

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

刘贵立 杨忠华

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

Liu Gui-Li Yang Zhong-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 076301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172491

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[扭转形变对石墨烯吸附 O 原子电学和光学性质影响的电子理论研究](#)

Electron-theoretical study on the influences of torsional deformation on electrical and optical properties of O atom absorbed graphene

物理学报.2017, 66(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.246301>

[单层 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系电子自旋性质调控](#)

Modification of spin electronic properties of Fe<sub>n</sub>/GaSe monolayer adsorption system

物理学报.2017, 66(16): 166301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166301>

[CuGaTe<sub>2</sub> 和 CuInTe<sub>2</sub> 的电子和热电性质的第一性原理研究](#)

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub> and CuInTe<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

[H 掺杂 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的第一性原理研究](#)

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

[Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算](#)

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

# 变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算\*

刘贵立<sup>1)</sup> 杨忠华<sup>2)†</sup>

1)(沈阳工业大学力学系, 沈阳 110870)

2)(沈阳工业大学建筑环境与能源应用工程系, 沈阳 110870)

(2017年11月21日收到; 2018年1月19日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统研究了变形、电场及共同作用对石墨烯电学特性影响的电子机理. 研究表明, 本征石墨烯的能隙及态密度值在费米能级处均为0, 呈现出半金属特性; 在一定的变形量下对石墨烯施加剪切、拉伸、扭转及弯曲变形作用, 发现剪切和扭转变形对打开石墨烯能隙的作用明显; 对本征石墨烯施加不同方向的电场, 可知(010)电场方向对打开石墨烯能隙的作用效果最强. 这是因为该电场方向下石墨烯C—C原子间的布居数正值较大, 成键键能较高, 而负值数值较小, 反键键能较低; 线性增加电场强度, 石墨烯的能隙呈线性增长势; 变形及电场共同作用下, 外加电场提高了变形对打开石墨烯能隙的作用效果, 但不及两种外场叠加的作用效果.

**关键词:** 石墨烯, 变形作用, 电场作用, 能隙

**PACS:** 63.20.dk, 73.22.Pr, 81.05.ue, 78.67.Wj

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172491

## 1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学的Novoselov等<sup>[1,2]</sup>和Geim研究团队利用微机械剥离法制备得到了仅由一层碳原子构成的薄片——石墨烯. 石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的二维(2D)蜂窝状结构材料, 因其结构简单、性质奇特而备受关注, 迅速成为凝聚态物理、纳米科学以及生物技术等前沿学科的交叉研究热点<sup>[3-9]</sup>. 然而石墨烯本身是一个零能隙的半金属, 若要实现传统半导体的栅极偏压控制的开关效应等, 则需要在石墨烯中打开一定的能隙. 若不能实现石墨烯的能隙在一定范围内的灵活可调, 则将严重制约其在半导体技术中的实际应用. 因此, 如何将石墨烯功能化使其产生丰富的能隙具有重要的研究意义.

石墨烯中相邻碳原子间形成三个 $\sigma$ 键, 剩余一

个未成键的 $\pi$ 电子可以在表面自由移动. 石墨烯的电学性质主要由 $\pi$ 电子决定<sup>[10]</sup>, 而 $\pi$ 电子的运动对外力变形非常敏感<sup>[11]</sup>. 童国平等<sup>[12]</sup>研究了拉伸变形对锯齿形和手扶梯型石墨烯能带结构的影响, 得到了两种石墨烯 $\pi$ 电子能带及能隙与拉力的解析关系式. Gui等<sup>[13]</sup>利用第一性原理和紧束缚近似方法分析了不同平面应力下石墨烯的能带结构. Yu等<sup>[14]</sup>用分子动力学软件对含不同晶界的石墨烯进行模拟, 研究压应力条件下对称倾斜晶界对石墨烯弯曲程度及弯曲变形的影响. Park等<sup>[15]</sup>利用扭转变形打开了石墨烯的能隙. 但是在石墨烯微电子器件的应用中外加电场对石墨烯性能的影响不可忽略, 因为在碳纳米管的研究过程中发现, 电场对其性质的影响很大. 因此, 本文利用第一性原理方法, 研究在电场作用下变形对石墨烯电学特性影响的电子机理, 为提升石墨烯的应用价值提供理论依据.

\* 国家自然科学基金(批准号: 50671069)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 331808017@qq.com

## 2 计算方法与模型

本文利用基于密度泛函理论的CASTEP模块对石墨烯的电学性质进行计算. 首先将含有两个碳原子的石墨烯原胞通过周期性扩展形成 $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞(图1(a))来代替石墨烯平面. 为防止石墨烯层间的相互影响, 添加20 Å的真空层. 石墨烯几何优化的计算参数经过收敛测试确定, 采用广义梯度近似平面波赝势方法以及Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[16]</sup>泛函计算电子间的交换关联势. 为了减少电子体系展开的平面波基数, 采用Vanderbilt超软赝势<sup>[17]</sup>描述离子实与价电子之间的相互作用. 结构计算中采用Monkhorst-Pack特殊 $K$ 点取样方法<sup>[18]</sup>, 石墨烯原子模型的 $K$ 点网格划分标准为 $8 \times 8 \times 1$ . 平面波展开的截止能量取为400 eV, 并采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno优化算法<sup>[19]</sup>进行几何优化, 能量的迭代收敛精度为 $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子间相互作用力

收敛标准为0.03 eV/Å, 晶体内应力收敛标准为0.05 GPa, 原子最大位移为0.001 Å, 自洽场循环收敛为 $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom. 几何优化后得到石墨烯C—C原子间的平均键长为1.420 Å, 与已知结果<sup>[20]</sup>相符合, 说明本文的计算方法可行, 参数设置合理.

计算石墨烯的能带结构及电子态密度使用的第一布里渊区采用闭合路径 $G(0,0,0) \rightarrow M(0,0.5,0) \rightarrow K(-0.333,0.667,0) \rightarrow G(0,0,0)$ , 计算所得本征石墨烯的能带结构及态密度如图1(b)所示. 能带结构图中在费米能级附近存在两条相切的能带, 即导带底和价带顶相重合, 能隙为零. 总态密度图可以看作是能带结构图的投影, 由于费米能级附近本征石墨烯的带隙为0, 故对应的总态密度也呈现出接近0值的情形, 这说明本征石墨烯具有零能隙的半金属特性. 这一结果与文献<sup>[9]</sup>相一致, 从而验证所建立的计算模型是正确的, 可以用于后续的计算.

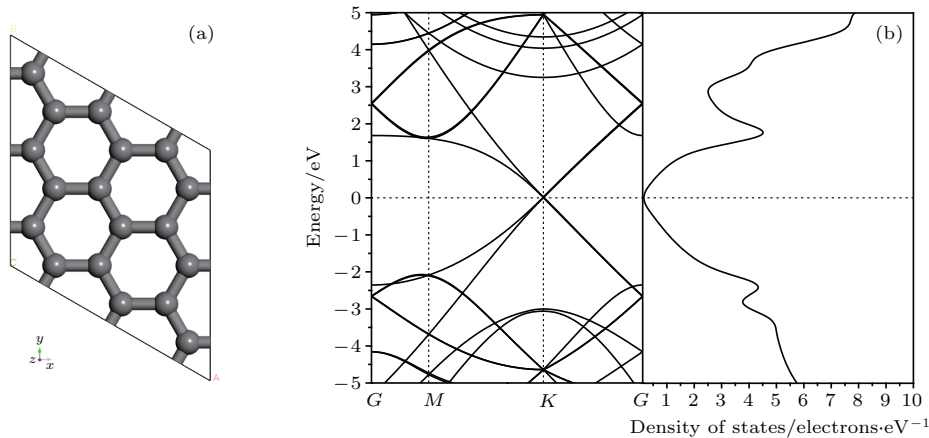


图1 本征石墨烯的原子结构和电子结构 (a) 石墨烯原子模型; (b) 能带结构和态密度

Fig. 1. Atomic structure and electric structure of intrinsic graphene: (a) Atomic structure of graphene; (b) band structure and density of states.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 变形对石墨烯能带结构的影响

在常温下, 石墨烯的边缘和表面很容易起褶皱, 呈现出波动状态, 故石墨烯受到外力作用导致形状改变的情况是不可避免的. 而且石墨烯在电子器件的应用中可以对其施加预应力, 这将大大改变石墨烯本身的电子结构和其他性质. 因而, 本文探讨外加力场(变形、电场)对石墨烯电子结构的影响.

图2所示为对石墨烯施加变形作用, 拉伸、剪切变形的施加方法(见图2(a))为: 将石墨烯的两端碳原子分别沿相反方向施加位移量 $\delta$ 后固定, 即红色碳原子沿 $\pm x, \pm y$ 方向施加位移量 $\delta$ 并固定, 其余碳原子呈自由态. 拉伸、剪切变形量 $\delta = 0.2$  Å相当于石墨烯晶格常数( $a = b = 7.38$  Å)的2.7%. 对石墨烯施加扭转变形的方法为: 将图2(a)中的1, 2, 3号碳原子沿 $z$ 轴负方向(即向纸面内方向)分别施加 $0, \delta, 2\delta$ 的位移量, 将与之相对的碳原子 $1', 2', 3'$ 沿 $z$ 轴正向(即向纸面外方向)分别施加 $2\delta, \delta, 0$ 的位移量, 位移量 $\delta = 0.4$  Å相当于石墨烯晶

格常数 ( $c = 20 \text{ \AA}$ ) 的 2%, 并将移动后的碳原子固定其余碳原子保持自由态; 对石墨烯施加弯曲变形的的方法如图 2 (b) 所示, 将图 2 (b) 框中的碳原子沿  $z$  轴正向施加  $\delta$  位移量后固定, 位移量  $\delta = 0.4 \text{ \AA}$  相当于石墨烯晶格常数 ( $c = 20 \text{ \AA}$ ) 的 2%, 同时将位于石墨烯中部标红的碳原子固定, 这相当于对石墨烯施加弯曲变形作用.

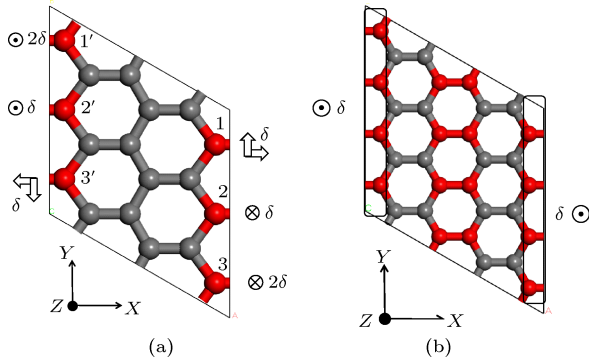


图 2 对石墨烯施加变形作用的示意图 (a) 拉伸、剪切、扭转变形; (b) 弯曲变形

Fig. 2. Schematic diagram of deformation process of graphene: (a) Stretch, shear and torsion deformation; (b) bending deformation.

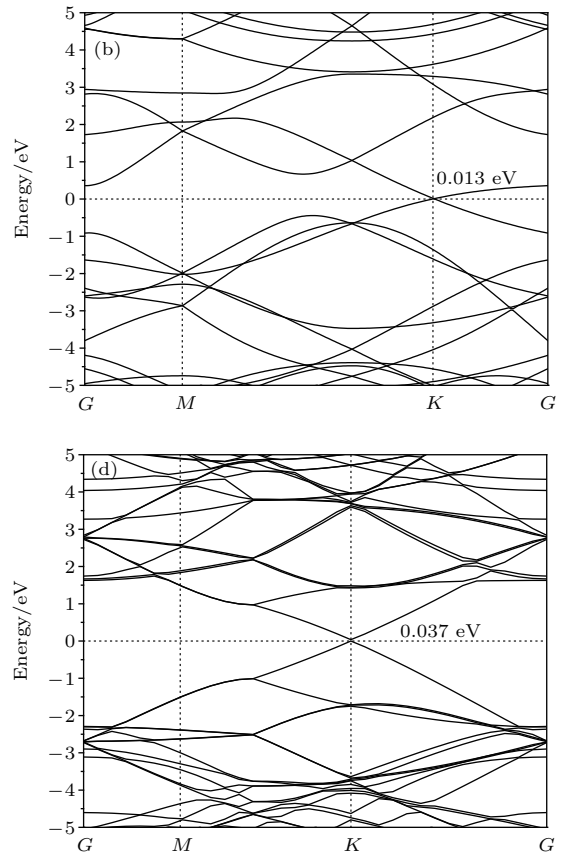
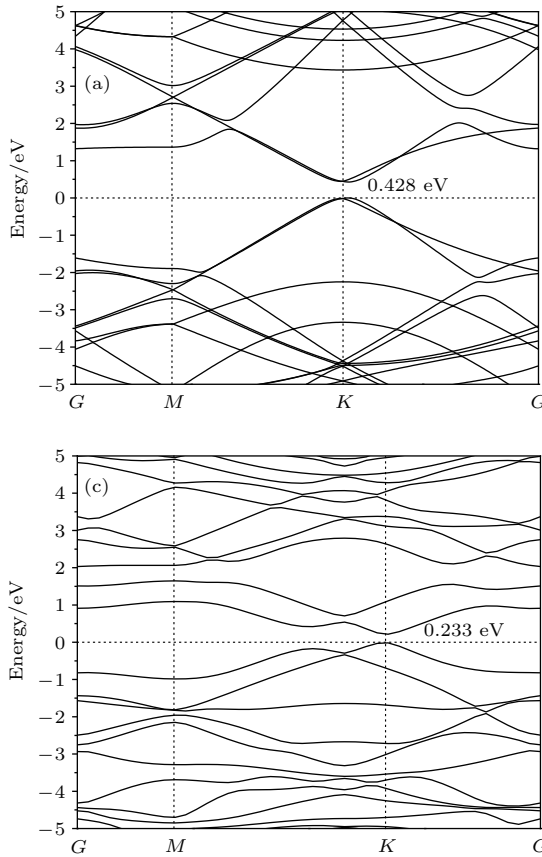


图 4 变形作用下石墨烯的能带结构 (a) 剪切变形; (b) 拉伸变形; (c) 扭转变形; (d) 弯曲变形

Fig. 4. Band structure of deformed graphene: (a) Shear deformation; (b) stretch deformation; (c) torsion deformation; (d) bending deformation.

几何优化后, 各变形作用下石墨烯的原子结构如图 3 所示.

图 4 所示为变形作用下石墨烯的能带结构. 图 4 (a) 可见, 剪切变形下石墨烯的导带底和价带顶

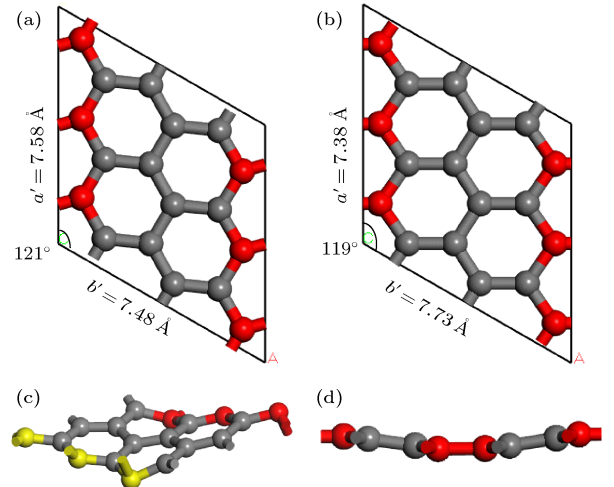


图 3 变形作用下石墨烯的原子结构 (a) 剪切变形; (b) 拉伸变形; (c) 扭转变形; (d) 弯曲变形

Fig. 3. Atomic structure of deformed graphene: (a) Shear deformation; (b) stretch deformation; (c) torsion deformation; (d) bending deformation.



相对, 存在直接带隙. 与本征石墨烯相比, 剪切变形使得石墨烯的导带底向高能区方向移动, 导致能隙增加至 0.428 eV, 由半金属性质向半导体性质转变, 实现了石墨烯能隙宽度的调控; 拉伸变形对石墨烯的电子结构影响不大 (见图 4(b)), 仅产生 0.013 eV 的微小带隙; 扭转变形使得石墨烯的能隙增加至 0.233 eV (见图 4(c)); 而弯曲变形对石墨烯能隙的影响可忽略不计 (见图 4(d)).

综上所述, 对石墨烯施加变形作用相当于施加外力作用, 这能够引起原子的不规则运动, 使得电荷重新分布, 进而导致石墨烯能隙的变化. 剪切变形、扭转变形能够打开石墨烯能隙, 实现石墨烯在分子开关、半导体器件等方面的应用. 但石墨烯能隙对拉伸变形、弯曲变形不甚敏感. 特别是拉伸变形作用, 计算发现即使进一步提高拉伸变形量, 以

至原子间成键稳定性被破坏, 几何优化无法收敛至稳定态, 也只存在微小能隙. 故利用剪切变形和扭转变形是利用变形调控石墨烯能隙的首选手段.

### 3.2 外加电场对石墨烯能带结构的影响

施加的外部电场也可以认为是一个力场, 能够引起石墨烯能隙的变化. 本节首先将电场强度确定为  $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}/e$ , 分别考察  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  等电场方向对石墨烯能隙的影响. 图 5 为不同方向电场作用下石墨烯的能带结构, 可见石墨烯能隙会对平行其平面方向的电场较为敏感, 而对垂直其平面方向的电场不敏感; 不同方向的平行于石墨烯平面的外加电场对能隙的影响也不同, 在  $xy$  平面内沿  $y$  方向施加电场, 打开能隙的效果最为明显.

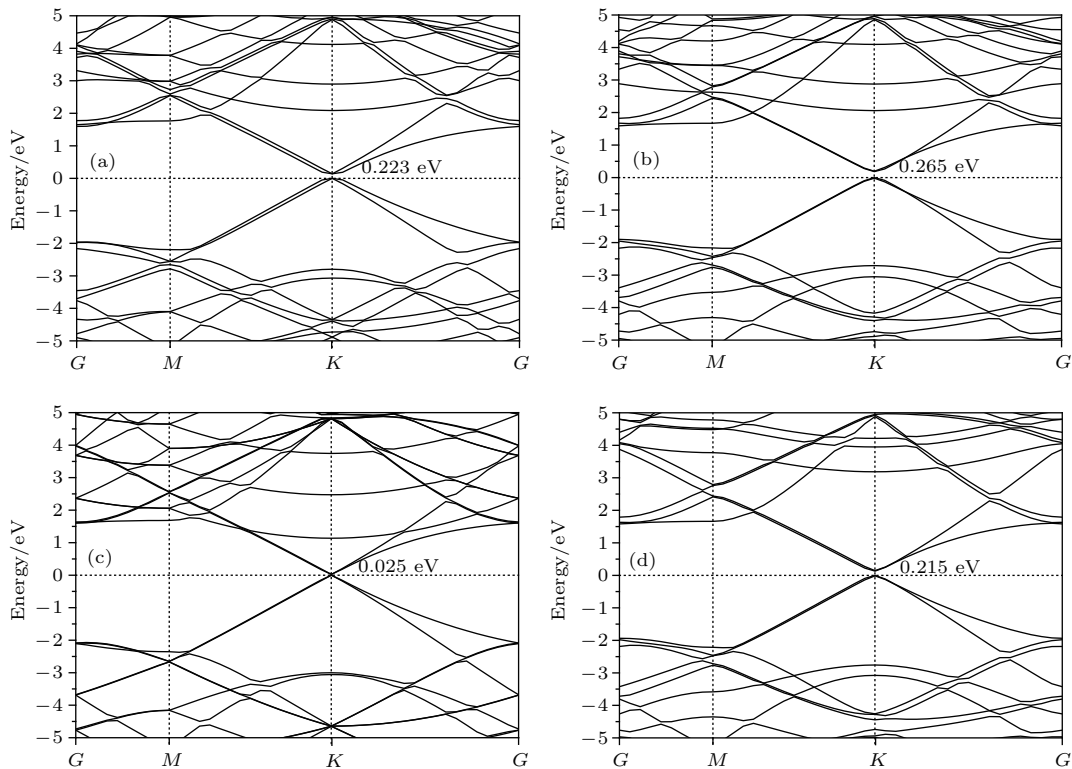


图 5 不同方向电场作用下石墨烯的能带结构 (a) 电场方向  $\langle 100 \rangle$ ; (b) 电场方向  $\langle 010 \rangle$ ; (c) 电场方向  $\langle 001 \rangle$ ; (d) 电场方向  $\langle 110 \rangle$

Fig. 5. Band structure of graphene in electric fields of different directions: (a) Electric field direction  $\langle 100 \rangle$ ; (b) electric field direction  $\langle 010 \rangle$ ; (c) electric field direction  $\langle 001 \rangle$ ; (d) electric field direction  $\langle 110 \rangle$ .

如表 1 所列, 电场方向对石墨烯系统总能及布居数的影响, 不同的电场方向下石墨烯的系统总能不同.  $\langle 010 \rangle$  电场方向下的系统总能最低,  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  电场方向下的系统总能次之, 而  $\langle 001 \rangle$  电场方向下的系统总能最高. 由此可知, 不同电场方向下

石墨烯的系统稳定性由高至低的变化规律与不同电场方向下的石墨烯能隙宽度由大至小的变化规律相符合, 说明石墨烯原子间的键能与能隙宽度间存在一定的联系. 布居数值反映原子间的成键作用, 正值表征原子间呈共价键相互作用, 负值表征

原子间呈反键相互作用.  $\langle 010 \rangle$  电场方向下石墨烯 C—C 原子间的布居数正值数值较大, 成键键能较高, 系统总能较低进而稳定性较好. 同时, C—C 原子间布居数负值数值较小, 反键键能较低. 因为成键态主要形成价带, 反键态主要形成导带, 而能隙为价带和导带间的差值, 故  $\langle 010 \rangle$  电场方向下石墨烯的能隙较大;  $\langle 001 \rangle$  方向下石墨烯 C—C 原子间的布居数正值数值较低, 负值数值较高, 故成键键能较低, 反键键能较高, 系统总能较高, 能隙较小.

表 1 电场方向对石墨烯系统总能及布居数的影响

Table 1. Influence of electric field direction on total system energy and population of graphene.

电场方向	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
系统总能/eV	-2840.022	-2841.007	-2838.904	-2838.748
布居数正值	1.09	1.10	1.08	1.08
布居数负值	-0.19	-0.18	-0.20	-0.20

设置不同的电场强度, 沿平行于石墨烯平面的  $y$  方向施加电场, 考察电场强度与能隙宽度的变化规律. 图 6 所示为电场强度对石墨烯能隙的影响, 电场强度 ( $E$ ) 从  $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}/e$  增加至  $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}/e$ , 石墨烯的能隙依次增加, 总体上呈线性增长势.

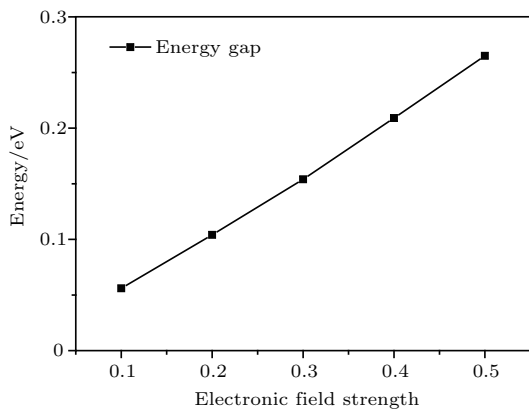


图 6 不同电场强度对石墨烯能隙的影响

Fig. 6. Influence of electric field strength on energy gap of graphene.

### 3.3 外加电场及变形共同作用对石墨烯能带结构的影响

变形及电场都可以看成为外加力场, 影响石墨烯的电子结构从而导致能隙的变化. 电场强度  $E = 0.1 \text{ eV}/\text{\AA}/e$  对本征石墨烯的能隙 ( $0.056 \text{ eV}$ ) 影响较微弱, 在此电场强度下对石墨烯施加剪切、

拉伸、扭转和弯曲等变形作用, 考察电场及变形共同作用对石墨烯能隙的影响, 结果见表 2.

表 2 外加电场及变形共同作用对石墨烯能带结构的影响

Table 2. Influence of external electric field and combined deformation on band structure of graphene.

	剪切变形	拉伸变形	扭转变形	弯曲变形
变形量 $\delta / \text{\AA}$	0.2	0.2	0.4	0.4
能隙/eV	0.477	0.074	0.245	0.042
变化率/%	2.58	12.12	5.15	13.51

由表 2 可见, 外加电场提高了变形对打开石墨烯能隙的作用效果. 相对而言, 外加电场对拉伸与弯曲变形的作用效果较明显. 但无论何种变形, 石墨烯能隙的打开效果均不及电场与变形两种外场叠加的作用效果.

## 4 结 论

利用第一性原理方法, 对变形及电场作用下石墨烯的电子结构进行了研究. 结果表明, 费米能级附近本征石墨烯的能隙及态密度值均为 0, 呈现出半金属特性; 剪切变形和扭转变形打开石墨烯能隙的作用明显, 而拉伸变形和弯曲变形对石墨烯的能隙作用可忽略不计; 不同的电场方向对石墨烯能隙的影响不同,  $\langle 010 \rangle$  电场方向对打开石墨烯能隙的作用效果最强, 而  $\langle 001 \rangle$  电场方向的作用效果最弱. 这是因为  $\langle 010 \rangle$  电场方向下石墨烯 C—C 原子间的布居数正值较大, 成键键能较高. 而布居数负值数值较小, 反键键能较低; 电场强度从  $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}/e$  增加至  $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}/e$ , 石墨烯的能隙呈线性增长势; 共同作用下外加电场提高了变形对打开石墨烯能隙的作用效果, 但均不及电场与变形两种外场叠加的作用效果.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich W, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [3] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Ney A, Papakonstantinou P, Kumar A, Shang N G, Peng N 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102504

- [5] Nair R R, Sepioni M, Tsai I L, Lehtinen O, Keinonen J, Krasheninnikov A V, Thomson T, Geim A K, Grigorieva I V 2012 *Nat. Phys.* **8** 199
- [6] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [7] He J, Chen K Q, Fan Z Q, Tang L M, Hu W P T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193305
- [8] Sun L F, Fang C, Liang T X 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 047201
- [9] Zhou S, Liu G, Fan D 2017 *Phys. B: Condens. Matter* **506** 156
- [10] Prezzi D, Varsano D, Ruini A, Marini A, Molinari E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 041404
- [11] Liao W H 2010 *Ph. D. Dissertation* (Hunan: Hunan Normal University) (in Chinese) [廖文虎 2010 博士学位论文 (湖南: 湖南师范大学)]
- [12] 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]
- [13] Gui G, Li J, Zhong J X 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [14] Yu J, Zhang X X, Ji J S, Huang D, Xi W 2015 *Chin. J. Nonferrous Met.* **25** 3452
- [15] Park J S, Choi H J 2015 *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mat. Phys.* **92** 045402
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **41** 7892
- [18] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **135** 188
- [19] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [20] Han T W, He P F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3408 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞 2010 物理学报 **59** 3408]

# First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene\*

Liu Gui-Li<sup>1)</sup> Yang Zhong-Hua<sup>2)†</sup>

1) (Department of Mechanics, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

2) (Department of Building Environment and Energy Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

( Received 21 November 2017; revised manuscript received 19 January 2018 )

## Abstract

Based on the first-principles method of density functional theory, a systematic research is conducted on the electron mechanism of the effect of deformation, electric field action and combined action on the electrical properties of graphene. The research results show that the energy gap and density of states of graphene are both 0 at the Fermi level, indicating semi-metallic character, which implies that the calculation model and the parameter setting are reasonable in this paper. After some deformation actions, such as shear, stretch, torsion and bending deformation on the graphene, it is found that shear and torsion exert an obvious effect on opening the energy gap of graphene, but the effects of tensile and bending deformation on the energy gap of graphene are negligible. Therefore, shear deformation and torsion deformation are a preferred alternative to controlling the energy gap of graphene. By adding the electric field to the graphene in different directions, it is found that the  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  direction electric fields which are parallel to the plane of graphene exert a strong effect on opening the energy gap of graphene, but the effect of  $\langle 001 \rangle$  direction electric field which is perpendicular to the plane of graphene is weak. Especially, the  $\langle 010 \rangle$  direction electric field has the strongest effect on opening the energy gap of the graphene because the positive value of the population of graphene C—C atoms in the direction is relatively large and bond energy is high while the negative value is small and the antibond energy is low. In order to investigate the influence of electric field strength on energy gap of graphene, the electric field strength is increased linearly from 0.1 eV/Å/e to 0.5 eV/Å/e. It can be observed that the energy gap of graphene increases in turn, and shows a linear growth. Under the action of 0.1 eV/Å/e electric field strength, shear deformation, stretch deformation, torsion deformation and bending deformation take place on the graphene. It is found that under the combined action of deformation and electric field, the electric field improves the effect of deformation on the energy gap, but the effect is not so good as under the superposition of two fields.

**Keywords:** graphene, deformation, electric field, energy gap

**PACS:** 63.20.dk, 73.22.Pr, 81.05.ue, 78.67.Wj

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172491

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671069)

† Corresponding author. E-mail: 331808017@qq.com