE* B **43** 193
- [2] Philippot E, Goiffon A, Ibanez A 1994 *J. Solid State Chem.* **110** 356
- [3] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [4] Xin J, Zheng Y Q, Shi E W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112902
- [5] Majdoub M S, Sharma P, Cagin T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125424
- [6] Kholkin A, Amdursky N, Bdkin I, Gazit E, Rosenman G 2010 *ACS Nano.* **4** 610
- [7] Qi Y, Kim J, Nguyen T D, Lisko B, Purohit P K, McAlpine M C 2011 *Nano Lett.* **11** 1331
- [8] Agrawal R, Espinosa H D 2011 *Nano Lett.* **11** 786
- [9] Qi J S, Qian X, Qi L, Feng J, Shi D, Li J 2012 *Nano Lett.* **12** 1224
- [10] Morozov S V, Novoselov K S, Schedin F, Jiang D, Firsov A A, Geim A K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 201401
- [11] Garcia-Sanchez D, van der Zande A M, Paulo A S, Lassagne B, McEuen P L, Bachtold A 2008 *Nano Lett.* **8** 1399
- [12] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7165 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2009 物理学报 **58** 7165]
- [13] Santos J E, Peres N M R, dos Santos J, Neto A H C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085430
- [14] Wu J B, Qian Y, Guo X J, Cui X H, Miao L, Jiang J J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 073601 (in Chinese) [吴江滨, 钱耀, 郭小杰, 崔先慧, 缪灵, 江建军 2012 物理学报 **61** 073601]
- [15] Miwa R H, Schmidt T M, Scopel W L, Fazzio A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 163108
- [16] Kang Y J, Kang J, Chan K J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115404
- [17] Yan J Y, Zhang P, Sun B, Lu H Z, Wang Z G, Duan S Q, Zhao X G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115403
- [18] Lusk M T, Carr L D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 175503
- [19] Wang Z Y, Hu H F, Gu L, Wang W, Jia J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017102 (in Chinese) [王志勇, 胡慧芳, 顾林, 王巍, 贾金凤 2011 物理学报 **60** 017102]
- [20] Denis P A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 251
- [21] Akturk O U, Tomak M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 081914
- [22] Lin Q, Chen Y X, 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]
- [23] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G 2009 *Science* **323** 610
- [24] Balog R, Jørgensen B, Nilsson L, Andersen M, Rienks E 2010 *Nat. Mater.* **9** 315
- [25] Subrahmanyam K S, Kumar P, Maitra U, Govindaraj A, Hembram K P P S, Waghmare U V, Rao C N R 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108** 2674
- [26] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [27] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [28] Portal D S, Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1997 *J. Quantum. Chem.* **65** 453
- [29] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1697
- [30] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [31] Pauling L 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3570
- [32] Allred A L 1961 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17** 215

# First-principles study on the piezoelectric properties of hydrogen modified graphene nanoribbons

Liu Yuan Yao Jie Chen Chi Miao Ling<sup>†</sup> Jiang Jian-Jun

(School of Optical and Electronic Information of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 22 August 2012; revised manuscript received 8 November 2012)

## Abstract

This paper focuses on the piezoelectric properties of zigzag graphene nanoribbons with hydrogen selective modifications by first-principles calculations. The structures of hydrogen modified graphene nanoribbons are optimized and the calculated hydrogen binding energies indicate that these structures are very stable. Owing to the hydrogen atom selective adsorption, the adjacent carbon atoms have different charge states and breaking inversion symmetries of nonpiezoelectric graphene. So, the positive charge centers and the negative charge centers of the hexatomic carbon ring in these structures separate from each other under uniaxial tensile strain, inducing the macroscopical electric polarization. Furthermore, the gradient of strain induced dipole moment density is related to ribbon width, i.e., the wider the ribbon, the better the piezoelectric property is. Besides, the dipole moment density of hydrogen selective modified graphene nanoribbons without strain could be controlled by changing the edge modification configuration of hydrogen atoms effectually.

**Keywords:** graphene nanoribbons, first-principles calculation, piezoelectric properties, modification

**PACS:** 36.40.Cg, 71.15.Mb, 72.15.Rn, 77.65.-j

**DOI:** 10.7498/aps.62.063601

---

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: miaoling@mail.hust.edu.cn