

文章编号: 1673-3851 (2014) 01-0098-04

# Co、Ni-锯齿型石墨烯纳米带体系的磁性与电子结构研究

韦嘉佳<sup>1</sup>, 吴 韬<sup>2</sup>, 郑旭明<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学理学院, 杭州 310027)

**摘 要:** 采用自旋极化的密度泛函理论计算方法研究 Co、Ni 吸附的锯齿型石墨烯纳米带( $n=6, 8, 10$ )的几何构型、电子结构与磁性。在真空环境里, 吸附过渡金属面后, 锯齿型石墨烯纳米带发生弯曲, 金属面大多不平整, 且在  $n=8, 10$  的锯齿型石墨烯纳米带上 Co、Ni 原子倾向于团聚成立体团簇。所有的 Co、Ni-锯齿型石墨烯纳米带体系都是金属性的。计算结果表明, 石墨烯纳米带的类一维性和边界形状将影响多个金属原子吸附后的堆积构型, 同时锯齿型石墨烯纳米带作为吸附底物使吸附的过渡金属产生与无基底支持的二维、三维金属体系和石墨基底上吸附的过渡金属不同的磁性。

**关键词:** 锯齿型石墨烯纳米带; 3d 过渡金属; 密度泛函理论; 磁性; 电子结构; VASP

**中图分类号:** O641. 121 **文献标志码:** A

## 0 引 言

按照不同的方向切割石墨烯将得到边界形状不一样的石墨烯纳米带, 石墨烯纳米带分为扶手椅和锯齿型两种<sup>[1]</sup>。扶手椅型石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbons, AGNRs) 是非磁性的半导体, 锯齿型石墨烯纳米带 (zigzag graphene nanoribbons, ZGNRs) 有反铁磁性和铁磁性的两种状态。反铁磁性的锯齿型石墨烯纳米带是基态, 为半导体, 它的两个边界之间是反铁磁耦合的。铁磁性的锯齿型石墨烯纳米带是激发态, 为金属, 它的两个边界之间是铁磁耦合的。石墨烯纳米带的电子结构可通过吸附过渡金属 (transition metal, TM) 改变, 因此过渡金属修饰的石墨烯纳米带吸引了很多的研究兴趣<sup>[2-3]</sup>。

碳基底上吸附的过渡金属原子层的丰富磁性有望满足未来的自旋电子器件对材料的要求。Krüger 等<sup>[4]</sup> 研究比较了三维碳基底石墨吸附单层 3d 过渡金属前后的磁性差异, 发现吸附后过渡金属的磁矩大幅减小, Mn 吸附后基态由反铁磁性变为亚铁磁性, 而无基底支持的和石墨上吸附的 Fe、

Co、Ni 金属单层都是铁磁性的。Zanella 等<sup>[5]</sup> 对二维石墨烯碳基底上吸附的 Ti 金属单层和 Fe 金属单层进行了研究, 发现 Ti 金属单层是非磁性的, Fe 金属单层是铁磁性的, 在石墨烯表面上 Ti 倾向于均匀分布而 Fe 倾向于团聚。覆盖于石墨烯上的非磁性 Pd 金属单层被 Uchoa 等<sup>[6]</sup> 发现当存在一定电压  $U$  时, 能产生不稳定的铁磁性, 这种铁磁性是金属-碳杂化作用造成的。更复杂的过渡金属-碳体系也被讨论了, Zhou 等<sup>[7]</sup> 研究了 3d 过渡金属插入的双层石墨烯三明治体系的几何构型、电子结构和磁性, 发现石墨烯双层倾向于 AB 堆叠模式而非 AA 堆叠模式, Fe、Co、Ni 原子倾向吸附在 C—C 键中心, 而 V 原子倾向吸附于碳原子正上方; Fe 和 Co 的 AB 堆叠的三明治体系是铁磁性的金属, 而 Ni 的 AB 堆叠的三明治体系是非磁性的半导体, V 的 AB 堆叠的三明治体系则是非磁性的金属。

然而, 还没有研究对类一维石墨烯纳米带上吸附的过渡金属原子层的构型和磁性进行讨论, 为了探究尺度效应对碳基底上吸附的多个金属原子的磁性的影响, 本论文将对 Co、Ni-锯齿型石墨烯纳米带体系的结构、磁性与电子结构进行研究和讨论。

收稿日期: 2013-03-08

作者简介: 韦嘉佳(1986-), 女, 广西百色人, 硕士研究生, 主要从事石墨烯相关体系的第一性原理计算研究。

## 1 计算方法

Co、Ni 锯齿型石墨烯纳米带体系 (Co、Ni-ZGNR) 的电子结构由采用投影缀加平面波 (projector augmented-wave, PAW) 的第一性原理的自旋极化密度泛函理论方法的 VASP 程序包计算获得。电子交换和关联势选用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)<sup>[8]</sup> 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[9]</sup> 泛函进行近似计算获得。所有的计算都在  $4.92 \times 30 \times 15 \text{ \AA}$  的超晶胞里进行, 每个超晶胞包含 2 个重复单元的晶胞, 内有氢钝化的锯齿型石墨烯纳米带, 石墨烯纳米带上方覆盖 3 d 过渡金属层。对于原子的初始位置, 每个过渡金属原子被放置在结构优化后的纯净石墨烯纳米带的每一个碳六元环中心上方, 过渡金属单原子层与石墨烯纳米带平面之间的距离约为  $1.53 \text{ \AA}$ 。每个超晶胞中含有 4 个参与钝化的氢原子, 含有宽度为  $n=6, 8, 10$  的石墨烯纳米带 (Zig6, Zig8, Zig10) 的超晶胞里对应分别含有 4, 6, 8 个过渡金属原子, 因此对应的 TM/C 原子个数比例分别为 0.333、0.375、0.400。截断能设为  $550.00 \text{ eV}$ , 原子受力的收敛值为  $0.02 \text{ eV/\AA}$ 。沿着石墨烯纳米带生长方向的布里渊区 Monkhorst-Pack 的 K 点网格为  $9 \times 1 \times 1$ 。每个过渡金属的结合能用以下公式计算:  $E_b = (E_{\text{ZGNR}} + nE_{\text{TM}} - E_{\text{total}})/n$ , 其中  $E_{\text{ZGNR}}$  是结构优化后纯净石墨烯纳米带的能量,  $n$  是体系中包含的金属原子个数,  $E_{\text{TM}}$  是单个独立过渡金属原子在  $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$  的立方真空盒子里时的能量,  $E_{\text{total}}$  是吸附后的金属原子与石墨烯纳米带的总能量。金属原子的初始磁性猜测设置为铁磁性和反铁磁性两种, 记录每种设置的收敛体系总能量和磁性, 并比较它们的能量。体系的激发态比基态有更高的能量值, 或者由于不稳定而无法收敛得到激发态。一些体系不会收敛到铁磁性或反铁磁性, 而是亚铁磁性。

## 2 结果与讨论

优化后的 Co、Ni-ZGNR 的几何构型的俯视图和侧视图如图 1 所示。图 1 表明, 纳米带因吸附多个过渡金属原子而发生了弯曲, 并在  $n=8, 10$  的 Co、Ni-ZGNR 体系内都产生了四面体金属立体团簇结构, 说明锯齿型石墨烯纳米带的磁性和锯齿型的边界形状诱导 Co、Ni 立体团簇产生。表 1 列出了 Co、Ni-ZGNR 基态的电传导性与磁性。表 2 列出了 Co、Ni-ZGNR 中每个金属原子的磁矩和超晶

胞的总磁矩, 表 2 中编号表示金属原子的初始吸附位点, 如图 2 所示。锯齿型石墨烯纳米带吸附过渡金属后, 锯齿型石墨烯纳米带的磁性和 C、H 原子的磁矩受到金属原子的影响, 与纯净的锯齿型石墨烯纳米带情况相异, 过渡金属-锯齿型石墨烯纳米带体系 (TM-ZGNR) 的磁矩主要来自于过渡金属原子的贡献, C、H 原子的磁矩远小于过渡金属原子的磁矩。图 3 是 Co、Ni-ZGNR 的分波态密度, 虚线和实线分别表示石墨烯纳米带和过渡金属原子的分波态密度。由于过渡金属和石墨烯纳米带的强烈杂化, 所有的 Co、Ni-ZGNR 的电传导性都是金属性的, 杂化作用主要是由 TM-d 轨道和 C- $p_z$  ( $\pi$ ) 轨道的互相作用引起的。

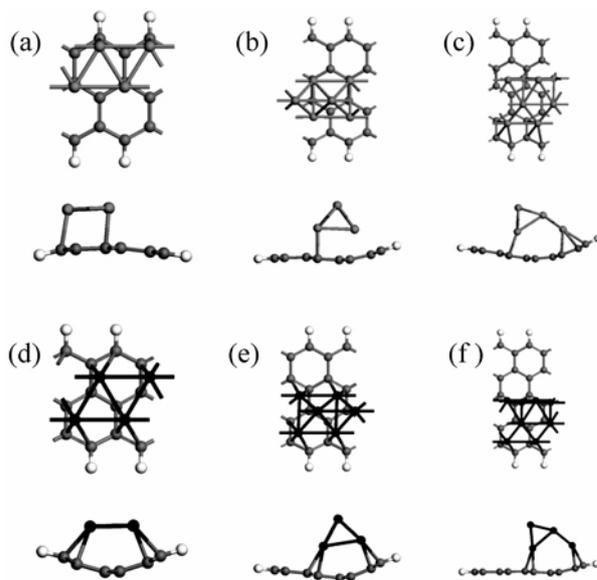


图 1 优化的 TM-ZGNR 构型

表 1 TM-ZGNR 基态的电传导性与磁性

TM-ZGNR		Co	Ni
$n=6$	电传导性	金属	金属
	磁性	铁磁性	铁磁性
$n=8$	电传导性	金属	金属
	磁性	铁磁性	亚铁磁性
$n=10$	电传导性	金属	金属
	磁性	亚铁磁性	铁磁性

表 2 TM-ZGNR 中金属原子的磁矩与超晶胞总磁矩

金属原子编号	磁矩/玻尔磁子		
	Co	Ni	
TM-Zig6	1	1.566	-0.187
	2	1.401	-0.189
	3	1.566	-0.186
	4	1.402	-0.188
超晶胞总磁矩		5.918	-0.735

表 1 续

	金属原子编号	磁矩/玻尔磁子	
		Co	Ni
TM-Zig8	1	1.618	-0.269
	2	1.825	0.248
	3	1.629	-0.242
	4	1.663	-0.270
	5	1.824	0.253
	6	1.643	-0.240
	超晶胞总磁矩	10.324	-0.468
TM-Zig10	1	1.390	0.230
	2	1.594	0.726
	3	-1.784	0.698
	4	-1.519	0.542
	5	1.390	0.230
	6	1.594	0.726
	7	-1.784	0.698
	8	-1.519	0.543
	超晶胞总磁矩	-0.791	4.551

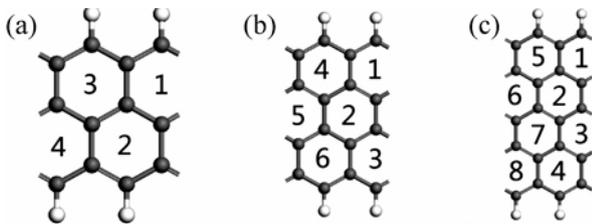


图 2 过渡金属初始吸附位置编号

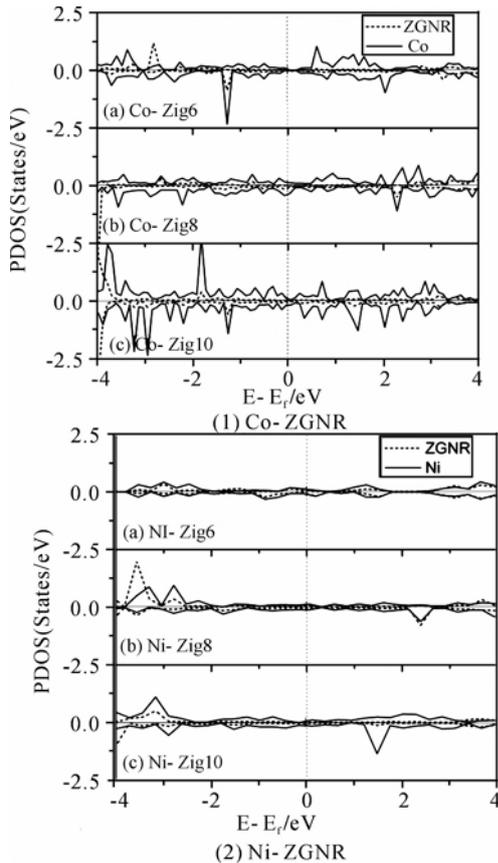


图 3 Co, Ni-ZGNR 的分波态密度

Co 在体心立方晶系<sup>[10]</sup>和独立的六角晶格金属单原子层里都是铁磁性的,在石墨(0001)晶面上吸附的六角晶格 Co 金属单原子层也是铁磁性的<sup>[11]</sup>。Co-Zig6 和 Co-Zig8 是铁磁性的,而 Co-Zig10 是亚铁磁性的。弯曲的类一维锯齿型纳米带作为吸附底物改变了 Co 原子层的几何结构,从而影响了 Co 原子的磁性,使其体现出与三维和二维 Co 体系不同的磁性。尽管吸附的 Co 原子层是铁磁性的,但 Co-Zig6 内的锯齿型石墨烯纳米带的边界仍有一定程度的反铁磁耦合,说明 Co 原子层把半导性的反铁磁锯齿型石墨烯纳米带的电导性调控成金属性的了。而 Co-Zig8 和 Co-Zig10 内的锯齿型石墨烯纳米带的边界既非反铁磁耦合也非铁磁耦合,说明纳米带本身的磁性受到金属层的影响较大,失去了纯净锯齿型石墨烯纳米带原本的磁耦合性质。Co-Zig6 里的 Co 金属层是光滑的,石墨烯纳米带背离 Co 原子弯曲,体系内每个 Co 原子都吸附在碳原子的正上方。Co-Zig8 和 Co-Zig10 的 Co 金属层是不平整的,且有四面体立体团簇结构,石墨烯纳米带朝着 Co 原子弯曲。Co-Zig8 和 Co-Zig10 内有类似体心立方晶体的原子排序情况,Co-Co 键形成四元环,另有 Co 原子吸附在四元环中心的正上方。Co-ZGNR 内 C-Co 键约为 2.0~2.3Å,而 Co-Co 键约为 2.3~2.5Å。对于 Co-Zig6 和 Co-Zig8 体系,都只存在铁磁性的基态。对于 Co-Zig10 体系,存在铁磁性的激发态,能量比亚铁磁性的基态高 1.568 eV。

Ni 在体心立方晶系<sup>[10]</sup>和独立的六角晶格金属单原子层里都是铁磁性的,在石墨(0001)晶面上吸附的六角晶格 Ni 金属单原子层也是铁磁性的<sup>[11]</sup>。Ni-Zig6 和 Ni-Zig10 是铁磁性的,而 Ni-Zig8 是亚铁磁性的。弯曲的一维锯齿型纳米带作为吸附底物也改变了 Ni 原子层的几何结构,从而影响 Ni 原子的磁性。铁磁性的 Ni-Zig6 内的锯齿型石墨烯纳米带的边界有较弱的铁磁耦合,H 原子没有磁矩,C 原子的磁矩比纯净的锯齿型石墨烯纳米带的情况小。而 Ni-Zig8 和 Ni-Zig10 内的锯齿型石墨烯纳米带的边界既非反铁磁耦合也非铁磁耦合,说明纳米带本身的磁性受到金属层的影响较大,失去了纯净锯齿型石墨烯纳米带原本的磁耦合性质。三个 Ni-ZGNR 体系里石墨烯纳米带都朝着 Ni 原子弯曲。Ni-Zig6 里的 Ni 单金属层是光滑的,Ni 原子磁矩绝对值的平均值要低于 Ni-Zig8 和 Ni-Zig10 体系的情况。与 Co-ZGNR 的情况类似,Ni-Zig8 和 Ni-Zig10 内也有类似体心立方晶体的原子排序情况。Ni-ZGNR 内

C—Ni 键约为 2.0~2.2Å, 而 Ni—Ni 键约为 2.3~2.5Å。对于 Ni-Zig6, 存在反铁磁性的激发态, 能量只比铁磁性的基态高 0.0075 eV, 在该激发态中 Ni 原子的磁矩非常小, 绝对值为 0.011  $\mu_B$ , 磁矩几乎消失。对于 Ni-Zig8 体系, 只存在亚铁磁性的基态。对于 Ni-Zig10 体系, 只存在铁磁性的基态。

图 4 显示了 Co、Ni-ZGNR 体系里单个过渡金属的结合能。Co 在 Zig8 和 Zig10 上的吸附能比 Zig6 上的大, 在 Zig8 和 Zig10 上的吸附能相差不多; Ni 在石墨烯纳米带上的吸附能随纳米带宽度增加递增。宽度增加促进了过渡金属与石墨烯纳米带的杂化作用, 更大的  $\pi$  电子离域范围更有利于过渡金属的 3d 电子向石墨烯纳米带转移, 同时金属团簇的生成降低了 TM-ZGNR 的总能, 也使结合能增加。Ni-ZGNR 体系的单原子吸附能比 Co-ZGNR 的大, 这是因为 Ni 与 ZGNR 的杂化程度比 Co 与 ZGNR 的杂化程度高, 从图 3 里的分波态密度可以看出 Ni 与石墨烯纳米带的态密度峰重合程度比 Co 的情况高。

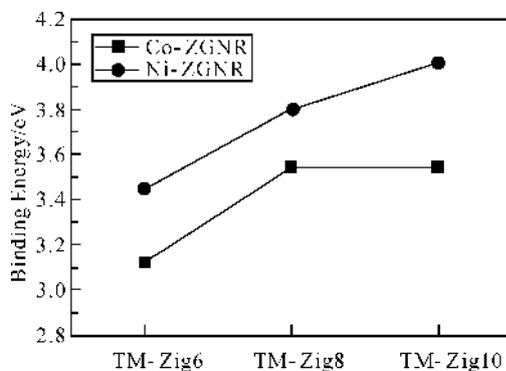


图 4 纳米带上吸附的单个过渡金属结合能

### 3 结论

采用自旋极化的密度泛函理论计算方法研究了 Co、Ni 吸附的锯齿型石墨烯纳米带体系 ( $n=6, 8, 10$ ) 的几何构型、电子结构与磁性:

a) 吸附多个过渡金属原子使锯齿型石墨烯纳米带结构发生弯曲, 在  $n=8, 10$  的 Co、Ni-ZGNR 里有四面体金属立体团簇结构产生, 多个金属原子在石墨烯纳米带上的堆积结构受到石墨烯纳米带的类一维性和边界形状的影响;

b) 所有的 Co、Ni-ZGNR 体系都呈现金属性;

c) 锯齿型石墨烯纳米带上过渡金属独特的堆积构型使其产生与无基底支持的二维、三维金属体系以及石墨基底上吸附的过渡金属不同的磁性。

### 参考文献:

- [1] Young W S, Marvin L C, Steven G L. Energy gaps in graphene nanoribbons[J]. Phys Rev Lett, 2006, 97(21): 216803: 1-4.
- [2] Longo R C, Carrete J, Gallego L J. Ab initio study of 3d, 4d, and 5d transition metal adatoms and dimers adsorbed on hydrogen-passivated zigzag graphene nanoribbons[J]. Phys Rev B, 2011, 83(23): 1-9.
- [3] Kan E J, Xiang H J, Yang J L, et al. Electronic structure of atomic Ti chains on semiconducting graphene nanoribbons: a first-principles study[J]. J Chem Phys, 2007, 127(16): 1-5.
- [4] Krüger P, Rakotomahevitra A, Parlebas J C, et al. Magnetism of epitaxial 3d-transition-metal monolayers on graphite[J]. Phys Rev B, 1998, 57(9): 5276-5280.
- [5] Zanella I, Fagan S B, Mota R, et al. Electronic and magnetic properties of Ti and Fe on graphene[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(25): 9163-9167.
- [6] Uchoa B, Lin C Y, Neto A C. Tailoring graphene with metals on top[J]. Phys Rev B, 2008, 77(3): 1-5.
- [7] Zhou J, Wang L, Qin R, et al. Structure and electronic and transport properties of transition metal intercalated graphene and graphene-hexagonal-Boron-Nitride bilayer[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(51): 25273-25280.
- [8] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces; applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [10] Moruzzi V, Marcus P. Magnetism in bcc 3d transition metals: onset and approach to the Hund's-rule limit[J]. Phys Rev B, 1998, 38(3): 1613-1620.
- [11] Kruger P, Rakotomahevitra A, Parlebas J C, et al. Magnetism of epitaxial 3d-transition-metal monolayers on graphite[J]. Phys Rev B, 1998, 57(9): 5276-5280.

(下转第 106 页)

## Preparation of $MZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ( $M=La, Nd, Ce$ ) and Test of Its Ferroelectric Performance

WANG Yan-ping<sup>1</sup>, MENG Zu-qi<sup>1</sup>, XIA Xiao-yun<sup>2</sup>, YUAN Yan-hong<sup>1</sup>, HU Xu-dong<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** This paper prepares a series of  $MZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  ( $M=La, Nd, Ce$ ) ceramic powder materials with improved stearic acid method, investigates electric hysteresis loop of  $MZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  ( $M=La, Nd, Ce$ ) and further tests the response of  $CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  to temperature and electric field frequency through electric hysteresis loop on this basis. The result shows that  $LaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  and  $CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  have certain electric hysteresis characteristic, but electric hysteresis loop is not completely symmetric. Under conditions of this experiment,  $NdZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  does not have ferroelectricity. With the increase of temperature, the remanent polarization of  $CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  increases; with the decrease of test electric field frequency, the numerical value of bias field decreases; coercive electric field and remanent polarization greatly increase.

**Key words:** rare earth ceramics; electric hysteresis loop; frequency response; temperature response

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 101 页)

## Research on Magnetism and Electronic Structure of Co and Ni-Zigzag Graphene Nanoribbon System

WEI Jia-jia<sup>1</sup>, WU Tao<sup>2</sup>, ZHENG Xu-ming<sup>1</sup>

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** This paper studies the geometrical configuration, electronic structure and magnetism of Co and Ni-zigzag graphene nanoribbons ( $n=6, 8, 10$ ) with density functional theory computing method of spin polarization. In vacuum environment, after adsorbing transition metal surface, zigzag graphene nanoribbons bend. Most metal surfaces are not smooth and Co and Ni atoms on zigzag graphene nanoribbons ( $n=8$  and  $10$ ) tend to form aggregate cluster. All Co and Ni-zigzag graphene nanoribbon systems are metallic. The computing result shows that single-dimension property and edge contour of graphene nanoribbons will influence the stack configuration after the adsorption of multiple metal atoms. Meanwhile, as adsorption substrate, zigzag graphene nanoribbons make adsorbed transition metal produce magnetism different from two-dimensional and three-dimensional metal systems without substrate support and transition metal adsorbed on graphite substrate.

**Key words:** zigzag graphene nanoribbons; 3d transition metal; density functional theory; magnetism; electronic structure; VASP

(责任编辑: 许惠儿)