

中国科学技术大学

博士学位论文



碳纳米材料的第一性原理研究

作者姓名： 胡伟

学科专业： 物理化学

导师姓名： 杨金龙 教授

完成时间： 二〇一三年六月

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



First-Principles Study of Carbon Nanomaterials

Author's Name : Wei Hu
Speciality : Physical Chemistry
Supervisor : Prof. Jinlong Yang
Finished Time : June, 2013

中国科学技术大学学位论文原创性和授权使用声明

本人声明所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权，即：学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名：_____

年 月 日

谨以此文

献给我的父亲母亲

摘 要

纳米材料是一种处于纳米量级的新一代材料，具有多种奇异的特性，展现特异的光、电、磁、热、力学、机械等物理化学性能，这使得纳米技术迅速地渗透到各个研究领域，引起了国内外众多的物理学家、化学家和材料学家的广泛关注，也成为当前世界最热门的科学研究热点。物理学家对纳米材料感兴趣是因为它具有独特的电磁性质，化学家是因为它的化学活性以及潜在的应用价值，材料学家所感兴趣的是它的硬度、强度和弹性。毫无疑问，基于纳米材料的纳米科技必将对当今世界的经济发展和社会进步产生重要的影响。因此，对纳米材料的科学研究具有非常重要的意义。其中，碳纳米材料是最热门的科学研究材料之一。

我们知道，碳元素是自然界中存在的最重要的元素之一，具有 sp 、 sp^2 、 sp^3 等多种轨道杂化特性。因此，以碳为基础的纳米材料是多种多样的，包括常见的石墨和金刚石，还包括近几年比较热门的碳纳米管、碳纳米线、富勒烯和石墨烯等新型碳纳米材料。最近，具有石墨烯类似结构的单层硅，也被称为硅烯，也被理论预测和实验合成所证实，也许成为最新的热门纳米研究材料。

另外，最近几十年来，随着基于计算机的科学技术的日新月异的快速发展，使得基于密度泛函理论的第一性原理方法的相关理论基础和数值计算算法也取得了很多重大的研究进展和应用前景，尤其是在纳米材料科学中取得了重要的研究成果，已经在国内外引起了广泛关注。在本文中，我们主要利用第一性原理方法来研究和计算新型碳纳米材料的电子结构性质及其可能的实际应用。

在第一章中，我们简单地介绍了密度泛函理论的基本知识，主要包括 Hartree-Fock 方程、Kohn-Sham 方程和密度泛函理论的核心问题：交换相关能量泛函。最后，我们还介绍了常见的基于密度泛函理论的计算软件包。

在第二章中，我们主要利用第一性原理计算来研究基于金刚石的纳米材料中掺杂 NV 色心的结构和电磁性质，并结合电偶层模型来模拟和解释金刚石纳米材料的表面化学修饰和尺寸大小对两种不同 NV 色心 (NV^0 和 NV^-) 的相对稳定性的长程影响，研究的基于金刚石的纳米模型包括薄膜、团簇和纳

米线。我们理论的计算和分析结果与以前的实验测试和理论模拟都是完全吻合的。

在第三章中，我们主要利用第一性原理计算来模拟石墨烯吸附衬底的原子和电子结构性质，并研究石墨烯与衬底的相互作用对其界面处电子性质的影响，研究的石墨烯衬底包括硅 (Silicon)、金刚石 (Diamond)、钛酸锶 (SrTiO_3)、氧化锌 (ZnO) 等表面。

在第四章中，我们主要利用第一性原理计算来设计和研究基于硅烯的可能存在的实际应用，包括多孔硅烯作为气体提纯薄膜和二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物用于可调控的 p-n 节。

在论文的附录部分，我们主要介绍本组自主研发的线性标度程序 ONPAS。我们的主要工作就是并且对 ONAPS 进行并行化处理，以实现其对大型纳米材料的电子结构性质的大规模并行计算。测试结果显示，ONAPS 并行计算远远优于 SIESTA 本身的并行计算，包括并行计算时间内存和并行计算效率两个方面。

关键词：密度泛函理论，金刚石，氮空位色心，石墨烯，硅烯，线性标度

ABSTRACT

Nanomaterials in a new generation of nanoscale materials, with a variety of exotic features, showing specific optical, electrical, magnetic, thermal, mechanical, mechanical and other physical and chemical properties, which makes nanotechnology rapidly penetrated into different kinds of research fields, attracting many physicists, chemists and materials scientists at home and abroad and also becoming the world's most popular scientific research hot spots. Physicists interested in nanomaterials because it has a unique electromagnetic properties, chemists because of its chemical activity and potential application value, materials scientists interested in its hardness, strength and flexibility. There is no doubt that today's world economic development and social progress of nano-materials-based nanotechnology is bound to have an important impact. Therefore, the scientific research of nanomaterials has a very important significance. Among them, carbon nanomaterials is one of the most popular scientific research material.

It is well known that the carbon element is one of the most important elements in nature, having different kinds of orbital hybridization characteristics, including sp , sp^2 and sp^3 . Therefore, carbon-based nanomaterials are diverse, including common graphite and diamond, and recently popular carbon nanotubes, carbon nanowires, fullerenes, and graphene. Recently, silicon monolayer similar to graphene, also known as silicene, has also been confirmed theoretically and experimentally, may become the latest popular nanomaterials.

In addition, in recent decades, based on the rapid development of computer science and technology with each passing day makes the theoretical basis of the first-principles calculations based on density functional theory and numerical calculation algorithm has also made a number of significant research progress and application prospects, especially in nano-materials science has made important research results, has attracted wide attention both at home and abroad. In this article, we mainly use the first-principles method to study and calculation of the electronic structure and its possible practical application of new carbon nanomaterials.

ABSTRACT

In the first chapter, we briefly introduce the basic knowledge of the density functional theory, including the core issue of the Hartree-Fock equations, the Kohn-Sham equations and density functional theory: the exchange-correlation energy functional. Finally, we also introduced the common package based on density functional theory calculations.

In the second chapter, we mainly use the structure and electromagnetic properties of first-principles calculations to study the diamond-based nanomaterials hosting the NV centers. Based on the electric double layer model, we found that the diamond surface decorations and sizes have effects on the relative stability of the NV^0 and NV^- centers. Our considered three different diamond-based nanomaterials, including films, clusters and nanowires.

In the third chapter, we mainly use the first-principles calculations to simulate the electronic structure of graphene on substrates. The interaction between graphene and its substrate has been studied, including silicon, diamond, strontium titanate ($SrTiO_3$) and zinc oxide (ZnO).

In the fourth chapter, we mainly use the first-principles calculations to design and study practical applications of silicene, including porous silicene as gas purification membrane and two-dimensional hybrid silicene-graphene nanocomposites for tunable p-n junctions.

In the appendix, we introduced the linear scale program named ONPAS developed by our group. Our main job is to parallel the ONAPS and achieve high-performance parallel computing efficiency for large-scale electronic structure of nanomaterials. Our test results show that the parallel computing of ONPAS is far superior to SIESTA, including calculation time, memory and parallel efficiency.

Keywords: Density Functional Theory, Diamond, NV Center, Graphene, Silicene, Linear Scale

ABSTRACT

ABSTRACT

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
目录	VII
第 1 章 密度泛函理论简介	1
1.1 第一性原理计算	1
1.1.1 Born-Oppenheimer 近似	2
1.1.2 Hartree-Fock 近似	3
1.2 密度泛函理论	4
1.2.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型	5
1.2.2 Hohenberg-Kohn 定理	5
1.2.3 Kohn-Sham 方程	6
1.3 交换相关能量泛函	8
1.3.1 局域密度近似 (LDA)	8
1.3.2 广义梯度近似 (GGA)	9
1.3.3 范德华密度泛函方法 (vdW-DFT)	9
1.3.4 杂化泛函	10
1.4 常用的基于密度泛函理论的计算软件包	10
参考文献	12
第 2 章 金刚石氮空位色心的理论研究	13
2.1 引言	13
2.2 金刚石氮空位色心的性质和应用	15
2.3 体相金刚石中氮空位色心的性质	17
2.3.1 研究动机	17
2.3.2 计算模型和方法	18
2.3.3 结果讨论与分析	19
2.3.4 小结	20

2.4	金刚石纳米薄膜中氮空位色心的性质	21
2.4.1	研究动机	21
2.4.2	计算模型	23
2.4.3	结果讨论与分析	24
2.4.4	小结	28
2.5	金刚石纳米团簇中氮空位色心的性质	29
2.5.1	研究动机	29
2.5.2	计算模型	31
2.5.3	结果讨论与分析	32
2.5.4	小结	36
2.6	金刚石纳米线中氮空位色心的性质	37
2.6.1	研究动机	37
2.6.2	计算模型	38
2.6.3	结果讨论与分析	40
2.6.4	小结	44
2.7	本章小结	44
	参考文献	46
第3章 石墨烯与衬底相互作用的理论研究		51
3.1	引言	51
3.2	石墨烯的结构和性质	52
3.3	石墨烯与衬底的相互作用	54
3.4	石墨烯吸附硅衬底	56
3.4.1	研究动机	56
3.4.2	计算模型和方法	59
3.4.3	结果讨论与分析	61
3.4.4	小结	69
3.5	石墨烯吸附金刚石衬底	69
3.5.1	研究动机	69
3.5.2	计算模型和方法	71
3.5.3	结果讨论与分析	73

3.5.4 小结	76
3.6 石墨烯吸附钛酸锶衬底	77
3.6.1 研究动机	77
3.6.2 计算模型和方法	79
3.6.3 结果讨论与分析	81
3.6.4 小结	85
3.7 石墨烯吸附氧化锌衬底	86
3.7.1 研究动机	86
3.7.2 计算模型和方法	86
3.7.3 结果讨论与分析	88
3.7.4 小结	91
3.8 石墨烯吸附氧化锌单层衬底	92
3.8.1 研究动机	92
3.8.2 计算模型和方法	95
3.8.3 结果讨论与分析	96
3.8.4 小结	100
3.9 本章小结	101
参考文献	102
第 4 章 硅烯的电子结构性质及其应用的理论研究	113
4.1 引言	113
4.2 硅烯的结构和性质	114
4.3 多孔硅烯的设计和应用	117
4.3.1 研究动机	117
4.3.2 计算模型	119
4.3.3 多孔硅烯作为氢气提纯器	120
4.3.4 多孔硅烯作为稀有气体分离器	124
4.3.5 小结	128
4.4 硅烯与石墨烯的相互作用	129
4.4.1 研究动机	129
4.4.2 计算模型和方法	131

目 录

4.4.3 结果讨论与分析	133
4.4.4 小结	136
4.5 本章小结	137
参考文献	138
附录 线性标度程序 ONPAS 的并行开发	145
A.1 引言	145
A.2 线性标度计算方法的简单介绍	146
A.2.1 密度泛函理论中密度矩阵的基本性质	146
A.2.2 线性标度计算方法和程序	147
A.3 密度矩阵纯化方法的基本理论	147
A.4 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的程序实现	148
A.4.1 计算模型和方法	148
A.4.2 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的具体实现	150
A.5 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的并行处理	150
A.5.1 研究动机	150
A.5.2 并行算法实现	151
A.5.3 性能测试与结果分析	152
A.5.4 并行算法性能的优化和改进	156
A.6 本章小结	157
参考文献	158
致 谢	161
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	163

第 1 章 密度泛函理论简介

在本章中，我们简单地介绍了密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的基本思想，主要包括 Hartree-Fock 方程、Kohn-Sham 方程和密度泛函理论的核心问题：交换相关能量泛函。最后，我们还介绍了常见的基于密度泛函理论的计算软件包。

1.1 第一性原理计算

在 Heisenberg、Schrödinger 和 Dirac 等人相继建立非相对论和相对论量子力学以后^[1]，我们就开始有了处理很多物理化学微观体系的基本工具。在处理微观多粒子体系相关问题时，基本的出发点就是求解该体系的 Schrödinger 方程：

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.1)$$

其中， $\Psi(r, R)$ 为体系的波函数， H 为分子体系的 Hamiltonian 算符，可以表示为：

$$\begin{aligned} H(r, R) &= T_e(r_i) + V_{ee}(r_i) + T_N(R_I) + V_{NN}(R_I) + V_{Ne}(r_i, R_I) \\ &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{I,i} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_I|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

其中， m_e 是电子的质量， r 是电子位置坐标， M_I 是原子核质量， R 是原子核位置坐标。Hamiltonian 算符包含的五项的含义依次分别是：电子动能项、电子之间的库仑作用、原子核动能项、原子核之间的作用以及电子与原子核之间作用项。

在用 Schrödinger 方程处理具体的问题时，会发现有许多待解决的问题。但是，对于很多纳米体系而言，严格精确求解多粒子体系的 Schrödinger 方程

是一种以有涯逐无涯的事情。

所谓第一性原理方法 (First-principles calculations): 从量子力学出发, 通过数值求解 Schrödinger 方程, 计算体系的各种物理化学性质。第一性原理可以给出体系的电子结构性质等相关信息, 可以描述化学键的断裂和重组, 或电子的重排 (如化学反应), 由于该理论方法通常提供了系统提高精度的方案, 原则上, 只需要原子的种类和坐标作为输入就可以精确计算分子体系的各种物理化学性。

1.1.1 Born-Oppenheimer 近似

由于核的质量比电子质量大得多, 核的运动比电子运动慢得多, 因此核的运动与电子运动可以分开处理: 当处理电子运动时, 认为核是固定不动的; 当处理核运动时, 认为快速运动的电子建立一个平均化了的负电荷分布, 核在这样一个负电荷场中运动。

在 Born-Oppenheimer 近似下^[2], 可以实现电子运动和核运动的分离:

(a) 电子运动方程:

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (1.3)$$

其中, Ψ_e 为电子的波函数, H_e 为电子的 Hamiltonian 算符, 可以表示为:

$$H_e = T_e(r_i) + V_{ee}(r_i) + V_{Ne}(r_i, R_I) \quad (1.4)$$

(b) 核运动方程:

$$H_N \Psi_N(r, R) = E_N \Psi_N(r, R) \quad (1.5)$$

其中, Ψ_N 为核的波函数, H_N 为原子核的 Hamiltonian 算符, 可以表示为:

$$H_N = T_N(R_I) + V_{NN}(R_I) + E_e \quad (1.6)$$

(c) 关于 Born-Oppenheimer 近似的简单讨论:

Born-Oppenheimer 近似是一个非常又用的近似, 引起的误差非常小, 与为解决多电子问题必须采用的其它近似相比, 其误差通常可以忽略。如果电子

运动和核运动有相互作用较强时 (电子-振动耦合), 则必须考虑, 一般用微扰理论处理。

1.1.2 Hartree-Fock 近似

在 Born-Oppenheimer 近似下, 体系中电子的 Hamiltonian 算符可以表示为:

$$H(r, R) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (1.7)$$

我们知道, 求解这个方程的难点就是求解电子与电子之间的库伦相互作用项。Hartree 在不考虑电子与电子之间的 Pauli 不相容原理的条件下, 每个电子视为与其它电子建立的平均势场中运动, 这样, 每个电子所处的状态仅用一个单电子的波函数就可以描述^[3]。这样处理体系的多电子问题就简单近似为处理单电子问题。

因此, 体系的波函数就可以写成单电子波函数的连乘积形式:

$$\Psi(r) = \prod_i \phi_i(r_i) \quad (1.8)$$

这样, 体系的总能量可以表示为:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i(r_i) | H_i | \phi_i(r_i) \rangle = \sum_i E_i \quad (1.9)$$

我们知道, 在 Hartree 方程中, 并没有考虑 Pauli 不相容原理。为此, Fock 对 Hartree 方程进行了改进, 将体系的波函数乘积形式改为 Slater 行列式, 使波函数满足 Pauli 原理:

$$\Psi \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

$x_i = (r_i, \sigma_i)$, r_i 和 σ_i 分别是电子的坐标和自旋指标。

其中, $\phi(x_i) = \phi(r_i, \sigma_i) = \phi(r_i \cdot \sigma_i)$

因此，体系的总能量可以表示为：

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\
 &= \sum_i \int dr \phi_{i,\sigma}^*(x_i) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} \right] \phi_{i,\sigma}(x_i) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr_i dr_j \frac{\phi_i^*(x_i) \phi_j^*(x_j) \phi_j(x_j) \phi_i(x_i)}{|r_i - r_j|} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr_i dr_j \frac{\phi_i^*(x_i) \phi_j^*(x_j) \phi_j(x_i) \phi_i(x_j)}{|r_i - r_j|} \quad (1.11)
 \end{aligned}$$

相应的，单电子的薛定谔方程可以表示为：

$$\begin{aligned}
 &\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \phi_i(x_i) + \sum_{i \neq j} \int dr_j \frac{|\phi_j(x_j)|^2}{|r_i - r_j|} \phi_i(x_i) \\
 &- \sum_{i \neq j} \int dr_j \frac{\phi_j^*(x_j) \phi_i(x_j)}{|r_i - r_j|} \phi_j(x_i) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(x_i) \quad (1.12)
 \end{aligned}$$

总之，Hartree-Fock 方程思想就是，多电子相互作用体系的薛定谔方程通过绝热近似，认为电子在原子核的均匀势场中运动，然后再通过考虑电子间 Pauli 不相容原理的 Hartree-Fock 近似，转化为单电子的有效势方程，即多电子问题转化为单电子在相应有效势场中的运动问题，多电子体系的方程转化为 N 个电子的单粒子运动方程。

1.2 密度泛函理论

我们知道，基于 Hartree-Fock 方程的第一性原理的从头算方法有一个致命的缺点，这种理论方法是计算的时间复杂度（包括计算时间和内存）会随着材料尺度成指数地急剧增加，计算量甚至呈现幂指数增长。对于大型纳米材料体系的原子和电子性质计算，计算机是无法承受时间和内存消耗。

密度泛函理论的提出就是为了有效的解决这个问题。由于密度泛函理论以体系的密度矩阵作为基本变量，可以大大减少了计算的时间复杂度，这个给计算大型纳米材料体系的性质成为一种可能。

1.2.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型

在 Thomas-Fermi 模型中^[4-6]，用均匀自由电子气模型来描述整个系统，不考虑电子与电子之间的相互作用。Thomas-Fermi 认为，电子是在外势场 $V(r)$ 中运动，电子的密度 $n(r)$ 和外势场 $V(r)$ 可以认为是一对一相互影响的：

$$n(r) = \gamma[\mu - V_{eff}(r)]^{\frac{3}{2}} \quad (1.13)$$

其中， $\gamma = \frac{1}{3\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}$ ， $V_{eff} \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$

V_{eff} 中第二项就是电子密度 $n(r')$ 在 r' 处产生的有效静电势。注意，在电子密度的表达式中并没有考虑有效外势场 V_{eff} 的梯度部分。

因此，这种方法只能在电子密度均匀的或者变化缓慢的体系起到不错的效果。

在 1930 年，Dirac 考虑了电子的交换相互作用后^[6]，电子的能量表达式为：

$$\begin{aligned} E_{TF}[n] = & A_s \int d^3r \cdot n^{5/3}(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \\ & + A_x \int d^3r \cdot r n^{4/3}(r) + \int d^3r \cdot V_{ext}(r)n(r) \end{aligned} \quad (1.14)$$

其中，分别对应体系的动能、库伦相互作用、交换相互作用和外势场引入的能量。

在均匀电子气模型中，通过数据拟合可以得到 $A_s \doteq 2.781$ ， $A_x \doteq -0.736$ 。然后通过变分法，就可以得到最低能量的 $E[n]$ ，最后得到体系基态的电子密度。这就是所谓的 Thomas-Fermi-Dirac 近似。可以看出，Thomas-Fermi-Dirac 近似的基本思想以电子密度为变量，这也是密度泛函理论的核心。

但是，基于均匀电子气模型的 Thomas-Fermi-Dirac 近似，并不能很好的描述体系中的很多物理和化学问题，比如化学成键、原子重排、固体性质等等。

1.2.2 Hohenberg-Kohn 定理

在 1964 年，Hohenberg 和 Kohn 提出了 Hohenberg-Kohn 定理^[7]。它的基本思想是：对于非简并体系的基态性质，其基态能量、波函数等性质都是完全取决于基态电子的密度，可以表示为： $E_0 = E_0[\rho_0]$ 。密度泛函理论试图通过分子体系基态电子密度 ρ_0 求解体系基态能量 E_0 以及其它基态的分子性质。

这一理论中，体系的电子的哈密顿量的表达式如下：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_{ext}(r_i) + \sum_j \sum_{i \geq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.15)$$

其中， $v_{ext}(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ ， $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$ ，是表示外势场作用在第 i 个电子上的外势。因此，体系的外势场和电子总数是确定的，体系的基态性质，比如波函数和总能量，就完全由薛定谔方程来决定。

Hohenberg-Kohn 定理主要包含两个基本内容：

第一定理：任意相互作用粒子体系的外势由基态电子密度唯一决定，也就是说，体系能量由电子密度唯一决定。

第二定理：体系能量以电子密度为普适泛函。对于任意给定外势，体系基态能量是该泛函的全局极小，即体系基态能量由基态电子密度唯一决定。

在 Hohenberg-Kohn 定理下，体系的哈密顿量为：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.16)$$

其对应的能量泛函如下：

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r v_{ext}(r)n(r) + \sum_{i \neq j} E_{Z_{ij}} \quad (1.17)$$

其中，前两项是相互作用体系的动能和势能， $v_{ext}(r)$ 是原子核和外场的作用势，最后一项是体系原子核之间的相互作用。根据 Hohenberg-Kohn 定理，体系的基态性质是电子密度的泛函，通过体系总能量对电子密度泛函的变分，可以计算出体系的基态性质，包括波函数和总能量。

但是，在某些情况下，电子与磁性之间存在关联，因此，体系基态密度函数并不能完全确定体系的基态性质，也就是说，最初的 Hohenberg-Kohn 定理并不成立。因此，后来有发展了很多扩展的 Hohenberg-Kohn 理论，包括自旋密度泛函理论 (SDFT)、含时密度泛函理论 (TDDFT)、流密度泛函理论 (CDFT) 以及电场和极化等等

1.2.3 Kohn-Sham 方程

我们知道，根据 Hohenberg-Kohn 理论，求解能量泛函的具体表达式是密度泛函理论的核心问题。目前，密度泛函理论中是求解能量泛函的具体表达

式通过求解 Kohn-Sham 方程^[8] 实现的。在 Kohn-Sham 方程中，复杂电子的交换相互作用部分放在交换关联项里来考虑，体系的动能直接用无相互作用体系的动能来取代。通过求解无相互作用的体系，来得到体系的电子密度和总能量。这个有效势场包括了外部势场以及电子间库仑相互作用的影响，例如，交换和关联相互作用。需要指出的是，精确的电子交换关联相互作用项是密度泛函理论的核心和难点。可惜，目前并不存在精确地求解交换关联能 E_{XC} 的方法。

从 Hartree 方程出发，通过尤拉方程以及变分方法，相互作用多体体系的性质可以由假想的无相互作用的体系来描述。通过变分法，最小化的电荷密度由下面的单粒子方程来描述：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j\right)\varphi_j(r) = 0 \quad (1.18)$$

密度泛函和有效势的表达式分别为：

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2 \quad (1.19)$$

$$v_{eff}(r) = v_{xc}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (1.20)$$

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \Big|_{n_\nu(r)=n(r)} \quad (1.21)$$

其中，电荷密度是电子自旋以及电子空间位置的函数。

以上通过自洽求解的方程称为 Kohn-Sham 方程。其动能表达式为：

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | \nabla^2 | \varphi_j \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla \varphi|^2 \quad (1.22)$$

体系基态能量为：

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(r)] - \int v_{xc}(r)n(r)dr - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} \quad (1.23)$$

可以看出，Kohn-Sham 方程是原则上精确的，可以得到体系的基态电子密度，而且体系的外势也是唯一确定的。而且，在 Kohn-Sham 方程中，体系的动能项要比 Thomas-Fermi 近似精确很多。

1.3 交换相关能量泛函

我们知道, Kohn-Sham 方程是原则上严格精确的。在实际的计算中, 基态密度泛函理论的计算准确性完全依赖于如何选取交换关联泛函的形式。因此, 寻找准确的交换关联泛函是 Kohn-Sham 方程的核心任务。目前, 交换关联泛函存在多种形式, 包括常见的局域密度近似 (LDA)、广义梯度近似 (GGA) 和杂化泛函等等。另外, 需要指出的是, 目前依然不存在精确求解交换关联泛函的理论方法。

1.3.1 局域密度近似 (LDA)

局域密度近似 (LDA) 是目前最简单也是应该最广泛的交换关联泛函^[9]。Thomas-Fermi 最早提出了局域密度的概念, 后来 Kohn-Sham 对其进行进一步的深化研究。局域密度的概念最早是由 Thomas-Fermi 提出的, 后来在 Kohn-Sham 的论文中得到了进一步的深化。在均匀电子气模型中电子之间的相互作用是非常局域的。Kohn 和 Sham 等人采用密度相同的均匀电子气模型中交换关联泛函来近似模拟非均匀系统的交换关联泛函, 这种近似就是局域密度近似 (LDA)。如果考虑到电子的自旋特性, 就称为局域自旋密度近似 (LSDA)。

局域自旋密度近似的具体表达式可以表示为:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow + n^\downarrow] &= \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{homo}(n^\uparrow + n^\downarrow) \\
 &= \int d^3r n(r) \epsilon_x^{homo}(n^\uparrow + n^\downarrow) \\
 &\quad + \int d^3r n(r) \epsilon_c^{homo}(n^\uparrow + n^\downarrow) \quad (1.24)
 \end{aligned}$$

其中, n^\uparrow 和 n^\downarrow 分别是两种不同电子自旋密度。局域密度近似采用均匀电子气模型来计算交换能, 而相关能部分则采用对自由电子气进行拟合的方法来得到。

在局域密度近似中, 动能和库伦能部分的相对误差较小, 但关联能部分的误差较大。在一般情况下, 局域密度近似会高估体系的结合能。在固体材料中, 电子与电子之间的交换和关联相互作用都是比较局域的, 属于单程相互作用。因此, 局域密度近似用可以很好的描述固体的电子结构性质。但是, 对

于固体表面体系，体系的波函数和电子密度对距离呈现指数衰减，局域密度近似无法准确的描述这类体系的性质。另外，对于过渡金属及其化合物等电子的交换关联相互作用非常强的体系，单纯的局域密度近似对其性质也一般描述不好，可以考虑采用 L(S)DA+U 的方法来处理。

1.3.2 广义梯度近似 (GGA)

我们已经知道，局域密度近似对电子密度非均匀的固体表面体系的描述不准确。为此，人们又发展了广义梯度近似，其表达式为：

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \\ &\equiv \int d^3r n(r) \epsilon_x^{homo} F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \end{aligned} \quad (1.25)$$

其中， F_{xc} 是无限维函数，而 ϵ_x^{homo} 是均匀电子气模型中的交换能。

对于电子密度非常高的体系，交换能将起到决定性作用，而广义梯度近似更适合处理这类电子密度非均匀的体系^[10]。

目前，基于广义梯度近似的密度泛函理论存在两个不同的门派：一个是以 Becke 为首的流派，认为“一切都是合法的”，也就是说，可以采取任意形式的交换相关泛函形式，相关泛函的参数可以采用数据拟合来得到；另一个是以 Perdew 为首的流派，认为交换相关泛函形式要遵循基本的物理原则。

目前，常见的广义梯度近似 (GGA) 泛函包括：PBE^[10]、PW91^[11] 和 Becke88^[12]。其中，PBE 泛函，是目前应用最广泛的 GGA 泛函之一。

1.3.3 范德华密度泛函方法 (vdW-DFT)

尽管密度泛函理论得到了很大的改进，但是用它来恰当的描述分子间相互作用，特别是范德华力，还是有一定困难的。范德华力 (van der Waals) 产生于分子或原子之间的静电相互作用，起初为了修正范德华方程而提出，普遍存在于固、液、气态任何微粒之间。范德华力又可以分为三种作用力：诱导力、色散力和取向力。范德华力对于准确地描述惰性气体、生物分子、聚合物和层状结构之间的弱相互作用起到很重要的作用。

目前，已经有多种不同的范德华密度泛函方法被发展起来，主要包括下面四种方法：第一种方法是在以前的密度泛函的基础上加上简单的色散力修正，

其中以 Grimme 等人提出的 DFT-D 方法^[13] 应用最广；第二种方法是 Becke 等人^[14] 提出的在以前的密度泛函的基础上加上 Hartree-Fock 方程；第三种方法 Lilienfeld 等人^[15] 提出的基于改造赝势的方法；第四种方法是构造新的范德华密度泛函的方法，其中以 Dion 等人^[16] 提出的 vdW-DF 泛函应用最为广泛。

目前，还有更多新的范德华密度泛函方法被陆续地提出和发展起来，这也是一个很热门的研究课题。

1.3.4 杂化泛函

我们知道，Hartree-Fock 方法一般比密度泛函理论方法的计算结果更加准确。为此，引入了杂化两种理论的密度泛函的方法。

在杂化泛函里面，体系的交换能是通过 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论方法两种方法的线性组合来计算得到。这种方法得到杂化泛函在实际计算中比单纯的密度泛函理论方法准确很多^[17,18]，因此得到了广泛的研究和利用。

B3LYP 泛函是应用最广泛的杂化泛函，其表达式如下：

$$E_{xc}^{B3LYP} = C_1 E_x^{Slater} + (1 - C_1) E_x^{HF} + C_2 E_x^{B88} + C_3 E_c^{LYP} + (1 - C_3) E_x^{VWN} \quad (1.26)$$

其中， $C_1 = 0.8$, $C_2 = 0.72$, $C_3 = 0.81$

1.4 常用的基于密度泛函理论的计算软件包

目前，在量子化学计算的研究领域中有许许多多计算软件包。而且，最近今年，基于密度泛函理论的计算软件也发展十分迅速，我们可以更加方便的使用密度泛函理论来计算体系的各种物理化学性质。在本论文中，主要使用 SIESTA 和 VASP 两个软件包。

SIESTA^[19] 全称为“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”，是来自西班牙的一款开源免费的第一性原理计算软件包。SIESTA 使用标准的 Kohn-Sham 自洽密度泛函方法，并且采用局域密度近似和广义梯度近似来计算分子和固体的电子结构以及进行基于第一性原理的分子动力学模拟。在计算时采用数值原子轨道的线性组合的基组和完全非局域形式 (Kleinman-Bylander) 的标准模守恒赝势。

VASP^[20] 全称是 Vienna Ab-initio Simulation Package, 是由维也纳大学的研究人员编写的一套成熟的基于密度泛函理论的材料计算软件包。VASP 采用平面波基组和投影缀加平面波或者超软赝势来进行密度泛函理论计算和分子动力学模拟的软件包。

参考文献

- [1] 曾谨言, 量子力学(科学出版社, 北京, 2000).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc 24, **89** (1928).
- [3] V. Fock, Proc. Cam. Soc. **24**, 89 (1928).
- [4] H. Thomas, Proc. Camb, phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, Accad. Naz. Lincei. **7**, 602 (1927).
- [6] P. A. M. Dirac, Rend. Ohil. Roy. Soc. **26**, 376 (1930).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [9] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [10] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem **57**, 767 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [13] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 014104 (2006).
- [15] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, Phys. Rev. B **71**, 195119 (2005).
- [16] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- [17] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [18] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [19] <http://icmab.cat/leem/siesta/>
- [20] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>

第 2 章 金刚石氮空位色心的理论研究

金刚石中的氮空位中心 (简称 NV 色心) 是最重要的金刚石缺陷。金刚石 NV 色心具有丰富而新奇的电学、磁学和光学特性, 也在很多实际的应用方面取得了巨大的成功, 比如电子自旋共振、Rabi 振荡、单光子源、双量子比特操作、量子通信和量子计算等方面。但是, 金刚石中一般存在两种不同电荷态的 NV 色心, 分别是中性的 NV^0 和带一个负电荷的 NV^- 。它们具有不同的电磁性质和荧光特性。其中, NV^- 色心在理论模拟和实际应用中研究最为广泛, 因为它具有独特的二能级量子跃迁态。在本章中, 我们主要利用第一性原理方法来研究和计算基于金刚石的纳米材料中掺杂 NV 色心的结构和电磁性质, 并结合电偶层模型来模拟和解释金刚石纳米材料的表面化学修饰和尺寸大小对金刚石中两种不同 NV 色心的相对稳定性的影响, 我们研究的金刚石模型包括薄膜、团簇和纳米线三种纳米材料。

2.1 引言

金刚石是一种常见的天然矿物, 俗称“钻石”, 英文名为“Diamond”, 金刚石有着“硬度之王”和“宝石之王”的美称, 是在高温高压条件下形成的一种由碳元素 sp^3 轨道杂化构成正四面体构型的原子晶体。金刚石具有超硬 (摩氏硬度为 10)、耐磨、热敏、传热导、不良导电性 (半导体)、亲油疏水性、摩擦生电性和化学性质稳定 (耐酸耐碱) 等丰富而优异的物理化学性能。金刚石的实际用途也及为广泛的。

纯净的金刚石是无色透明的和非磁性的。但金刚石掺入不同的杂质原子或者形成不同的缺陷后, 就会产生不同的颜色, 甚至呈现磁性。理论上, 金刚石中可能含有四种不同晶格缺陷类型, 分别是点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。其中, 点缺陷的实际应用和理论研究最多, 主要是空位缺陷、间隙原子、杂质原子等等。毫无疑问, 不同的缺陷对金刚石的原子结构和电磁性质有着很大影响。其中最著名的缺陷就是金刚石色心。色心是一种可以选择吸收可见光并产生颜色的晶格缺陷。目前, 实验和理论均证实, 金刚石中存在多种色



图 2.1 美丽的金刚石。

心，比如氮空位色心 (NV)、镍硅色心 (NS)、硅空位色心 (SiV) 等等，它们都有很多丰富的物理特性和巨大的潜在应用。其中，研究最广泛的的金刚石色心就是 NV 色心，因为氮是金刚石中浓度最高的杂质原子，因此金刚石中很容易形成 NV 色心。

早在 1965 年，金刚石 NV 色心就被人发现，但自从 1997 年被证实可以开展量子信息研究以来，由于 NV 色心在室温下具有独特的电磁性质和荧光性质，人们对 NV 色心开展了多方面的实验和理论研究，包括量子比特、特选操作和比特纠缠态等。目前，金刚石 NV 色心已经在量子计算和量子通信等方面取得了巨大的成功。另外，金刚石中 NV 色心存在特殊的对称性，表现出强烈的各向异性，在极性激光场和磁场下有着不同的电磁性质。因此，研究金刚石中掺杂 NV 色心的电磁性质是一个很有意义的研究课题。

2.2 金刚石氮空位色心的性质和应用

NV 色心是金刚石中最重要的天然杂质结构^[1]，具有很多丰富而神奇的物理特性，比如：电子自旋共振^[2]、Rabi 振荡^[3] 和单光子源^[4,5]。而且，金刚石 NV 色心可以用于双量子比特操作^[6,7]。目前，金刚石 NV 色心已经在量子通信^[8] 和量子计算^[9,10] 等方面取得了很漂亮的研究成果。另外，由于 NV 色心具有特殊的 C_{3v} 对称性，表现出各向异性的特征，极化激光场和磁场^[11] 对 NV 色心的荧光性质有着不同的响应性质，这个方面也有着不错的应用前景。

结构上，金刚石 NV 色心是由一个取代碳的氮原子和相邻的一个碳空位组成，如图 2.2 所示。由此可见，NV 色心是 C_{3v} 对称性，具有 $2\pi n/3$ 的选择不变形，因此具有强烈的各向异性。

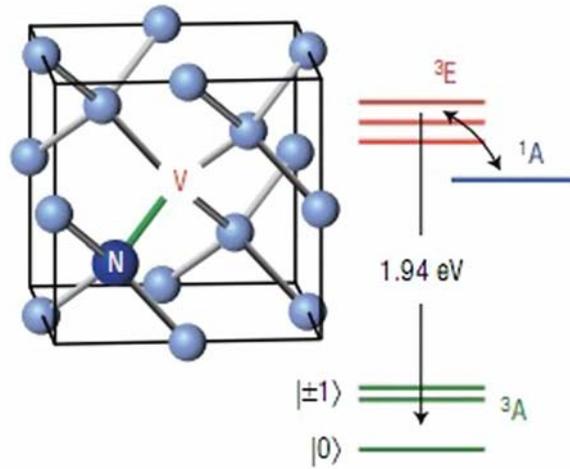


图 2.2 金刚石 NV 色心的结构性质和荧光性质。摘自文献^[11]。

实验和理论已经证实：金刚石中一般存在两种不同电荷的 NV 色心^[12-14]，分别是中性的 NV^0 和带一个负电荷的 NV^- 。不同的 NV 色心具有不同的荧光光谱，它们也可以通过激光激发相互转换^[15]。但是，金刚石中只有 NV^- 色心在理论研究和实际应用中最为广泛，因为它具有独特的二能级量子跃迁态和电子自旋特性，而 NV^0 则没有。而且，实验中证实， NV^- 中的负电荷来源于 NV 色心附近的其它 N 原子，可以加强 NV 色心的稳定性，也就是说 NV^- 色心在金刚石中起到决定性作用。最近，Santori 等人^[16] 在实验中又发现一种没有荧光活性的 NV 色心，他们猜测可能是带一个正电荷的 NV^+ ，但是目前还

没有得到相关的理论支持, 这个方面的研究需要进一步的理论工作跟进。

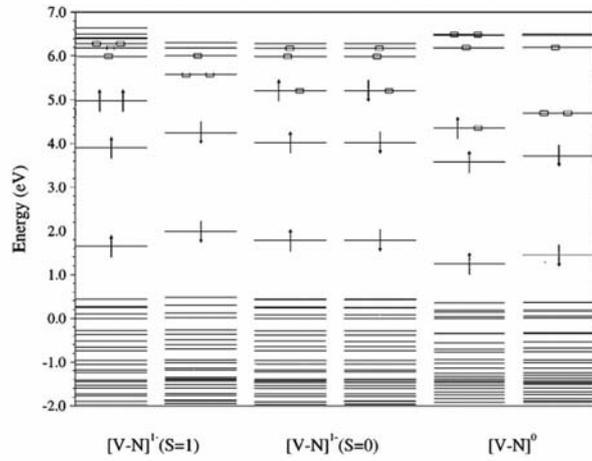


图 2.3 金刚石中具有不同电荷的 NV 色心的能级结构示意图。摘自文献^[12]。

理论上, 对于金刚石 NV 色心的电子性质结构, 目前存在很多不同的理论模型解释其电磁特性。其中, 比较成功的理论模型就是基于单粒子的六电子 NV 色心模型^[17]。其主要思想是: 三个碳原子 (σ_{C1} 、 σ_{C2} 和 σ_{C3}) 和一个氮原子 (σ_N) 采取四面体构型, 呈现 C_{3v} 对称性, 形成四个正交电子态, 分别是:

$$\begin{aligned}
 a_1(1) &= \sqrt{1 - \alpha^2} \sigma_N - \frac{\alpha}{\sqrt{3}} (\sigma_{C1} + \sigma_{C2} + \sigma_{C3}) \\
 a_1(2) &= \alpha \sigma_N + \sqrt{\frac{1 - \alpha^2}{3}} (\sigma_{C1} + \sigma_{C2} + \sigma_{C3}) \\
 e_x &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\sigma_{C1} - \sigma_{C2} - \sigma_{C3}) \\
 e_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{C2} - \sigma_{C3})
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

其中, 存在两个完全对称的 a_1 态 ($a_1(1)$ 和 $a_1(2)$) 和两个双简并 e 态 (e_x 和 e_y)。值得注意的是, 氮原子的悬挂键态 σ_N 仅出现在对称 a_1 态中。我们知道, NV^- 色心中总共包含六个电子, 这样有四个电子占据 a_1 态, 另外两个电子各分别占据在一个 e 态, 因此, NV^- 色心总磁矩为 $2.0 \mu_B$ 。而 NV^0 色心中仅包含五个电子, 这样仅一个电子留在双简并 e 态, 因此, NV^0 色心总磁矩为 $1.0 \mu_B$ 。金刚石中具有不同电荷的 NV 色心的能级结构如图 2.3 所示。

基于密度泛函理论方法, Hossain 等人^[13] 采用不同的体相金刚石 $2 \times 2 \times 2$ (包含 64 个碳原子) 和 $3 \times 3 \times 3$ (包含 216 个碳原子) 超单胞, 利用第一性原理方法研究和计算 NV^- 色心的基态电子能带结构, 如图 2.4 所示。很明显, 第一性原理计算的能带结构图与基于单粒子的六电子 NV 模型基本是一致的。虽然不同的金刚石超单胞, 也就是金刚石中 NV 色心的杂质浓度, 还是对 NV 色心的缺陷态还是存在一定的影响。Hossain 等人认为在 $3 \times 3 \times 3$ 金刚石超单胞中缺陷态的能级是趋于平缓, 已经可以有效地表征金刚石中 NV 色心的电磁性质。

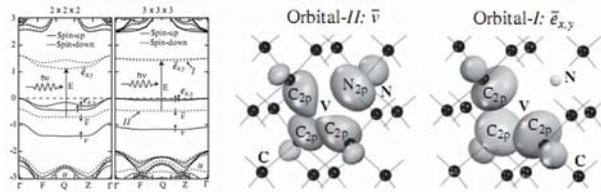


图 2.4 采用不同的金刚石超单胞计算 NV^- 色心的电子能带结构图和自旋电荷布局图。摘自文献^[13]。

接着, Gali 等人^[14] 利用第一性原理方法计算了金刚石中 NV 色心的激发态性质, 并测试了不同的泛函对金刚石 NV 色心的电磁性质的影响。结果证明杂化泛函 HSE06^[18] 可以准确地描述金刚石 NV 色心的激发态的能级结构。比如, HSE06 计算得到 NV^- 色心的零点跃迁能大约为 1.955 eV , 与以前的实验测量数据 (1.945 eV) 是完全一致的, 如图 2.5 所示。

2.3 体相金刚石中氮空位色心的性质

2.3.1 研究动机

我们已经知道, 以前的实验测量和理论研究很广泛地研究了体相金刚石中掺杂 NV 色心的电磁性质。而且, 很多研究小组通过第一性原理理论计算的结果与以前的实验测量数据是完全一致的。在本小节中, 我们的主要工作是通过第一性原理方法来研究和计算体相金刚石中掺杂 NV 色心的原子结构和电磁性质, 然后将我们的计算结果与以前的理论计算结果形成对比, 以便测试我们所采用的计算模型和理论方法的准确性, 保证我们后续研究基于金刚石的纳米材料中掺杂 NV 色心的结构和电磁性质的可靠性。

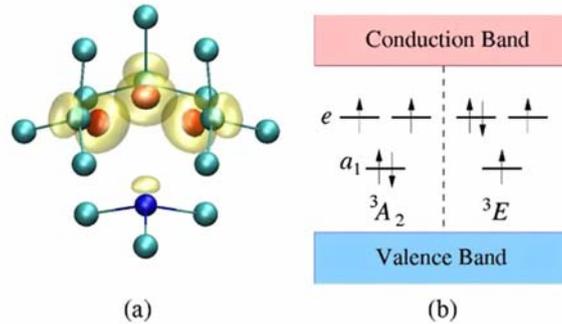


图 2.5 金刚石 NV^- 色心的自旋电荷布局图及其基态和激发态的能级结构示意图。摘自文献^[14]。

2.3.2 计算模型和方法

本节在计算体相金刚石中 NV 色心的电磁性质时，我们选择一个 $4 \times 4 \times 4$ 超大单胞的体相金刚石 (包含 512 个碳原子) 作为参考体系，以便降低 NV 色心的浓度，这样可以消除周期性边界条件导致的 NV 色心之间的相互作用，这样才可以得到可靠的 NV 色心的电磁性质。

在本章所有的计算中，第一性原理理论计算都是使用基于密度泛函理论的 SIESTA 软件包^[19]。计算时均采用 LDSA-PZ 泛函^[20]，因为这个泛函可以很好的描述金刚石中 NV 色心基态的电磁性质^[21-23]。而且，我们还选取了 GGA-PBE 泛函^[24] 进行了测试，得到了与 LDSA-PZ 类似的计算结果^[21]。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格。对于 $4 \times 4 \times 4$ 超大单胞的体相金刚石，我们采用 4×4 的 k 点网格。所有的结构优化均采用共轭梯度 (CG) 方法^[25]，能量和力收敛精度分别为 $10^{-4} eV$ 和 $0.02 eV/\text{\AA}$ 。计算时基组均使用双重 Zeta 加极化轨道基组 (DZP) 来描述所有原子的价电子，并采用数值原子轨道基组的线性组合 (LCAO)^[26]。

为了估计不同的金刚石纳米材料中 NV 色心的稳定性， NV 色心掺杂金刚石的形成能^[27-30] 可以定义为：

$$E_{form} = E_{doped} - E_{pure} + 2 * \mu_C - \mu_N + q * \mu_e \quad (2.2)$$

其中， E_{pure} 和 E_{doped} 分别代表金刚石掺杂 NV 色心前后的总能量； q 为体系的带电电荷 ($q = 0$ 或者 $q = -1$)； μ_C 和 μ_N 分别代表碳原子和氮原子的化学

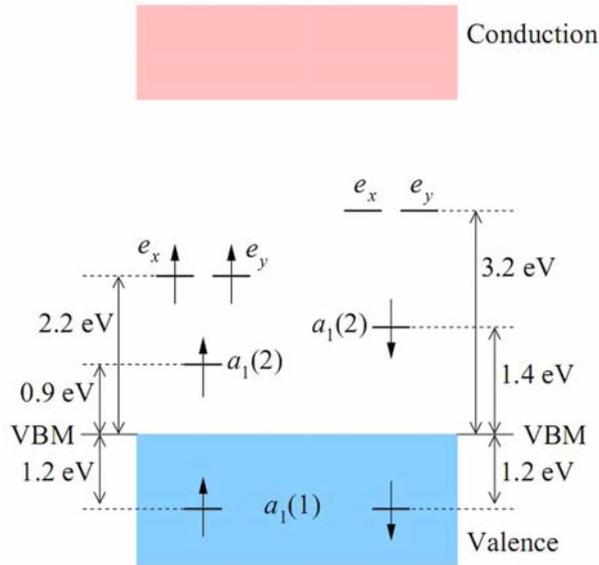


图 2.6 采用 SIESTA 软件和 LSDA 泛函计算金刚石中掺杂 NV^- 色心的能级结构示意图。摘自文献^[21]。

势，参考体系分别采用体相金刚石和氮气； μ_e 代表金刚石掺杂 NV^- 色心时电子的化学势，其数值取决于实验中金刚石样品的掺杂浓度和外部环境^[29]。在我们的工作中，我们选择金刚石中 NV^- 色心的最高占据缺陷态（自旋向上的 e_x 或者 e_y 态）作为电子的化学势，因为只有 μ_e 高于这个能级，金刚石中 NV^- 色心才是稳定的^[29]，否则 NV^- 色心会转变为 NV^0 色心。

2.3.3 结果讨论与分析

我们计算的 $4 \times 4 \times 4$ 超大单胞金刚石 NV^- 色心的电子能带结构如图 2.7 所示，与以前的理论计算结果是完全相符的^[21]。我们的计算结果显示：两种不同电荷状态的 NV^- 色心在金刚石中均发生自旋极化，其中， NV^0 和 NV^- 色心的磁矩分别为 1.0 和 2.0 μ_B 。而且，在它们的电子能带结构中， NV^- 色心的缺陷态存在四个不同的电子态： $a_1(1)$ 、 $a_1(2)$ 、 e_x 和 e_y ，其中六个电子占据前三个态，最后一个 e_y 是为占据态。注意： $a_1(1)$ 在金刚石价带深处，而其它三个态 $a_1(2)$ 、 e_x 和 e_y 均出现在金刚石的本征能隙中。而 NV^0 色心由于只有五个电子，根据 Jahn-Teller 效应^[22]， e_x 态会发生退简并，劈裂成两个单态，费米能级附近的缺陷态变得非常复杂。

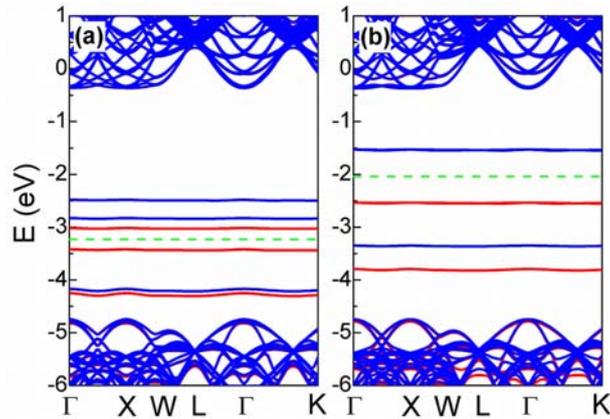


图 2.7 $4 \times 4 \times 4$ 超大单胞金刚石中 NV 色心的电子能带结构图, (a) NV^0 和 (b) NV^- 。其中, 自旋向上和自旋向下的电子态分别用红色实线和蓝色实线标记, 费米能级用绿色虚线标记。

另外, 我们还详细地研究了 NV^- 的缺陷态能级的相对位置, 如图 2.8 所示, 也是与以前的 Gali 等人采用与我们相同的软件 (SIESTA) 和相同泛函 (LSDA-PZ) 的计算的结果是完全一致的^[21], 如图 2.6 所示。值得注意的是, 通过金刚石中 NV^- 色心基态的电子能带结构, 我们可以估算 NV^- 色心的零点跃迁能 (ZPL) 大约为 1.8 eV , 这与以前的实验测量数值 (1.9 eV) 也是完全相符的。

而且, 我们还研究了体相金刚石中掺杂 NV 色心的稳定性。DFT-D2 计算的金刚石 NV 色心的形成能分别为: $E_{form}(NV^0) = 7.58 \text{ eV}$ 和 $E_{form}(NV^-) = 7.19 \text{ eV}$ 。因此, 在一般情况下, 在体相金刚石中 NV^- 色心比 (NV^0 色心更加稳定, 这与以前的实验观察结果相符。所以, NV^- 色心在体相金刚石中起决定性作用, 这也是为什么实验中 NV^- 色心的实际应用更为广泛的原因之一。另外, 这也为金刚石中两种不同电荷态的 NV 色心之间的相互转换提供了可能性。

2.3.4 小结

在本小节中, 我们主要是通过第一性原理方法来检测体相金刚石中掺杂 NV 色心的结构和电磁性质。我们选取一个 $4 \times 4 \times 4$ 超大单胞金刚石来研究 NV 色心的电子结构性质, 我们的计算结果与以前的实验测量数据和理论计算结果都是完全相符的。因此, 有理由认为我们所采用的计算模型和理论方法都是非常可信的, 这为我们后续研究基于金刚石的纳米材料中掺杂 NV 色心

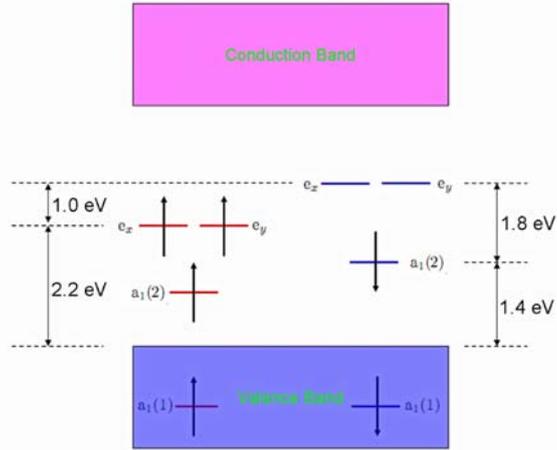


图 2.8 我们计算的金刚石 NV^- 色心的能级结构示意图，与 Gali 等人计算的结果是完全一致的^[21]。

的结构性质和电磁性质提供可靠的研究基础。

2.4 金刚石纳米薄膜中氮空位色心的性质

2.4.1 研究动机

最近，很多实验研究^[31,32]发现，改变某些实验条件，比如，氮杂质的浓度、样品表面的化学修饰等等，实验中通过荧光性质测量，可以发现金刚石中原先比较稳定的 NV^- 色心会变得不稳定，甚至转变为 NV^0 色心，表现出金刚石中 NV 色心的荧光特征发生变化，磁性降低等特点。

实验上，Fu 等人^[31]通过离子注入和退火等实验手段在高纯度金刚石中产生 NV 色心，证实金刚石中 NV 色心靠近金刚石表面时， NV^- 色心变得不稳定，会转变为 NV^0 色心，荧光特性发生改变。更有意思的是，他们还发现还可以通过金刚石表面的选择性氧化来控制金刚石 NV 色心的电荷状态，如图 2.9 所示，当发生氧气退火以后，金刚石中 NV^- 色心的荧光光谱减弱，也就是说 NV^- 色心转变为 NV^0 色心。

接着，Hauf 等人^[32]也通过离子注入手段产生金刚石 NV 色心，研究发现如果将金刚石表面从氧化表面改变为氢化表面，原先稳定的 NV^- 色心会转变为 NV^0 色心。他们也建立了一个理论模型，如图 2.10 所示，基本思想是 p

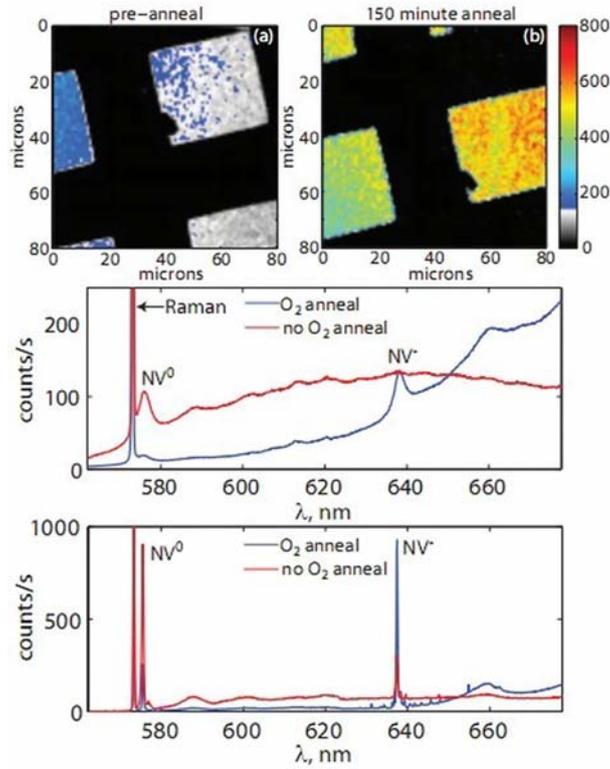


图 2.9 金刚石中不同电荷状态 NV 色心的荧光光谱图及表面选择性氧化对它们的影响。摘自文献^[31]。

型氢化表面会导致靠近金刚石表面的能带弯曲向上弯曲，导致部分接近表面 NV⁻ 色心的电子被耗尽，所以 NV⁻ 色心会转变为 NV⁰ 色心。另外，他们还发现离子注入的浓度也会影响两个不同电荷态的转变浓度。

因此，众多的实验研究均表明：实验中金刚石样品的表面化学修饰会严重地影响两种不同电荷态 NV⁰ 和 NV⁻ 色心的相对稳定性。但是，这其中潜在的物理机制目前还是不清楚的。

在这一小节中，我们主要通过第一性原理计算来研究金刚石纳米薄膜中掺杂 NV 色心的原子结构和电磁性质。我们的计算结果表明，金刚石表面的化学修饰对两种不同电荷态 NV⁰ 和 NV⁻ 色心的相对稳定性的影响。而且，我们结合表面电偶层理论模型，发现可以通过表面电偶的大小和方向，来控制半导体中带电杂质的稳定性。

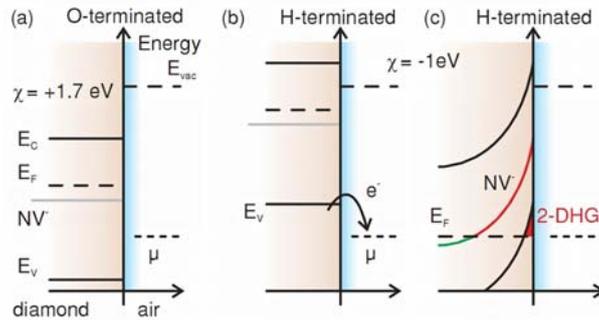


图 2.10 金刚石中 NV 色心靠近不同表面 (p 型氢化和 n 型氧化) 时的能带弯曲示意图。摘自文献^[32]。

2.4.2 计算模型

金刚石 (100) 和 (111) 表面都是重要的金刚石表面, 而且是常见的化学汽相沉积法的生长表面^[33,34]。但是, 理论和实验均证明, 洁净的金刚石 (111) 表面是极其不稳定的, 一般会发生著名的 Pandey-chain 表面重构^[35,36], 导致金刚石 (111) 表面呈现金属性, 不利于保持金刚石中 NV 色心的电磁和荧光特性。因此, 本文中仅考虑金刚石 (100) 表面^[37], 我们选取了四种不同的半导体性的金刚石 (100) 表面, 包括洁净 (C)、氢化 (H)、氧化 (O) 和羟基化 (OH) 四种不同的金刚石 (100) 表面, 如图 2.11 所示。

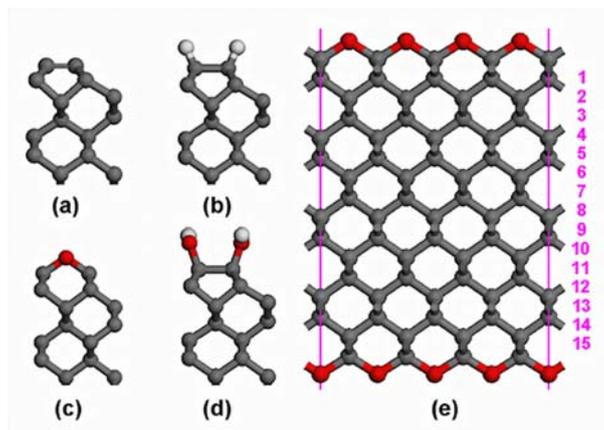


图 2.11 四种不同的金刚石 (100) 表面的原子几何结构, (a) 洁净、(b) 氢化、(c) 氧化和 (d) 羟基化。(e) 氧化金刚石 (100) 表面的超单胞模型, 右边的数字表示这个模型中的 C-C 层。其中, 白色、灰色和红色的圆球分别代表氢、碳和氧原子。

本文选取的金刚石薄膜模型如图 2.11(e) 所示, 这是一个氧化金刚石 (100) 表面模型的列子。这个超单胞在 X 和 Y 方向上长度为 10.09 Å, 在 Z 方向上长度为 40.00 Å。我们采用的是双表面薄膜模型, 这就是说上下两个表面都是用相同的化学官能团来修饰。在 Z 方向上包括 16 层碳原子层, 也就是 15 层 C-C 键。一个 NV 色心相当于替换一个 C-C 键。在本文中, 我们考虑的四中不同的金刚石 (100) 薄膜来掺杂 NV 色心, 分别标记为 C100_X*i*, 其中 X=C、H、O 或者 OH, 表示四种不同的表面化学修饰; *i*=1~9, 表示 NV 色心的掺杂深度。

需要指出的是, 如果 NV 色心太靠近金刚石表面, NV 色心中碳的悬挂键会暴露在空气中, 导致 NV 色心不稳定, 甚至发生表面化学重构。因此, 本节仅考虑金刚石 NV 色心的掺杂深度大于 3 的情况 (*i*>3)。

2.4.3 结果讨论与分析

首先, 我们研究了四种不同金刚石 (100) 表面的原子结构和电子性质, 如图 2.11 和图 2.12 所示。而且, 我们的计算结果与以前的实验测量和理论计算都是一致的^[37]。在洁净金刚石 (100) 表面, 最外层相邻的两个碳原子会形成对称的碳二聚物 C=C, 并且在金刚石的本征能隙中引入了成键的占据态 π 和反键的为占据态 π^* , 使得 C-D(100) 表面变成小能隙的半导体。而氢化金刚石 (100) 表面, 氢原子会消除 π 和 π^* 这个两个电子态, 使得氢化表面的能隙很大, 已经接近本征金刚石的本征能隙, 氢化金刚石 (100) 表面也是最稳定的金刚石表面。金刚石 (100) 氧化表面存在两种构型, ether 和 ketone, 其中, ether 构型是在金刚石表面存在 C-O-C 氧桥结构, 是稳定的氧化金刚石表面, 而且与洁净金刚石 (100) 表面类似, ether 氧化金刚石 (100) 表面也是小能隙的半导体。羟基化金刚石 (100) 表面与氢化金刚石 (100) 表面类似, 也是大能隙的半导体。需要指出的是, 我们考虑的四中不同金刚石 (100) 表面都是半导体性的, 这样是有利于保持金刚石薄膜中 NV 色心的电磁和荧光特性。

为了进一步证实这个想法, 我们还检测了一下四种不同的金刚石薄膜中深度 (*i*=9) 掺杂 NV 色心的电子能带结构, 如图 2.13 所示。氢化和羟基化金刚石 (100) 表面因为具有较大的能隙, 因此可以完美地保持 NV 色心的电磁性质, 两种 NV^0 和 NV^- 色心在这两种薄膜中的磁矩依然分别为 1.0 和 2.0 μ_B , 与体相金刚石中 NV 色心保持一致。但是由于薄膜模型的对称性降低, 导致 NV^- 色心中缺陷态简并 *e* 态也发生轻微地分裂。洁净和氧化金刚石 (100) 表面

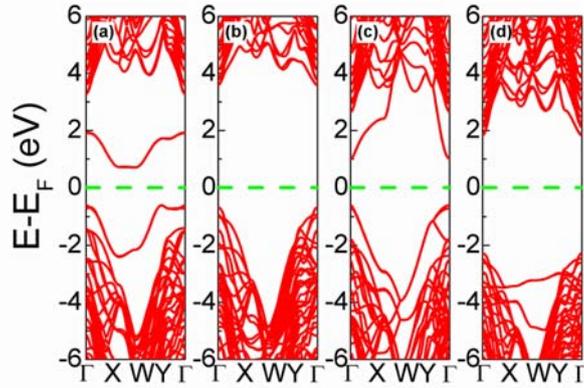


图 2.12 四种不同的金刚石 (100) 表面的电子能带结构, (a) 洁净、(b) 氢化、(c) 氧化和 (d) 羟基化。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

因为是小能隙的半导体, 导致它们的部分表面态与 NV 色心的缺陷态发生重叠, 磁矩略微减少, NV^0 在洁净和氧化金刚石 (100) 薄膜中的磁矩依然为 $1.0 \mu_B$, 与体相金刚石中 NV^0 色心的磁矩保持一致。但是, NV^- 色心的磁矩分别为 1.3 和 $1.9 \mu_B$, 略少于体相金刚石中 NV^- 色心的磁矩。

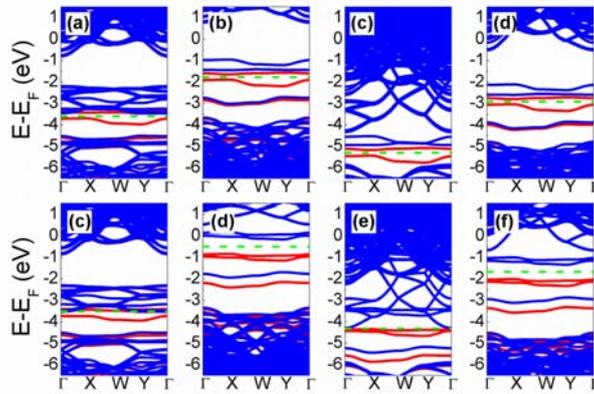


图 2.13 具有四种不同的 (100) 表面时金刚石中两种不同电荷的 NV 色心的的电子能带结构, NV^0 色心掺杂 (a) 洁净、(b) 氢化、(c) 氧化和 (d) 羟基化金刚石和 NV^- 色心掺杂 (e) 洁净、(f) 氢化、(g) 氧化和 (h) 羟基化金刚石。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

接着, 我们对比了四种不同的金刚石薄膜中掺杂两种不同电荷态的 NV 色心的形成能, 如图 2.14 所示。很明显, 当 NV 色心靠近金刚石表面时, 表面化学修饰会严重地影响它们的稳定性。而且, 它们的形成能还与 NV 色心掺

杂的深度息息相关。一般情况下，当 NV 色心的掺杂深度加深时，我们期望它们的形成能均趋于体相金刚石掺杂 NV 色心的形成能。如图 3.22(a) 所示，当金刚石中 NV^0 色心掺杂深度大于 6 时， NV^0 色心的形成能均趋于相同的数值，并且接近体相金刚石掺杂 NV^0 色心。另外，对于相同的表面而言，NV 色心均是在靠近金刚石表面时更加稳定，这与 Fu 等人的实验现象是相符的^[31]。

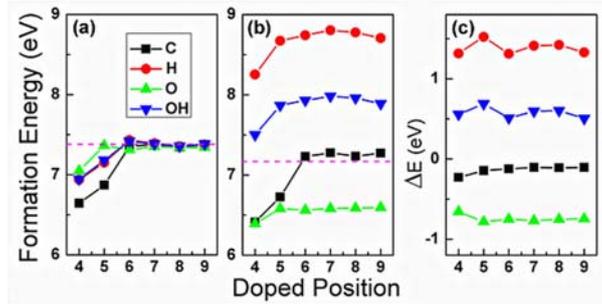


图 2.14 四种不同的金刚石 (100) 薄膜中两种不同电荷态的 NV 色心的掺杂形成能对比，(a) NV^0 和 (b) NV^- 的形成能，(c) NV^0 和 (b) NV^- 的形成能之差。其中，虚线表示体相金刚石掺杂 NV 色心的形成能。

有意思的是，金刚石中 NV^- 色心的情况却不太一样。虽然增加 NV^- 色心的掺杂深度加大时，金刚石中掺杂 NV^- 色心的形成能依然会收敛，但是，对于不同的金刚石表面， NV^- 色心的形成能却收敛到不同的数值。因此，表面化学修饰对金刚石 NV^- 色心的稳定性有着重要的影响。如图 3.22(b) 所示，在体相金刚石中， NV^- 色心比 NV^0 色心更加稳定，但是在氢化金刚石 (100) 薄膜中，稳定性降低， NV^- 色心的形成能高于 NV^0 色心。我们的形成能计算结果可以完美地解释 Hauf 等人^[32] 观察到得实验现象。

在金刚石样品中， NV^- 色心与 NV^0 色心的浓度比例取决于它们之间的形成能之差 ($\Delta E = E_{form}(NV^-) - E_{form}(NV^0)$)，可以根据下列公式计算：

$$\frac{[NV^-]}{[NV^0]} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.3)$$

其中， k 表示 Boltzmann 常数， T 表示温度。根据图 2.14(c) 所示，对于相同的金刚石表面， ΔE 并不受到 NV 色心掺杂深度影响。这表明表面化学修饰对 NV 色心的稳定性是一种长程不衰减的影响，而且这种影响对于不同的金刚石表面时不同的，其中，氧化金刚石表面更容易形成 NV^- 色心，其次是洁

净金刚石表面。相反，氢化金刚石表面更容易形成 NV^0 色心。我们的计算和分析结果与 Hauf 等人^[32] 观察到得实验现象是一致的。

表面化学修饰对金刚石中掺杂 NV 色心稳定性的影响的潜在物理机制可以用一个简单的物理模型来解释。基于表面离子键形成的电偶层模型，可以计算其产生的静电势变化：

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{p}{4\pi\epsilon} \int_S \frac{\vec{r}' - \vec{r}}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \cdot \hat{n} dS' \quad (2.4)$$

其中， p 和 ϵ 分别代表表面电偶强度和体系的介电常数。详细的积分参数如图 2.15 所示。

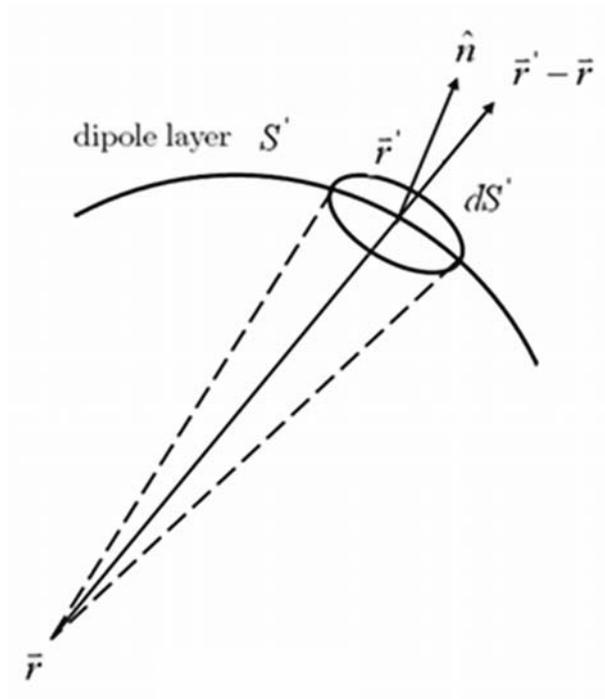


图 2.15 表面电偶层诱导静电势变化的相关积分参数。

通过表面积分计算以后，表面电偶层形成的静电势变化为：

$$\phi(\vec{r}) = \frac{\vec{p}}{2\epsilon} * \frac{\vec{r}}{r} \quad (2.5)$$

可以看到，这个静电势变化仅仅与表面的电偶层强度和介电常数有关。因此，表面电偶层对于带电缺陷会形成一个长程不衰减的影响，如图 2.16(a) 所

示。这也是为什么不同的金刚石薄膜掺杂 NV^- 色心的形成能会收敛到不同的数值，而对于 NV^0 色心，由于它不带电荷，不受到这个表面电偶层的影响，它的形成能会收敛到体相金刚石掺杂 NV^0 色心的形成能。而且，在靠近金刚石表面的地方，电偶层会形成能带弯曲现象，如图 2.16(b) 所示。

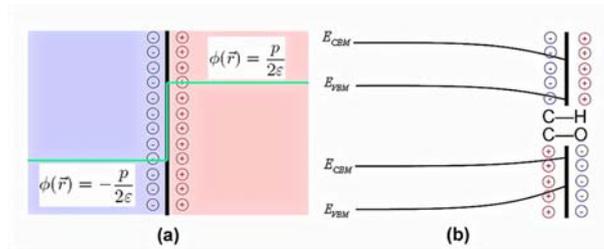


图 2.16 表面电偶层诱导的静电势变化和能带弯曲变化示意图。

需要指出的是，我们这里发现的这种机制，可以普遍地应用到其它各种带电缺陷的体系中。比如，另外一个重要的金刚石硅空位色心^[38]，也可以用于单光子光源、量子通信和量子计算。而且，改变表面电偶层的实验技术不仅仅局限于表面化学修饰，其它任何可以改变表面电偶极子的方法均可以用于控制半导体中带电缺陷的稳定性。比如，表面等离子体激元^[39]也是一种简单的方法来产生表面电偶层。

2.4.4 小结

在本节中，我们主要第一性原理计算金刚石薄膜中掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。我们的计算结果表明，金刚石表面化学修饰对 NV 色心有一个长程而且不衰减的影响。这种影响是由于金刚石表面电偶层引起的静电势变化所引起的，这样导致 NV^- 色心在氧化金刚石薄膜中更加稳定，而 NV^0 色心却在氢化金刚石表面中更加稳定。我们的理论证明表面化学修饰可以有效地控制半导体中带电缺陷的稳定性。

2.5 金刚石纳米团簇中氮空位色心的性质

2.5.1 研究动机

纳米金刚石团簇 (Nanodiamonds) 具有很大的比表面积和可调控的表面结构, 显示出优异的机械、电磁和光学性能^[40]。而且, 含有杂质和缺陷的纳米金刚石团也有很多有趣的性质和应用, 特别是, 金刚石 NV 色心。最近, 金刚石纳米团簇中掺杂 NV 色心在实验中被证实可以作为超灵敏磁力计^[41,42]。

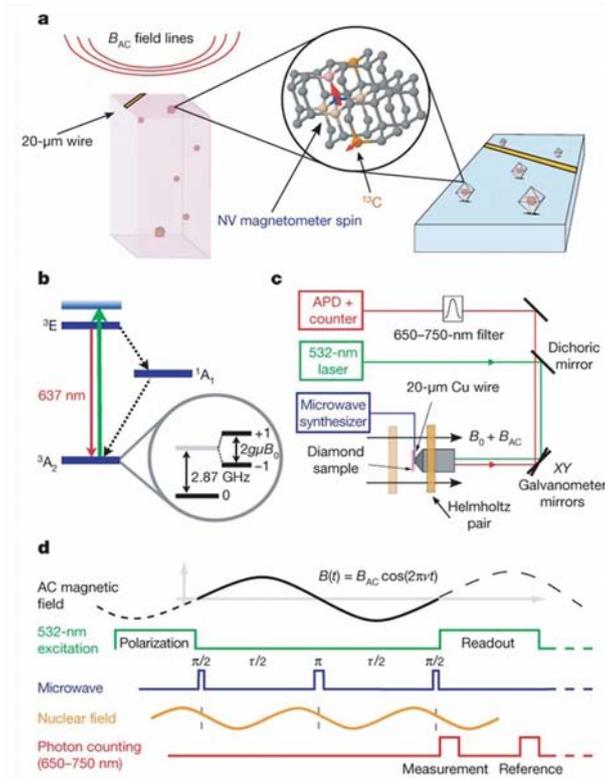


图 2.17 金刚石纳米团簇中掺杂 NV 色心作为超灵敏磁力计。摘自文献^[41]。

更有意思的是, Bradac 等人^[43] 通过实验测量和理论模型, 全面的和系统的研究了金刚石团簇大小、环境温度和掺杂氮原子的浓度对金刚石团簇掺杂 NV 色心的荧光特性的影响。而且, 他们还是证实金刚石纳米团簇中 NV 色心在靠近金刚石表面时更加稳定, 如图 2.18 所示。

而且, 很多实验研究均表面, 金刚石纳米团簇中 NV 色心的荧光特性受到团簇的尺寸大小和表面修饰的影响^[44-47]。

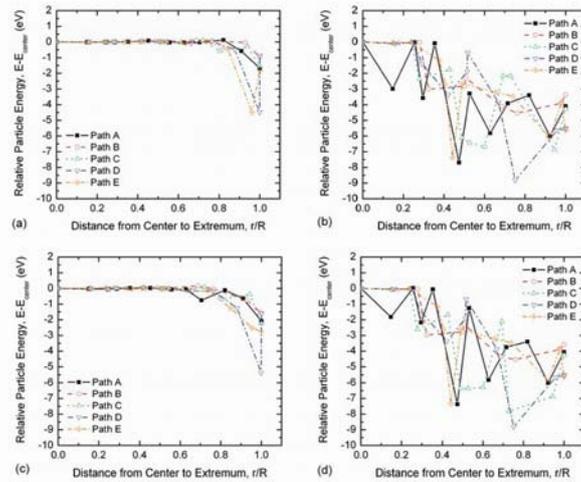


图 2.18 氢化和洁净金刚石纳米团簇 ($C_{837}H_{252}$ 和 C_{837}) 中掺杂 NV^0 和 NV^- 色心的稳定性对比。摘自文献^[43]。

Tisler 等人^[44] 实验发现金刚石纳米团簇中 NV 色心的荧光特性不会受到团簇的尺寸大小的影响。Rondin 等人通过实验和理论证明金刚石纳米团簇中掺杂 NV^- 和 NV^0 色心的浓度比会随着团簇大小增大而增大，而且氧化金刚石纳米团簇表面也可以增大 NV^- 和 NV^0 色心的浓度比，如图 2.19 所示。他们还提出了一个基于表面电子限域效应的模型来解释这些实验和理论现象。

Petráková 等人也在实验室中发现，金刚石纳米团簇中掺杂 NV^- 和 NV^0 色心的转换性质会受到团簇的尺寸大小和表面修饰的影响，他们发现团簇的尺寸越大， NV^- 色心的荧光强度越强，而且，通过控制团簇表面的氧化和氢化，也可以控制 NV^- 和 NV^0 色心的荧光强度，如图 2.20 所示。

在上一节的工作中，我们已经通过第一性原理计算证实金刚石表面修饰可以通过表面电偶层对金刚石纳米薄膜中的 NV 色心的相对稳定性造成出一个长程而不衰减的影响。对于金刚石纳米团簇而言，实验中已证实，团簇的尺寸大小也会对 NV 色心的相对稳定性有一定的影响^[45]。但是，关于金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性等方面的理论研究目前还很少，是一个值得研究的重要课题。

在这一小节中，我们主要通过第一性原理计算来研究金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。我们发现金刚石纳米团簇的尺寸大小和表面修饰对 NV 色心的电磁性质没有影响，但是对 NV 色心的稳定性有一定影

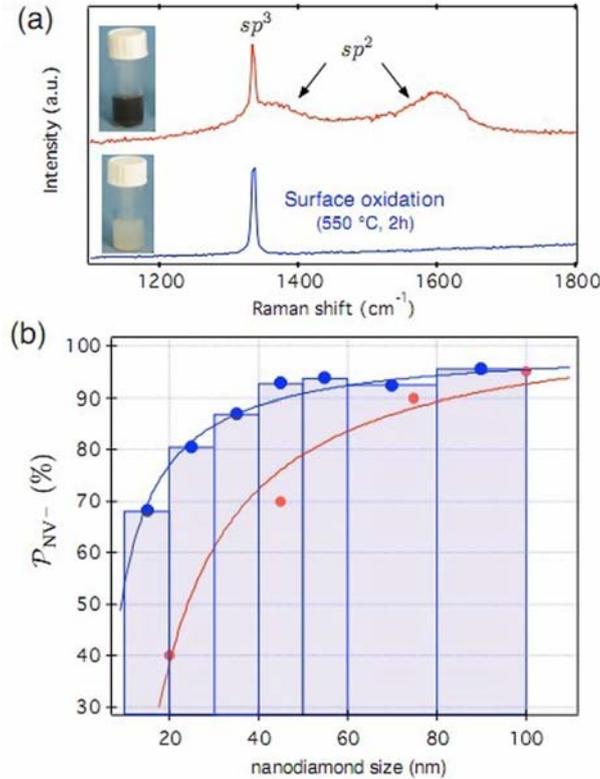


图 2.19 洁净和氧化金刚石纳米团簇中掺杂 NV⁰ 和 NV⁻ 色心的浓度比随着团簇大小的变化规律。摘自文献^[45]。

响。结合球形电偶层理论模型，通过改变团簇的表面电偶的大小和方向可以控制金刚石纳米团簇中 NV 色心的相对稳定性。

2.5.2 计算模型

我们知道，金刚石纳米团簇具有很大的比表面积和可调控的表面结构，显示出优异的机械、电磁和光学性能^[40]，但是，金刚石纳米团簇的原子结构和电子性质严重地依赖于团簇的尺寸和表面^[48-50]。

在本小节中，我们考虑了多种金刚石纳米团簇，直径范围大约在 0.5~2.5Å 之间，如图 2.21 所示。初始的球形结构从体相金刚石切割而来，然后将表面的碳悬挂键用氢原子来饱和，形成 p 型氢化金刚石纳米团簇。另外，我们还考虑了几个 n 型氟化金刚石纳米团簇^[51,52]。需要指出的是，为了方便计算和对比，我们将 NV 色心设置在金刚石纳米团簇的中心，虽然金刚石纳

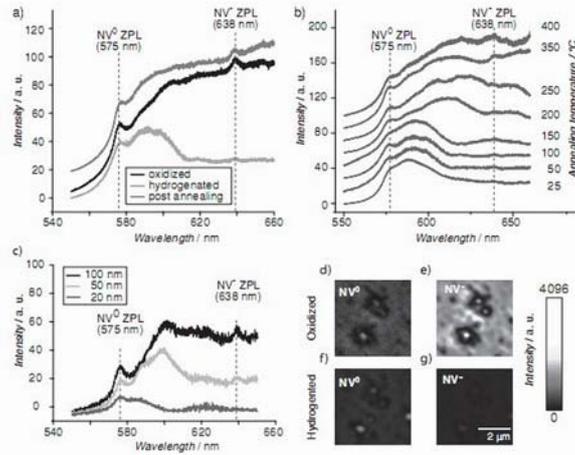


图 2.20 氢化和氧化金刚石纳米团簇中 NV^0 和 NV^- 色心的荧光光谱性质。摘自文献^[47]。

米团簇 NV 色心在靠近表面时更加稳定^[43]。

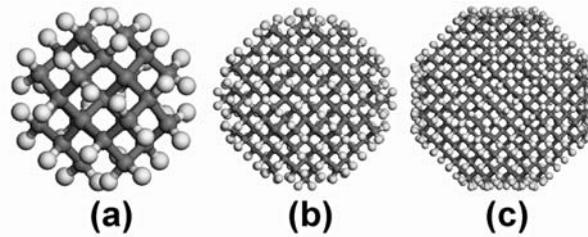


图 2.21 金刚石纳米团簇的原子几何结构，(a) $C_{29}H_{36}$ 、(b) $C_{293}H_{172}$ 和 (c) $C_{705}H_{300}$ 。其中，白色和灰色的圆球分别代表氢和碳原子。

2.5.3 结果讨论与分析

首先，我们研究了不同的金刚石纳米团簇的原子结构和电子性质，我们的第一性原理计算结果与以前的理论计算结果是完全相符的^[48-50]。我们的计算结果证实：氢化和氟化的金刚石纳米团簇的 HOMO-LUMO 能隙（最高占据分子轨道能级减去最低未占据分子轨道能级）均会随着团簇直径的增大而减小，显示出著名的量子限域效应^[53-57]，如图 2.22 所示。对于氢化和氟化金刚石团簇而言，当它们的直径增大到分别大于 2.5 和 2.2 Å 时，它们的能隙将减小到小于体相金刚石的本征能隙。我们计算体相金刚石的本征能隙大约为 4.33 eV，小于以前的实验测量数值 5.47 eV^[58]，这是因为密度泛函理论 (DFT) 计算一般

会低估半导体的能隙^[59]。另外,我们还发现,如果将金刚石纳米团簇的表面从 p 型氢化表面改成 n 型氟化表面,金刚石纳米团簇的能隙也会减小。需要指出的是,部分氟化金刚石纳米团簇不太稳定,导致存在表面化学重构,形成 C=C 双键或者碳悬挂键,显示出很高的化学活性,不利于保持 NV 色心的电磁特性^[43]。因此,我们将不考虑这些氟化金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心。

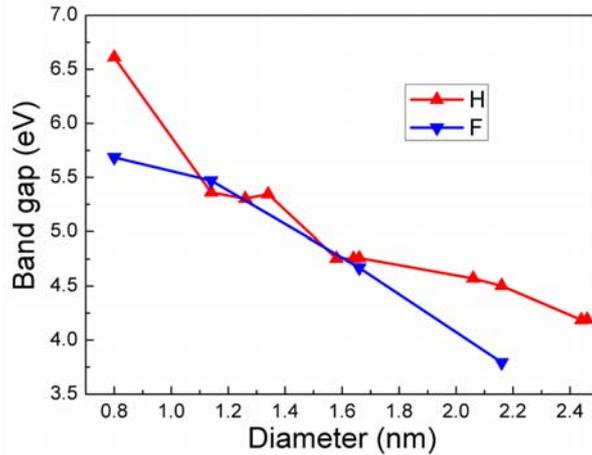


图 2.22 金刚石纳米团簇的能隙 (HOMO-LUMO) 随着团簇直径大小和表面化学修饰的变化情况。

接着,我们研究了金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的电磁性质。其中,部分氢化和氟化金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的总态密度 (DOS) 如图 2.23 所示。我们的计算结果显示, NV 色心掺杂金刚石纳米团簇依然会产生自旋极化, NV 色心的本征缺陷态的能级与 NV 色心掺杂金刚石体相类似,其中, NV^0 和 NV^- 色心的磁矩分别为 1.0 和 2.0 μ_B , 这个计算结果与我们在前面讨论的和以前的理论计算^[21] 的金刚石体相掺杂 NV 色心的结果是一样的。值得注意的是,金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的本征缺陷态能级的性质并不受到团簇的尺寸大小和表面修饰的影响,这个特性与以前的实验观察现象是一致的^[44]。

最后,我们还研究了金刚石纳米团簇的尺寸大小和表面修饰对 NV 色心的稳定性的影响。其中,金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的形成能计算结果与图 2.33 所示。我们的计算结果表明,增大金刚石纳米团簇的尺寸大小或者将修改团簇表面的化学官能团 (从氢化修改到氟化),可以降低金刚石纳米团簇 NV^- 色心的形成能,但是对 NV^0 色心的稳定性的影响较小。我

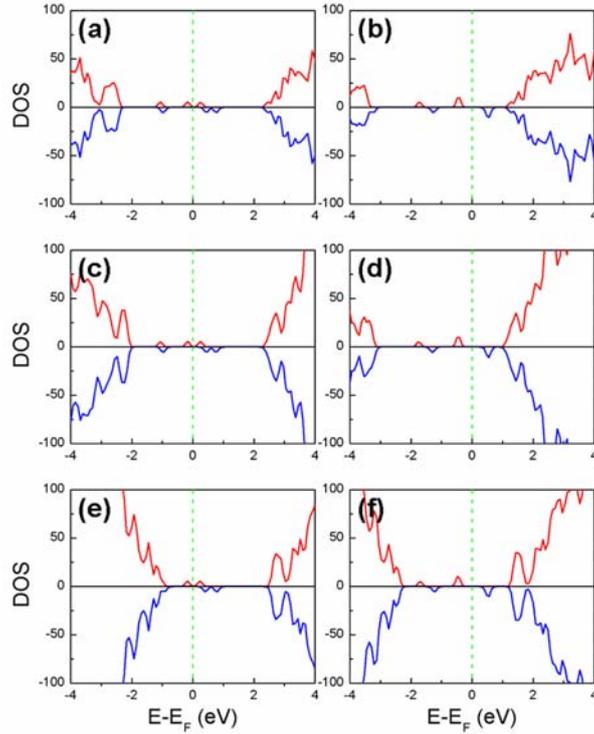


图 2.23 部分氢化和氟化金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的总态密度, (a) $C_{291}NH_{172}$ 掺杂 NV^0 、(b) $C_{291}NH_{172}$ 掺杂 NV^- 、(c) $C_{703}NH_{300}$ 掺杂 NV^0 、(d) $C_{703}NH_{300}$ 掺杂 NV^- 、(e) $C_{703}NF_{300}$ 掺杂 NV^0 和 (f) $C_{703}NF_{300}$ 掺杂 NV^- 。其中, 自旋向上和自旋向下的电子态分别用红色实线和蓝色实线标记, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

们知道, NV^- 色心与 NV^0 色心的浓度比例取决于它们之间的形成能之差 ($\Delta E = E_{form}(NV^-) - E_{form}(NV^0)$), 可以根据下列公式计算:

$$\frac{[NV^-]}{[NV^0]} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.6)$$

其中, k 表示 Boltzmann 常数, T 表示温度。根据图 2.24 所示, 对于氢化金刚石纳米团簇, $\Delta E > 0$; 但对于氟化金刚石纳米团簇, $\Delta E < 0$ 。其中, 氟化金刚石纳米团簇更容易形成 NV^- 色心。相反, 氢化金刚石纳米团簇则更容易形成 NV^0 色心。我们的计算和分析结果与 Hauf 等人^[32] 观察到得实验现象是一致的。

而且, 金刚石纳米团簇的尺寸大小也对掺杂 NV 色心的稳定性有一定的影响。以氢化金刚石纳米团簇为例, 增大团簇的尺寸大小, 也可以略降低 NV^- 色

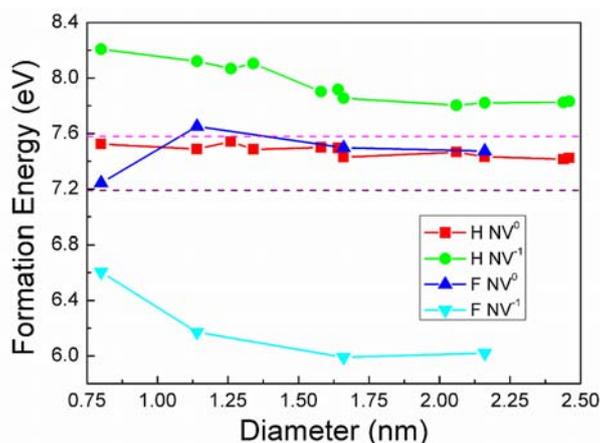


图 2.24 两种不同的金刚石纳米团簇掺杂两种不同电荷态的 NV 色心的形成能对比。其中，虚线表示体相金刚石掺杂 NV 色心的形成能。

心的形成能。因此，金刚石纳米团簇的尺寸大小也可以控制掺杂 $[NV^-]/[NV^0]$ 的浓度比，在以前的理论模型^[45]和实验观察^[46]也有类似的现象。值得注意的是，当金刚石纳米团簇的直径增大到大于 1.5 Å 时，两种 NV 色心的形成能之差 ΔE 却基本保持不变。这个团簇表面修饰的影响也许与我们前面提出的表面电偶层诱导的长程不衰减的性质类似。

在这一小节中，我们采用球形表面电偶层来模拟金刚石纳米团簇模型，如图 2.25 所示。我们知道，球形表面电偶层内部不存在电场，因此，电势是处处相对的。球形表面电偶层内部形成的静电势变化可以积分表示为：

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{p}{\varepsilon} \quad (2.7)$$

其中， p 和 ε 分别代表表面电偶强度和体系的介电常数。因此，金刚石纳米团簇中球形表面电偶层诱导的静电势变化仅取决于团簇表面化学修饰的电偶层，而与团簇的尺寸大小基本无关。这也是为什么在我们前面的第一性原理计算结果和以前的实验观察现象可以金刚石纳米团簇的表面化学修饰可以改变 NV 色心的稳定性。

另外，我们注意到，金刚石纳米团簇的尺寸其实还是对 NV 色心的稳定性有一定的影响，特别是 NV^- 色心，其原因是当金刚石纳米团簇的直径较小的时候，增大团簇的尺寸大小可以轻微地降低团簇表面的有效电偶，从而影响

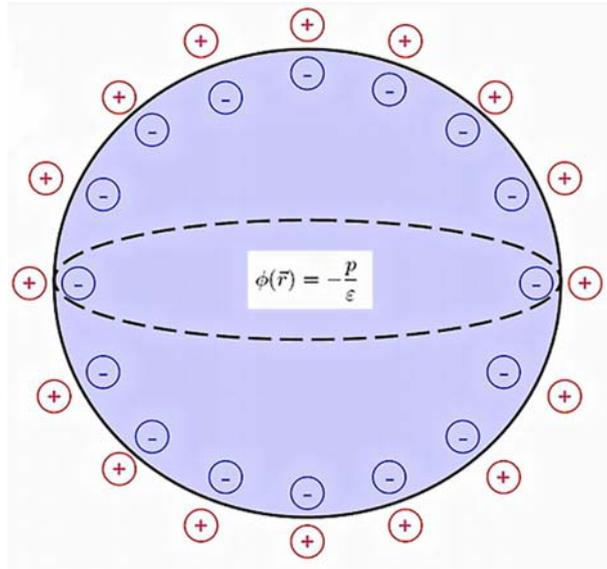


图 2.25 球形表面电偶层诱导的静电势变化示意图。

金刚石纳米团簇中 NV 色心的稳定性。其实，在 Rondin 等人的理论模型^[45]也得到了类似的现象。

需要指出的是，我们这里发现的这种团簇球形电偶层机制，与薄膜表面电偶层机制一样，可以普遍地应用到其它带电缺陷的团簇体系中。

2.5.4 小结

在本节中，我们主要第一性原理计算金刚石纳米团簇中掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。我们的计算结果表明，金刚石纳米团簇的尺寸大小和表面化学修饰对 NV 色心的电磁性质基本没有影响，但是对 NV^- 和 NV^0 色心的稳定性有很大影响。通过球形电偶层模型，我们发现这种影响是由于金刚石纳米团簇的表面电偶引起的静电势变化所引起的，这样导致 NV^- 色心在 n 型氟化金刚石纳米团簇中更加稳定，而 NV^0 色心却在氢化金刚石纳米团簇中更加稳定。

2.6 金刚石纳米线中氮空位色心的性质

2.6.1 研究动机

最近, Babinec 等人^[60] 在实验合成一种基于金刚石纳米线掺杂 NV 色心的新型单光子源, 如图 2.26 所示。这种新型金刚石纳米线可以产生 10 倍于体相金刚石的光通量比, 因为他们采用了自上而下的纳米加工技术^[61], 可以在纳米线中实现单个的 NV 色心。而且, Huck 等人^[39] 也采用表面等离子体模式合成银表面金刚石纳米线掺杂 NV 色心, 他们通过调节纳米线的表面耦合来控制 NV 色心的发光性能。

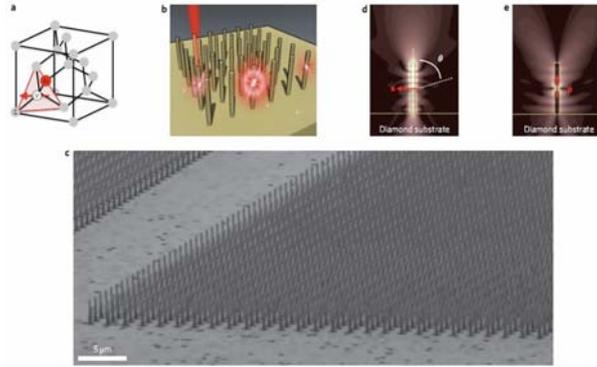


图 2.26 金刚石纳米线中掺杂 NV 色心作为单光子光源。摘自文献^[60]。

对于这种纳米线材料体系, 这是一个基态 NV 色心的新研究平台, 有利于挖掘出一类新型基于纳米金刚石的新型量子器件, 尤其是量子信息处理方面。在前面两小节的工作, 我们分别研究了金刚石纳米薄膜和团簇中掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。对于金刚石纳米薄膜, 我们考虑薄膜表面化学修饰和掺杂深度对 NV 色心的性质的影响; 对于金刚石纳米团簇, 我们考虑了团簇的尺寸大小和表面修饰对 NV 色心的性质的影响。但是, 对于金刚石纳米线掺杂 NV 色心的相关理论研究, 目前基本没有任何信息。

在这一小节中, 我们主要通过第一性原理计算来研究金刚石纳米线掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。我们发现金刚石纳米线的尺寸大小和表面修饰对 NV 色心的电磁性质没有影响, 但是对 NV 色心的稳定性有一定影响。结合圆柱形电偶层理论模型, 通过改变纳米线的表面电偶的大小和方向可以控制金刚石纳米线中 NV 色心的相对稳定性。

表 2.1 三种不同类型的洁净和氢化金刚石纳米线的能隙随着纳米线直径大小和 C(110) 表面所占比例的变化规律。摘自文献^[62]。

Morphology	C(100) Dehydrogenated		Hydrogenated		
	(%)	$D(nm)$	$E_g(eV)$	$D(nm)$	$E_g(eV)$
Dodecahedral	100	0.46	1.35	0.52	3.08
Dodecahedral	100	0.58	0.54	0.65	2.65
Dodecahedral	100	0.72	0.77	0.78	2.40
Cubic	55.6			0.47	3.50
Cubic	66.7	0.58	1.10	0.61	2.72
Cubic	50.0	0.81	0.89	0.86	2.75
Cylindrical	33.3	0.44	4.08	0.49	4.15
Cylindrical	50.0	0.59	1.29	0.63	3.44
Cylindrical	20.0	0.85	3.27	0.89	3.07
Cylindrical	55.6	1.55	1.80		
Cylindrical	60.0	1.79	3.59		

2.6.2 计算模型

总所周知，金刚石纳米线是一种新型的金an石材料，吸引了众多的实验和理论研究^[62-65]。目前，理论上存在三种不同类型的金刚石纳米线，分别是 dodecahedral、cubic 和 cylindrical。而且，金刚石纳米线的原子结构和电子性质严重地依赖于纳米线的尺寸和表面。Barnard 等人^[62]曾利用第一性原理计算详细地研究了金刚石纳米线的原子构型和电子性质，如表 2.1 和图 2.27 所示，金刚石纳米线的能隙与纳米线的横向直接和表面修饰有关。

对于三种不同类型的金刚石纳米线的构型，如图 2.27 所示：Dodecahedral 型金刚石纳米线具有方形的横截面，所有的横向表面均是金刚石 (110) 表面，主轴是金刚石 [100] 方向；Cubic 型金刚石纳米线具有矩形的横截面，横向表

面是由两个金刚石 (100) 表面和两个金刚石 (110) 表面组成, 主轴是金刚石 [110] 方向; Cylindrical 型金刚石纳米线具有圆柱形的横截面, 横向表面也是由两个金刚石 (100) 表面和两个金刚石 (110) 表面组成, 主轴是金刚石 [100] 方向。在本节中, 我们仅考虑 cylindrical 型金刚石纳米线掺杂 NV 色心, 这是因为目前实验中观察到得 NV 色心一般是沿着金刚石 [100] 方向发生自旋极化。另外, 我们还采用了不同化学表面官能团来修饰的 cylindrical 型金刚石纳米线, 包括洁净、氢化、氟化和氧化四种不同的表面。

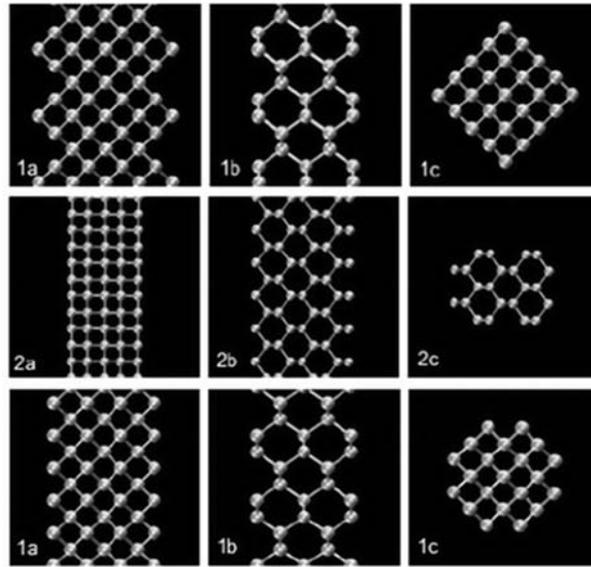


图 2.27 三种不同类型的洁净金刚石纳米线的原子构型。摘自文献^[64]。

本文所考虑的 cylindrical 型金刚石纳米线如图 2.28 所示。为了方便起见, 我们将设置金刚石 (110) 和 (100) 表面的宽度分别为 M 和 N , 如图 2.33(a) 所示。这样, 洁净、氢化、氟化和氧化金刚石纳米线可以分别标记为 $CM_N.C$ 、 $CM_N.H$ 、 $CM_N.F$ 和 $CM_N.O$ 。金刚石纳米线的初始结构是通过体相金刚石切割而来, 如图 2.28(a) 所示。经过第一性原理计算结构优化以后, 变成洁净金刚石纳米线, 如图 2.28(b) 所示。如果将金刚石纳米线表面用氢原子或者氟原子钝化, 就可以变成氢化和氟化金刚石纳米线, 如图 2.28(c) 所示。对于氧化金刚石纳米线, 理论上目前还没有相关的原子构型, 因此, 在本文中, 我们还自行设计了新型的氧化金刚石纳米线理论模型, 如图 2.28(d) 所示。本节中, 我们研究了多种不同的 cylindrical 型金刚石纳米线, 其中, 纳米线主轴

长度均保持在 1.07 \AA ，横向直径范围从 0.69 nm 到 2.18 nm 不等，分别标记为 C2.1_X、C2.3_X、C2.5_X、C3.3_X、C4.1_X、C4.3_X、C4.5_X、C6.1_X、C6.3_X 和 C6.5_X，其中 X=C、H、F 和 O，分别代表洁净、氢化、氟化和氧化金刚石纳米线。需要指出的是，为了方便计算和对比，我们将 NV 色心设置在金刚石纳米线的中心，虽然 NV 色心一般在靠近金刚石表面时更加稳定^[43]。

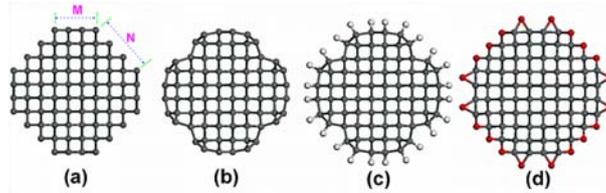


图 2.28 四种不同的金刚石纳米线的原子几何结构，(a) 初始、(b) 洁净、(c) 氢化和 (d) 氧化。其中，白色、灰色和红色的圆球分别代表氢、碳和氧原子。

2.6.3 结果讨论与分析

首先，我们研究了不同的金刚石纳米线的原子结构和电子性质，我们的第一性原理计算结果与以前的理论计算结果是完全相符的^[62-65]。图 2.29 中画出了洁净、氢化、氟化和氧化四种不同的金刚石纳米线 C3.3_X 的电子能带结构，其中，X=C、H、F 和 O。洁净金刚石纳米线 C3.3_C 具有重构的化学表面，在金刚石 (100) 横向表面，最外层相邻的两个碳原子会形成对称的碳二聚物 C=C 双键，而在金刚石 (110) 横向表面，形成 Pandey-chain 表面重构^[35,36]，这些重构在金刚石的本征能隙中引入了成键的占据态 π 和反键的为占据态 π^* ，使得 C3.3_C 变成小能隙 (0.1 eV) 的半导体。氢化和氟化金刚石纳米线 C3.3_H 和 C3.3_F 中表面的氢原子和氟原子会消除 π 和 π^* 这个两个电子态，使得这两种金刚石纳米线的能隙很大 (4.5 和 4.8 eV)，已经接近本征金刚石的本征能隙 (4.3 eV)。氧化金刚石纳米线 C3.3_O 在两个金刚石 (100) 和 (110) 表面均存在稳定的 C-O-C 氧桥构型，这也导致这种纳米线能隙减小 (3.5 eV)。另外，金刚石纳米线的能隙也显示出著名的量子限域效应和表面诱导效应，这个特性与金刚石纳米团簇类似。

接着，我们研究了金刚石纳米线掺杂 NV 色心的电磁性质。图 2.30 画出了四种不同的金刚石纳米线 C3.3_X (X=C、H、F 和 O) 掺杂 NV 色心的电子能带结构。我们的计算结果显示，NV 色心掺杂金刚石纳米线然会产生自旋极化，

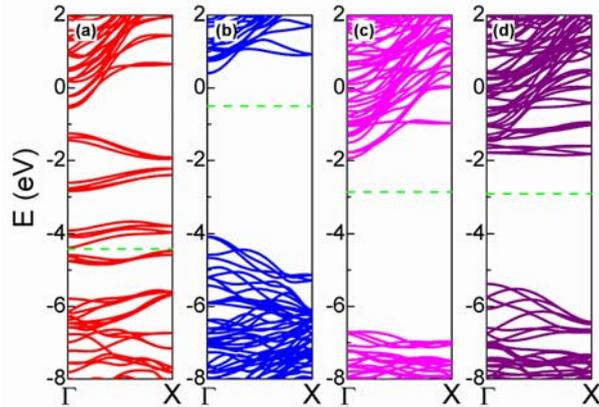


图 2.29 四种不同的金刚石纳米线 $C3.3_X$ 的电子能带结构，其中， $X=C$ 、 H 、 F 和 O ，分别代表 (a) 洁净、(b) 氢化、(c) 氟化和 (d) 氧化金刚石纳米线。费米能级用绿色虚线标记。

其本征缺陷态的能级与 NV 色心掺杂金刚石体相类似。其中，氢化 $C3.3_H$ 、氟化 $C3.3_F$ 和氧化 $C3.3_O$ 三种金刚石纳米线掺杂 NV^0 和 NV^- 色心的磁矩分别为 1.0 和 $2.0 \mu_B$ ，这个计算结果与我们在前面讨论的金刚石体相和团簇掺杂 NV 色心的结果是一样的。值得注意的是，金刚石纳米线掺杂 NV 色心的本征缺陷态能级的性质并不受到纳米线的尺寸大小和表面修饰的影响，这个特性与金刚石纳米团簇类似^[44]。但是，氢化 $C3.3_C$ 金刚石纳米线由于能隙太小，其表面态大量与 NV 色心的缺陷态重叠，呈现金属性，导致 NV 色心的磁性降低， NV^0 和 NV^- 色心的磁矩分别为 0.03 和 $0.54 \mu_B$ 。这可能是由于表面 $C=C$ 双键 sp^2 杂化可以降低 NV 色心的自旋极化，如图 2.31 所示，这时 NV 色心的荧光特性也会减弱。这种解释也在实验中观察金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的荧光可能消失的原因中提到过^[32]。

有意思的是，我们对金刚石纳米线掺杂 NV^- 色心的形成能计算表明，n 型金刚石纳米线表面可以降低 NV^- 色心的形成能，但是 p 型金刚石纳米线却会提高 NV^- 色心的形成能，相比于金刚石体相掺杂 NV^- 色心的形成能 ($7.19 eV$)。具体而言，四种金刚石纳米线 $C3.3_C$ 、 $C3.3_H$ 、 $C3.3_F$ 和 $C3.3_O$ 掺杂 NV^- 色心的形成能分别是 5.63 、 9.25 、 6.64 和 $6.34 eV$ 。然后，不同的表面化学修饰却对 NV^0 色心的形成能几乎没有影响，相比于金刚石体相掺杂 NV^0 色心的形成能 ($7.58 eV$)，具体而言，四种金刚石纳米线 $C3.3_C$ 、 $C3.3_H$ 、 $C3.3_F$ 和 $C3.3_O$ 掺杂 NV^0 色心的形成能分别是 6.57 、 7.31 、 7.39 和 $7.26 eV$ 。我们知道，

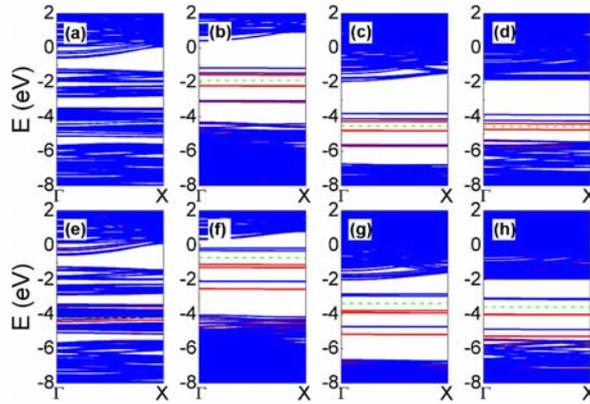


图 2.30 四种不同的金刚石纳米线 C3.3_X 掺杂两种不同的 NV 色心的电子能带结构, X=C、H、F 和 O, 分别代表洁净、氢化、氟化和氧化金刚石纳米线。其中, 自旋向上和自旋向下的电子态分别用红色实线和蓝色实线标记, 费米能级用绿色虚线标记。

在金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心显示类似的稳定性。

为了进一步研究金刚石纳米线的横向直径和表面修饰对 NV 色心的稳定性的影响, 我们选择了 p 型氢化和 n 型氟化这两种金刚石纳米线。首先, 我们依然证实半导体金刚石纳米线的横向直径和表面修饰对 NV 色心的本征缺陷态几乎没有影响, 这与金刚石纳米团簇中掺杂 NV 色心的性质一样。图 2.33 画出了两种半导体金刚石纳米线掺杂两种不同的 NV 色心的形成能计算结果。可以看出, 当金刚石纳米线的横向直径较小时, 两种 NV 色心在相同表面下都比较稳定。对于 NV^0 色心而言, 两种金刚石纳米线的形成能随着向直径增大都收敛到相同的数值, 接近金刚石体相掺杂 NV^0 色心的形成能。但对于 NV^- 色心而言, 两种金刚石纳米线的形成能随着向直径增大都收敛到不同的数值。也就是说, NV^- 色心在 n 型氟化金刚石纳米线比在 p 型氢化金刚石纳米线中形成更稳定因此, 金刚石纳米线的表面化学修饰对 NV^- 色心的稳定性有很大的影响。

我们知道, 金刚石纳米线掺杂 NV^- 色心与 NV^0 色心的浓度比例取决于它们之间的形成能之差 ($\Delta E = E_{form}(NV^-) - E_{form}(NV^0)$), 可以根据下列公式计算:

$$\frac{[NV^-]}{[NV^0]} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

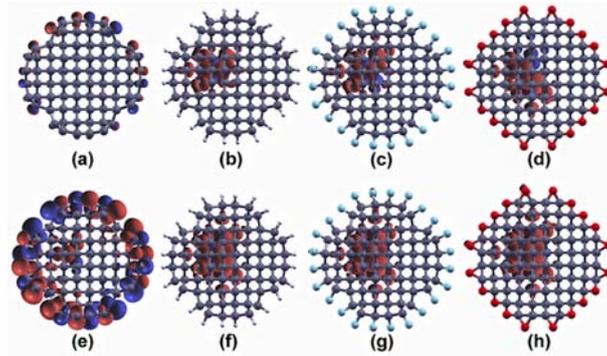


图 2.31 四种不同的金刚石纳米线 $C_{3.3}X$ 掺杂两种不同的 NV 色心的自旋电荷布局, $X=C$ 、 H 、 F 和 O , 分别代表洁净、氢化、氟化和氧化金刚石纳米线。其中, 自旋向上和自旋向下的电子态分别用红色实线和蓝色实线标记。

其中, k 表示 Boltzmann 常数, T 表示温度。根据图 2.33 所示, 对于氢化金刚石纳米线, $\Delta E > 0$; 但对于氟化金刚石纳米线, $\Delta E < 0$ 。其中, 氟化金刚石纳米线更容易形成 NV^- 色心。相反, 氢化金刚石纳米线则更容易形成 NV^0 色心。我们的计算和分析结果与金刚石纳米团簇掺杂 NV 色心的性质类似。

需要指出的是, 金刚石纳米线的横向直径也对掺杂 NV 色心的稳定性也存在一定的影响。减小纳米线的横向直径大小, 也可以略降低 NV^- 色心的形成能。因此, 金刚石纳米团簇的尺寸大小也可以控制掺杂 $[NV^-]/[NV^0]$ 的浓度比。但当金刚石纳米团簇的直径增大到大于 1.0 \AA 时, 两种 NV 色心的形成能之差 ΔE 却基本保持不变。这个团簇表面修饰的影响也许与我们前面提出的表面电偶层诱导的长程不衰减的性质类似。

在这一小节中, 我们采用圆柱形电偶层表面来模拟金刚石纳米线模型, 如图 2.33 所示, 球形表面电偶层形成的静电势变化可以定义为:

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{p}{\epsilon} \quad (2.9)$$

其中, p 和 ϵ 分别代表表面电偶强度和体系的介电常数。因此, 纳米线圆柱形表面电偶层诱导的静电势变化仅取决于表面化学修饰的电偶层, 而与纳米线的尺寸大小基本无关。这也是为什么在我们前面的第一性原理计算结果和以前的实验观察现象可以金刚石纳米线的表面化学修饰可以改变 NV 色心的相对稳定性。

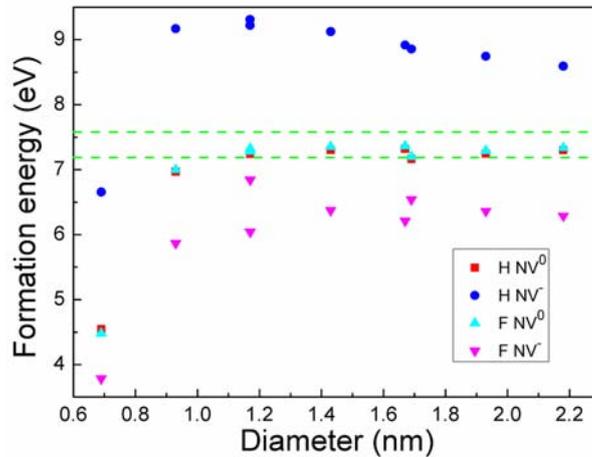


图 2.32 氢化和氟化两种不同的金刚石纳米线掺杂两种不同电荷态的 NV 色心的形成能对比。其中，虚线表示体相金刚石掺杂 NV 色心的形成能。

需要指出的是，我们这里发现的这种圆柱形电偶层机制，与我们前面提到的薄膜和球形表面电偶层机制一样，可以普遍地应用到其它带电缺陷的体系中。

2.6.4 小结

在本节中，我们主要第一性原理计算金刚石纳米线中掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性。我们的计算结果表明，半导体金刚石纳米线的横向直径和表面化学修饰对 NV 色心的电磁性质基本没有影响，但是对 NV⁻ 和 NV⁰ 色心的稳定性有很大影响。通过圆柱形电偶层模型，我们发现这种影响是由于金刚石纳米线的表面电偶引起的静电势变化所引起的，这样导致 NV⁻ 色心在 n 型氟化金刚石纳米线中更加稳定，而 NV⁰ 色心却在氢化金刚石纳米线中更加稳定。

2.7 本章小结

在本章中，我们主要通过第一性原理方法并结合电偶层模型来研究金刚石掺杂 NV 色心的电磁性质和稳定性，包括金刚石纳米薄膜、团簇和纳米线。我们发现，半导体性的金刚石纳米材料的尺寸和表面对 NV 色心的电磁性质基本没有影响，但是对不同的 NV 色心的稳定性有影响，尤其是带电 NV⁻ 色

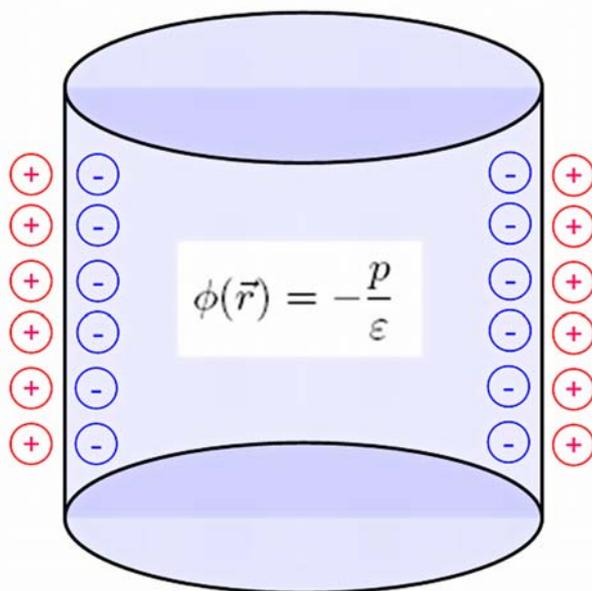


图 2.33 圆柱形表面电偶层诱导的静电势变化示意图。

心。在这些金刚石纳米材料中，具有 n 型表面的金刚石材料都比较容易形成 NV^- 色心，而具有 p 型表面的金刚石材料都比较容易形成 NV^0 色心。我们的第一性原理计算和电偶层模型对目前基于金刚石 NV 色心的实验和理论研究做出了重要贡献，为它们在量子计算和量子通信的实际应用开创了新的篇章。

参考文献

- [1] L. du Preez, Ph.D. dissertation, University of Witwatersrand, 1965.
- [2] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, *Science* **276**, 2012 (1997).
- [3] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- [4] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
- [5] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002).
- [6] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Science* **314**, 281 (2006).
- [7] M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Science* **316**, 1312 (2007).
- [8] L. Childress, J. M. Taylor, A. S. Sørensen, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. A* **72**, 052330 (2005).
- [9] A. Nizovtsev, S. Kilin, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Opt. Spectrosc.* **99**, 233 (2005).
- [10] S. C. Benjamin, D. E. Browne, J. Fitzsimons, and J. J. L. Morton, *N. J. Phys.* **8**, 141 (2006).
- [11] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato and D. D. Awschalom, *Nature Physics* **1**, 94 (2005).
- [12] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3041 (1996).
- [13] F. M. Hossain, M. W. Doherty, H. F. Wilson, and L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rev.*

- Lett. **101**, 226403 (2008).
- [14] A. Gali, E. Janzén, P. Deák, G. Kresse, and E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **103**, 186404 (2009).
- [15] N. B. Manson and J. P. Harrison, Diamond Relat. Mater. **14**, 1705 (2005).
- [16] C. Santori, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil, Phys. Rev. B **79**, 125313 (2009).
- [17] A. Lenef and S. C. Rand, Phys. Rev. B **53**, 13441 (1996).
- [18] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).
- [19] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [21] A. Gali, M. Fyta, and A. Kaxiras, Phys. Rev. B **77**, 155206 (2008).
- [22] A. Gali, Phys. Rev. B **79**, 235210 (2009).
- [23] A. Gali, T. Simon, and J. E. Lowther, N. J. Phys. **13**, 025016 (2011).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [25] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, New Numerical Recipes (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [26] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).
- [27] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, J. App. Phys. **95**, 3851 (2004).
- [28] C. W. M. Castleton, A. Höglund, and S. Mirbt, Phys. Rev. B **73**, 035215 (2006).
- [29] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 8513 (2010).
- [30] E. M. Benecha and E. B. Lombardi, Phys. Rev. B **84**, 235201 (2011).
- [31] K. M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, and R. G. Beausoleil, Appl. Phys. Lett. **96**, 121907 (2010).
- [32] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F.

参考文献

- Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, *Phys. Rev. B* **83**, 081304(R) (2011).
- [33] J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
- [34] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *J. Appl. Phys.* **70**, 1695 (1991).
- [35] K. C. Pandey, *Phys. Rev. B* **25**, R4338 (1982).
- [36] S. Iarlori, G. Galli, F. Gygi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2947 (1992).
- [37] S. J. Sque, R. Jones, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **73**, 085313 (2006).
- [38] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher, *N. J. Phys.* **13**, 025012 (2011).
- [39] A. Huck, S. Kumar, A. Shakoov, and U. L. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 096801 (2011).
- [40] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, *Nature Nanotechnol.* **7**, 11 (2012).
- [41] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Capallero, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Dogan, A. S. Zibrov, A. Yacobi, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, *Nature* **455**, 644 (2008).
- [42] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nature* **455**, 648 (2008).
- [43] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, J. R. Rabeau, and A. S. Barnard, *Nano Lett.* **9**, 3555 (2009).
- [44] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J. P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, M. Borsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *ACS Nano* **3**, 1959 (2009).
- [45] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S.

参考文献

- Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch, *Phys. Rev. B* **82**, 115449 (2010).
- [46] V. Petráková, M. Nesládek, A. Taylor, F. Fendrych, P. Cígler, M. Ledvina, J. Vacík, J. Štursa, and J. Kučka, *Phys. Status Solidi A* **208**, 2051 (2011).
- [47] V. Petráková, A. Taylor, I. Kratochvílová, F. Fendrych, J. Vacík, J. Kučka, J. Štursa, P. Cígler, M. Ledvina, A. Fišerová, P. Kneppo, and M. Nesládek, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 812 (2012).
- [48] M. H. Saani, M. Kargarian, and A. Ranjbar, *Phys. Rev. B* **76**, 035417 (2007).
- [49] A. Datta, M. Kirca, Y. Fu, and A. C. To, *Nanotechnology* **22**, 065706 (2011).
- [50] L. Lai and A. S. Barnard, *J. Phys. Chem. C* **15**, 6218 (2011).
- [51] Y. Liu, Z. N. Gu, J. L. Margrave, and V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **16**, 3924 (2004).
- [52] G. V. Lisichkin, V. V. Korolkov, B. N. Tarasevich, I. I. Kulakova, and A. V. Karpukhin, *Russ. Chem. Bull.* **55**, 2212 (2006).
- [53] J. Y. Raty, G. Galli, and T. van Buuren, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037401 (2003).
- [54] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096801 (2005).
- [55] T. M. Willey, C. Bostedt, T. van Buuren, J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, R. W. Meulenber, E. J. Nelson, and L. J. Terminello, *Phys. Rev. B* **74**, 205432 (2006).
- [56] S. Li and G. W. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 073106 (2009).
- [57] J. Jiang, L. Sun, B. Gao, Z. Wu, W. Lu, J. Yang, and Y. Luo, *J. Appl. Phys.* **108**, 094303 (2010).
- [58] G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **70**, 045401 (2004).
- [59] J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [60] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hem-

参考文献

- mer, and M. Lončar, *Nature Nanotech.* **5**, 195 (2010).
- [61] B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, T. M. Babinec, K. Martinick, M. McCutcheon, P. R. Hemmer, and M. Lončar, *Diam. Relat. Mater.* **19**, 621 (2010).
- [62] A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Phys. Rev. B* **68**, 235407 (2003).
- [63] O. Shenderova, D. Brenner, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **3**, 805 (2003).
- [64] A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Nano Lett.* **3**, 1323 (2003).
- [65] A. S. Barnard, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **6**, 94 (2004).

第3章 石墨烯与衬底相互作用的理论研究

二维碳纳米材料石墨烯 (Graphene) 具有很多独特的物理化学性质, 是目前世界上已知的最薄最轻, 却也是最坚硬和电阻最小的纳米材料, 而且石墨烯具有高载流子迁移率, 室温量子霍尔效应和磁性。因此, 石墨烯吸引了众多的实验和理论研究。但是, 实验中的石墨烯的开发和应用, 一般会支撑在衬底上, 石墨烯的本征特性会受到它与衬底的相互作用的影响。另外, 目前实验上已经合成很多不同的石墨烯/衬底界面, 但是其中很多界面的原子结构和电子性质尚不清楚。在本章里, 我们主要利用第一性原理方法计算模拟石墨烯吸附不同衬底的结构性质, 并研究石墨烯与衬底的相互作用对其界面处电子性质的影响, 包括硅 (Silicon)、金刚石 (Diamond)、钛酸锶 (SrTiO_3)、氧化锌 (ZnO) 等多种石墨烯衬底。

3.1 引言

石墨烯 (Graphene) 是二维 sp^2 杂化碳石墨单层, 具有严格的蜂窝状六角平面晶格结构, 具有很多丰富和新奇的物理化学特性, 比如高载流子迁移率和室温量子霍尔效应。但是, 在 2004 年之前, 很多科学家都认为石墨烯在室温下由于存在热力学的涨落, 是极其不稳定的。虽然, 很多以石墨烯为母体的碳纳米材料, 比如, 碳纳米管和富勒烯, 都已经在实验和理论上引起了广泛的研究和应用。幸运的是, 英国曼彻斯特大学的 Andre Geim 实验研究组通过机械剥离的方法成功地制备了单碳原子层和有限碳原子层厚的石墨烯。后续, 他们对石墨烯的实际应用和开发做了详细的实验研究, 取得了很多漂亮的研究成果。他们的实验发现和研究引起了整个世界的轰动, 吸引了众多的理论研究和实验应用, 并且在电子和光学器件等领域有着广泛和重要的开发应用前景, 因此, 瑞典皇家科学院将 2010 年的诺贝尔物理学奖授予英国曼彻斯特大学的两位教授 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov, 以表彰他们对石墨烯的发现和研究。

我们知道, 石墨烯是很多碳纳米材料的母体, 比如零维的富勒烯、一维的

碳纳米管和三维的石墨等等，他们都可以认为是由有限石墨烯片段卷曲而成的，如图 3.1 所示。因此，石墨烯还可以作为研究其它碳纳米材料的平台。但是，富勒烯和碳纳米管等相关的实验和理论研究都已经非常广泛和成熟了，而石墨烯的研究却最近几年才有飞跃的发展，因此，石墨烯的理论研究和实验应用的工作还有很长一段路要走。

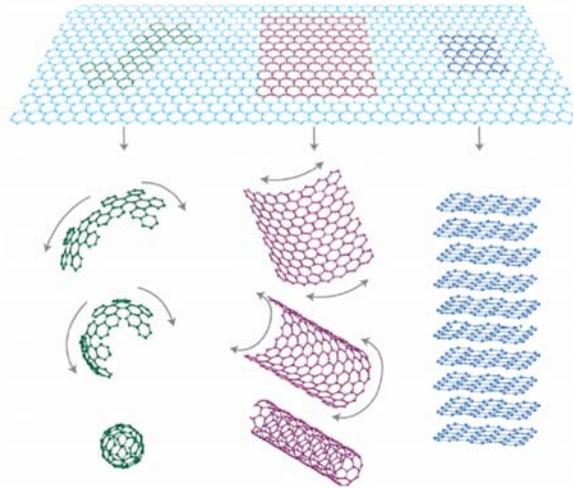


图 3.1 二维石墨烯是很多碳纳米材料的母体，比如零维的富勒烯、一维的碳纳米管和三维的石墨。摘自文献^[4]。

石墨烯的理论研究范围很广阔的，包括相对论、凝聚态、电子结构、输运性质等等。在本章中，我们主要通过第一性原理模拟石墨烯与其衬底的原子结构，并研究它们之间的相互作用对其电子性质的影响。

3.2 石墨烯的结构和性质

石墨烯具有独特的电子结构和性质^[1-5]，是迄今为止人类发现的理想二维电子体系。石墨烯是目前世界上已知的最薄最轻，却也是最坚硬的纳米薄膜材料。石墨烯几乎是完全透明的，仅吸收 2.3% 的光，其导热系数高达 5300 $W/m\cdot K$ ，室温下其电子迁移率超过 15000 $cm^2/V\cdot s$ ，而电阻率只约 $10^{-6} \Omega\cdot cm$ ，是目前已知的电阻率最小的纳米材料。而且，石墨烯具有常温量子霍尔效应和磁性。石墨烯的这些物理化学特性源自于它特殊的电子结构。石墨烯是碳原子以 sp^2 轨道杂化成的蜂窝状单层平面二维晶体，与石墨的单碳原子层雷

同, 如图 3.2 所示。石墨烯的命名来自英文 graphite(石墨) 和 -ene(烯类结尾), 因此, 石墨烯被认为是平面多环芳香烃原子晶体结构。

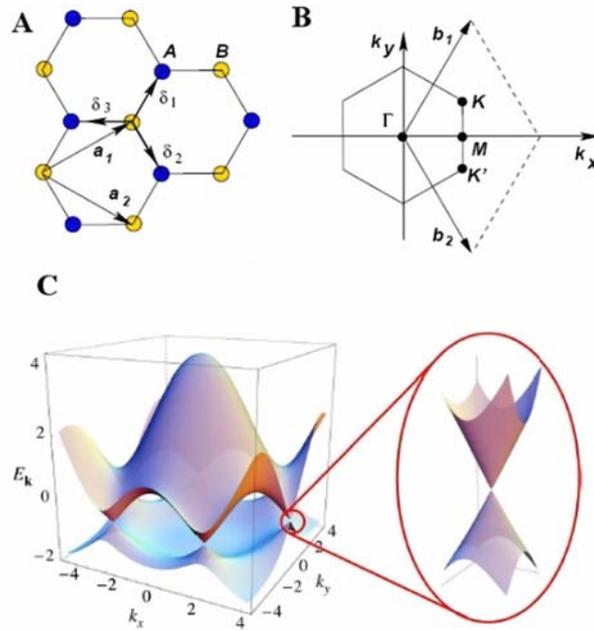


图 3.2 石墨烯的 (a) 晶格结构, (b) 布里渊区和 (c) 用紧束缚方法得到的电子能带结构。摘自文献^[5]。

我们从石墨烯的晶格结构可以看出, 它是由两个子晶格 A 和 B 相互穿插而成的, 如图 3.2 所示, 两个晶格矢可以表示为:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

其中, $a = 1.42 \text{ \AA}$ 是石墨烯中 C-C 键长。其倒空间的倒格矢可以表示为:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

另外, 在石墨烯的布里渊区里面有两个非常重要的高对称点 K 和 K' , 如图 3.2 所示, 其对应的坐标为:

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \\ K' &= \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

采取简单的紧束缚近似, 考虑最近邻和次近邻的原子相互作用, 石墨烯的哈密顿量 H 可以定义为:

$$H = -t \sum (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) \quad (3.4)$$

其中, $a_{\sigma,i}$ ($a_{\sigma,i}^\dagger$) 和 $b_{\sigma,i}$ ($b_{\sigma,i}^\dagger$) 代表是子晶格 A 和 B 的产生和湮灭算符。根据紧束缚理论可以计算石墨烯的能带结构:

$$\begin{aligned} E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \\ f(\mathbf{k}) &= 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

能带计算的结果如图 3.2 所示, 很明显, 石墨烯在两个的高对称点 K 和 K' 附件, 具有圆锥形的能带结构, 呈现线性的色散关系, 可以近似表示为:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm t \nu_F |\mathbf{q}| + O((q/K)^2) \quad (3.6)$$

其中, $\nu_F \approx 10^6$ m/s 是 K 和 K' 附近的费米速度, 而这些高对称点 K 和 K' 称为石墨烯的 Dirac 点。

3.3 石墨烯与衬底的相互作用

我们已经知道, 石墨具有很多的新奇而丰富的化学物理性质^[1-5], 比如线性的色散关系和高的载流子迁移率, 因此可以用来发展新型高性能电子元件, 比如, 晶体管和场效应管等等。但是, 很多外界环境和实验条件对石墨烯的这些本征性质有着非常大的影响, 比如, 纳米条带制造^[6-8]、分子吸附^[9-11]、原子掺杂^[12-15]、外部电场^[16-18]、外延应变^[19,20]、或者吸附于衬底表面^[21-36] 等等。而且, 在实际的应用中, 石墨烯一般会受到衬底的支撑, 而石墨烯与衬底的相互作用, 也会严重影响石墨烯的本征性质。另外, 从石墨烯的能带图可以看出, 它是一个零能隙的半导体, 也就是说在有限温度下, 石墨烯总是存在一个有限的电导, 这个性质并不利于基于石墨烯的晶体管的开发和应用。因此, 如

何在石墨烯的 Dirac 点处打开一个有限的能隙，也是一个非常热门的研究课题。总而言之，石墨烯和其衬底的相互作用是一个非常重要而有意思的研究方向。

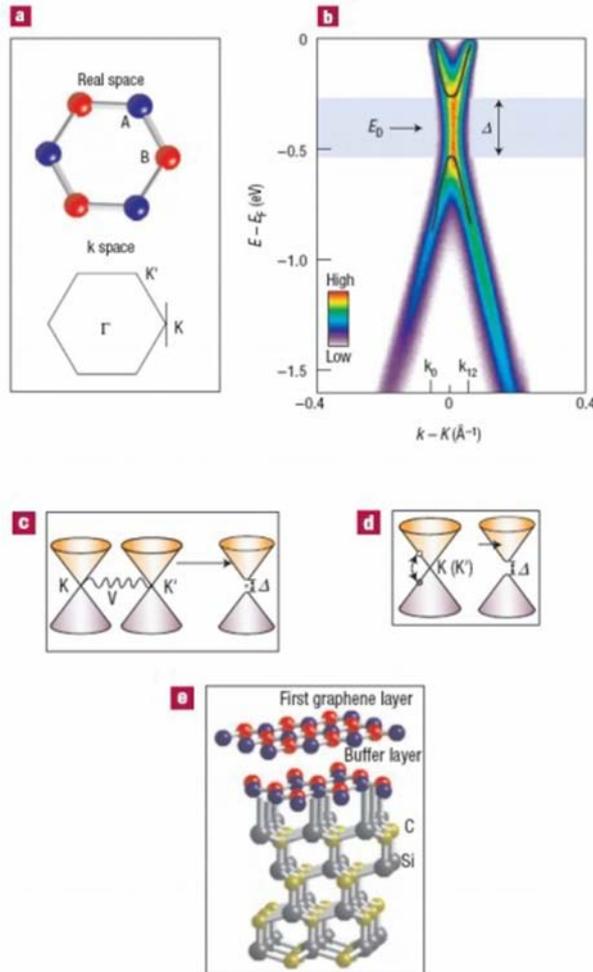


图 3.3 (a) 石墨烯的实空间和倒空间的晶格结构，石墨烯吸附 SiC 衬底的 (b) 角分辨电子谱，(c)(d) 两种可能导致 Dirac 点能隙的机制，(e) 原子结构模型。摘自文献^[29]。

目前，实验中常见的石墨烯衬底的种类和数目是多种多样的，包括 Si^[21–24]、SiO₂^[25–28]、SiC^[29–32] 和一些金属表面^[33–36]。值得注意的是，这些衬底大部分与石墨烯的相互作用较强，严重地减低石墨烯的电子迁移率，甚至破坏石墨烯的 Dirac 点。但是，石墨烯 Dirac 点处能隙的产生机制尚在争论，石墨烯的高对称性破坏和石墨烯与衬底的共价成键影响都可以导致在石墨烯

Dirac 点处产生能隙,但是到底是单一影响或是共同作用所导致,目前还不清楚。而且,这些影响可以产生多大的能隙,也是一个需要实验测量和理论模拟的重要问题。比如,Zhou 等人^[29]利用角分辨电子谱探测石墨烯沉淀在 SiC 衬底时,就发现一个 0.26 eV 的能隙,如图 3.3 所示。总而言之,目前实验上一直在寻找石墨烯的理想衬底,以便保持它的优异电学特性,制造高性能石墨烯电子元件。另外,目前很多石墨烯与衬底界面的原子结构和电子性质并不清楚。利用第一性原子计算,我们可以寻找新型的石墨烯衬底,开发石墨烯和衬底的新的电子性质。另外,目前实验上未知的石墨烯与衬底界面的原子结构和电子性质也可以通过第一性原理来计算和模拟,以便解释实验现象和纠正实验认知。

在这一章中,我们主要利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附不同的衬底的原子结构和电子性质,包括硅 (Silicon)、金刚石 (Diamond)、钛酸锶 (SrTiO₃)、氧化锌 (ZnO) 等衬底。

3.4 石墨烯吸附硅衬底

3.4.1 研究动机

硅 (Silicon) 及其氧化物 (SiO₂) 是最常见也是最重要的石墨烯衬底,因为石墨烯有可能会成为硅半导体工业的替代品,以便制造新型晶体管和超级计算机。虽然,石墨烯目前在实际的工业应用中还无法取代半导体硅,但是它依然可以用于改进和提高半导体硅的电学性能和应用范围,制造基于石墨烯-硅的新型电子器件。因此,很多实验小组都在研究石墨烯吸附于硅衬底的实验表征及其实际应用开发。Ritter 等人^[22]开发一种新的方法将单层和双层石墨烯沉淀并吸附于氢化 Si(100) 表面,并且利用扫描隧道谱对其加以表征,发现石墨烯是物理吸附于氢化 Si(100) 表面,层间距大约为 3 Å,单层和双层石墨烯的优异电学特性都依然完美保持,另外,他们还证实石墨烯纳米条带吸附氢化硅衬底依然存在能隙,可以用于制造基于石墨烯的高性能晶体管。最近,Xu 等人^[23]利用扫描隧道显微镜和光谱测量,并且结合第一性原理计算,证实石墨烯是物理吸附于氢化 Si(100) 表面但是化学吸附于清洁 Si(100) 表面,因此,石墨烯的优良电学特性可以在氢化硅衬底上完美地保持,但是在洁净硅衬底上石墨烯的 Dirac 点却被破坏,并打开一个能隙,因为单层石

墨烯与洁净 Si(100) 表面形成共价键 C-Si，破坏其完美二维六角平面晶格。另外，Ochedowski 等人^[24] 也通过实验手段证明石墨烯可以在超真空条件下可能吸附于重构 Si(111)-(7×7) 表面，并利用空间分辨 Kelvin 探针测量表面石墨烯呈现 p 型掺杂，浓度大约为 $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。这些实验研究为制造基于石墨烯-硅的新型电子器件提供了潜在的可能。

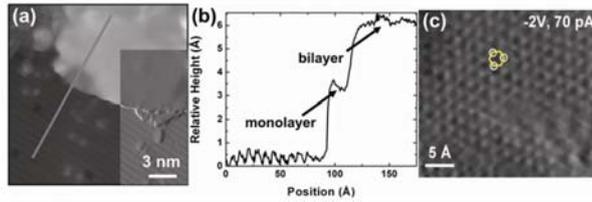


图 3.4 单层和双层石墨烯吸附于氢化硅衬底的扫描隧道显微镜图。摘自文献^[22]。

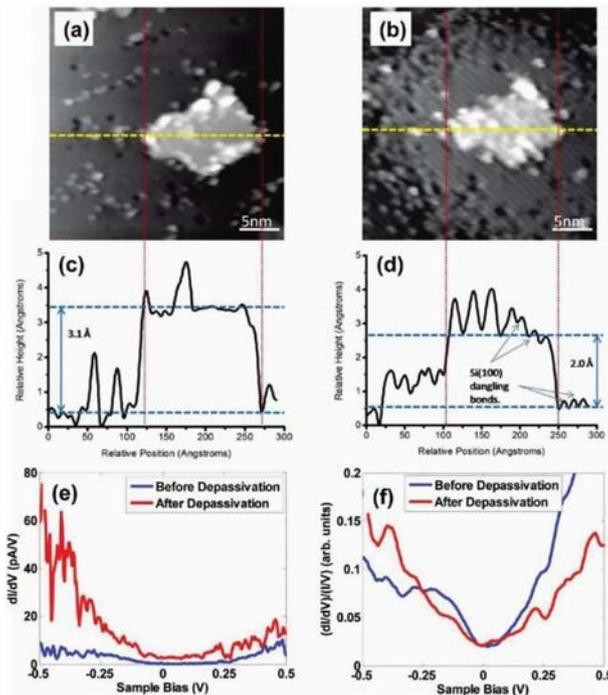


图 3.5 石墨烯吸附于氢化和洁净硅衬底的扫描隧道显微镜图和扫描隧道谱。摘自文献^[23]。

理论上，Zhang 等人^[37,38] 利用第一性原理计算来研究石墨烯纳米条带吸附洁净 Si(100) 和 Si(111) 衬底的原子结构和能带性质，发现石墨烯纳米条带吸

附于洁净 Si(100) 衬底的电子性质依赖于纳米条带的宽度和吸附构型，而且石墨烯纳米条带吸附于洁净 Si(111) 衬底显示磁性。但是，完美单层石墨烯和硅衬底界面的原子结构和电子性质依然还是未知的，缺乏理论模拟和计算。

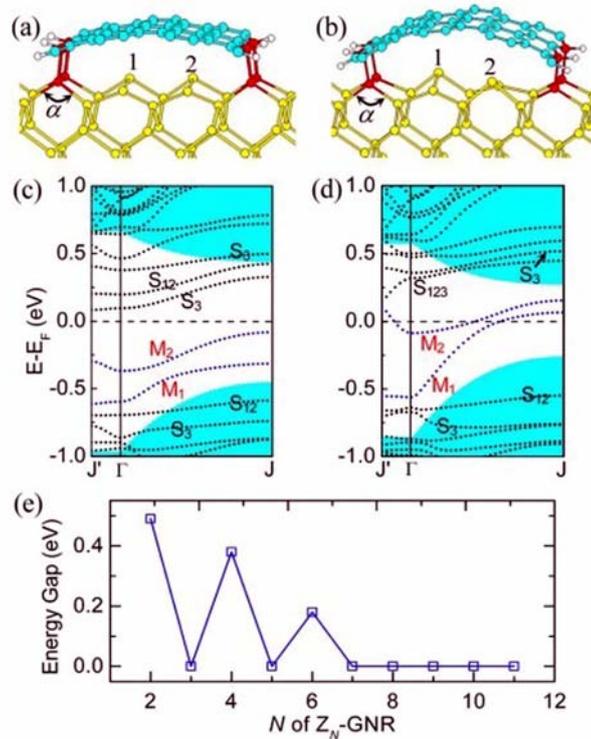


图 3.6 石墨烯纳米条带吸附于 Si(100) 表面的原子结构和性质。摘自文献^[37]。

另外，实验中硅衬底一般都不是干净完美的，存在不同的缺陷或者杂质。其中，常见的杂质很多，比如 B、N、P 和 Al 等原子，都会严重影响硅本身的电子性质^[39-42]。因此，可以预料到，石墨烯 - 硅界面的电子性质也会受到这些杂质原子的影响^[24]，但是，这个杂质影响在以前的理论工作中并没有考虑到^[23]。

更有意思的是，石墨烯和掺杂的硅衬底可以形成肖特基 (Schottky) 势垒^[43-46]。最近，基于石墨烯吸附于不同掺杂类型 (n 型和 p 型) 的硅衬底，实验上已经合成新型的高性能晶体管^[47]，显示出非常高的开关比，并且是可以调控的。另外，这种特殊的石墨烯 - 硅肖特基接触不同于常规的金属 - 半导体肖特基接触，主要体现在两个方面：第一，石墨烯是物理吸附于氢化硅衬底，因此石墨烯 - 硅界面处不存在界面态，其优异电学性能得以保留；第二，石墨烯

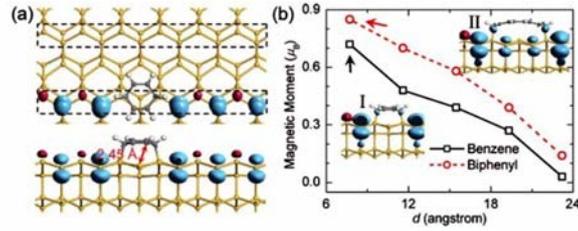


图 3.7 石墨烯纳米条带吸附于 Si(111) 表面的原子结构和性质。摘自文献 [38]。

的功函数是可以调控的，比如通过原子分子吸附^[14,15] 或者纵向电场^[16-18] 等等。这两个特点使得石墨烯 - 硅界面出现一些新的电学特性，成功地使得石墨烯可以改进硅半导体的电学性质，制造石墨烯高性能电子元件称为可能。但是，石墨烯 - 硅界面的肖特基势垒的接触模型和形成机制目前尚不清楚。

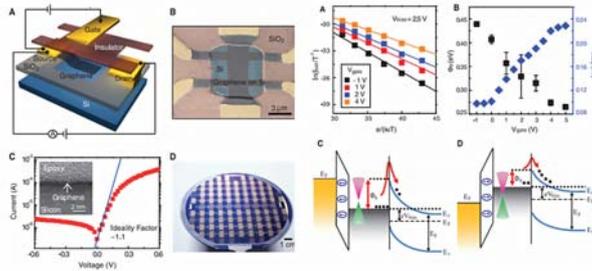


图 3.8 石墨烯 - 硅的肖特基接触实验模型。摘自文献 [47]。

在这一小节中，我们主要利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附硅衬底的原子结构和电子性质，并解释石墨烯 - 硅界面形成肖特基势垒形成的物理机制。我们考虑多种不同的石墨烯硅衬底，包括洁净和氢化 Si(100) 衬底，以及掺杂氢化 Si(100) 衬底。我们发现，石墨烯吸附不同的硅衬底时，性质也完全不同。而且，我们的理论模拟结果与以前的实验结论也是完全一致的。

3.4.2 计算模型和方法

Si(100) 表面是最重要的硅表面，也是实验和理论上研究最广泛的硅表面。所以，实验上石墨烯也一般是用支撑于 Si(100) 衬底^[22,23]。目前，理论上存在四种不同的洁净 Si(100) 表面重构，分别是对称 (symmetric)p(2×1)、反对称 (asymmetric)p(2×1)、p(2×2) 和 c(4×2)。对称 p(2×1)Si(100) 表面，理论计算

显示是不稳定的，而且呈现金属性。而其它三种 Si(100) 表面重构均呈现半导体性。氢化 Si(100) 表面只有对称 (symmetric)p(2×1) 一种表面重构。在这个工作中，我们主要考虑三种不同的石墨烯 Si(100) 衬底，包括对称 p(2×1)、反对称 p(2×1) 洁净 Si(100) 表面和氢化 Si(100)-(2×1) 表面，它们分别表示为 S_Si(100)、A_Si(100) 和 H_Si(100)。

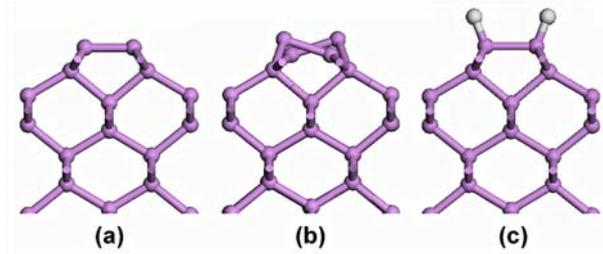


图 3.9 三种不同的 Si(100) 表面的原子结构，(a)S_Si(100)、(b)A_Si(100) 和 (c)H_Si(100)。其中，白色和紫色的圆球分别代表氢和硅原子。

为了模拟石墨烯吸附硅衬底的杂化纳米结构，一个 $3 \times \sqrt{39}$ 的石墨烯超单胞可以与 Si(100) 衬底形成晶格匹配，失配率仅为 2% 左右。石墨烯吸附三种不同的 Si(100) 衬底的原子结构如图 3.10 所示，分别表示为 G/S_Si(100)、G/A_Si(100) 和 G/H_Si(100)。

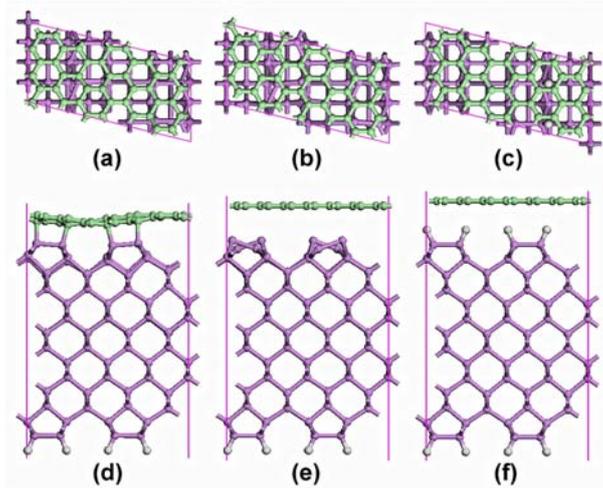


图 3.10 石墨烯吸附于三种不同的 Si(100) 表面的原子结构，(a)G/S_Si(100)、(b)G/A_Si(100) 和 (c)G/H_Si(100)。其中，白色、紫色和橄榄色的圆球分别代表氢、硅和碳原子。

另外，我们考虑了不同掺杂类似的石墨烯硅衬底，包括磷 (P) 和铝 (Al) 两种杂质原子掺杂，分别代表 n 型和 p 型掺杂，而且考虑了两种不同的掺杂浓度 (0.9% 和 10.7%)。其中，0.9% 低浓度掺杂分别用 n-Si(100) 和 p-Si(100) 来表示，而 10.7% 高浓度分别用 nn-Si(100) 和 pp-Si(100) 来表示。

在本节的研究中，第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49]，并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]，尤其对于石墨烯 - 硅界面这种非金属体系而已。平面波的动能截止能量设置为 500 eV。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格，并采用 5×2 的 k 点网格。结构优化采取共轭梯度 (CG) 方法^[58]，能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/Å。另外，所有计算过程中均加入了偶极修正^[59]，以便消除静电势，原子力和总能量计算因为周期性边界条件而引起的误差。

为了估计石墨烯吸附硅衬底的稳定性，它们之间的界面结合能可以定义为：

$$E_b = E_{G/Si(100)} - E_G - E_{Si(100)} \quad (3.7)$$

其中， $E_{G/Si(100)}$ 、 E_G 和 $E_{Si(100)}$ 分别代表石墨烯吸附 Si(100) 表面的杂化体系、纯净的石墨烯和 Si(100) 表面的总能量。作为一个基准，以便验证 DFT-D2 计算的准确性，我们选择一个双层石墨烯的实例，DFT-D2 计算双层石墨烯 (晶格常数为 $a = b = 2.47 \text{ \AA}$) 的层间距和结合能分别为 3.25 Å 和 -25 meV/C，完全符合以前的实验测量^[60,61] 和理论 vdW 计算^[62]。

3.4.3 结果讨论与分析

首先，我们检测了 Si(100) 表面的原子结构和性质，如图 3.9 和图 3.11 所示。很明显，我们的计算结果与以前的实验测量和理论计算都是一致的。在洁净对称 $p(2 \times 1)Si(100)(S_Si(100))$ 表面，最外层相邻的两个硅原子会形成对称的硅二聚物 $Si=Si$ ，并且在硅的本征能隙中引入了成键 π 和反键 π^* 两个能态，并呈现金属性。而在洁净不对称 $p(2 \times 1)Si(100)(A_Si(100))$ 表面，最外层相邻的两个硅原子会形成硅二聚物 $Si=Si$ ，但它们是不对称的，因此也会在硅的本征能隙中引入了成键 π 和反键 π^* 两个能带，但是 A_Si(100) 显示半导体性，而且能

隙很小。在氢化 $(2 \times 1)\text{Si}(100)$ ($\text{H-Si}(100)$) 表面, 氢原子会消除 π 和 π^* 这个两个电子态, 使得 $\text{H-Si}(100)$ 表面的能隙很大, 已经接近本征硅的能隙。

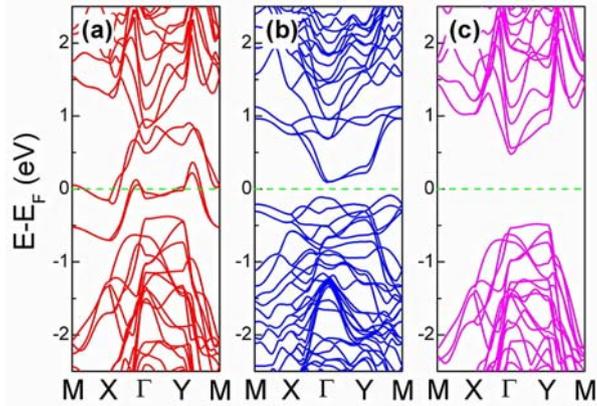


图 3.11 三种不同的 $\text{Si}(100)$ 表面的电子能带结构, (a) $\text{S-Si}(100)$ 、(b) $\text{A-Si}(100)$ 和 (c) $\text{H-Si}(100)$ 。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

而且, 我们也研究了掺杂氢化 $\text{Si}(100)$ 表面的电子性质, 包括不同的掺杂类型和掺杂浓度, 如图 3.12 所示。我们的计算结果也与以前的实验测量和理论计算都是相符的。不同的 P 和 Al 原子掺杂氢化 $\text{Si}(100)$ 薄膜, 会分别形成 n 型和 p 型掺杂。另外, 我们发现通过改变掺杂浓度也可以调节氢化 $\text{Si}(100)$ 薄膜的性质, 比如说增大掺杂浓度会减小 n 型硅或者增大 p 型硅的功函数。

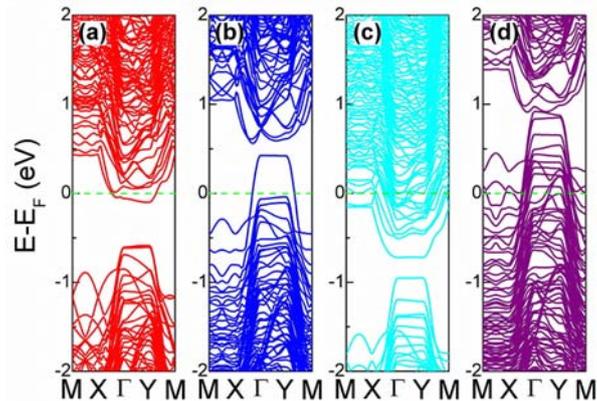


图 3.12 不同的掺杂氢化 $\text{Si}(100)$ 表面的电子能带结构, (a) $\text{n-Si}(100)$ 、(b) $\text{p-Si}(100)$ 、(c) $\text{nn-Si}(100)$ 和 (d) $\text{pp-Si}(100)$ 。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

表 3.1 DFT-D2 计算石墨烯吸附于不同的 Si(100) 表面时的平衡间距 D_0 (Å) 和对应的石墨烯 - 硅界面结合能 E_b (meV/C)。

DFT-D2	D_0	E_b
G/S_Si(100)	2.34	-35.1
G/A_Si(100)	3.23	-27.0
G/H_Si(100)	2.70	-26.3

接着, 我们研究了石墨烯吸附硅衬底杂化纳米体系的吸附行为。如表 3.1 所示, 石墨烯吸附于对称 S_Si(100)、不对称 A_Si(100) 和氢化 H_Si(100) 三种不同硅衬底时的层间距分别是 2.34、3.23 和 2.70 Å, 其对应的界面结合能分别为 -35.1、-27.0 和 -26.3 meV/C。因此, 石墨烯是化学吸附于对称 S_Si(100) 表面但物理吸附于氢化 H_Si(100) 表面, 这个计算结果与以前的实验测量是一致的。而且, 石墨烯是物理吸附于不对称 A_Si(100) 表面, 这个构型并没有在实验中被发现, 所以, 我们的第一性原理计算不但清楚地解释了实验结果, 并且给出石墨烯 - 硅的新的原子结构和性质。

石墨烯吸附于三种不同的 Si(100) 表面的电子能带结构如图 3.13 所示。因为石墨烯与对称 S_Si(100) 表面的化学共价成键作用, 石墨烯的 Dirac 点被破坏, 并产生一个 0.15 eV 的小能隙。类似的石墨烯 Dirac 点打开能隙的性质, 实验和理论都可以在石墨烯吸附于 SiC 衬底时观察到^[29]。因此, 杂化石墨烯 - 对称 S_Si(100) 体系也是一个不错的晶体管候选材料。

不同的是, 石墨烯吸附于不对称 A_Si(100) 表面和氢化 H_Si(100) 表面时, 其 Dirac 点几乎没有被弱的范德华力相互作用所影响, 仅仅在 Dirac 点处打开非常小的能隙, 大约 3 meV 在不对称 A_Si(100) 表面和 2 meV 在氢化 H_Si(100) 表面。这个数值接近于杂化 Graphene-MoS₂ (2 meV) 和 Graphene-MoSe₂ (2 meV) 体系打开的能隙数值, 却远远低于室温的热力学涨落 $k_B T$ (25 meV), 实验上是探测不到的。因此, 石墨烯的优异电子性质在这两个 Si(100) 表面均可以完美地保持。需要指出的是, 石墨烯 Dirac 点处的能隙还可以通过其它外界条件来调控, 例如层间距和外加电场等等, 因此, 杂化石墨烯 - 硅纳

米体系可以作为新一代的电子元件的候选者。

而且，石墨烯吸附不对称 A_Si(100) 表面和氢化 H_Si(100) 表面时，在它们的界面间发现了非常少量的电荷从 Si(100) 表面转移到石墨烯层，使得石墨烯的 Dirac 点下移，分别低于体系的费米能级 -0.02 和 -0.06 eV，导致很弱的 n 型掺杂石墨烯。总而言之，不对称 A_Si(100) 表面和氢化 H_Si(100) 表面可以保持石墨烯的 Dirac 电子不受干扰，可以作为完美的石墨烯衬底。

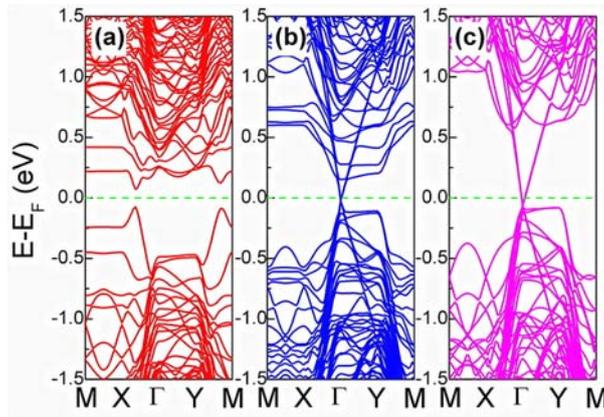


图 3.13 石墨烯吸附于三种不同的 Si(100) 表面的电子能带结构，(a)G/S_Si(100)、(b)G/A_Si(100) 和 (c)G/H_Si(100)。其中，费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

前面我们已经知道，紧束缚理论可以给出石墨烯在 Dirac 点处的线性色散关系，可以表示为：

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F k)^2} \quad (3.8)$$

其中， Δ 是指石墨烯中两个子晶格的能量误差 (对于纯净的石墨烯而言 $\Delta = 0$)。根据 DFT-D2 的能带计算，石墨烯吸附于不对称 A_Si(100) 表面和氢化 H_Si(100) 表面的费米速度大约为 $v_F = 0.8 \times 10^6$ m/s，接近于纯净的石墨烯的费米速度。需要指出的是，DFT 计算一般会低估石墨烯的费米速度大约 15~20% 左右。因此，石墨烯的本征优异电子性质，尤其是高电子迁移率，可以完美地保持在不对称 A_Si(100) 和氢化 H_Si(100) 衬底上。

最后，我们还研究了石墨烯吸附于不同掺杂氢化 Si(100) 表面的原子和电子性质。如表 3.2 所示，石墨烯吸附于不同掺杂氢化硅衬底的层间距和结合

表 3.2 DFT-D2 计算石墨烯吸附于掺杂氢化 Si(100) 衬底时的平衡间距 D_0 (Å), 对应的界面结合能 E_b (meV/C) 和石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动 ΔE_D (eV) 以前不同掺杂氢化 Si(100) 衬底的功函数。纯净的石墨烯的功函数大约为 4.30 eV。

DFT-D2	D_0	E_b	ΔE_D	W_f
G/n-Si(100)	2.68	-38.2	-0.44	3.47
G/p-Si(100)	2.67	-36.7	0.09	4.67
G/nn-Si(100)	2.59	-40.1	-0.49	3.32
G/pp-Si(100)	2.56	-37.5	0.20	4.72

能, 与石墨烯吸附未掺杂的氢化硅衬底相比, 其实变化很小, 基本可以忽略不计。也就是说, 石墨烯与掺杂氢化 Si(100) 衬底的界面之间依然是范德华力弱相互作用, 石墨烯是物理吸附于掺杂氢化 H.Si(100) 衬底, 我们的计算结果也是与以前的实验测量是完全一致的。

更有意思的是, 根据石墨烯吸附掺杂氢化 Si(100) 衬底的能带计算表明, 石墨烯吸附不同掺杂类型 (n 型或者 p 型) 的硅衬底时他们的接触界面间存在不同的电荷转移现象, 这是因为他们具有不同的功函数。我们的能带计算结果显示: 当石墨烯吸附 n 型硅衬底是, 其 Dirac 点会下移到费米能级以下 (对于 G/n-Si(100) 而言, $\Delta E_D = -0.44$ eV; 对于 G/nn-Si(100) 而言, $\Delta E_D = -0.49$ eV), 形成 n 型掺杂石墨烯, 电子导电; 而当石墨烯吸附 p 型硅衬底时, 其 Dirac 点会上移到费米能级以上 (对于 G/p-Si(100) 而言, $\Delta E_D = 0.09$ eV; 对于 G/pp-Si(100) 而言, $\Delta E_D = 0.20$ eV), 形成 p 型掺杂石墨烯, 空穴导电。而且通过控制衬底的掺杂浓度, 也就是调控它们的功函数, 我们可以控制石墨烯的掺杂浓度, 也就是说, 这个方法是可以调控的。另外, 可以注意到, 我们的计算结果与最近的实验上研究石墨烯吸附 p 型 Si(111) 衬底的测量结果 ($\Delta E_D = 0.29$ eV)^[24] 是完全一致的。

因此, 我们提出一个实现掺杂石墨烯的新方法, 也许在实验上更容易来实现。而且, 这个方法跟以前实验和理论上提出的其它方法相比, 比如, 石墨烯-金属接触、分子吸附石墨烯和原子掺杂石墨烯等等, 我们的实现掺杂石墨烯

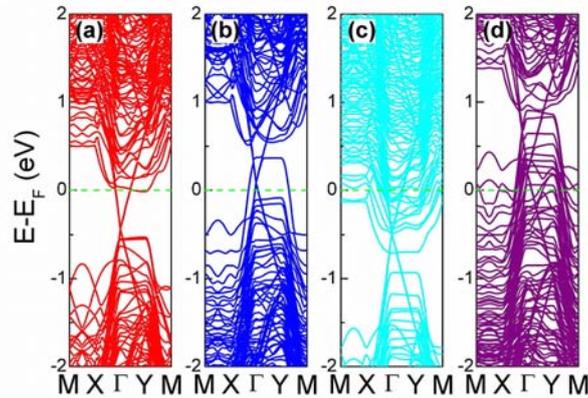


图 3.14 石墨烯吸附于不同掺杂氢化 Si(100) 表面的电子能带结构, (a)G/n-Si(100)、(b)G/p-Si(100)、(c)G/mn-Si(100) 和 (d)G/pp-Si(100)。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

的方法不会破坏石墨烯的优良电学特性, 而且是可以调控的。

另外, 由于石墨烯 - 硅界面间形成不同的电荷转移, 电子和空穴也在它们的界面间被完美的分离, 形成电子 - 空穴对, 这个结论与它们的差分电荷图 ($\Delta\rho = \rho(G/Si(100)) - \rho(G) - \rho(Si(100))$) 结论一致, 如图 3.15 所示。杂化石墨烯 - 硅纳米体系的这个特性也许可以制造新型石墨烯电子器件。

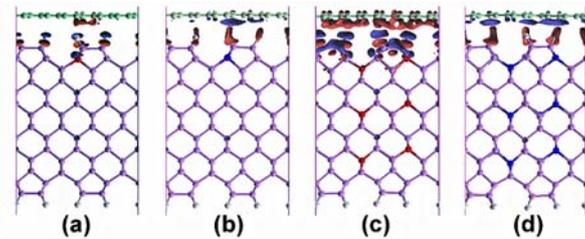


图 3.15 石墨烯吸附于不同掺杂氢化 Si(100) 表面的原子结构和电荷差分图 (单位是 $0.001 e/\text{\AA}^3$), (a)G/n-Si(100)、(b)G/p-Si(100)、(c)G/mn-Si(100) 和 (d)G/pp-Si(100)。红色和蓝色区域分别代表电子增加和减少。

这里, 我们还给出了石墨烯 - 硅界面间发现电荷转移的详细解释。基于 Schottky-Mott 模型, 在金属 - 半导体肖特基接触时形成的界面间, 功函数较小的体系将向功函数较大的体系转移部分电子, 以保持它们的杂化体系的费米能级 (功函数) 是一致的。根据 DFT-D2 计算, 石墨烯的功函数是 $W_f(G) = 4.30$

eV, 而掺杂硅衬底的功函数分别为 $W_f(\text{n-Si}(100)) = 3.47 \text{ eV}$ 、 $W_f(\text{p-Si}(100)) = 4.67 \text{ eV}$ 、 $W_f(\text{nn-Si}(100)) = 3.32 \text{ eV}$ 和 $W_f(\text{pp-Si}(100)) = 4.72 \text{ eV}$ 。以前实验测量石墨烯的功函数大约是 $4.5 \text{ eV}^{[18]}$, 理论计算计算的结果是 $4.2\sim 4.7 \text{ eV}^{[33-36]}$ 。因此, 墨烯 - 硅界面间的电荷转移源自于石墨烯的功函数大于 n 型硅衬底但是小于 p 型硅衬底。而且, 调节硅衬底的掺杂浓度可以控制其功函数。

基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系, 掺杂石墨烯的载流子 (电子和空穴) 浓度可以表示为:

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (3.9)$$

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算, 石墨烯吸附不同掺杂硅衬底的载流子浓度分别为: $N_e(\text{G/nn-Si}) = 1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($N_e(\text{G/n-Si}) = 1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) and $N_h(\text{G/pp-Si}) = 2.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($N_h(\text{G/p-Si}) = 6.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)。我们的计算的掺杂石墨烯的载流子浓度的数值是接近于实验上测试石墨烯吸附 p 型 Si(111) 衬底的空穴浓度 ($N_h(\text{G/p-Si}(111)) = 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)^[24], 而且比室温下石墨烯的本征载流子浓度 ($n = \pi k_B^2 T^2 / 6 \hbar v_F^2 = 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 高出两个数量级。因此, 石墨烯 - 硅界面间的电荷转移可以形成有效和可控的电子和空穴掺杂石墨烯, 这也是为什么实验上可以制造出基于石墨烯 - 硅杂化体系的高性能肖特基二极管^[47]。

这里, 我们还详细地研究了石墨烯 - 硅界面间的肖特基势垒形成的物理机制。我们已经知道, 肖特基接触紧能在石墨烯与掺杂硅衬底之间形成, 如图 3.16 所示, 因为它们具有不同的功函数。根据 Schottky-Mott 模型, n 型肖特基势垒 Φ_{Bn} 定义为金属的功函数 W_f 与半导体的电子亲和势 χ 之差, 即 $\Phi_{Bn} = W_f - \chi$; 而 p 型肖特基势垒 Φ_{Bp} 定义为为金属的功函数 W_f 与半导体的电离势 I 之差, 即 $\Phi_{Bp} = I - W_f = E_g - \Phi_{Bn}$, 其中, E_g 是半导体的本征能隙。根据这个模型, 我们计算得到石墨烯吸附 n 型和 p 型硅衬底是的肖特基势垒分别为: $\Phi_{Bn} = W_f(\text{G}) - \chi(\text{H-Si}(100)) = 0.52 \text{ eV}$ 和 $\Phi_{Bn} = I(\text{H-Si}(100)) - W_f(\text{G}) = E_g(\text{H-Si}(100)) - \Phi_{Bn} = 0.12 \text{ eV}$ 。DFT-D2 计算出的石墨烯 - 硅 n 型肖特基势垒与实验测量数值相符 ($\Phi_{Bn} = 0.41 \text{ eV}$), 但是 p 型肖特基势垒计算结果小于实验值 ($\Phi_{Bp} = 0.45 \text{ eV}$), 这是因为 DFT 计算会低估半导体的带隙。如果采用 HSE 高精度计算, n 型和 p 型肖特基势垒的计算结果与实验数据都是相符的。

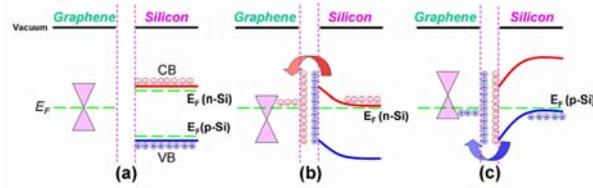


图 3.16 石墨烯吸附硅衬底的肖特基接触模型图。(a)G/Si(100)、(b)G/p-Si(100)、(c)G/n-Si(100)。

值得注意的是，实验中发现石墨烯的功函数可以通过石墨烯 - 硅衬底之间的电场进行调节，我们利用第一性原理计算也发现了这个特性，而且石墨烯的功函数随着外电场变化是线性变化关系，与实验测量的数据拟合结论一致。而且，这个完美地解释了实验中测量石墨烯 - 硅的肖特基势垒也是线性变化的，如图 3.17 所示。因此，石墨烯 - 硅的肖特基接触势垒是可以调控的，也就是说，可以制造可调控的基于石墨烯 - 硅的高性能晶体管。

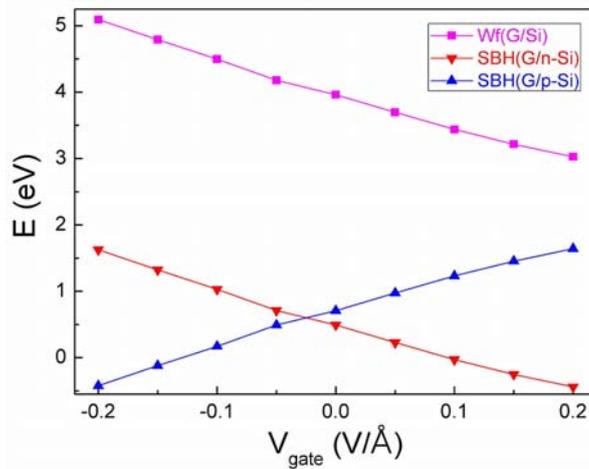


图 3.17 石墨烯吸附硅衬底的功函数和肖特基势垒的变化情况。

另外，通过杂化石墨烯 - 硅纳米体系与纯净体系的电子性质对比，也可以粗略估计它们之间的肖特基势垒。在这个方法中，需要对不同体系的电势选择取同一个参考势，比如真空能级。图 3.19 是石墨烯吸附硅表面前后时掺杂氢化 Si(100) 衬底的总态密度的变化情况。通过它们的费米能级的移动可以估计石墨烯 - 硅的 n 型和 p 型肖特基接触势垒分别为 $\Phi_{Bn} = 0.39 \text{ eV}$ 和 $\Phi_{Bp} =$

0.31 eV, 这个方法估算的结果与实验测试数据基本相符。

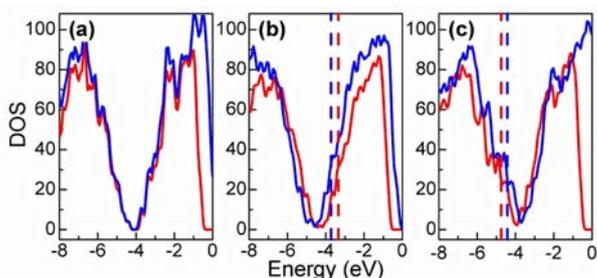


图 3.18 石墨烯吸附硅表面前后时掺杂氢化 Si(100) 衬底的总态密度的变化情况。(a)G/Si(100)、(b)G/p-Si(100)、(c)G/n-Si(100)。红色实线代表接触前氢化 Si(100) 衬底的总态密度, 红色虚线代表其费米能级; 蓝色实线代表接触后石墨烯 - 硅杂化体系的总态密度, 蓝色虚线代表其费米能级。注意: 所有体系的真空能级都设置为 0, 因此, 虚线处的费米能级代表是体系的功函数。

3.4.4 小结

在这小节中, 我们利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附硅衬底的原子结构和电子性质。我们的计算结果显示, 石墨烯是化学吸附洁净对称 Si(100) 表面, 但是物理吸附洁净不对称和氢化 Si(100) 表面。因此, 石墨烯的 Dirac 点在洁净对称 Si(100) 表面会被破坏, 打开一个 0.15 eV 的能隙; 但是石墨烯与洁净不对称和氢化 Si(100) 表面是弱范德华力相互作用, 所以石墨烯的优异性质会被完美地保持, 这两个表面都可以作为完美的石墨烯衬底。更有意思的是, 石墨烯吸附掺杂氢化硅衬底时, 存在不同的电荷转移现象, 分别在 P 掺杂的 n 型硅衬底上形成 n 型掺杂石墨烯, 而在 Al 掺杂的 p 型硅衬底上形成 p 型掺杂石墨烯。因此, 石墨烯与掺杂硅衬底之间可以形成有效的肖特基接触, 其 n 型和 p 型肖特基势垒分别计算为 0.39 和 0.31 eV。我们的第一性原理计算结果与实验测量结果是完全一致的。

3.5 石墨烯吸附金刚石衬底

3.5.1 研究动机

我们已经知道, 很多高性能石墨烯晶体管都是以硅 (Si 和 SiO₂) 做为石墨烯衬底。但是, 石墨烯是化学吸附洁净的硅衬底, 共价成键会破坏石墨烯的

Dirac 点, 降低其电学特性。而且, 大部分石墨烯衬底, 包括 Si 和 SiO₂, 具有较低的表面声子能量和较大的表面缺陷密度, 并不利于大尺度和高质量的石墨烯的形成和制备。

最近, 类金刚石碳薄膜 (diamond-like carbon, DLC)^[63] 和金刚石表面^[64,65], 因为金刚石具有较高的表面声子能量和较小的表面缺陷密度^[66], 在实验上被证明可以作为新的理想石墨烯衬底, 有利于形成和制备大尺度和高质量的石墨烯。而且, Wu 等人^[63] 已经在 DLC 薄膜上实现了高性能的石墨烯射频场效应晶体管, 而 Yu 等人^[65] 也合成了基于单晶金刚石基板的高性能石墨烯场效应晶体管, 如图 3.19 和图 3.20 所示。然而, 石墨烯吸附金刚石衬底的原子结构目前还是未知的, 而且这个衬底对石墨烯的影响也还不清楚。所以, 急需研究石墨烯 - 金刚石界面的原子和电子性质。

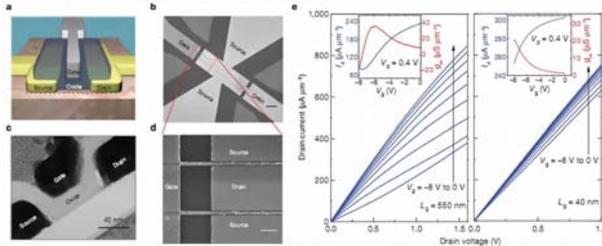


图 3.19 基于 DLC 衬底的高性能石墨烯射频晶体管。摘自文献^[63]。

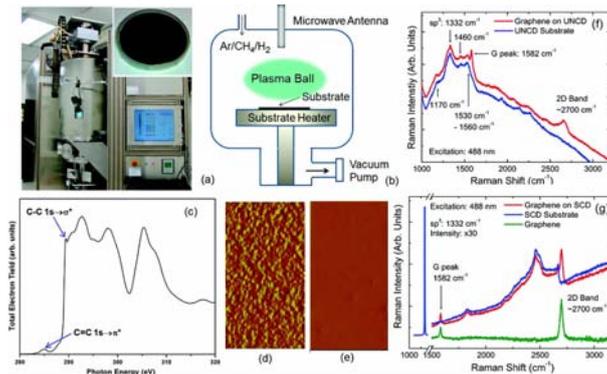


图 3.20 基于单晶金刚石基板的石墨烯场效应晶体管。摘自文献^[65]。

在理论方面, Ma 等人^[56] 利用第一性原理计算研究了石墨烯吸附金刚石 (111) 表面的电磁性质, 发现石墨烯与金刚石的相互作用较强, 而且磁性金刚

石 (111) 衬底会诱导石墨烯产生磁性并在石墨烯 Dirac 点处打开较大的能隙 ($0.4\sim 0.8\text{ eV}$), 如图 3.21 所示。而且, 这个磁性的石墨烯 - 金刚石体系不同于以前研究的非磁的杂化石墨烯衬底纳米体系, 也许可以用于新型电磁元件。但是, 理论和实验均证明, 洁净的金刚石 (111) 表面是极其不稳定的, 一般会 发生著名的 Pandey-chain 表面重构^[67,68], 导致这个表面是非磁的和金属的, 而 Ma 等人的理论工作并没有考虑这个表面重构问题, 其计算结论也与实验不符, 因为实验上合成的石墨烯吸附金刚石衬底的杂化纳米体系并没有探测到磁性。另一方面, 金刚石 (100) 表面才是重要的金刚石表面, 而且是最常见的化学汽相淀积法的生长表面^[69,70], 而 Ma 等人的理论工作也没有考虑这个金刚石表面。因此, 石墨烯吸附金刚石表面的纳米杂化体系的原子和电子性质值得进一步深层的理论研究。

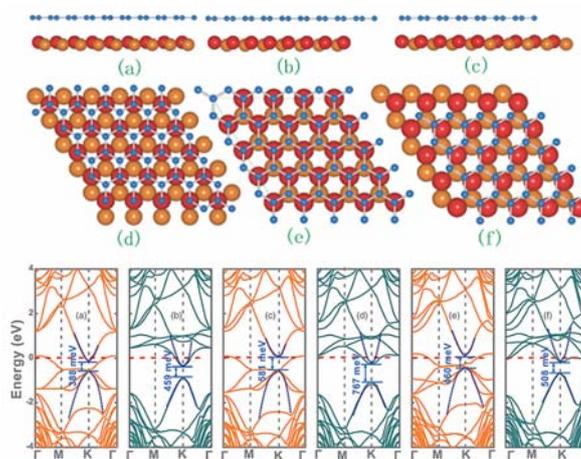


图 3.21 石墨烯吸附磁性金刚石 (111) 表面杂化体系的原子结构和电子能带结构性质。摘自文献^[56]。

在这一小节中, 我们主要利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附金刚石衬底的原子和电子性质, 我们的理论模型结果与实验测量结果完全相符, 而且还发现不同的金刚石表面衬底对石墨烯的影响也不同。

3.5.2 计算模型和方法

金刚石 (100) 和 (111) 表面都是重要的金刚石表面, 而且是常见的化学汽相淀积法的生长表面^[69,70]。在本节中, 我们考虑四种不同的金刚

石表面，包括洁净金刚石 (100) 表面、氢化金刚石 (100) 表面、重构洁净金刚石 (111) 表面和氢化金刚石 (111) 表面，如图 3.22 所示，分别表示为 C₂D(100)、H₂D(100)、C₂D(111) 和 H₂D(111)。

为了模拟石墨烯吸附不同金刚石衬底的杂化纳米结构，两个不同的石墨烯超单胞， $2\sqrt{13} \times \sqrt{21} R14.08^\circ$ 和 2×2 ，可以分别于与金刚石 (100) 和 (111) 表面形成晶格匹配，失配率仅为 2% 左右。石墨烯吸附四种不同的金刚石衬底的原子结构如图 3.22 所示，分别表示为 G/C₂D(100)、G/H₂D(100)、G/C₂D(111) 和 G/H₂D(111)。

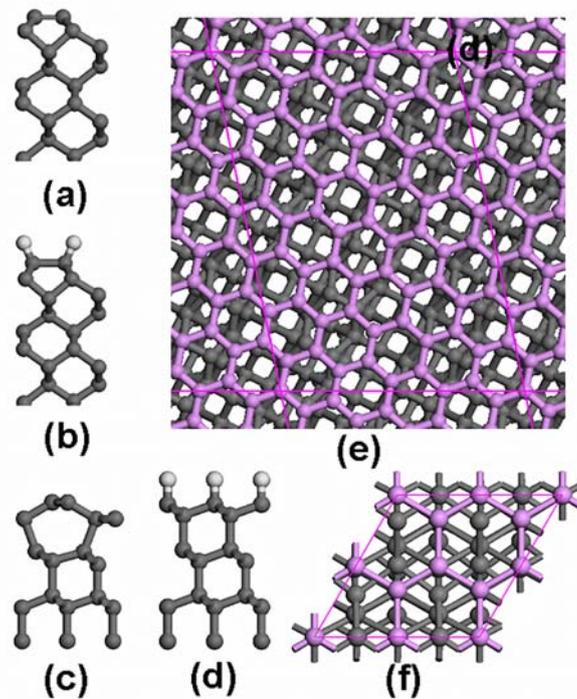


图 3.22 四种不同的金刚石表面以及石墨烯吸附金刚石 (100) 和 (111) 表面的原子结构，(a)C₂D(100)、(b)H₂D(100)、(c)C₂D(111)、(d)H₂D(111)、(e)G/C₂D(100) 和 (f)G/C₂D(111)。其中，白色、灰色和紫色的圆球分别代表金刚石衬底的氢、硅原子和石墨烯的碳原子。

在本节的研究中，第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 ISESTA 软件包^[71]。我们选用 vdW-DF 泛函^[72]，计算石墨烯 - 金刚石杂化体系，因为 vdW-DF 方法可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[73-76]。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格，对于石墨烯吸附金刚石 (100) 和 (111) 表面分别采用 5×3 和 16×16 的 k 点网格，并选取 10^4 k 点数目计算石墨

烯 Dirac 点处打开的微小能隙。所有的结构优化采取共轭梯度 (CG) 方法^[58], 能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/Å。所有计算过程均使用双重 Zeta 加极化轨道基组 (DZP) 来描述所有原子 ($H1s$ 和 $C2s^22p^2$) 的价电子, 并采用数值原子轨道基组的线性组合 (LCAO)^[77]。另外, 所有计算过程中均加入了偶极修正^[59], 以便消除静电势, 原子力和总能量计算因为通过定期的边界条件而引起的误差。

为了估计石墨烯吸附金刚石衬底的稳定性, 它们之间的界面结合能可以定义为:

$$E_b = E_{G/D} - E_G - E_D \quad (3.10)$$

其中, $E_{G/D}$ 、 E_G 和 E_D 分别代表石墨烯吸附金刚石衬底的杂化体系、纯净的石墨烯和金刚石衬底的总能量。作为一个基准, 以便验证 vdW-DF 计算的准确性, 我们选择一个双层石墨烯的实例, vdW-DF 计算双层石墨烯的层间距和结合能分别为 3.34 Å 和 -31 meV/C, 完全符合以前的实验测量^[60,61] 和理论 vdW 计算^[62]。

3.5.3 结果讨论与分析

首先, 我们研究了四种不同金刚石表面的原子结构和电子性质, 如图 3.23 所示。而且, 我们的计算结果与以前的实验测量和理论计算都是一致的^[78]。在洁净金刚石 (100) 表面 (C.D(100)), 最外层相邻的两个碳原子会形成对称的碳二聚物 $C=C$, 并且在金刚石的本征能隙中引入了成键的占据态 π 和反键的为占据态 π^* , 使得 C.D(100) 表面变成小能隙的半导体。而氢化金刚石 (100) 表面 (H.D(100)), 氢原子会消除 π 和 π^* 这个两个电子态, 使得 H.D(100) 表面的能隙很大, 已经接近本征金刚石的本征能隙。在洁净金刚石 (111) 表面 (C.D(111)) 存在 Pandey-chain 表面重构, 最外层两行碳原子形成锯齿形链 $-[C=C]-$, 使得 C.D(111) 表面显示非磁性和金属性。而氢化金刚石 (111) 表面 (H.D(111)) 与氢化金刚石 (100) 表面 (H.D(100)) 一样, 也是大能隙的半导体。

接着, 我们研究了石墨烯吸附金刚石衬底的原子和电子性质。如表 3.3 所示, 石墨烯吸附洁净金刚石 (100) 表面 (C.D(100))、氢化金刚石 (100)(H.D(100))、洁净金刚石 (111) 表面 (C.D(111)) 和氢化金刚石 (111) 表面 (H.D(111)) 这四种不同金刚石衬底时的层间距分别是 3.36、2.86、3.34 和 2.89

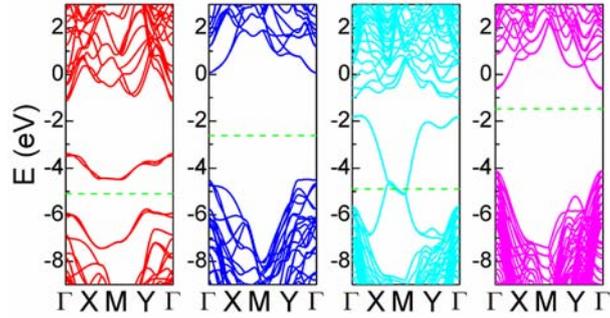


图 3.23 四种不同的金刚石表面的电子能带结构, (a)C.D(100)、(b)H.D(100)、(c)C.D(111)和 (d)H.D(111)。其中, 真空能级设置为 0 而费米能级用绿色虚线标记。

表 3.3 DFT vdW-DF 计算石墨烯吸附于四种不同的金刚石表面时的平衡间距 D_0 (Å) 和对应的石墨烯 - 金刚石界面结合能 E_b (meV/C)。

vdW-DF	D_0	E_b
G/C.D(100)	3.36	-57
G/H.D(100)	2.86	-50
G/C.D(111)	3.34	-58
G/H.D(111)	2.89	-58

Å, 其对应的界面结合能分别为 -57、-50、-58 和 -58 meV/C。值得注意的是, 石墨烯吸附两种洁净金刚石表面 (C.D(100) 和 C.D(111)) 时的层间距数值非常接近石墨和双层石墨烯的层间距数值 3.35 Å。而且, 石墨烯吸附两种氢化金刚石表面 (H.D(100) 和 H.D(111)) 时的层间距数值也非常接近石墨烯吸附氢化 SiO₂ 表面的层间距数值 2.9 Å。可以看出, 我们的 vdW-DF 计算石墨烯吸附金刚石衬底的结果是非常可信的。因此, 石墨烯通过弱的范德华力来物理吸附于金刚石衬底, 而金刚石是一个不错的石墨烯衬底。

而且, 根据石墨烯吸附金刚石衬底的电子能带结构计算结果来看, 如图 3.24 所示, 石墨烯的 Dirac 点吸附四种不同的金刚石表面时并没有受到明显地影响。不过, 因为石墨烯与金刚石表面的轻微地轨道杂化作用, 石墨烯的 Dirac

点在四种不同的金刚石表面，分别打开 3(C_D(100))、1(H_D(100))、5(C_D(111)) 和 4(H_D(100)) meV 的微小能隙。这些能隙数值接近于杂化 Graphene-MoS₂ ($2 meV$) 和 Graphene-MoSe₂ ($2 meV$) 体系打开的能隙数值，却远远低于室温的热力学涨落 $k_B T$ ($25 meV$)，实验上是探测不到的。因此，石墨烯的优异电子性质在金刚石衬底上可以完美地保持，金刚石可以作为完美的石墨烯衬底，我们的计算模拟结果与实验测量完全相符。需要指出的是，Ma 等人^[56]的第一性原理的理论工作却预言石墨烯与金刚石 (111) 表面之间，因为没有考虑金刚石表面 (111) 的 Pandey-chain 表面重构情况，石墨烯 π 电子态和金刚石表面碳悬挂键电子态的相互作用较强，墨烯吸附金刚石 (111) 表面显示很小的石墨烯吸附高度 ($2.78\sim 2.98 \text{ \AA}$) 并在石墨烯 Dirac 点处打开很大的能隙 ($0.4\sim 0.8 eV$)。

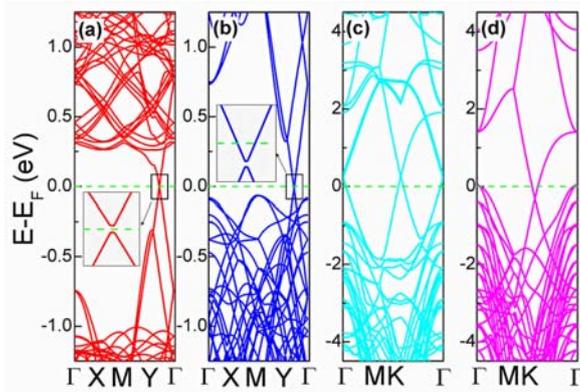


图 3.24 石墨烯吸附于四种不同的经金刚石表面的电子能带结构，(a)G/C_D(100)、(b)G/H_D(100)、(c)G/C_D(111) 和 (d)G/H_D(111)。其中，费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

有趣的是，石墨烯吸附洁净金刚石 (100) 表面的费米能级依然停留在诱导的小能隙中，这表面它们之间不存在电荷转移。而石墨烯吸附氢化金刚石 (100) 表面是，界面间存在很少量的电荷转移，使得石墨烯的 Dirac 点低于费米能级 $-0.01 eV$ ，导致很弱的 n 型掺杂石墨烯。不同的是，石墨烯吸附金刚石 (111) 表面时，存在很明显地电荷转移现象，使得石墨烯吸附洁净金刚石 (111) 表面的 Dirac 点上移 $0.26 eV$ 到费米能级以上，却在吸附氢化金刚石 (111) 表面下移 $-0.31 eV$ 到费米能级以下，在洁净和氢化金刚石 (111) 表面分别导致很强的 n 型和 p 型掺杂石墨烯。这种电荷转移现象可以通过 Schottky-Mott 模型来解释和理解，因为石墨烯的功函数 ($4.4 eV$) 小于洁净金刚石表面的功函数 (4.9

eV) 而大于氢化金刚石表面的电离势 (3.5 eV)^[78]。值得注意的是, vdW-DF 计算石墨烯的功函数与以前的理论计算 (4.2~4.7 eV)^[33-36] 和实验测量 (4.6 eV)^[18] 都是完全相符的。

这里, 我们依然可以利用紧束缚理论计算出石墨烯在 Dirac 点处的线性色散关系, 可以表示为:

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F k)^2} \quad (3.11)$$

其中, Δ 是指石墨烯中两个子晶格的能量误差 (对于纯净的石墨烯而言 $\Delta = 0$)。根据 vdW-DF 的能带计算, 石墨烯吸附于金刚石衬底的费米速度大约为 $v_F = 0.8 \times 10^6$ m/s, 接近于纯净的石墨烯的费米速度。需要指出的是, DFT 计算一般会低估石墨烯的费米速度大约 15~20% 左右。因此, 石墨烯的本征优异电子性质, 尤其是高电子迁移率, 可以完美地保持在金刚石衬底上, 与实验观察完全一致。

而且, 基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系, 掺杂石墨烯的载流子 (电子和空穴) 浓度可以表示为:

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (3.12)$$

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算, 石墨烯吸附不同金刚石 (111) 表面的载流子浓度分别为: $N_h(\text{G/C-D}(111)) = 5 \times 10^{11}$ cm^{-2} 和 $(N_e(\text{G/H-D}(111)) = 7 \times 10^{12}$ cm^{-2})。我们的计算的掺杂石墨烯的载流子浓度的数值比室温下石墨烯的本征载流子浓度 ($n = \pi k_B^2 T^2 / 6 \hbar v_F^2 = 6 \times 10^{10}$ cm^{-2}) 高出两个数量级。因此, 石墨烯 - 金刚石 (111) 界面间的电荷转移可以形成有效和可控的电子和空穴掺杂石墨烯, 而且这个石墨烯 - 金刚石杂化体系可以形成本征的肖特基二极管, 不同于上一节讨论的石墨烯 - 硅杂化体系, 必须通过掺杂衬底来实现电荷转移。

3.5.4 小结

在这一小节中, 我们主要利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附金刚石衬底的吸附行为。我们的计算结果发现, 石墨烯通过弱的范德华力物理吸附于金刚石 (100) 和 (111) 表面, 并不影响石墨烯的高电子迁移率, 虽然, 石墨烯 Dirac 点处打开了几乎可以忽略不计的微小能隙 (1~5 meV)。有趣的是, 石墨

烯与金刚石 (100) 界面并不存在电荷转移现象, 但是不同的电荷转移却存在于石墨烯吸附金刚石 (111) 表面, 并在洁净和氢化表面分别诱导 p 型和 n 型掺杂石墨烯。因此, 金刚石可以做新型的完美石墨烯衬底, 既可以完美保持石墨烯的优良特性, 还可以调控石墨烯的掺杂类型。

3.6 石墨烯吸附钛酸锶衬底

3.6.1 研究动机

在前面两节, 我们主要研究石墨烯吸附非金属硅和金刚石等半导体衬底的原子和电子性质, 而且, 目前实验上合成制造的高性能石墨烯晶体管大部分都是基于这类非金属半导体基板。但是, 我们知道, 实验上大部分的非金属半导体衬底表面都非常粗糙的, 而且具有较低的电介质常数, 半导体衬底这些性质不利于高品质石墨烯的吸附, 而且会严重降低石墨烯的高电子迁移率, 也会限制低偏压石墨烯晶体管的应用开发。

最近, 石墨烯吸附在绝缘体晶体基板已在实验中合成, 而且证明他们是非常有希望的高品质石墨烯场效应管候选材料, 其中包括 SrTiO_3 、 TiO_2 和 Al_2O_3 等金属氧化物衬底^[79-83]。特别是 SrTiO_3 衬底, 因为它具有平滑的表面^[82] 和高的电介质常数 (室温下为 200 而液氮低温下为 5000)^[84,85], 而且 SrTiO_3 的功函数 (4.1~4.3 eV)^[86,87] 与石墨烯的功函数也非常接近, 这些性质可以有效地屏蔽吸附界面间的长程电子 - 电子库伦相互作用^[81], 完美地保持石墨烯的 Dirac 电子不受衬底的任何影响。因此, 这些绝缘金属氧化物是非常理想的石墨烯衬底, 可以用于制造基于绝缘体基板的高品质石墨烯电子元件。

实验上, Akcöltekin 和 Bußmann 两个研究小组都通过原子力显微镜 (AFM) 表征单层和多层石墨烯吸附 SrTiO_3 衬底的原子结构, 证明石墨烯是物理吸附于 SrTiO_3 衬底, 层间距大约为 3.2 Å。而且多层石墨烯吸附 SrTiO_3 表面的原子和电子性质也基本不受到衬底的影响。值得注意的是, 这些实验测量结果均表明石墨烯的优异特性, 尤其是高的电子迁移率, 可以完美地保持在 SrTiO_3 衬底上。从实验上证明 SrTiO_3 是非常理想的石墨烯衬底, 的确是非常有希望的高品质石墨烯场效应管候选材料,

在实际应用方面, Couto 等人^[81] 通过实验手段测量外界磁场、石墨烯载流子浓度和环境温度对石墨烯吸附 SrTiO_3 衬底的输运性质的影响, 证实基于

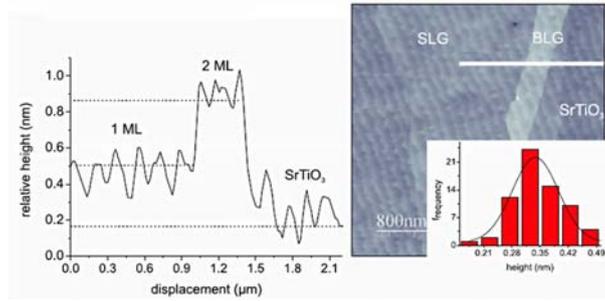


图 3.25 单层和双层石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的原子力显微镜 (AFM) 图。摘自文献^[79]。

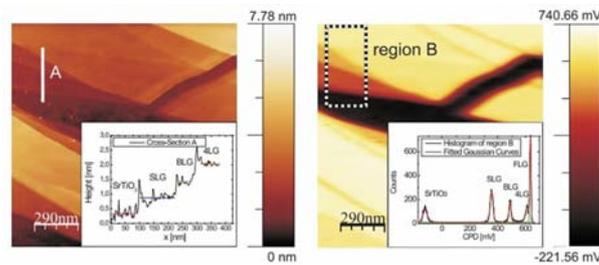


图 3.26 多层石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的原子力显微镜 (AFM) 图。摘自文献^[80]。

SrTiO₃ 基板的石墨烯具有完美的高电子迁移率和磁性。而 Shin 等人^[82] 也通过光刻技术也合成出基于 SrTiO₃/Nb-doped SrTiO₃ 基板的石墨烯纳米条带，制造出高性能的石墨烯场效应晶体管，在室温下显示出低电压操作的高迁移率双极场效应。这些实验结果表明基于 SrTiO₃ 基板的石墨烯是理想的高品质电子元件的候选材料。

理论上，Du 等人^[88] 首先利用第一性原理模拟和计算石墨烯吸附绝缘晶体 TiO₂ 衬底的原子结构，而且还详细地研究了石墨烯和 TiO₂ 纳米杂化体系的电子和光学性质，发生石墨烯和 TiO₂ 表面之间虽然是弱的范德华力相互作用，但是还是存在较强的电荷转移，导致 p 型掺杂石墨烯，而且诱导出较强的可见光吸收，相比于纯净的 TiO₂。Jadaun 等人^[89] 也通过第一性原理模拟和计算石墨烯吸附绝缘晶体 Al₂O₃ 底的原子结构和性质。可惜地是，目前关于石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的原子结构和电子性质等方面的理论研究还是空白的。

值得注意的是，实验样品中 SrTiO₃ 衬底也存在不同的缺陷或者杂质。我们知道，常见的杂质，比如 Nb、La 和 Sc 等原子掺杂 SrTiO₃ 时，都会严重地影

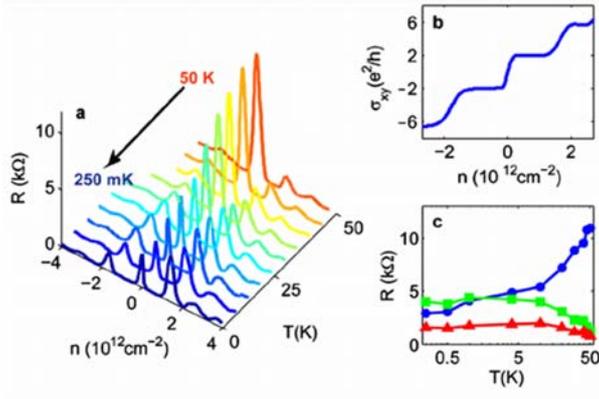


图 3.27 石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底时具有高的电子迁移率。摘自文献^[81]。

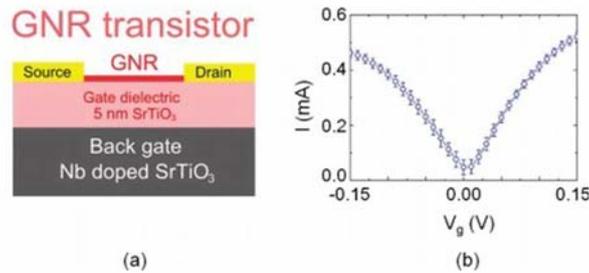


图 3.28 基于 SrTiO₃/Nb-doped SrTiO₃ 基板的石墨烯场效应晶体管。摘自文献^[82]。

响 SrTiO₃ 的电子性质^[90,91]。毫无疑问，这些杂质也会影响石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的电子性质。在这一小节中，我们也考虑了掺杂衬底对石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的原子和电子性质的影响。

在这一小节中，我们主要利用第一性原理计算模拟来研究石墨烯吸附 SrTiO₃ 衬底的原子结构和电子性质。这里，我们考虑多种三种不同的 SrTiO₃ 衬底，包括洁净的、Nb 和 Sc 掺杂的 SrTiO₃ 衬底。我们的计算结果表明，石墨烯吸附不同的 SrTiO₃ 衬底时，性质也略有不同。值得注意的是，我们的第一性原理计算模拟结果与以前的实验测量结果也是完全一致的。

3.6.2 计算模型和方法

我们知道，SrTiO₃(100) 表面是最重要的 SrTiO₃ 表面，而且这个 SrTiO₃(100) 理论上也存在两种不同的终端表面，分别是 TiO₂ 和 SrO 表面。但是，实验上

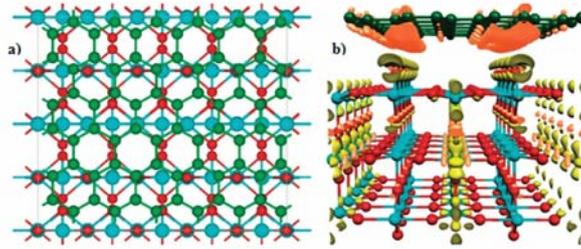


图 3.29 石墨烯吸附 $\text{TiO}_2(110)$ 表面杂化体系的原子结构。摘自文献^[88]。

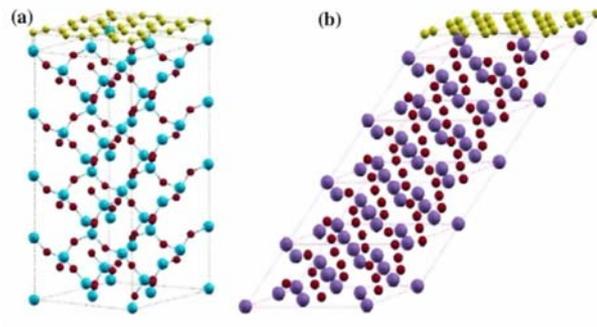


图 3.30 石墨烯吸附 SiO_2 和 Al_2O_3 表面杂化体系的原子结构。摘自文献^[89]。

只有 TiO_2 终端的 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面是比较稳定的^[92,93]，而且理论上 SrO 终端会影响 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面的电荷布局^[94,95]。因此，在我们的工作中，仅考虑 TiO_2 终端的 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面作为石墨烯衬底。

为了模拟石墨烯吸附 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底的杂化纳米结构，一个 $\sqrt{21} \times \sqrt{21} R_{23.26^\circ}$ 石墨烯超单胞可以与 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面形成晶格匹配，失配率仅为 1% 左右。石墨烯吸附 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面的杂化体系的原子结构如图 3.31 所示，这个杂化体系由 7 层 TiO_2 和 SrO 层作为 SrTiO_3 薄膜 (包括 15 个锶原子、20 个钛原子和 55 个氧原子) 与一个单层石墨烯组成 (包括 30 个碳原子)。

另外，我们考虑了不同掺杂类型的 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底，包括 Nb 和 Sc 两种杂质原子掺杂，分别代表 n 型和 p 型掺杂 SrTiO_3 衬底。在我们的工作中，石墨烯吸附三种不同的 SrTiO_3 衬底分别表示为分别表示为 G/STO、G/n-STO 和 G/p-STO。

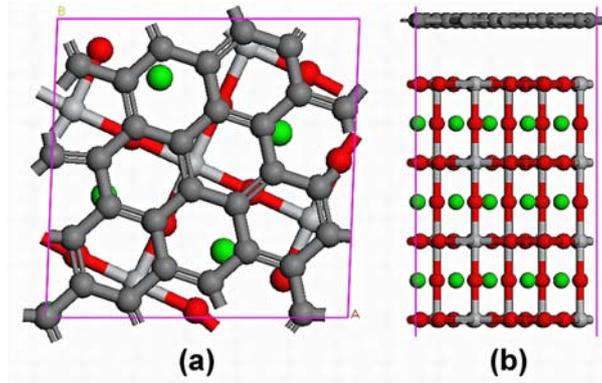


图 3.31 单层石墨烯吸附以 TiO_2 表面为终端的 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面的原子结构, (a) 顶视图和 (b) 侧视图。其中, 深灰色、红色、浅灰色和绿色的圆球分别代表碳、氧、钛和锶原子。

在本节的研究中, 第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49], 并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]。平面波的动能截止能量设置为 500 eV 。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格, 并采用 5×5 的 k 点网格。结构优化采取共轭梯度 (CG) 方法^[58], 能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/\AA 。另外, 所有计算过程中均加入了偶极修正^[59], 以便消除静电势, 原子力和总能量计算因为通过定期的边界条件而引起的误差。

为了估计石墨烯吸附 SrTiO_3 衬底的稳定性, 它们之间的界面结合能可以定义为:

$$E_b = E_{G/STO} - E_G - E_{STO} \quad (3.13)$$

其中, $E_{G/STO}$ 、 E_G 和 E_{STO} 分别代表石墨烯吸附 SrTiO_3 表面的杂化体系、纯净的石墨烯和 SrTiO_3 表面的总能量。

3.6.3 结果讨论与分析

首先, 我们研究了石墨烯和 SrTiO_3 表面的电子性质, 它们的电子能带结构如图 3.32 所示。我们的计算结果与以前的实验测量和理论计算都是完全一致的。 $\text{SrTiO}_3(100)$ 是半导体表面, 能隙大约为 1.1 eV , 低于实验测量数值 (3.3 eV), 这是因为 GGA 一般会低估半导体的能隙。对于掺杂 SrTiO_3 表面, Nb 和

表 3.4 DFT-D2 计算石墨烯吸附于 SrTiO₃ 衬底时的平衡间距 D_0 (Å), 对应的界面结合能 E_b (meV/C), 石墨烯的 Dirac 点处的打开的能隙 E_g 和相对于费米能级的移动 ΔE_D (eV) 以及不同 SrTiO₃ 衬底的功函数。

DFT-D2	D_0	E_b	E_g	ΔE_D	W_f
G/STO	3.06	-53.5	14	0.00	—
G/n-STO	3.12	-55.2	8	-0.50	3.7
G/p-STO	3.10	-54.7	7	0.41	5.5

Sc 原子掺杂, 分别形成 n 型和 p 型掺杂 SrTiO₃。

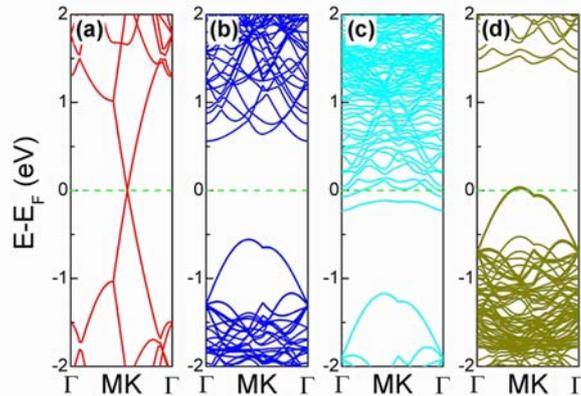


图 3.32 石墨烯和三种不同 SrTiO₃ 衬底的电子能带结构, (a) 单层石墨烯、(b) 单纯的 SrTiO₃ 表面、(c) Nb 掺杂 SrTiO₃ 表面和 (d) Sc 掺杂 SrTiO₃ 表面。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

接着, 我们研究了石墨烯吸附硅衬底杂化纳米体系的吸附行为。如表 3.4 所示, 石墨烯吸附于干净的、Nb 和 Sc 掺杂的 SrTiO₃ 三种不同衬底时的层间距分别是 3.06、3.12 和 3.10 Å, 其对应的界面结合能分别为 -53.5、-55.2 和 -54.7 meV/C。因此, 石墨烯是物理吸附于 SrTiO₃ 衬底, 即使衬底存在杂质掺杂, 也不会受到影响。我们从理论上说明 SrTiO₃ 是理想的石墨烯衬底。而且, 这个计算结果与以前的实验测量是一致的^[79,80]。

根据石墨烯吸附三种不同 SrTiO₃ 衬底的电子能带结构的计算结果来看, 如图 3.33 所示, 石墨烯吸附在三种不同的 SrTiO₃ 表面时, 其 Dirac 点并没有受到影响。不过, 因为石墨烯与 SrTiO₃ 表面之间存在弱的轨道杂化作用, 石墨烯的 Dirac 点处均打开很小的能隙, 分别是 14(G/STO)、8(G/n-STO) 和 7(G/p-STO) meV。这些能隙数值接近于杂化 Graphene-MoS₂ (2 meV) 和 Graphene-MoSe₂ (2 meV) 体系打开的能隙数值, 却远远低于室温的热力学涨落 $k_B T$ (25 meV), 实验上是探测不到的。因此, 石墨烯的优异电子性质在 SrTiO₃ 衬底上可以完美地保持, 而石墨烯的 Dirac 电子不受干扰, 因此 SrTiO₃ 也可以作为完美的石墨烯衬底。我们的计算模拟结果与实验测量完全相符^[81,82]。需要指出的是, 石墨烯 Dirac 点处的能隙还可以通过其它外界条件来调控, 例如层间距和外加电场等等。

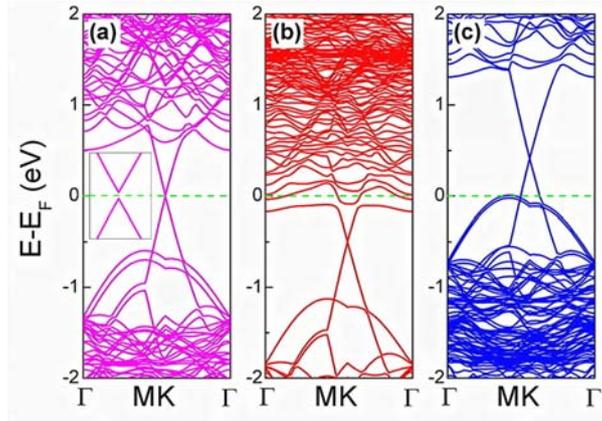


图 3.33 石墨烯吸附三种不同 SrTiO₃ 衬底的电子能带结构, (a)G/STO、(b)G/n-STO 和 (d)G/p-STO。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

根据紧束缚理论可以给出石墨烯在 Dirac 点处的线性色散关系, 可以表示为:

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F k)^2} \quad (3.14)$$

其中, Δ 是指石墨烯中两个子晶格的能量误差 (对于纯净的石墨烯而言 $\Delta = 0$)。根据 DFT-D2 的能带计算, 石墨烯吸附于三种不同 SrTiO₃ 表面的费米速度大约为 $v_F = 0.8 \times 10^6$ m/s, 接近于纯净的石墨烯的费米速度。需要指出的是, DFT 计算一般会低估石墨烯的费米速度大约 15~20% 左右。因此, 石墨烯

的本征优异电子性质,尤其是高电子迁移率,可以完美地保持 SrTiO₃ 衬底上。

石墨烯吸附干净 SrTiO₃ 衬底时,费米能级依然穿过石墨烯 Dirac 点处的能隙,这表面石墨烯与干净 SrTiO₃ 之间并不存在电荷转移。其物理机制可以基于两个原因, SrTiO₃ 具有很高的电介质常数(室温下为 200 而液氦低温下为 5000)^[84,85] 和与石墨烯相近的功函数(4.1~4.3 eV)^[86,87],这些性质可以有效地屏蔽吸附界面间的长程电子-电子库伦相互作用^[81],完美地保持石墨烯的 Dirac 电子不受衬底的任何影响。因此,这些绝缘金属氧化物是非常理想的石墨烯衬底,可以用于制造基于绝缘体基板的高品质石墨烯电子元件。

更有意思的是,根据石墨烯吸附掺杂 SrTiO₃ 衬底的能带计算表明,石墨烯吸附不同掺杂类型(n 型或者 p 型)的硅衬底时他们的接触界面间存在不同的电荷转移现象,这是因为他们具有不同的功函数。我们的能带计算结果显示:当石墨烯吸附 n 型硅衬底是,其 Dirac 点会下移到费米能级以下($\Delta E_D(\text{G/n-STO}) = -0.50 \text{ eV}$),形成 n 型掺杂石墨烯,电子导电;而当石墨烯吸附 Sc 掺杂 p 型 SrTiO₃ 硅衬底时,其 Dirac 点会上移到费米能级以上($\Delta E_D(\text{G/p-STO}) = 0.41 \text{ eV}$),形成 p 型掺杂石墨烯,空穴导电。而且通过控制衬底的掺杂浓度,也就是调控它们的功函数,我们可以控制石墨烯的掺杂浓度,也就是说,这个方法是可以调控的,与石墨烯吸附掺杂硅衬底的性质类似。

另外,由于石墨烯-钛酸锶界面间形成不同的电荷转移,在石墨烯层形成电子-空穴泡,如图 3.34 所示(差分电荷图 $\Delta\rho = \rho(\text{G/STO}) - \rho(\text{G}) - \rho(\text{STO})$)。Martin 等人^[96]也在石墨烯吸附在 SiO₂ 表面的实验中观察到了类似的电子-空穴泡,他们也认为是 SiO₂ 表面的杂质原子所导致的。

基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系,掺杂石墨烯的载流子(电子和空穴)浓度可以表示为:

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (3.15)$$

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算,石墨烯吸附两种不同掺杂 SrTiO₃ 衬底的载流子浓度分别为: $N_e(\text{G/n-STO}) = 1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and $N_h(\text{G/p-STO}) = 1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。我们的计算的掺杂石墨烯的载流子浓度的数值接近于石墨烯吸附 TiO₂ 表面的空穴浓度 ($N_h(\text{G/TiO}_2(110)) = 3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)^[88],而且比室温下石墨烯的本征载流子浓度 ($n = \pi k_B^2 T^2 / 6 \hbar v_F^2 = 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 高出三个数量级。因此,石墨烯-钛酸锶界面间的电荷转移可

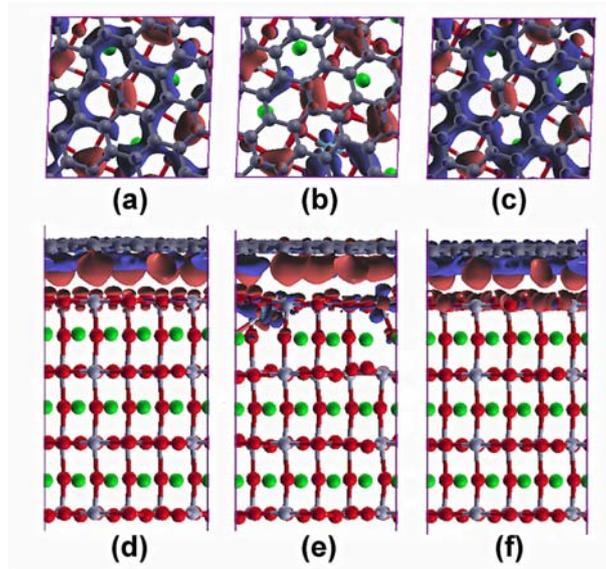


图 3.34 石墨烯吸附于不同 SrTiO_3 衬底的原子结构和电荷差分图 (单位是 $0.005 e/\text{\AA}^3$), (a)G/STO、(b)G/n-STO 和 (d)G/p-STO。红色和蓝色区域分别代表电子增加和减少。

以形成有效和可控的电子和空穴掺杂石墨烯,可以用于制造基于石墨烯的高性能肖特基二极管和 p-n 节。

3.6.4 小结

在这小节中,我们利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附 SrTiO_3 衬底的原子结构和电子性质,而且我们的计算模拟结果与以前的实验测量结果完全一致。通过理论计算模拟,我们发现石墨烯是物理吸附于 SrTiO_3 衬底,即使衬底被杂质原子掺杂,也不会改变这个结论。但是,不同类型的原子掺杂会改变 SrTiO_3 衬底的功函数,使得石墨烯与掺杂 SrTiO_3 表面间存在不同的电荷转移,导致石墨烯吸附在 Nb 掺杂 n 型 SrTiO_3 衬底形成 n 型掺杂,电子导电;而当石墨烯吸附 Sc 掺杂 p 型 SrTiO_3 衬底是,则形成 p 型掺杂,空穴导电。

3.7 石墨烯吸附氧化锌衬底

3.7.1 研究动机

在前面的小节,我们研究了绝缘体 SrTiO_3 作为石墨烯衬底的原子和电子性质。常见的金属氧化物中,还有一个很重要的半导体材料 ZnO ,取得了很重要的工业应用,比如场发射^[98]、晶体管^[99]和光催化^[100]。但由于 ZnO 的带隙比较宽,只在紫外线照射下显示光催化活性。

在以前的研究中发现,碳纳米管 (CNTs) 已经被用于与这类金属氧化物形成复合物纳米材料^[101,102],显示出优异的光催化活性,远远超出了单纯的半导体 ZnO 材料。我们知道,与碳纳米管相比,石墨烯具有类似甚至更神奇的特性,而且具有更大的比表面积^[103]和更低的大规模工业合成成本^[104],因此,石墨烯可以在金属氧化物复合物方面很好的替代碳纳米管。

实际上,杂化石墨烯-氧化锌纳米体系早已在实验上成功合成出来^[105-117],而且表现出很多优异的性质和应用,比如超级电容器^[106,107]、发光二极管^[109,110]、光催化^[114,115]、量子点^[116]和场效应晶体管^[117]等方面。Hwang 等人^[109]首先发现石墨烯-氧化锌纳米体系可以显著地增强光致发光效应。Son 等人^[116]在实验上利用 ZnO 芯包裹单层石墨烯组成量子点,合成白色发光二极管。Hui 等人^[117]在实验中将单层石墨沉积在不同厚度的氧化锌纳米网上,形成背栅场效应晶体管,具有通过控制氧化锌纳米网层的厚度来调控的 n 型和 p 型的特性。但是,到目前为止,还没有任何关于石墨烯吸附氧化锌衬底的相关文献报道,杂化石墨烯-氧化锌纳米体系的原子构型依然不清楚。

在这一小节中,我们主要利用第一性原理计算模拟来研究石墨烯吸附 ZnO 衬底的原子和电子性质。我们的第一性原理计算模拟结果与以前的实验测量结果也是完全一致的。

3.7.2 计算模型和方法

我们知道, $\text{ZnO}(0001)$ 和 $(000\bar{1})$ 表面是最重要也是研究最广泛的 ZnO 表面,这是因为 ZnO 沿 $[0001]$ 方向存在自发极化,可以诱导出很多新的性质^[118-123]。

为了模拟石墨烯吸附 ZnO 表面的杂化纳米结构,一个 4×4 的石墨烯超单胞可以与 3×3 的 ZnO 表面超单胞形成晶格匹配,失配率仅为 1% 左右。石墨烯吸附 $\text{ZnO}(0001)$ 和 $(000\bar{1})$ 表面的杂化体系的原子结构如图 3.38 所示, G/ZnO

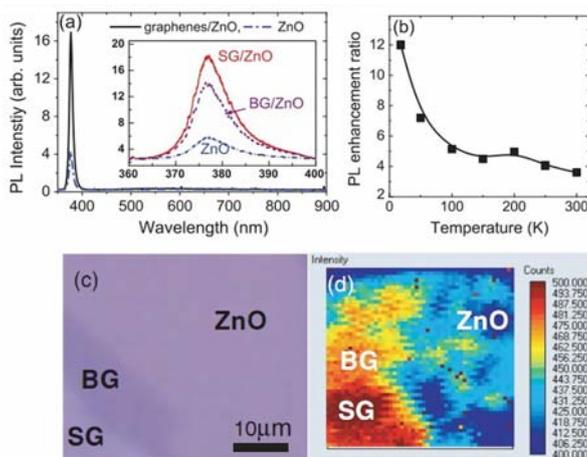


图 3.35 单层和双层石墨烯吸附于氧化锌衬底的光致发光效应。摘自文献^[109]。

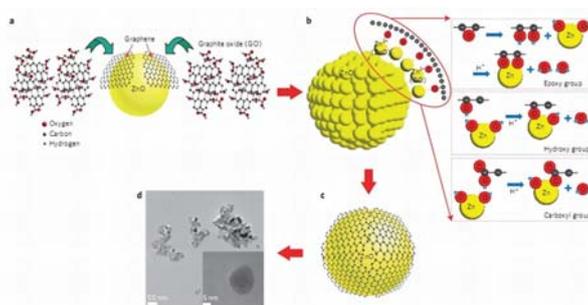


图 3.36 基于石墨烯 - 氧化锌纳米杂化体系的量子点和二极管。摘自文献^[116]。

杂化体系由 9 层 ZnO 层 (包括 81 个氧原子和 81 个锌原子) 与一个单层石墨烯 (包括 32 个碳原子) 组成。

值得注意的是,理论上, Freeman 等人^[124] 通过第一原理密度泛函理论计算和模拟结果表明,如果纤锌矿 ZnO 薄膜的层数较少 (小于 9 层 ZnO) 时,纤锌矿 ZnO 薄膜是极其不稳定的,容易转变为多层石墨状 g-ZnO,如图 3.39 所示,很多其它的纤锌矿薄膜也有类似的性质。而且,实验上, Tusche 等人^[125] 等人通过表面 X 射线衍射和扫描隧道显微镜证实,两层的纤锌矿 ZnO 薄膜吸附在 Ag 表面时确实是不稳定的,可以转变为双层石墨状 g-ZnO,如图 3.40 所示。这也是为什么我们需要选择 9 层 ZnO 薄膜的原因。

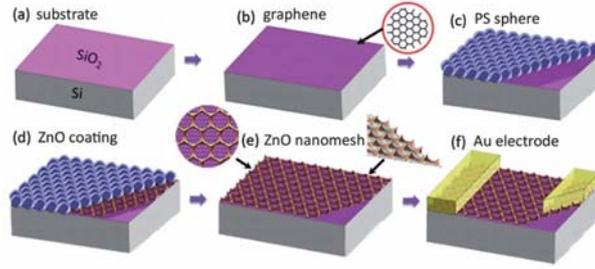


图 3.37 基于氧化锌基板的 n 型和 p 型可调制石墨烯场效应晶体管。摘自文献^[117]。

在本节的研究中，第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49]，并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]。平面波的动能截止能量设置为 500 eV。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格，并采用 3×3 的 k 点网格。结构优化采取共轭梯度 (CG) 方法^[58]，能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/Å。另外，所有计算过程中均加入了偶极修正^[59]，以便消除静电势，原子力和总能量计算因为通过定期的边界条件而引起的误差。

为了估计石墨烯吸附 ZnO 表面的稳定性，它们之间的界面结合能可以定义为：

$$E_b = E_{G/ZnO} - E_G - E_{ZnO} \quad (3.16)$$

其中， $E_{G/ZnO}$ 、 E_G 和 E_{ZnO} 分别代表石墨烯吸附 ZnO 表面的杂化体系、纯净的石墨烯和 ZnO 表面的总能量。

3.7.3 结果讨论与分析

首先，我们研究了石墨烯和 ZnO 表面的电子性质。我们的计算结果与以前的实验测量和理论计算都是完全一致的。ZnO(0001) 和 (000 $\bar{1}$) 表面都是金属性的，因为表面分别存在 Zn_{4s} 和 O_{2p} 的局域态电子。

接着，我们研究了石墨烯吸附 ZnO 衬底杂化纳米体系的吸附性质。如表 3.4 所示，石墨烯吸附于 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 两个表面的层间距分别是 2.71 和 3.03 Å，其对应的界面结合能分别为 -93.1 和 -80.6 meV/C。因此，石墨

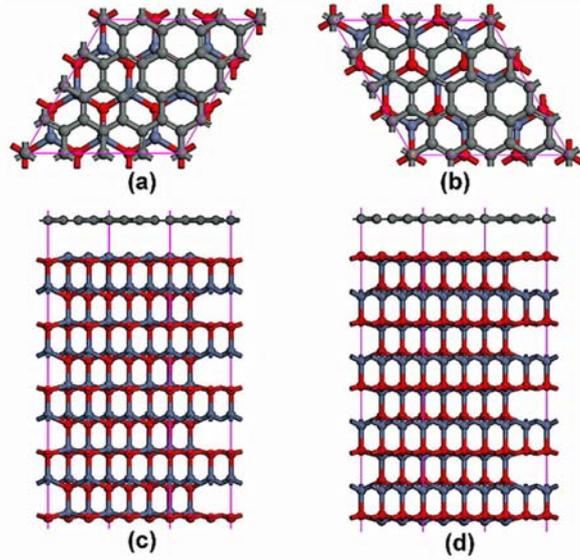


图 3.38 单层石墨烯吸附 ZnO(0001) 和 (000 $\bar{1}$) 两种表面的原子结构, (a)G/ZnO(0001) 顶视图、(b)G/ZnO(000 $\bar{1}$) 顶视图、(c)G/ZnO(0001) 侧视图和 (d)G/ZnO(000 $\bar{1}$) 顶侧视图。其中, 灰色、红色和蓝色的圆球分别代表碳、氧和锌原子。

烯是物理吸附于 ZnO 衬底, 也就是说石墨烯依然在 ZnO 表面上依然保持平面构型和高电子迁移率, 这个计算结果与以前的实验测量是一致的^[109]。这也是为什么实验上可以合成基于 ZnO 衬底的高性能石墨烯场效应晶体管^[117]。

需要指出的是, 我们的计算结果与 Zhang 等人^[145] 以前的理论计算结果并不一致。如图 3.39 所示, 他们发现小型 ZnO 纳米团簇是化学吸附于石墨烯团簇, 这也许是因为小型 ZnO 纳米团簇表面有很多悬挂键, 化学活性很强, 容易与石墨烯中的碳原子形成共价化学键。最近, Du 等人^[88] 首先利用第一性原理模拟研究石墨烯吸附金属氧化物 TiO₂ 衬底的原子结构, 计算出 G/TiO₂ 平衡间距大约为 2.75 Å, 属于物理吸附, 如图 3.41 所示, 这与我们的计算 G/ZnO 结果是一致的。

根据石墨烯吸附不同 ZnO 表面的电子能带结构和总能态密度的计算结果来看, 如图 3.42 所示, 石墨烯吸附在两种不同的 ZnO 表面时, 其 Dirac 点并没有受到影响。但是由于他们具有不同的功函数, 不同的 G/ZnO 界面间存在不同的电荷转移现象。当石墨烯吸附 ZnO(0001) 表面时, 其 Dirac 点会下移到费米能级以下 ($\Delta E_D(\text{G/ZnO}(0001)) = -1.23 \text{ eV}$), 形成 n 型掺杂石墨烯, 电子

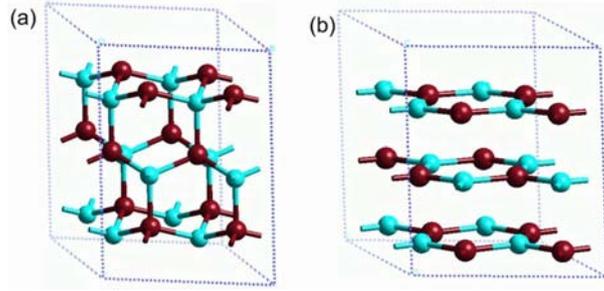


图 3.39 理论计算：纤锌矿 ZnO 薄膜转变为多层石墨状 g-ZnO。摘自文献^[124]。

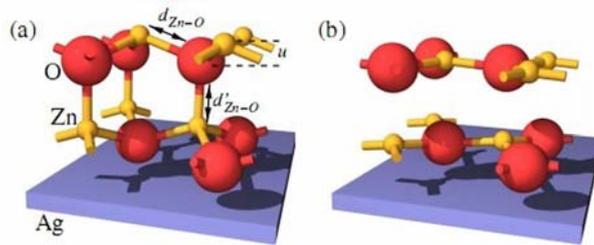


图 3.40 实验测量：纤锌矿 ZnO 薄膜转变为多层石墨状 g-ZnO。摘自文献^[125]。

导电；而当石墨烯吸附 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面时，其 Dirac 点会上移到费米能级以上 ($\Delta E_D(G/ZnO(000\bar{1})) = 1.03 eV$)，形成 p 型掺杂石墨烯，空穴导电。而且通过控制衬底的不同表面，不需要掺杂衬底，我们可以控制石墨烯的掺杂类型。这种电荷转移现象可以通过 Schottky-Mott 模型来解释和理解，因为石墨烯的功函数 ($4.4 eV$) 大于 ZnO(0001) 表面的功函数 ($3.1 eV$) 而小于 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的功函数 ($6.8 eV$)^[119]。

这个结果也被杂化 G/ZnO 体系的差分电荷图 ($\Delta\rho = \rho(G/ZnO) - \rho(G) - \rho(ZnO)$) 所证实，如图 3.43 所示。电子和空穴在 G/ZnO 界面处被完美地分离，形成电子 - 空穴对。

基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系，掺杂石墨烯的载流子 (电子和空穴) 浓度可以表示为：

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar\nu_F)^2} \quad (3.17)$$

表 3.5 DFT-D2 计算石墨烯吸附于 ZnO 表面时的平衡间距 D_0 (Å), 对应的界面结合能 E_b (meV/C), 石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动 ΔE_D (eV) 和干净 ZnO 表面的功函数。

DFT-D2	D_0	E_b	ΔE_D	W_f
ZnO(0001)	2.71	-93.1	-1.23	3.1
ZnO(000 $\bar{1}$)	3.03	-80.6	1.03	6.8

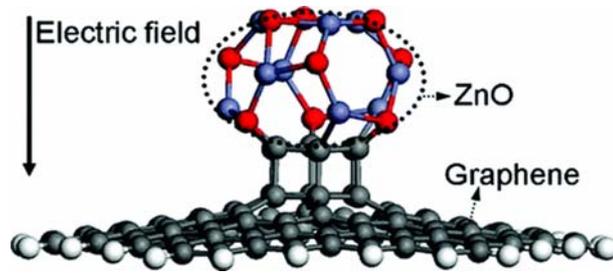


图 3.41 小型 ZnO 纳米团簇化学吸附石墨烯团簇。摘自文献^[145]。

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算, 石墨烯吸附两种不同 ZnO 表面的载流子浓度分别为: $N_e(\text{G/ZnO}(0001)) = 1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 和 $N_h(\text{G/ZnO}(000\bar{1})) = 7.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。我们的计算的掺杂石墨烯的载流子浓度的数值远远大于石墨烯吸附 TiO_2 表面的空穴浓度 ($N_h(\text{G/TiO}_2(110)) = 3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)^[88]。因此, 石墨烯 - 氧化锌面间的电荷转移可以形成有效和可控的电子和空穴掺杂石墨烯, 而且不需要衬底掺杂 (本征特性), 可以用于制造基于石墨烯的高性能肖特基二极管和 p-n 节。

3.7.4 小结

在这小节中, 我们利用第一性原理计算来研究石墨烯吸附 ZnO 表面的原子结构和电子性质, 而且我们的计算模拟结果与以前的实验测量结果完全一致。通过理论计算模拟, 我们发现石墨烯是物理吸附于 ZnO 衬底, 石墨烯的优良电学特性可以完美地保留。但是, 由于不同 ZnO 表面具有不同的功函

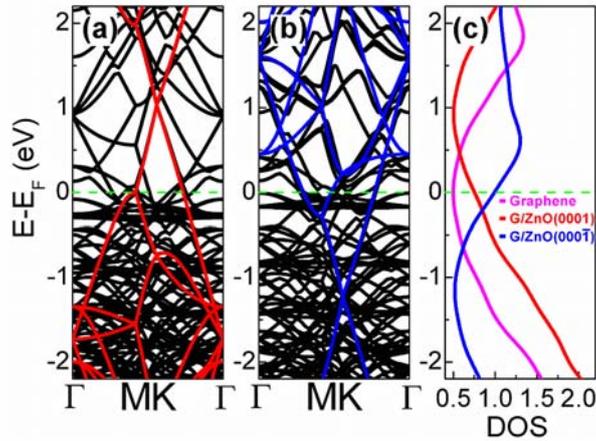


图 3.42 单层石墨烯吸附 ZnO(0001) 和 (000 $\bar{1}$) 两种表面的电子能带结构和总能态密度, (a)G/ZnO(0001) 能带图、(b)G/ZnO(000 $\bar{1}$) 能带图和 (c)G/ZnO 中石墨烯的能态密度图。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

数, 使得石墨烯与不同 ZnO 表面间存在不同的电荷转移, 导致石墨烯吸附在 ZnO(0001) 表面形成 n 型掺杂, 电子导电; 而当石墨烯吸附 ZnO(000 $\bar{1}$) 时, 则形成 p 型掺杂, 空穴导电。

3.8 石墨烯吸附氧化锌单层衬底

3.8.1 研究动机

在前面一小节, 我们已经知道, 杂化石墨烯 - 氧化锌纳米体系显示出很多优异的性质, 远远超出了单纯的石墨烯和半导体 ZnO 材料。但是, 我们知道, 理论上, Freeman 等人^[124] 通过第一原理密度泛函理论计算和模拟结果表明, 如果纤锌矿 ZnO 薄膜的层数较少时, 容易转变为多层石墨状 g-ZnO, 如图 3.39 所示。实验上, Tusche 等人^[125] 通过表面 X 射线衍射和扫描隧道显微镜证实, 如图 3.40 所示。这里有产生有趣的问题: 石墨烯和单层 g-ZnO 是否可以形成复合物? 这种复合物的性质与杂化石墨烯 - 氧化物体系有什么区别?

其实, 石墨状单层 g-ZnO 相关的理论研究很多^[126-128], 而且也发现了很多优异的电磁性能^[129-133], 比如铁磁性^[132] 和半金属性^[133]。可以看出, 单层 g-ZnO 也是目前热门的纳米研究材料之一。

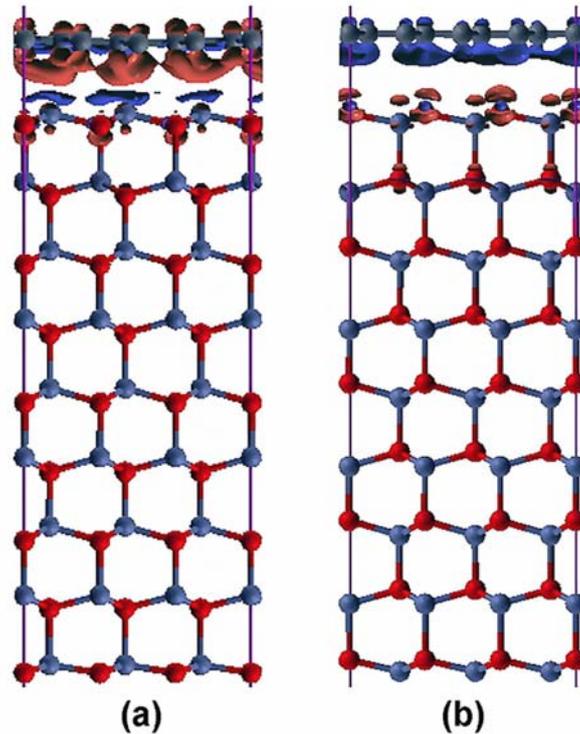


图 3.43 单层石墨烯吸附 ZnO(0001) 和 (000 $\bar{1}$) 两种表面的的电荷差分图 (单位是 $0.008 e/\text{\AA}^3$), (a)G/ZnO(0001) 和 (b)G/ZnO(000 $\bar{1}$)。红色和蓝色区域分别代表电子增加和减少。

最近, 很多新颖的二维石墨烯纳米复合材料被理论上预测而且部分已经被实验上合成, 比如 G/g-BN^[134-136], G/MoS₂^[137-139], G/MoSe₂^[140,141], G/g-C₃N₄^[142,143]。更有意思的是, 大部分这些二维半导体材料都是理想的石墨烯衬底, 可以完美地保持石墨烯的优异特性。而且, 这些石墨烯纳米复合材料中的 Dirac 点处都存在能隙, 而且这些能带可以通过层间距和外电场来调控, 是理想的高性能场效应管的候选材料。因此, 设计和研究新型的二维石墨烯纳米复合材料是一个非常有意思的研究方向。

目前, 大部分二维石墨烯纳米复合材料都是集中研究其原子和电子性质, 很少关注其它的特性。在这里, 我们还期待二维 G/g-ZnO 纳米复合材料是否具有其它的新性质? 比如光学性质。

另外, 杂质原子掺杂单层 g-ZnO 也会诱导新的电学和磁学特性^[131,133]。因此, 我们也考虑 Al 和 Li 杂质原子掺杂单层 g-ZnO 衬底对二维石墨烯纳米复合材料的电学和磁学性质的影响。

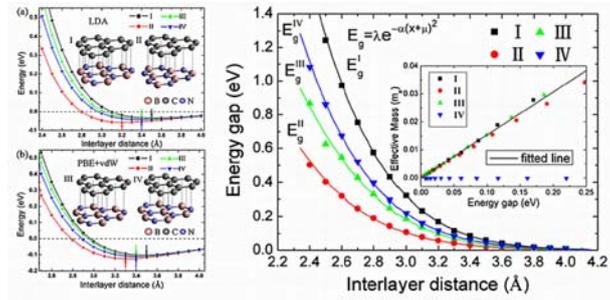


图 3.44 二维杂化 G/g-BN 纳米体系的原子构型及其界面结合能和石墨烯 Dirac 点处打开能隙随着界面层间距改变的变化规律。摘自文献^[136]。

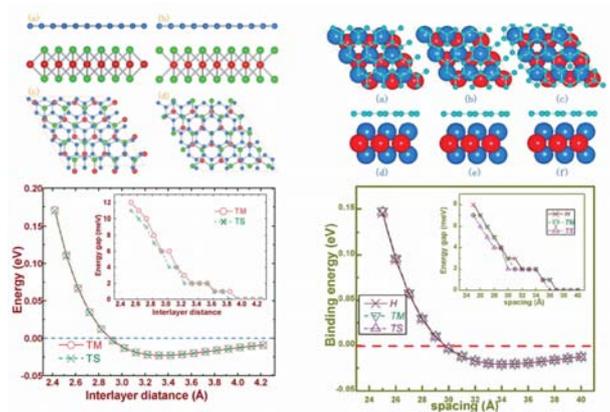


图 3.45 二维杂化 G/MoS₂ 和 G/MoSe₂ 纳米体系的原子构型及其界面结合能和石墨烯 Dirac 点处打开能隙随着界面层间距改变的变化规律。摘自文献^[138,141]。

在这一小节中，我们主要利用第一性原理计算模拟来研究二维 G/g-ZnO 纳米复合材料电学和磁学性质。我们的计算结果表明，石墨烯是通过弱的范德华力吸附于单层 g-ZnO，即使是掺杂 g-ZnO 衬底，也不会有影响。因此，石墨烯的优异本征性质，都可以保存在单层 g-ZnO 衬底上。而且，在未掺杂的 G/g-ZnO 复合物中，石墨烯层上发现电子 - 空穴泡。但是当单层 g-ZnO 衬底掺杂时，就会在它们的界面间发现电子 - 空穴对。因此，层间距相互作用和电荷转移可以在二维 G/g-ZnO 纳米复合物中诱导出新的电学和磁性性质。

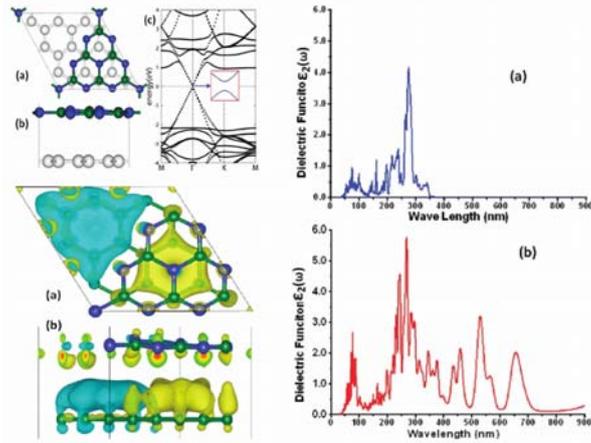


图 3.46 二维杂化 G/g-C₃N₄ 纳米体系的原子构型、电荷转移和光谱性质。摘自文献^[143]。

3.8.2 计算模型和方法

我们知道石墨烯和单层 g-ZnO 的晶格常数分别为 2.47 和 3.29 Å。为了模拟 G/g-ZnO 杂化纳米结构，一个 4 × 4 的石墨烯超单胞 (包括 32 个碳原子) 可以与 3 × 3 的 g-ZnO 超单胞 (包括 9 个氧原子和 9 个锌原子) 形成晶格匹配，失配率仅为 1% 左右。杂化 G/g-ZnO 体系的原子结构如图 3.47 所示。

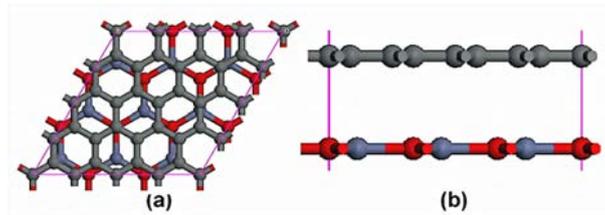


图 3.47 二维杂化 G/g-ZnO 纳米体系的原子构型，(a) 顶视图和 (b) 顶视图。其中，灰色、红色和蓝色的圆球分别代表碳、氧和锌原子。

另外，我们考虑了不同掺杂类型的单层 g-ZnO 衬底，包括 Al 和 Li 两种杂质原子掺杂，分别代表 n 型和 p 型掺杂 g-ZnO 衬底，浓度大约为 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 左右。

在本节的研究中，第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49]，并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可以很好的描

述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]。平面波的动能截止能量设置为 500 eV。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格, 并采用 5×5 的 k 点网格。结构优化采取共轭梯度 (CG) 方法^[58], 能量和力收敛精度分别为 10⁻⁵ eV 和 0.02 eV/Å。另外, 所有计算过程中均加入了偶极修正^[59], 以便消除静电势, 原子力和总能量计算因为通过定期的边界条件而引起的误差。

为了研究杂化 G/g-ZnO 纳米体系的光学性质, 我们还计算了跟频率相关的介电常数矩阵^[144]。其中, 介电常数矩阵的虚部定义为:

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{\alpha\beta} = & \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\omega_{ck} - \omega_{vk} - \omega) \\ & \times \langle \mu_{ck+e_{\alpha q}} | \mu_{vk} \rangle \langle \mu_{ck+e_{\alpha q}} | \mu_{vk} \rangle^* \end{aligned} \quad (3.18)$$

这里, c 和 v 分别表示导带和价带的电子态, μ_{ck} 表示 k 点处的周期性波函数。

为了估计石杂化 G/g-ZnO 体系的稳定性, 它们之间的界面结合能可以定义为:

$$E_b = E_{G/g-ZnO} - E_G - E_{g-ZnO} \quad (3.19)$$

其中, $E_{G/g-ZnO}$ 、 E_G 和 E_{g-ZnO} 分别代表杂化 G/g-ZnO 体系、纯净的单层石墨烯和单层 g-ZnO 的总能量。

3.8.3 结果讨论与分析

首先, 我们研究了石墨烯和 g-ZnO 单层的电子性质, 它们的电子能带结构如图 3.48 所示。我们的计算结果表明 g-ZnO 单层是一种直接半导体, 能隙大约为 1.67 eV, 与以前的理论计算相符^[133]。但是, 我们知道, DFT-GGA 一般会低估半导体的能隙, 我们通过杂化泛函 HSE06 计算测试出单层 g-ZnO 的能隙大约为 3.25 eV^[133]。对于不同杂质原子掺杂单层 g-ZnO 的情况, 与它们掺杂其它 ZnO 纳米材料的情况类似, Al 和 Li 原子掺杂分别诱导出 n 型和 p 型掺杂 g-ZnO 单层。

接着, 我们研究了杂化 G/g-ZnO 纳米复合物的原子和电子性质。如表 3.4 所示, 石墨烯吸附于干净的、Al 和 Li 掺杂的 g-ZnO 单层三种不同衬底时的层间距分别是 3.14、3.09 和 3.16 Å, 其对应的界面结合能分别为 -51、-62 和 -52

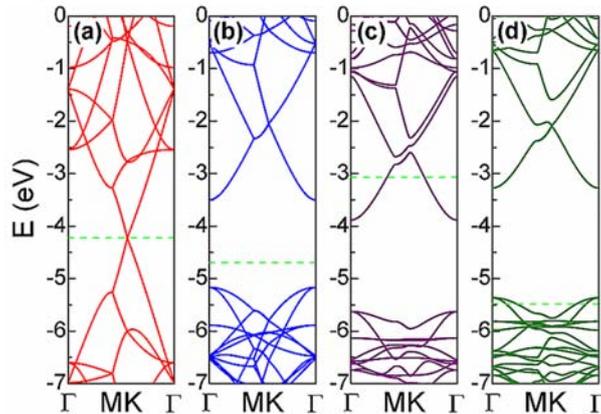


图 3.48 DFT-D2 计算的单层石墨烯和单层 g-ZnO 的电子能带结构, (a) 单层石墨烯、(b) 单层 g-ZnO、(c) Al 掺杂 g-ZnO 和 (d) Li 掺杂 g-ZnO。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

meV/C 。因此, 石墨烯是物理吸附于单层 g-ZnO 衬底, 即使衬底存在杂质掺杂, 也不会受到影响。我们从理论上说明单层 g-ZnO 是理想的石墨烯衬底。而且, 我们的计算结果与以前的别人计算的其它的二维石墨烯纳米复合物的结论类似, 比如 G/g-BN^[134,136], G/MoS₂^[138], G/MoSe₂^[141], G/g-C₃N₄^[143]。

根据杂化 G/g-ZnO 纳米复合物的电子能带结构的计算结果来看, 如图 3.49 所示, 石墨烯吸附在三种不同的 g-ZnO 单层时, 其 Dirac 点并没有受到影响。不过, 因为石墨烯与 g-ZnO 单层之间存在弱的轨道杂化作用, 石墨烯的 Dirac 点在吸附干净的、Al 和 Li 原子掺杂 g-ZnO 单层时均打开很小的能隙, 分别是 5、7 和 11 meV 。这些能隙数值接近于室温的热力学涨落 $k_B T$ (25 meV), 实验上是探测不到的。因此, 石墨烯的优异电子性质在 g-ZnO 单层可以完美地保持, 而石墨烯的 Dirac 电子不受干扰, 因此单层 g-ZnO 也可以作为完美的石墨烯衬底。

另外, 需要指出的是, DFT-GGA 依然会低估这些能隙数值, 通过杂化泛函 HSE06 计算表面, 这些能隙数值依然变化不大, 如图 3.50 所示。因此, 我们的计算结果是完全可信的。

根据紧束缚理论可以给出石墨烯在 Dirac 点处的线性色散关系, 可以表示为:

表 3.6 DFT-D2 计算杂化 G/g-ZnO 纳米复合物的平衡间距 D_0 (Å), 对应的界面结合能 E_b (meV/C), 石墨烯的 Dirac 点处的打开的能隙 E_g 和相对于费米能级的移动 ΔE_D (eV) 以及掺杂 g-ZnO 单层的功函数。

DFT-D2	D_0	E_b	E_g	ΔE_D	W_f
G/g-ZnO	3.14	-51	5	0.00	—
G/(Al)g-ZnO	3.09	-62	7	-0.69	3.1
G/(Li)g-ZnO	3.16	-52	11	0.38	5.5

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F k)^2} \quad (3.20)$$

其中, Δ 是指石墨烯中两个子晶格的能量误差 (对于纯净的石墨烯而言 $\Delta = 0$)。根据 DFT-D2 的能带计算, 石墨烯吸附于三种不同 g-ZnO 单层的费米速度大约为 $v_F = 0.8 \times 10^6$ m/s, 接近于纯净的石墨烯的费米速度。需要指出的是, DFT 计算一般会低估石墨烯的费米速度大约 15~20% 左右。因此, 石墨烯的本征优异电子性质, 尤其是高电子迁移率, 可以完美地保持单层 g-ZnO 衬底上。

石墨烯吸附干净单层 g-ZnO 衬底时, 费米能级依然穿过石墨烯 Dirac 点处的能隙, 这表面石墨烯与干净 g-ZnO 单层之间并不存在电荷转移。但是, 由于单层 g-ZnO 表面的电势不均匀性, 导致石墨烯层存在电子 - 空穴泡, 如图 3.50 所示如图 3.34 所示 ($\Delta\rho = \rho(G/g - ZnO) - \rho(G) - \rho(g - ZnO)$)。

有意思的是, 当单层 g-ZnO 衬底发生掺杂时, 它们就具有不同的功函数, 石墨烯吸附不同掺杂类型 (n 型或者 p 型) 的单层 g-ZnO 衬底时他们的接触界面间存在不同的电荷转移现象。我们的 DFT-D2 能带计算结果显示: 当石墨烯吸附 n 型硅衬底是, 其 Dirac 点会下移到费米能级以下 ($\Delta E_D(G/Al$ doped g-ZnO) = -0.69 eV), 形成 n 型掺杂石墨烯, 电子导电; 而当石墨烯吸附 Sc 掺杂 p 型单层 g-ZnO 衬底时, 其 Dirac 点会上移到费米能级以上 ($\Delta E_D(G/Li$ doped g-ZnO) = 0.38 eV), 形成 p 型掺杂石墨烯, 空穴导电。而且通过控制衬底的掺杂浓度, 也就是调控它们的功函数, 我们可以控制石墨烯的掺杂浓度, 也就是

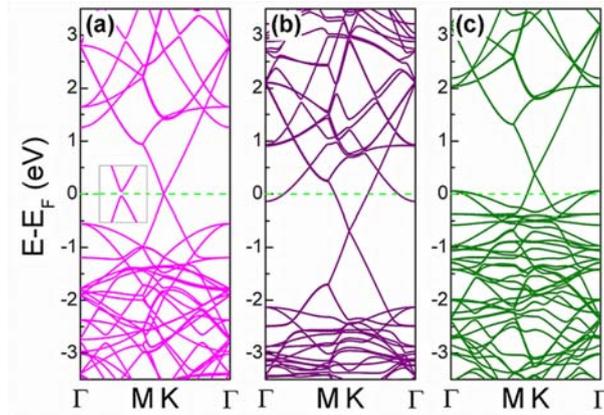


图 3.49 DFT-D2 计算的二维杂化 G/g-ZnO 纳米体系的电子能带结构, (a)G/g-ZnO、(b)G/(n-type)g-ZnO 和 (c)G/(p-type)g-ZnO。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

说, 这个方法是可调控的。

基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系, 掺杂石墨烯的载流子 (电子和空穴) 浓度可以表示为:

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (3.21)$$

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算, 石墨烯吸附两种不同掺杂单层 g-ZnO 衬底的载流子浓度分别为: $N_e(\text{G/Al doped g-ZnO}) = 3.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and $N_h(\text{G/Li doped g-ZnO}) = 1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。我们的计算的掺杂石墨烯的载流子浓度的数值接近于石墨烯吸附 TiO_2 表面的空穴浓度 ($N_h(\text{G/TiO}_2(110)) = 3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)^[88], 而且比室温下石墨烯的本征载流子浓度 ($n = \pi k_B^2 T^2 / 6 \hbar v_F^2 = 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 高出三个数量级。值得注意的是, DFT-GGA 低估单层 g-ZnO 的能隙, 导致 G/g-ZnO 界面间的电荷转移少于实际情况。而杂化泛函 HSE06 的能带计算显示, G-ZnO 的确存在更强的电荷转移现象。因此, G/g-ZnO 界面间的电荷转移可以形成有效和可控的电子和空穴掺杂石墨烯, 可以用于制造基于石墨烯的高性能肖特基二极管和 p-n 节。

最后, 我们还研究杂化 G/g-ZnO 纳米复合物的光学性质。我们知道, 石墨烯和 g-ZnO 单层本身就具有优异的光学特性。但是, 纳米复合物的层间相互作用和电荷转移都有可能诱导出新光学性能^[143]。如图 3.51 所示, G/g-ZnO 复合物的确显示出更强的紫外光吸收, 并显示出部分可见光响应, 相比于纯

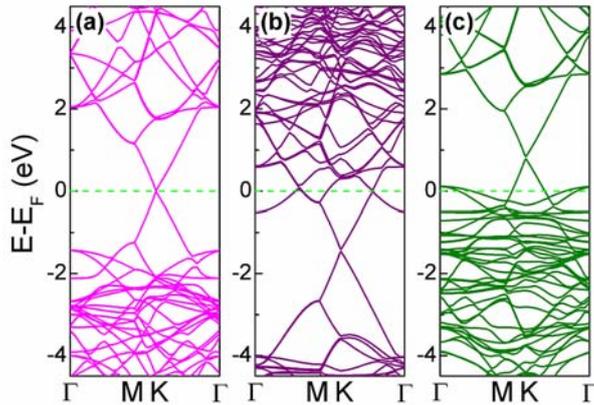


图 3.50 HSE06 计算的二维杂化 G/g-ZnO 纳米体系的电子能带结构, (a)G/g-ZnO、(b)G/(n-type)g-ZnO 和 (c)G/(p-type)g-ZnO。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

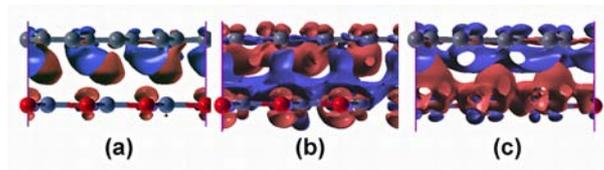


图 3.51 二维杂化 G/g-ZnO 纳米体系的电荷差分图 (单位是 $0.002 e/\text{\AA}^3$), (a)G/g-ZnO、(b)G/(n-type)g-ZnO 和 (c)G/(p-type)g-ZnO。红色和蓝色区域分别代表电子增加和减少。

粹的 g-ZnO 单层。这是因为石墨烯与单层 g-ZnO 现在可以直接激发电子。

3.8.4 小结

在这一小节中, 我们设计和研究了新型的二维石墨烯纳米复合物, 并显示出优异的电学和光学性能。通过理论计算模拟, 我们发现石墨烯是物理吸附于单层 g-ZnO 衬底, 即使衬底被杂质原子掺杂, 也不会改变这个结论。但是, 不同类型的原子掺杂会改变单层 g-ZnO 衬底的功函数, 使得石墨烯与 g-ZnO 单层之间存在不同的电荷转移, 导致石墨烯吸附在 Al 掺杂 n 型单层 g-ZnO 衬底形成 n 型掺杂, 电子导电; 而当石墨烯吸附 Li 掺杂 n 型单层 g-ZnO 衬底时, 则形成 p 型掺杂, 空穴导电。而且, G/g-ZnO 复合物中层间相互作用和电荷转移诱导出新的光学吸附现象。

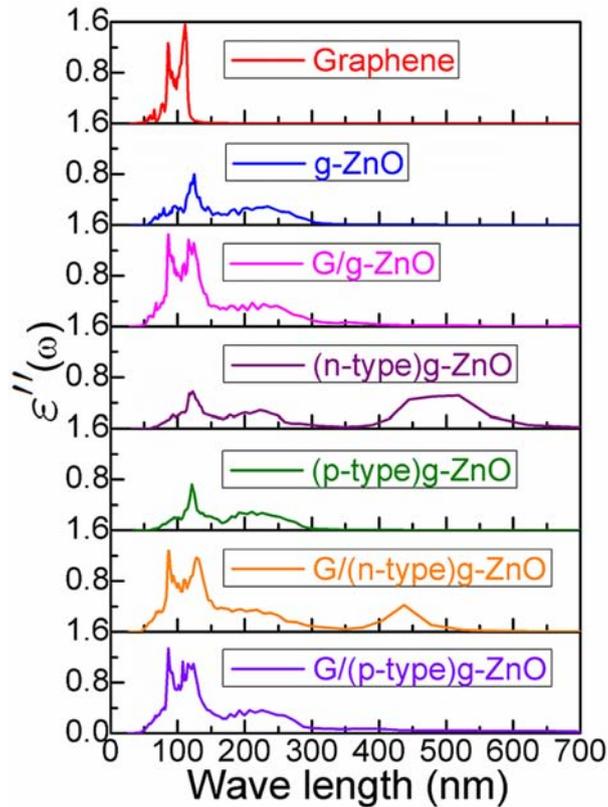


图 3.52 二维杂化 G/g-ZnO 纳米体系的光谱性质

3.9 本章小结

在本章中，我们主要利用第一性原理方法来计算研究石墨烯吸附不同衬底的原子结构及其电学和光学性质，包括硅 (Silicon)、金刚石 (Diamond)、钛酸锶 (SrTiO_3)、氧化锌 (ZnO)、石墨烯状氧化锌单层 (g-ZnO) 等衬底。我们的计算发现，它们之中有很多表面都是非常理想的石墨烯衬底，可以完美地保持石墨烯的优异特性。而且，这些石墨烯纳米复合物中均存在层间相互作用，部分体系还存在电荷转移现象，诱导出新的电学和光学性质，也许可以在未来基于石墨烯的光电和催化等应用方面，有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [5] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [6] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [7] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [8] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y.-P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Science* **323**, 1701 (2009).
- [9] R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, J. Coutinho, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **78**, 075442 (2008).
- [10] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **77**, 125416 (2008).
- [11] Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, and Y. Peng, *Nanotechnology* **20**, 185504 (2009).
- [12] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, and K. Kern, *Nano Lett.* **8**, 4603 (2008).
- [13] L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **21**, 4726 (2009).
- [14] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Science* **324**, 768 (2009).

参考文献

- [15] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, and L. Hornekær, *Nature Mater.* **9**, 315 (2010).
- [16] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, *Nature* **459**, 820 (2009).
- [17] C.-H. Park and S. G. Louie, *Nano Lett.* **10**, 426 (2010).
- [18] Y. J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, *Nano Lett.* **9**, 3430 (2009).
- [19] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *ACS Nano* **2**, 2301 (2008).
- [20] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A. Gerim, *Nature Phys.* **6**, 30 (2010).
- [21] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-Ho. Cho, and H.-J. Chung, *Nature* **479**, 338 (2011).
- [22] K. A. Ritter and J. W. Lyding, *Nanotechnology* **19**, 015704 (2008).
- [23] Y. Xu, K. T. He, S. W. Schmucker, Z. Guo, J. C. Koepke, J. D. Wood, J. W. Lyding, and N. R. Aluru, *Nano Lett.* **11**, 2735 (2011).
- [24] O. Ochedowski, G. Begall, N. Scheuschner, M. E. Kharrazi, J. Maultzsch, and M. Schleberger, *Nanotechnology* **23**, 405708 (2012).
- [25] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, *Nano Lett.* **7**, 1643 (2007).
- [26] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, *Nature Phys.* **4**, 144 (2008).
- [27] P. Shemellaa and S. K. Nayak, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 032101 (2009).
- [28] N. T. Cuong, M. Otani, and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106801 (2011).
- [29] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. C. Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.* **6**, 770 (2007).
- [30] A. Mattausch and O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).

参考文献

- [31] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veullen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
- [32] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176802 (2008).
- [33] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- [34] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [35] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and K. Cho, *J. Appl. Phys.* **108**, 123711 (2010).
- [36] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **81**, 081408(R) (2010).
- [37] Z. Zhang and W. Guo, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 023107 (2009).
- [38] Z. Zhang, W. Guo, and X. C. Zeng, *Phys. Rev. B* **82**, 235423 (2010).
- [39] K. L. Brower, *Phys. Rev. B* **1**, 1908 (1970).
- [40] S. R. Schofield, N. J. Curson, M. Y. Simmons, F. J. Rueß, T. Hallam, L. Oberbeck, and R. G. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 136104 (2003).
- [41] B. Peng, F. Cheng, Z. Tao, and J. Chen, *J. Chem. Phys.* **133**, 034701 (2010).
- [42] P. M. Koenraad and M. E. Flatté, *Nature Mater.* **10**, 91 (2011).
- [43] S. Tongay, T. Schumann, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222103 (2009).
- [44] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, Xi. Li, and D. Wu, *Adv. Mater.* **22**, 2743 (2010).
- [45] S. Tongay, T. Schumann, X. Miao, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, *Carbon* **49**, 2033 (2011).
- [46] C.-C. Chen, M. Aykol, C.-C. Chang, A. F. J. Levi, and S. B. Cronin, *Nano Lett.* **11**, 1863 (2011).
- [47] H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K.-E. Byun, P. Kim, I. K. Yoo,

参考文献

- H.-J. Chung, and K. Kim, *Science* **336**, 1140 (2012).
- [48] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [50] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [51] S. Grimme, C. Muck-Lichtenfeld, and J. Antony, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11199 (2007).
- [52] J. Antony and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2722 (2008).
- [53] T. Bucko, J. Hafner, S. Lebegueand, and J. G. Angyan, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11814 (2010).
- [54] R. Kagimura, M. S. C. Mazzoni, and H. Chacham, *Phys. Rev. B* **85**, 125415 (2012).
- [55] L. Yuan, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8179 (2012).
- [56] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, and B. Huang, *Phys. Rev. B* **85**, 235448 (2012).
- [57] L. Yuan, Z. Li, and J. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 497 (2013).
- [58] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *New Numerical Recipes* (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [59] G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- [60] Y. Baskin and L. Mayer, *Phys. Rev.* **100**, 544 (1955).
- [61] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).
- [62] R. E. Mapasha, A. M. Ukpong, and N. Chetty, *Phys. Rev. B* **85**, 205402 (2012).
- [63] Y. Wu, Y. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, and P. Avouris, *Nature*, **472**, 74 (2011).
- [64] D. Varshney, C. V. Rao, M. J.-F. Guinel, Y. Ishikawa, B. R. Weiner, and G. Morell, *J. Appl. Phys.* **110**, 044324 (2011).
- [65] J. Yu, G. X. Liu, A. V. Sumant, V. Goyal, and A. A. Balandin, *Nano Lett.* **12**, 1603 (2012).

-
- [66] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. Rep. **37**, 129 (2002).
- [67] K. C. Pandey, Phys. Rev. B **25**, R4338 (1982).
- [68] S. Iarlori, G. Galli, F. Gygi, M. Parrinello, and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **69**, 2947 (1992).
- [69] J. C. Angus and C. C. Hayman, Science **241**, 913 (1988).
- [70] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **70**, 1695 (1991).
- [71] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996).
- [72] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- [73] G. Román-Pérez and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102 (2009)
- [74] L. Kong, G. Román-Pérez, J. M. Soler, and D. C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **103**, 096103 (2009).
- [75] A. M. Walker, B. Civalleri, B. Slater, C. Mellot-Draznieks, F. Cora, C. M. Zicovich-Wilson, G. Roman-Perez, J. M. Soler, and J. D. Gale, Angew. Chem., Int. Ed. **122**, 7663 (2010).
- [76] D. J. Carter and A. L. Rohl, J. Chem. Theory Comput. **8**, 281 (2012).
- [77] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).
- [78] S. J. Sque, R. Jones, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B **73**, 085313 (2006).
- [79] S. Akcöltekin, M. El Kharrazi, B. Kähler, A. Lorke, and M. Schleberger, Nanotechnology **20**, 155601 (2009).
- [80] B. K. Bußmann, O. Ochedowski, and M. Schleberger, Nanotechnology **22**, 265703 (2011).
- [81] N. J. G. Couto, B. Sacépé, and A. F. Morpurgo, Phys. Rev. Lett. **107**, 225501 (2011).
- [82] Y.-S. Shin, J. Y. Son, M.-H. Jo, Y.-H. Shin, and H. M. Jang, J. Am. Chem. Soc.

- 133**, 5623 (2011).
- [83] M. Liu, X. Yin, and X. Zhang, *Nano Lett.* **12**, 1482 (2012).
- [84] P.A. Fleury, and J.M. Worlock, *Phys. Rev.* **174**, 613 (1968).
- [85] K.A. Muller, and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [86] Y. W. Chung, and W. B. Weissbard, *Phys. Rev. B* **20**, 3456 (1979).
- [87] L. F. Zagonel, M. Bäurer, A. Bailly, O. Renault, M. Hoffmann, S.-J. Shih, D. Cockayne, and N. Barrett, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 314013 (2009).
- [88] A. Du, Y. H. Ng, N. J. Bell, Z. Zhu, R. Amal, and S. C. Smith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 894 (2011).
- [89] P. Jadaun, S. K. Banerjee, L. F. Register and B. Sahu, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 505503 (2011).
- [90] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma, and M. Oku, *J. Appl. Phys.* **84**, 2123 (1998).
- [91] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, Y. Tezuka, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **57**, 6978 (1998).
- [92] Y. Xie, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang, *Nat. Commun.* **2**, 494 (2011).
- [93] M. D'Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, and M. G. Silly, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116802 (2012).
- [94] W. Son, E. Cho, B. Lee, J. Lee, and S. Han, *Phys. Rev. B* **79**, 245411 (2009).
- [95] W.-J. Son, E. Cho, J. Lee, and S. Han, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 315501 (2011).
- [96] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, *Nature Phys.* **4**, 144 (2008).
- [97] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
- [98] C. X. Xu, X. W. Sun, and B. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1540 (2004).
- [99] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2011 (2000).

参考文献

- [100] V. Houskova, V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafo, A. Kalendova, and F. Oplustil, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4215 (2007).
- [101] L. Huang, S. P. Lau, H. Y. Yang, E. S. P. Leong, S. F. Yu, and S. Praver, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7746 (2005).
- [102] K. Yu, Y. S. Zhang, F. Xu, Q. Li, Z. Q. Zhu, and Q. Wan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153123 (2006).
- [103] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7720 (2006).
- [104] Y. X. Xu, H. Bai, G. W. Lu, C. Li, and G. Q. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5856 (2008).
- [105] Y. J. Kim, J. H. Lee, and G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 213101 (2009).
- [106] Y. Zhang, H. Li, L. Pan, T. Lu, and Z. Sun, *J. Electroanal. Chem.* **634**, 68 (2009).
- [107] T. Lu, Y. Zhang, H. Li, L. Pan, Y. Li, and Z. Sun, *Electrochem. Acta* **55**, 4170 (2010).
- [108] J. Lin, M. Penchev, G. Wang, R. K. Paul, J. Zhong, X. Jing, M. Ozkan, and C. S. Ozkan, *small* **6**, 2448 (2010).
- [109] S. W. Hwang, D. H. Shin, C. O. Kim, S. H. Hong, M. C. Kim, J. Kim, K. Y. Lim, S. Kim, S.-H. Choi, K. J. Ahn, G. Kim, S. H. Sim, and B. H. Hong, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 127403 (2010).
- [110] K. Chung, C. H. Lee, and G. C. Yi, *Science* **330**, 655 (2010).
- [111] O. Akhavan, *ACS Nano* **4**, 4174 (2010).
- [112] H. Chang, Z. Sun, K. Y.-F. Ho, X. Tao, F. Yan, W.-M. Kwok, and Z. Zheng, *Nanoscale* **3**, 258 (2011).
- [113] T. Lu, L. K. Pan, H. B. Li, G. Zhu, T. Lv, X. J. Liu, Z. Sun, T. Chen and D. H. C. Chua, *J. Alloys Compd.* **509**, 5488 (2011).
- [114] T. Xu, L. Zhang, H. Cheng, and Y. Zhu, *Applied Catalysis B: Environmental* **101**, 382 (2011).

参考文献

- [115] X. Liu, L. Pan, T. Lv, T. Lu, G. Zhu, Z. Sun and C. Sun, *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1189 (2011).
- [116] D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W. S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee, and W. K. Choi, *Nature Nanotech.* **7**, 465 (2012).
- [117] Y. Y. Hui , G. Tai , Z. Sun , Z. Xu , N. Wang , F. Yan, and S. P. Lau, *Nanoscale* **4**, 3118 (2012).
- [118] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
- [119] J. M. Carlsson, *Comput. Mater. Sci.* **22**, 24 (2001).
- [120] B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* **67**, 035403 (2003).
- [121] B. Meyer, *Phys. Rev. B* **69**, 045416 (2004).
- [122] S. A. Chevtchenko, J. C. Moore, Ü. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182111 (2006).
- [123] Y. Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, J. J. Song, and L. J. Brillson, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 072111 (2008).
- [124] C. L. Freeman, F. Claeysens, and N. L. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066102 (2006).
- [125] C. Tusche, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 026102 (2007).
- [126] F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, and J. H. Harding, *J. Mater. Chem.* **15**, 139 (2005).
- [127] Z. C. Tu and X. Hu, *Phys. Rev. B* **74**, 035434 (2006).
- [128] Z. C. Tu, *J. Comput. Theory Nanosci.* **7**, 1182 (2010).
- [129] E. J. Kan, H. J. Xiang, F. Wu, C. Tian, C. Lee, J. L. Yang, and M.-H. Whangbo, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 122503 (2010).
- [130] Y. Wang, Y. Ding, J. Ni, S. Shi, C. Li, and J. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 213117 (2010).

参考文献

- [131] T. M. Schmidt, R. H. Miwa, and A. Fazio, *Phys. Rev. B* **81**, 195413 (2010).
- [132] M. H. Wu, X. J. Wu, Y. Pei, and X. C. Zeng, *Nano Res.* **4**, 233 (2011).
- [133] H. Guo, Y. Zhao, N. Lu, E. Kan, X. C. Zeng, X. Wu, and J. Yang, *J. Phys. Chem. C* **116**, 11336 (2012).
- [134] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
- [135] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nature Nanotech.* **5**, 722 (2010).
- [136] Y. Fan, M. Zhao, Z. Wang, X. Zhang, and H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083103 (2011).
- [137] K. Chang and W. Chen, *Chem. Commun.* **47**, 4252 (2011).
- [138] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, and B. Huang, *Nanoscale* **3**, 3883 (2011).
- [139] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and L. A. Ponomarenko, *Science* **335**, 947 (2012).
- [140] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, *Science* **331**, 568 (2011).
- [141] Y. Ma, Y. Dai, W. Wei, C. Niu, L. Yu, and B. Huang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20237 (2011).
- [142] Q. J. Xiang, J. G. Yu, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7355 (2011).
- [143] A. Du, S. Sanvito, Z. Li, D. Wang, Y. Jiao, T. Liao, Q. Sun, Y. H. Ng, Z. Zhu, R. Amal, and S. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4393 (2012).
- [144] M. Gajdoš, K. Hummer, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).

参考文献

- [145] S. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, H. Liu, P. Wang, and H. Tian, *J. Phys. Chem. C* **114**, 19284 (2010).

参考文献

第 4 章 硅烯的电子结构性质及其应用的理论研究

硅烯 (Silicene) 与石墨烯 (Graphene) 一样, 具有很多神奇的物理特性和广阔的应用前景, 也是当今最热门的纳米研究材料之一。实验上, 单层硅烯已经在 Ag、Ir 和 ZrB_2 等衬底上合成出来, 表现出很多特殊的物理化学性质, 比如铁磁性、半金属性、量子霍尔效应、巨磁阻效应和超导性等等。理论上, 关于硅烯的结构和性质等方面的研究工作已经非常多。但是, 基于硅烯的应用方面的理论研究却很少。在本章中, 我们主要利用第一性原理计算来设计和研究硅烯在实验中可能存在的实际应用, 包括多孔硅烯作为气体提纯薄膜和二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物用于可控的 p-n 节。

4.1 引言

硅与碳都是属于元素周期表第 IV 族元素, 而且在自然界中占据同样重要的地位。而且, 硅还是最重要的半导体材料, 是半导体硅工业的核心。不同的是, 以硅和碳为基础的晶体和化合物在自然界的组成结构却很不一样。碳原子多以 sp^2 杂化方式而形成层状的石墨结构, 而硅原子多以 sp^3 杂化方式而形成面心立方的金刚石结构。因此, 多年以来, 人们一直都存在一个疑问: 硅是否能存在类似石墨的层状化合物结构? 虽然十几年前这种结构在理论上被证实是可行的, 但是实验上一直没有合成成功过。而且, 很多科学家都认为即使是石墨烯在室温下由于存在热力学的涨落, 是极其不稳定的。但在 2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Andre Geim 实验研究组通过机械剥离的方法成功地制备了单碳原子层和有限碳原子层厚的石墨烯。后续, 科学家对石墨烯的实际应用和开发做了详细的实验研究, 石墨烯的特殊 Dirac 型电子结构所带来的种种新奇效应在材料和器件应用领域中带来了巨大的冲击, 取得了很多漂亮的研究成果。这促使人们重新思考硅是否能形成类石墨结构这个问题。理论上, 1994 年 Takeda 等人理论预测可能存在类似石墨烯结构的单层硅。直到 2007 年, Guzmán-Verri 等人又提出类似的想法, 并将这种硅单层命名为硅烯 (silicene)。随后的一系列理论工作表明, 硅烯具备与石墨烯类似的 Dirac 型电

子结构，其布里渊区同样有六个线性色散的 Dirac 锥。由此，大多数在石墨烯中发现的新奇量子效应，都可以在硅烯中找到相应的版本。而且，硅烯体系还具备石墨烯体系没有的一些优势，例如，硅烯中具有更强的自旋轨道耦合，从而实现可观测的量子化自旋霍尔效应。

4.2 硅烯的结构和性质

我们知道，理想的石墨烯具有严格的二维蜂巢六角平面结构^[1-5]。但是，硅烯却略有不同，其二维平面结构是亚稳态，最稳定的结构是二维蜂巢六角褶皱构型^[6-8]。另外，理论上预测还可能存在锗烯，其结构和性质与硅烯类似^[8]，如图 4.1 所示。

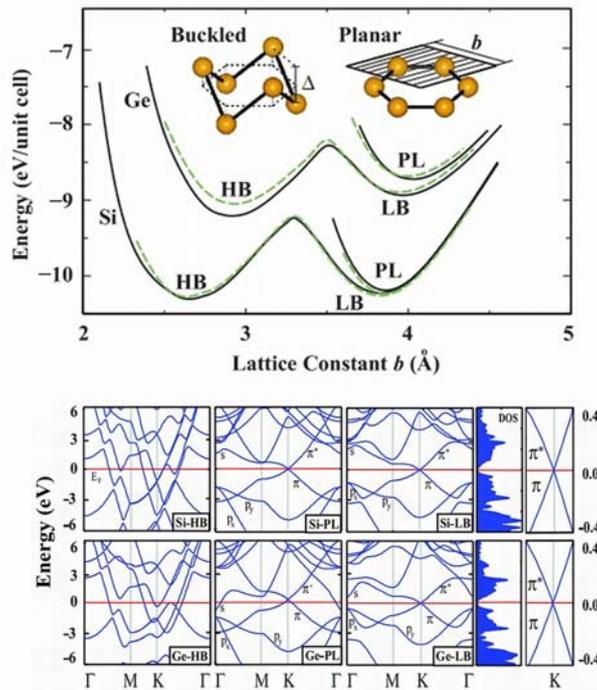


图 4.1 硅烯和锗烯的原子几何结构和电子能带结构。摘自文献^[8]。

理论上，硅烯早在 1994 年就被 Takeda 等人^[6] 理论预测出来，但是直到 2010 年，实验上才发现硅烯的存在。目前，单层硅烯已在 Ag ^[9-12]、 Ir ^[13] 和 ZrB_2 ^[14] 等衬底上合成出来，也表现出很多特殊的物理化学性质^[15]，比如铁磁性^[16,17]、半金属性^[18]、量子霍尔效应^[19]、巨磁阻效应^[20] 和超导性^[21] 等等。如

此多的实验和理论研究表明，硅烯将成为近几年内最热门的纳米研究材料之一。

目前，大部分硅烯都是在金属 Ag 衬底上合成出来^[9-12]。可惜的是，硅烯都是化学吸附 Ag 衬底，也就是说，硅烯的结构和性质完全依赖于衬底。如图 4.2 所示，硅烯是化学吸附于 Ag(111) 表面，显示出特别的摩尔纹。

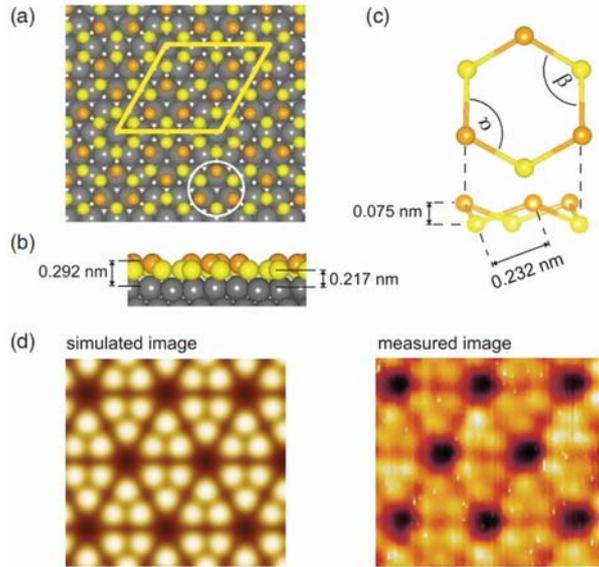


图 4.2 硅烯吸附 Ag(111) 表面的结构性质和扫描隧道显微镜 (STM) 图。摘自文献^[11]。

最近，Fleurence 等人^[14]又在实验中导电陶瓷 $ZrB_2(0001)$ 表面上发现单层硅烯，并通过第一性原理计算了硅烯吸附 ZrB_2 衬底的结构性质和电子能带结构，如图 4.3 所示。从他们的理论计算结果可以看出，硅烯也是化学吸附在 $ZrB_2(0001)$ 表面上，因此，硅烯在 Dirac 点被基本破坏，被打开较大的能隙。

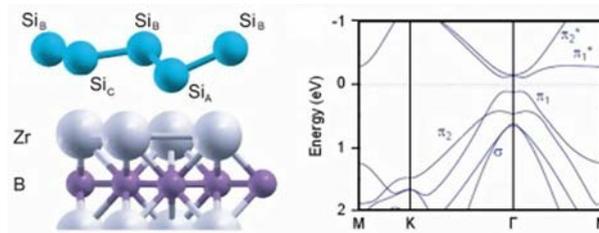


图 4.3 硅烯吸附 $ZrB_2(0001)$ 表面的原子构型和电子能带结构。摘自文献^[14]。

需要指出的是，硅烯具有很多与石墨烯一样的物理特性，比如线性的色散关系和高的电子迁移率等等。但是，由于它的褶皱构型，硅烯具备石墨烯没有的一些性质，比如强的自旋轨道耦合和电场响应^[22,23] 等等，因此，硅烯也许可以直接应用于开发和制造基于硅烯的新型电子器件，比如晶体管和场效应管。

我们知道，石墨烯由于具有严格的二维平面结构，因此石墨烯对垂直于表面的外界电场并没有任何响应。不过，当有衬底支持石墨烯时，石墨烯与衬底的复合纳米体系对外界电场有很强的响应，这也是石墨烯作为开发和制造新型高性能电子器件的基础。但是，这种电场响应性质严重地依赖石墨烯与衬底的吸附性质，在实际开发应用中，很不容易控制。

有意思的是，由于硅烯具有褶皱构型，因此，它也许对垂直于表面的外界电场存在响应^[22]。另外，我们知道，硅烯与石墨烯一样都是零能隙半导体，并不适合做晶体管和场效应管等电子器件，因此，打开和调控石墨烯和硅烯的能隙也是一个非常重要和热门的研究课题。

理论上，Drummond 等人^[22] 首次通过第一性原理计算证明垂直于表面的外界纵向电场可以打开和调控硅烯 Dirac 点处的能隙，而且发现硅烯的能隙与电场强度是线性的响应关系，如图 4.4 所示。后来，Ni 等人^[23] 也通过第一性原理计算证实，即使硅烯吸附在 h-BN 单层或者形成 h-BN 夹心硅烯，它们的能隙对垂直于表面的外界电场依然是线性的响应关系，如图 4.5 所示。这些理论研究表面，硅烯对电场存在特殊的线性响应关系，而且不受到半导体衬底的影响。因此，硅烯在电学方面的性能远优于石墨烯，也就说在晶体管和场效应管等电子器件的开发和应用方面有着天然巨大优势。

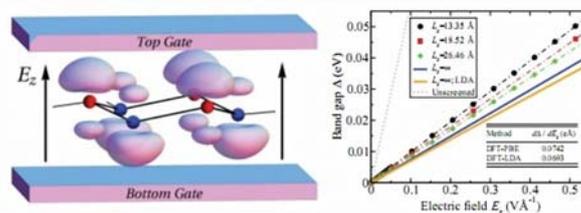


图 4.4 硅烯的能隙对垂直于表面的外界电场的线性响应关系。摘自文献^[22]。

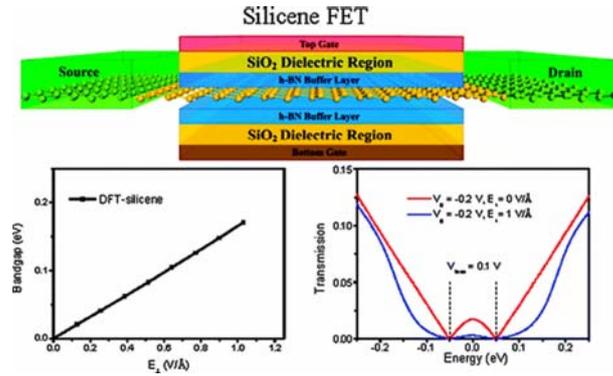


图 4.5 夹心 (h-BN) 硅烯的能隙对垂直于表面的外界电场的线性响应关系。摘自文献^[23]。

在本章中，我们将通过第一性原理计算来设计和研究基于硅烯的新型纳米结构及其实际应用。我们自行设计新型多孔硅烯，并研究发现这种多孔硅烯作为气体分离和提纯薄膜具有很高的透过率和选择率，远远优于传统薄膜和多孔石墨烯。我们自行设计的二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物显示出很多优异的电学和光学特性，远远优于单纯的硅烯和石墨烯。

4.3 多孔硅烯的设计和應用

4.3.1 研究动机

一直以来，多孔薄膜是一种重要的气体分离材料，尤其是在氢气和氦气提纯方面^[24,25]。因此，很多不同种类的薄膜在实验上均被提出来，比如金属、二氧化硅、沸石、碳基聚合物薄膜等等^[26-30]。然而，传统的多孔硅石薄膜对于 H_2 或者 He 分离其它气体，比如 Ne、 N_2 、CO 和 CH_4 等等，选择率一般只有 $10 \sim 10^3$ 左右^[26]。而且，多孔薄膜作为气体分离和提纯的性能和效率完全取决于薄膜的厚度和孔径的大小^[31]。因此，设计高效率的新型单原子层材料作为气体分离薄膜是一个非常有趣的研究课题。

我们知道，二维单原子层纳米材料，比如石墨烯 (Graphene)，具有新奇的结构性质和物理特性，因此也吸引了众多的实验和理论研究。比如，石墨烯具有线性的色散关系，显示出很高的电子迁移率^[5]，而且石墨烯只有单个碳原子厚度^[32]。最近，很多基于第一性原理方法的理论设计和计算结果均显示，多孔石墨烯可以作为气体分离的终极单原子层薄膜。理论上，多孔石墨烯已在氢

气^[33-40]和氦气^[41-47]等分离和提纯方面取得了很多非常漂亮的研究成果。虽然，实验上和理论上均证明完美无缺陷的石墨烯单层对于最小的氦气都是无法透过的。即使通过实验手段在单层石墨烯中产生不同的缺陷，比如，实验上容易产生的 SW 缺陷、555777 和 585 双空位等等，却依然对于氦气还是具有很大的扩散能垒^[42]。最近，Jiang 等人设计了新型多孔石墨烯，孔径较大，大约在 5 Å 左右，一般去掉两个邻近的苯环即可，碳的悬挂键用氢原子或者氮原子来饱和，如图 4.6 所示。这种多孔石墨烯可以用于 H₂ 分离和提纯，具有极低的扩散势垒 (0.22 eV) 和非常高的选择率 (H₂/CH₄, 10²³)。而且，后来人们发现，这种多孔石墨烯对于稀有气体分离，也有很不错的效果。后续，很多其它基于石墨烯的多孔薄膜被设计和提出来作为气体分离和提纯，比如，二维 Polyphenylene 薄膜等等。

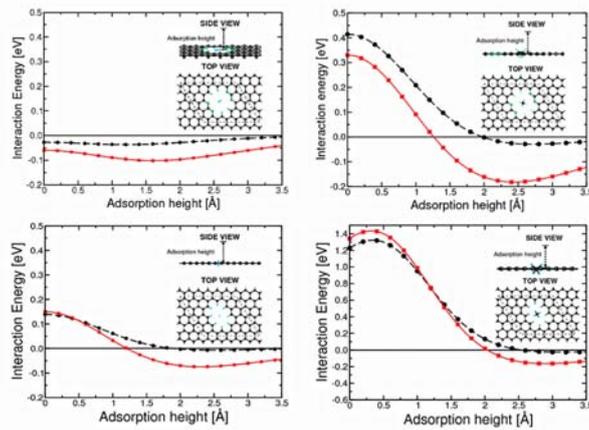


图 4.6 多孔石墨烯作为气体分离和提纯的终极薄膜。摘自文献^[33]。

但是，我们注意到，Jiang 等人设计的多孔石墨烯^[33]作为气体分离和提纯薄膜存在两个致命的缺点：第一，多孔石墨烯作为氢气提纯薄膜需要实现具有特定大小的孔径（大约 5 Å），这在实验上是很难精确地控制和实现的；第二，Jiang 等人设计的多孔石墨烯由于孔边界附近存在碳的悬挂键，具有很强的化学活性，因此需要用氢原子或者氮原子来饱和碳的悬挂键，才能用于气体分离和提出，这点在实验上也是难以控制和实现的。

有意思的是，我们发现硅烯中 Si-Si 键长大约为 2.29 Å，比石墨烯中 C-C 键长 (1.42 Å) 长很多。因此，硅烯的常见缺陷，比如 SW 缺陷、555777 和 585

双空位等等，具有很适合的孔径大小 (大约 5 \AA)，已经与 Jiang 等人设计的多孔石墨烯相媲美。我们知道，这些常见缺陷在实验中很容易实现，因此不需要通过特殊手段来控制孔径的大小。

在这一小节中，我们通过第一性原理计算发现，具有双空位缺陷的多孔硅烯具有适合的孔径大小作为理想的氢气和氦气提纯薄膜。而且，这些缺陷多孔硅烯对于常见气体 (H_2 , N_2 , CO , CO_2 和 CH_4) 和稀有气体 (He , Ne 和 Ar) 都是化学惰性的，相对于以前理论设计的多孔石墨烯，具有天然的巨大优势，因为多孔硅烯不需要控制孔径的大小和额外的原子保护边界硅原子。所以，多孔硅烯也许可以作为新型气体分离和提纯的薄膜材料。

4.3.2 计算模型

本节计算硅烯的晶格常数大约为 3.87 \AA ，这与以前的理论计算结果相符^[15]。为了模拟气体分离和提纯薄膜的理论模型，我们选择了一个 6×6 超单胞硅烯。而且，在我们的研究工作中考虑了四种不同的单层硅烯薄膜，分别是完美硅烯、和具有 SW 缺陷、555777 与 585 双空位缺陷的多孔硅烯，它们的原子结构如图 4.7 所示。这四种硅烯单层的孔径大小分别为 3.9 、 4.1 、 4.4 和 4.7 \AA 。

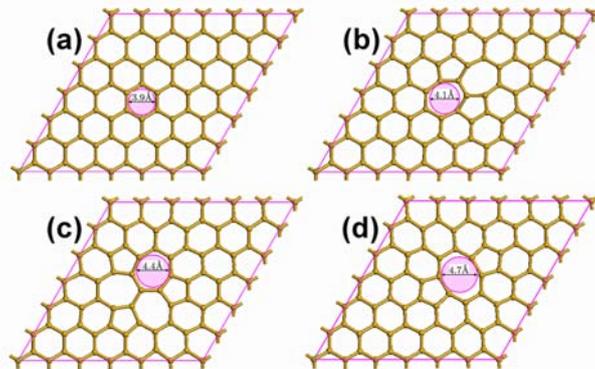


图 4.7 四种多孔硅烯的原子几何构型，(a) 完美硅烯、(b)SW 缺陷、(c)555777 和 (d)585 双空位多孔硅烯。

在本节的研究中，所有的第一性原理计算是使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49]，并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可

以可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]。作为一个参考基准，以便验证 DFT-D2 计算的准确性，我们选择一个双层石墨烯的实例，DFT-D2 计算双层石墨烯 (晶格常数为 $a = b = 2.47 \text{ \AA}$) 的层间距和结合能分别为 3.25 \AA 和 -25 meV/C ，完全符合以前的实验测量^[58,59] 和理论 vdW 计算^[60]。在过渡态理论计算中，我们采用 CI-NEB 的方法^[61] 搜寻过渡态 (TS) 的最小能量路径 (MEP)^[62,63]，在搜索过渡态 (TS) 时，在初态 (IS) 和末态 (FS) 之间插入 9 个点。平面波的动能截止能量设置为 500 eV 。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格，对于 6×6 超单胞硅烯采用 2×2 的 k 点网格。所以的 DFT 计算的结构优化均采用共轭梯度 (CG) 方法^[64]，能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.01 eV/\AA 。另外，我们在所有计算过程中均加入了偶极修正^[65]，以便消除静电势、原子力和总能量计算因为周期性的边界条件而引起的误差。

为了估计气体分子吸附多孔硅烯的稳定性，吸附能定义为：

$$E_a = E_{Gas/Silicene} - E_{Gas} - E_{Silicene} \quad (4.1)$$

其中， $E_{Gas/Silicene}$ 、 E_{Gas} 和 $E_{Silicene}$ 分别代表气体分子吸附多孔硅烯、单纯的气体分子和多孔硅烯的总能量。

在过渡态理论计算中，气体分子穿过多孔硅烯的扩散能垒定义为：

$$E_b = E_{TS} - E_{SS} \quad (4.2)$$

其中， E_{TS} 和 E_{SS} 分别代表气体分子穿过多孔硅烯的初态 (IS) 和稳态 (SS) 的总能量。

4.3.3 多孔硅烯作为氢气提纯器

我们首先测试了孔径最大 (4.7 \AA) 的 585 双空位多孔硅烯是否可以作为氢气分离和提纯的薄膜。DFT-D2 方法计算详细的结果均列在表 4.1 中，可以看出，各种常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 都是物理吸附于多孔硅烯。它们吸附多孔硅烯的平衡间距大约为 $2.23 \sim 3.12 \text{ \AA}$ 之间，而吸附能大约在 $0.06 \sim 0.22 \text{ eV}$ 之间，显示出典型的范德华力弱相互作用。所以，多孔硅烯对于常见气体分子都是化学惰性的，不同于多孔石墨烯 (需要额外的氢原子或者氮原子来饱和碳的悬挂键)。这个特性是多孔硅烯作为气体分离和提纯薄膜的一个巨大优势。

表 4.1 DFT-D2 计算的常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 物理吸附多孔硅烯的平衡间距 D_0 (Å) 和吸附能 E_a (eV), 以及它们穿过多孔硅烯的扩散势垒 E_b (eV)。

DFT-D2	D_0	E_a	E_b
H_2	2.53	-0.06	0.34
H_2O	2.23	-0.22	0.45
N_2	3.10	-0.07	1.03
CO	2.92	-0.18	0.99
CO_2	3.12	-0.10	1.01
CH_4	3.06	-0.10	1.66

接着, 我们研究了常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过多孔硅烯 585 双空位缺陷的扩散行为。以 H_2 为例, 在搜索过渡态时, 初态设置为 H_2 距离多孔硅烯的 5 Å 的位置, 而末态设置在相反的位置。 H_2 物理吸附于多孔硅烯的最稳定构型设置为稳态 (SS)。具体而言, 常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过 585 双空位多孔硅烯的过渡态计算势能面扫描图如图 4.8 所示。

我们的计算结果显示, 多孔硅烯对于 H_2 展现出优良的透过性。具体而言, H_2 穿过多孔硅烯的能垒仅为 0.34 eV, 这个能垒数值完全可以与 Jiang 等人设计的多孔石墨烯 (0.22 eV)^[33] 和二维 polyphenylene 薄膜 (0.37 eV)^[34] 相媲美, 而且优于二维 rhombic-graphyne 薄膜 (0.54 eV)^[38]。因此, H_2 可以很容易地透过这种多孔硅烯, 也就是说, 多孔硅烯作为氢气分离和提纯薄膜, 仅在适当的温度和压强下, 就可以在实际应用中实现。

值得注意的是, 其它气体分子 (N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过 585 双空位多孔硅烯的扩散势垒分别为 1.03、0.99、1.01 和 1.66 eV, 其数值远远大于 H_2 的扩散势垒 (0.34 eV)。也就是说, 多孔硅烯可以轻易地阻挡这些常见分子不通过, 因此, 多孔硅烯可以作为理想的氢气分离薄膜。另外, 我们发现 H_2O 分子穿过多孔硅烯的能垒也仅为 0.45 eV, 略大于 H_2 的扩散势垒 (0.34 eV)。这个

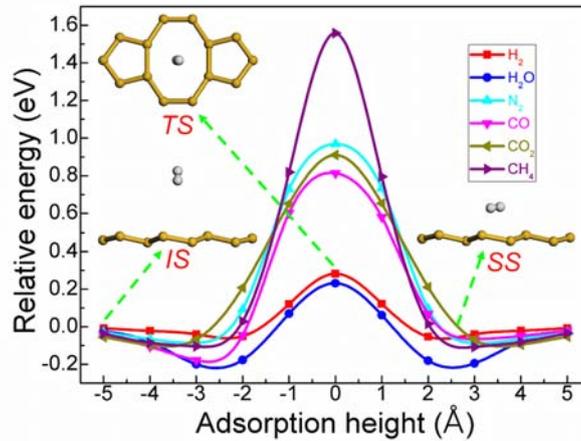


图 4.8 常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过多孔硅烯的势能面扫描图。插入图片部分分别对应 H_2 穿过多孔硅烯的初态 (IS)、过渡态 (TS) 和稳态 (SS) 的原子结构图。

计算结果表明, H_2O 分子与 H_2 分子一样, 也可以轻易地透过多孔硅烯。因此, 多孔硅烯也许可以作为新型水纯化薄膜^[66-68], 这个方面的研究在未来需要进一步的工作。

为了检测多孔硅烯作为氢气分离薄膜的效率, 我们可以通过 Arrhenius 方程来估算 H_2 相对于其它常见气体分子 (H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过多孔硅烯的选择率

$$S_{\text{H}_2/\text{Gas}} = \frac{r_{\text{H}_2}}{r_{\text{Gas}}} = \frac{A_{\text{H}_2} e^{-E_{\text{H}_2}/RT}}{A_{\text{Gas}} e^{-E_{\text{Gas}}/RT}} \quad (4.3)$$

其中, r 是指扩散速率, A 是指扩散前因子, E 是指扩散势垒。这里, 我们假设不同的气体分子的扩散前因子是相同的 ($A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 通过 Arrhenius 方程可以估算出不同气体分子的扩散速率和选择率, 如图 4.9 所示。

在相同的温度条件下, H_2 分子的扩散速率远远大于 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 等常见气体分子的扩散速率, 不过仅略大于 H_2O 的扩散速率, 这与我们前面计算的气体分子穿过多孔硅烯的扩散势垒是相符的。而且, H_2 分子相对于其它气体分子 (H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 的选择率也比较显著。在室温下 ($T = 300\text{K}$), 多孔硅烯对于 H_2 相对于 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的选择率分别为 10^{12} 、 10^{11} 、 10^{10} 和 10^{13} , 远远大于传统的硅石和基于石墨烯的多孔薄膜, 如表 4.2 所示。需要特别指出的是, 多孔薄膜在实际应用中, 气体分离和提纯的透

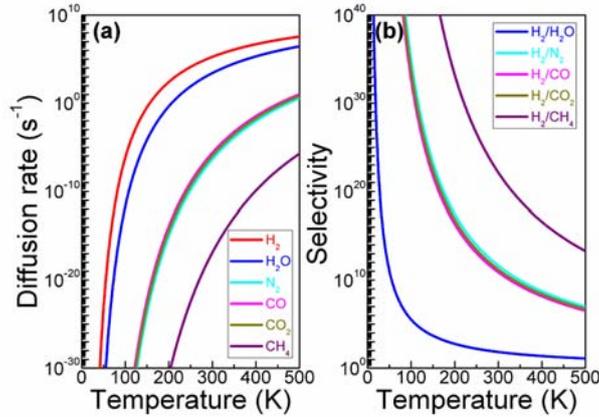


图 4.9 常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过多孔硅烯的 (a) 扩散速率和 (a) 选择率与温度的函数关系图。

过率和选择率还依赖于很多其它的外界环境和实验条件，比如样品的缺陷和薄膜的厚度等等。我们这里的第一性原理方法并没有考虑这些实际情况，计算结果仅给出多孔硅烯作为气体分离和提纯薄膜的理论极限情况。

另外，我们发现，多孔硅烯在室温下 H_2 相对于 H_2O 的选择率仅为 10^2 左右，这是由于它们穿过多孔硅烯的扩散能垒相近，导致 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的选择率降低。其实，在实际应用中，这个选择率依然可以将 H_2 和 H_2O 有效的分离。另外，我们知道， H_2O 在室温下就是液体，因此很容易在实验中通过降温手段把它从气体分子中分离出来。

最后，我们还解释了为什么多孔硅烯对于常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 是化学惰性的。图 4.10 画出了多孔石墨烯和多孔硅烯的差分电荷图的对比情况。图 4.10(a) 显示，Jiang 等人设计的多孔石墨烯由于存在大量碳悬挂键，显示出极高的化学活性，所以必须用氢原子或者氮原子包含这些碳悬挂键，这在实验上中几乎是无法实现的。而我们设计的新型多孔硅烯，初始结构式去掉两个硅原子，图 4.10(b) 也显示出部分硅悬挂键，与 Jiang 等人设计的多孔石墨烯类似，也具有很高的化学活性。但是，通过结构优化以后，这些悬挂键都自动形成 Si-Si 键，失去化学活性，而表现为化学惰性的，如图 4.10(c) 所示。需要指出的是，585 双空位多孔石墨烯其实也是化学惰性的，与我们设计的 585 双空位多孔硅烯一致。但是，由于这种多孔石墨烯的孔径太小，并不适合作为氢气分离和提纯薄膜。

表 4.2 DFT-D2 计算见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 穿过多孔硅烯在室温下的选择率 S 和对应的氢气扩散势垒 E_b (eV), 以及相关的多孔石墨烯和传统硅石的对比结果。

Membrane	Silicene	Graphene	Silica
Reference	This work	Ref. ^[33]	Ref. ^[26]
$S(\text{H}_2/\text{N}_2)$	10^{12}	—	10^2
$S(\text{H}_2/\text{CO})$	10^{11}	—	—
$S(\text{H}_2/\text{CO}_2)$	10^{10}	—	10
$S(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	10^{13}	$10^{23}, 10^8$	10^3

^a 和 ^b 分别代表全氢化和部分氮化多孔硅烯^[33]。

在这一小节, 我们利用第一性原理研究了多孔硅烯作为氢气分离和提纯薄膜的可能性。我们设计的 585 双空位多孔硅烯对于常见气体分子都是化学惰性的, 而且在实验中容易实现, 不需要控制孔径的大小。而且, 这种多孔硅烯对于 H_2 具有极高的透过率, 而且对于其它常见气体分子 (H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 也具有极高的选择率, 远远优于传统的气体分离薄膜和多孔石墨烯薄膜等等。我们的理论研究表明, 多孔硅烯在气体分离和提纯方面存在着巨大的应用潜力。

4.3.4 多孔硅烯作为稀有气体分离器

首先, 我们检测了稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 对于完美和多孔硅烯的吸附性质。详细的 DFT-D2 计算结果如表 4.3 所示, 所有稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 都是物理吸附于硅烯, 显示出典型的范德华力弱相互作用。在前面一节的讨论中, 我们已经证实常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 也都是物理吸附于多孔硅烯。因此, 硅烯薄膜对于稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 和常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 都是化学惰性的, 不需要额外的氢原子或者氮原子来饱和边界硅原子, 相比于 Jiang 等人以前设计的多孔石墨烯, 硅烯

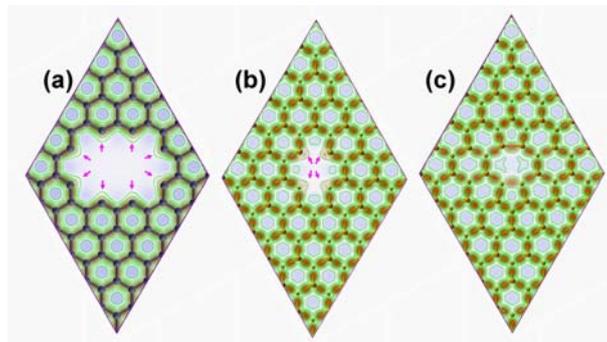


图 4.10 多孔石墨烯和多孔硅烯的差分电荷图, (a)Jiang 等人设计的多孔石墨烯、(b) 我们设计的未结构优化的多孔硅烯和 (c) 结构优化后的多孔硅烯。等值面投影到表面上并用绿色实线标记。悬挂键用粉色箭头标记。

薄膜在气体分离和提纯方面具有非常大的天然优势。

接着,我们还通过过渡态计算研究了稀有气体穿过完整和多孔硅烯的扩散行为。在搜索过渡态 (TS) 计算时,以 He 为例,初态 (IS) 设置为 He 距离多孔硅烯的 5 \AA 的位置,而末态 (TS) 设置在相反的位置。其中,He 物理吸附于硅烯薄膜的最稳定构型设定为稳态 (SS)。DFT-D2 计算的详细结果均列在表 4.4 中,包括稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 穿过完整和多孔硅烯的扩散势垒,以及相关多孔石墨烯的对比结果^[42]。从我们的计算结果可以看出,我们设计的硅烯薄膜对于 He 显示出更低的能垒和更好的透过性,相比于石墨烯薄膜^[42]。不过,He 穿过完美硅烯的扩散能垒还是有比较高的扩散能垒 (1.66 eV),因此,完美硅烯依然对于 He 是不能透过的,这点与完美石墨烯是一样的。幸运的是,具有常见缺陷 (SW、555777 和 585) 的多孔硅烯对于 He 的扩散能垒 (0.78 、 0.57 和 0.33 eV) 随着缺陷孔径的大小 (4.1 、 4.4 和 4.7 \AA) 逐渐增大而逐渐减小。而且,这些扩散能垒的数值比较适中,在实际应用中是可行的。因此,这些多孔硅烯有希望成为新型气体分离和提纯薄膜。

有意思的是,He 穿过 555777 和 585 双空位多孔硅烯的扩散能垒仅为 0.57 和 0.33 eV ,这个能垒数值与部分氮化多孔石墨烯 (0.21 eV)^[45] 和 polyphenylene (0.43 eV)^[34] 等薄膜相媲美,但小于全氢化多孔石墨烯 (0.64 eV)^[45] 薄膜。因此,He 原子在实验中适中的压强和温度下就可以轻易地透过这类多孔硅烯。而对于其它稀有气体分子 (Ne 和 Ar) 穿过这些多孔硅烯的扩散能垒却比较大,因此,它们都很难穿过多孔硅烯。稀有气体 (He、Ne 和 Ar)

表 4.3 DFT-D2 计算的稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 吸附于完整和多孔硅烯的平衡间距 D_0 (Å) 和吸附能 E_a (eV)。

DFT-D2	D_0	E_a
He/Perfect	3.33	-15.9
Ne/Perfect	3.20	-42.5
Ar/Perfect	3.52	-62.4
He/SW	3.09	-16.8
Ne/SW	3.00	-45.5
Ar/SW	3.26	-66.7
He/555777	3.01	-14.1
Ne/555777	3.00	-43.9
Ar/555777	3.15	-58.0
He/585	3.01	-13.9
Ne/585	2.98	-42.1
Ar/585	3.01	-67.9

穿过 555777 和 585 双空位缺陷多孔硅烯的势能面扫描图如图 4.11 所示。在前面的研究中, 我们已经知道, 多孔硅烯对于很多常见气体分子 (N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 也是无法通过的, 因此, 多孔硅烯可以作为理想的氦气分离和提纯薄膜。

为了检测多孔硅烯的氦气分离效率, 我们利用 Arrhenius 方程来估算 He 相对于其它稀有气体分子 (Ne 和 Ar) 的选择率:

$$S_{He/Gas} = \frac{r_{He}}{r_{Gas}} = \frac{A_{He}e^{-E_{He}/RT}}{A_{Gas}e^{-E_{Gas}/RT}} \quad (4.4)$$

其中, r 是指扩散速率, A 是指扩散前因子, E 是指扩散势垒。这里, 我们假设稀有气体分子的扩散前因子是相同的 ($A = 10^{11} s^{-1}$), 通过 Arrhenius 方程可以估算出多孔硅烯作为稀有气体分离的扩散速率和选择率, 如图 4.12 所

表 4.4 DFT-D2 计算的稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 穿过完整和多孔硅烯的扩散势垒 E_b (eV), 以及相关多孔石墨烯的对比结果。

Membrane	Silicene	Graphene
Reference	This work	Ref. [42]
Noble gas	He, Ne, Ar	He
Perfect	1.66, 3.58, 7.27	11.69
SW	0.78, 1.55, 3.48	6.12
555777	0.57, 1.18, 2.89	5.75
585	0.33, 0.53, 1.41	3.35

示。

在相同的温度条件下, 多孔硅烯对 He 分子的扩散速率远远大于其它稀有气体分子 (Ne 和 Ar), 这与我们计算稀有气体分子的扩散势垒相符。而且, He 相对于其它稀有气体分子 (Ne 和 Ar) 的选择率也比较显著。在室温下 ($T = 300K$), He 相对于 Ne 和 Ar 的选择率远远优于多孔石墨烯和二维 polyphenylene 薄膜, 如表 4.5 所示。

最后, 我们还解释了为什么多孔硅烯对于稀有气体分离具有极高的透过率和选择率。我们知道, 555777 和 585 双空位多孔硅烯的有效孔径大小大约分别为 2.1 和 2.3 Å, 这个数值略小于 He 的范德华动力学半径 (2.6 Å)。因此, He 可以轻易地通过多孔硅烯, 仅需要克服较小的扩散能垒。但是, Ne 和 Ar 的范德华动力学半径 (3.2 和 3.4 Å) 却远远大于多孔硅烯的有效孔径, 这也是为什么它们穿过多孔硅烯的扩散能垒非常大。我们这些分析结果也与稀有气体穿过多孔硅烯过渡态对应的空间电荷分布图相符。以三种稀有气体穿过 585 双空位多孔硅烯为例, 如图 4.22 所示。He 穿过多孔硅烯的过渡态时, He 的电子云与多孔硅烯的电子云几乎没有任何重叠, 而 Ne 和 Ar 却与多孔硅烯有部分的电子云重叠, 这表面它们之间存在一定的相互作用。

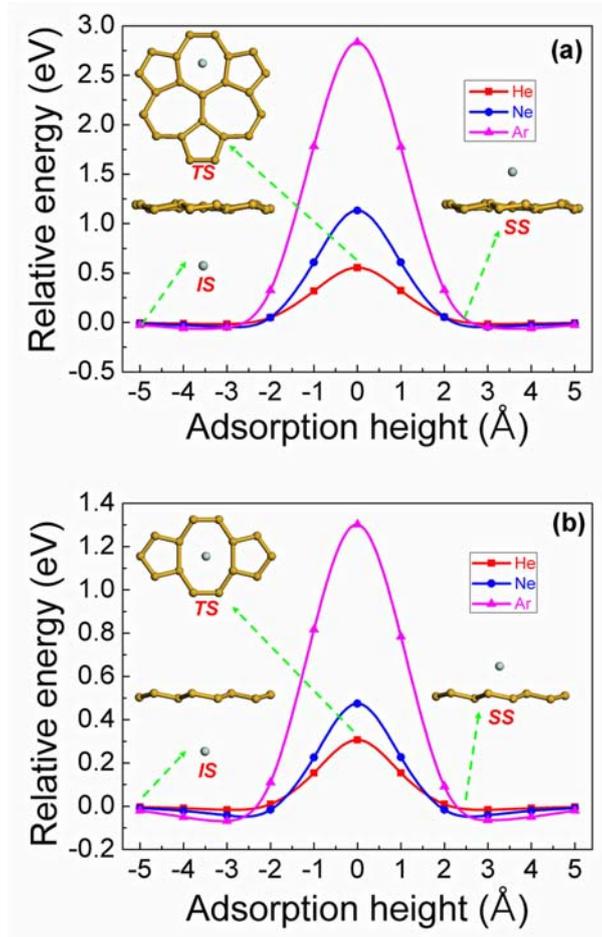


图 4.11 各种稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 穿过多孔硅烯的势能面扫描图。插入图片分别对应 He 穿过多孔硅烯的初态 (IS)、过渡态 (TS) 和稳态 (SS) 的原子结构图。

在这一小节，我们利用第一性原理证实多孔硅烯可以作为氦气分离和提纯薄膜的可能性。我们设计的多孔硅烯对于稀有气体分子都是化学惰性的，而且在实验中容易实现，不需要控制孔径的大小。而且，多孔硅烯对于 He 具有极高的透过率，而且对于其它稀有气体分子 (Ne 和 Ar) 也具有极高的选择率，远远优于多孔石墨烯薄膜。

4.3.5 小结

在本中，我们通过第一性原理计算来研究和设计新型多孔硅烯作为气体分离薄膜。计算结果显示，我们设计的新型多孔硅烯对于常见气体分子 (H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4) 和稀有气体分子 (He、Ne 和 Ar) 都是化学惰

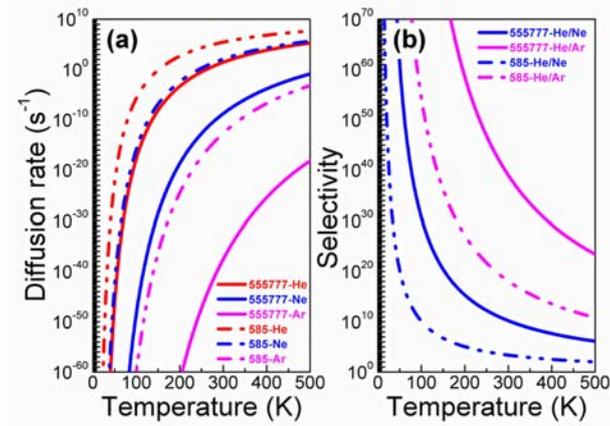


图 4.12 各种稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 穿过多孔硅烯的 (a) 扩散速率和 (a) 选择率与温度的函数关系。

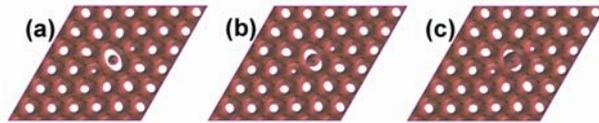


图 4.13 各种稀有气体穿过多孔硅烯过渡态对应的空间电荷分布图, (a)He、(b)Ne 和 (c)Ar。

性的, 而且在实验中容易实现, 不需要控制孔径的大小。而且, 这些新型多孔硅烯可以作为高效的氢气和氦气分离和提纯薄膜。多孔硅烯对于 H_2 或者 He 显示出较低的扩散能垒和极高的透过率, 而且, 对于它们分离出气体分子, 也显示出非常高的选择率。多孔硅烯的氢气和氦气提纯和分离效果也远远优于传统硅烯薄膜和多孔石墨烯薄膜。因此, 多孔硅烯在气体分离和提纯方面, 有着巨大的应用前景, 急需进一步的理论研究和实验开发工作。

4.4 硅烯与石墨烯的相互作用

4.4.1 研究动机

我们知道, 目前实验上合成的硅烯都是支撑在衬底上, 而且都是化学吸附在 $Ag^{[9-12]}$ 、 $Ir^{[13]}$ 和 $ZrB_2^{[14]}$ 等衬底上, 在实际应用中, 很难转移到其它衬底上。而且, 硅烯的本征电学特性基本被破坏, 很难用于开发制造新型晶体管等等高性能电子器件。

表 4.5 DFT-D2 计算稀有气体 (He、Ne 和 Ar) 穿过多孔硅烯的在室温下的选择率 S 和对应的氢气扩散势垒 E_b (eV), 以及相关多孔石墨烯的对比结果。

Membrane	Silicene	Graphene	Polyphenylene
Reference	This work	Ref. ^[45]	Ref. ^[34]
$E_b(\text{He})$	0.33 ^a , 0.57 ^b	0.64 ^c , 0.21 ^d	0.43
$S(\text{He/Ne})$	$2 \times 10^3, 2 \times 10^{10}$	—	6×10^2
$S(\text{He/Ar})$	$1 \times 10^{18}, 1 \times 10^{39}$	—	1×10^{30}

^c 和 ^d 分别代表 555777 和 585 双空位多孔硅烯。

^c 和 ^d 分别代表全氢化和部分氮化多孔硅烯^[33]。

理论上, Ni 等人^[23] 首次发现了理想的硅烯衬底, 他们通过第一性原理计算证实硅烯是物理吸附于二维 h-BN 单层, 硅烯的本征特性可以在单层 h-BN 衬底上完美地保持。而且, 他们还发现垂直于硅烯表面的外界电场可以在硅烯的 Dirac 点处打开一个小能隙, 高达 0.3 eV。有意思的是, 这个能隙与电场强度还是线性的响应关系。相比如石墨烯, 在新型电子器件的开发和利用方面, 有着天然的巨大优势。

最近, 基于第一性原理理论计算, Zhang 等人^[69,70] 发现二维单层硅 (非硅烯构型) 是物理吸附于石墨烯衬底, 而 Matthes 等人^[71] 也提出了新型的硅烯-石墨烯超晶格构型, 如图 4.14 和 4.15 所示。这些新型结构显示出很多新的电子性质。而且, 我们知道, 这种基于硅烯和石墨烯的杂化复合物有可能存在于实验中, 比如, 石墨烯吸附半导体碳化硅 (SiC) 衬底^[72-76]。

另外, 在上一章的工作中, 我们知道, 很多基于石墨烯的新颖的二维杂化纳米复合材料被理论上预测而且部分已经被实验上合成, 比如 G/g-BN^[77-79], G/MoS₂^[80-82], G/MoSe₂^[83,84], G/g-C₃N₄^[85,86]。更有意思的是, 大部分这些二维半导体材料都是理想的石墨烯衬底, 可以完美地保持石墨烯的优异特性。而且, 这些石墨烯纳米复合材料中的 Dirac 点处都存在能隙, 而且这些

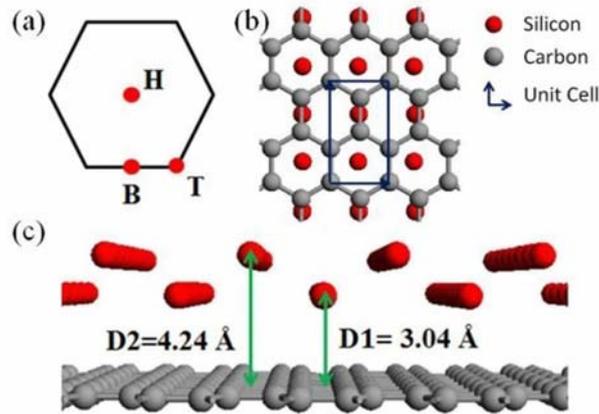


图 4.14 二维单层硅 (非硅烯构型) 是物理吸附于石墨烯衬底。摘自文献^[70]。

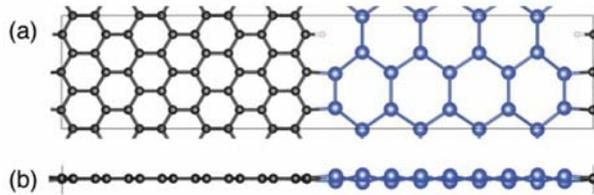


图 4.15 二维硅烯 - 石墨烯的超晶格构型。摘自文献^[71]。

能带可以通过层间距和外电场来调控,是理想的高性能场效应管的候选材料。

这里,就有一个有意思的问题,硅烯和石墨烯是否可以形成二维杂化纳米复合体系?答案是肯定的。在本节中,我们通过第一性原理计算模拟和设计了二维杂化硅烯和石墨烯纳米复合体系。我们发现硅烯和石墨烯之间是物理吸附,也就是说,二维杂化硅烯和石墨烯纳米复合体系可以保持硅烯和石墨烯的本征特性。而且,硅烯和石墨烯之间存在电荷转移,它们的载流子浓度时可以通过层间距来调控的。另外,二维杂化硅烯和石墨烯纳米复合体系显示出更加优异的光学性能,相对比单纯的硅烯和石墨烯。

4.4.2 计算模型和方法

本节计算石墨烯和硅烯的晶格常数大约为 $a(G) = 2.47$ 和 $a(S) = 3.87$ Å,这与以前的理论计算结果相符^[5,15]。为了模拟二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物结构,我们选择了 2×2 超单胞硅烯 (8 个硅原子) 和 3×3 超单胞石墨烯 (18

个碳原子) 形成晶格匹配, 原子结构如图 4.16 所示。二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物结构的晶格设定为 $a(S/G) = (2a(S) + 3a(G))/2 = 7.57 \text{ \AA}$, 对于硅烯和石墨烯的失配率仅为 2% 左右。我们设计和测试了二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物很多不同的堆积方式, 发现它们具有类型的电学和光学性质。在本节中, 我们仅考虑二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物的最稳定构型^[23], 它的原子结构如图 4.14 所示

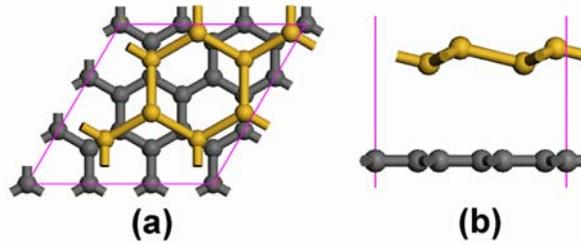


图 4.16 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的原子构型, (a) 顶视图和 (b) 侧视图。其中, 黄色和灰色的圆球分别代表硅和碳原子。

在本节的研究中, 所有的第一性原理计算是使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[48]。我们选用 GGA-PBE 交换相关泛函^[49], 并且在计算中加入 Grimme 等人提出的范德华 (vdW) 校正 (DFT-D2)^[50]。因为 DFT-D2 方法可以很好的描述体系范德华力的弱相互作用^[51-57]。平面波的动能截止能量设置为 500 eV 。布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 的 k 点网格, 对于二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系采用 7×7 的 k 点网格, 并选取 300 k 点数目计算硅烯和石墨烯的 Dirac 点处的微小能隙。计算结构优化时采取共轭梯度 (CG) 方法^[64], 能量和力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/\AA 。另外, 所有计算过程中均加入了偶极修正^[65], 以便消除静电势, 原子力和总能量计算因为通过定期的边界条件而引起的误差。

为了研究二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的光学性质, 我们还计算了跟频率相关的介电常数矩阵^[87]。其中, 介电常数矩阵的虚部定义为:

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{\alpha\beta} = & \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\omega_{ck} - \omega_{vk} - \omega) \\ & \times \langle \mu_{ck+e_{\alpha q}} | \mu_{vk} \rangle \langle \mu_{ck+e_{\alpha q}} | \mu_{vk} \rangle^* \end{aligned} \quad (4.5)$$

其中, c 和 v 分别表示导带和价带的电子态, μ_{ck} 表示 k 点处的周期性波函数。

为了估计二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的稳定性, 它们之间的界面结合能可以定义为:

$$E_b = E_{S/G} - E_{Silicene} - E_{Graphene} \quad (4.6)$$

其中, $E_{S/G}$ 、 $E_{Silicene}$ 和 $E_{Graphene}$ 分别代表气二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物、单层硅烯和单层石墨烯的总能量。作为一个参考基准, 以便验证 DFT-D2 计算的准确性, 我们选择一个双层石墨烯的实例, DFT-D2 计算双层石墨烯的层间距和结合能分别为 3.25 \AA 和 -25 meV/C , 完全符合以前的实验测量^[58,59] 和理论 vdW 计算^[60]。

4.4.3 结果讨论与分析

首先, 我们测试了单层硅烯和单层石墨烯的电子性质。硅烯和石墨烯的电子能带结构如图 4.17 所示, 与以前的理论计算结果是一样的^[5,15]。DFT-D2 计算结果表明: 硅烯和石墨烯都是零能隙半导体, 在费米能级附近显示出线性的色散关系: $E(k) = \pm \hbar \nu_F |k|$, 其中, ν_F 代表费米速度。硅烯和石墨烯在 Dirac 点处的费米速度分别为: $\nu_F(S) = 0.5 \times 10^6 \text{ m/s}$ 和 $\nu_F(G) = 0.8 \times 10^6 \text{ m/s}$, 这与 Qin 等人^[88] 理论计算的结果是完全一致的。需要指出的是, DFT 计算一般会低估费米速度的计算数值, 比如, 石墨烯的费米速度会被低估 15~20% 左右^[89]。

DFT-D2 计算的维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的原子构型和电子性质如表 4.6 所示。我们发现, 硅烯是物理吸附于石墨烯, 层间距大约为 3.37 \AA , 而界面结合能大约为 -0.64 eV , 是典型的范德华力弱相互作用。我们的结果结果与 Zhang 等人^[70] 设计的非硅烯二维单层硅物理吸附于石墨烯衬底的理论计算结果一致。因此, 硅烯和石墨烯的本征特性都可以在二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中完美的保持, 也就是说, 硅烯和石墨烯可以分别看做是对方的理想衬底。

二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的电子能带结构如图 4.22 所示。计算结果显示, 硅烯和石墨烯的 Dirac 点基本不受到影响, 它们的费米速度接近于单层硅烯和石墨烯的数值。不过, 由于硅烯和石墨烯的层间相互左右, 它们的 Dirac 点处打开很微小的能隙。需要指出的是, 这些打开的能隙是很敏感

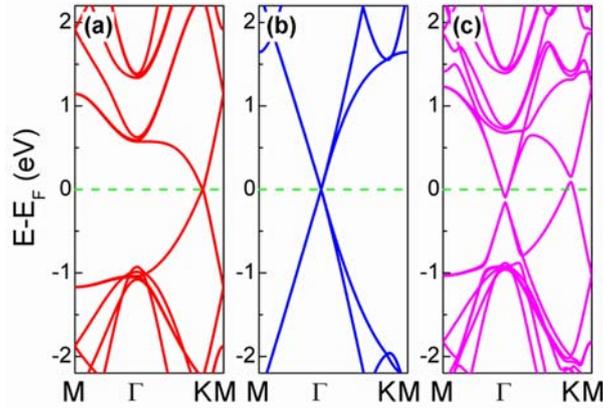


图 4.17 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的电子能带结构, (a) 硅烯、(b) 石墨烯和 (c) 杂化硅烯 - 石墨烯。其中, 费米能级设置为 0 并用绿色虚线标记。

表 4.6 DFT-D2 计算二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的平衡间距 D_0 (Å), 对应的界面结合能 E_b (meV/C), 硅烯和石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动 ΔE_D (eV) 以及单层硅烯和石墨烯的功函数。DFT-D2 计算的单层硅烯和石墨烯的功函数分别为: $W_F(S) = 4.6$ eV 和 $W_F(G) = 4.4$ eV, 与以前的理论计算结果一致^[71]。

DFT-D2	D_0	E_b	$\Delta E_D(S), \Delta E_D(G)$
S/G	3.37	-0.64	0.12, -0.12

的, 而且是可以可以通过外界条件来调控的, 比如纵向电场和层间距离等等。因此, 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系有希望成为新型高性能晶体管的理想候选纳米材料。

更有意思的是, 在二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中, 硅烯和石墨烯均被掺杂, 它们的 Dirac 点分别被上移 0.12 eV 和下移 0.12 eV, 显示出 p 型掺杂硅烯和 n 型掺杂石墨烯。基于石墨烯 Dirac 点处的线性色散关系, 掺杂石墨烯的载流子 (电子和空穴) 浓度可以表示为:

$$N_{e/h} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (4.7)$$

其中, ΔE_D 是石墨烯的 Dirac 点相对于费米能级的移动。根据计算, 在二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中, 硅烯和石墨烯的载流子浓度分别为: $N_h(S) = 3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 和 $N_h(G) = 1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。这些载流子浓度的数值比室温下石墨烯的本征载流子浓度 ($n = \pi k_B^2 T^2 / 6 \hbar v_F^2 = 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 高出两个数量级。而且, 我们发现, 在二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中, 硅烯和石墨烯的载流子浓度是可以通过它们的层间距离来调控的, 如图 4.18 所示。很明显, 随着硅烯和石墨烯的层间距逐渐增大, 它们的载流子浓度将逐渐减小。而且, 当它们的层间距大于 4.2 Å 时, 硅烯和石墨烯的载流子类型将发生反转, 也就是变成 n 型硅烯和 p 型石墨烯。因此, 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系可以形成有效的和可调控的自掺杂载流子, 可以用于制造基于石墨烯的高性能肖特基二极管和 p-n 节。

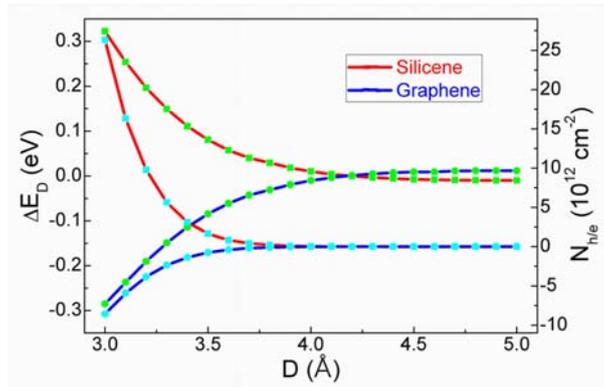


图 4.18 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中硅烯和石墨烯的 Dirac 点相对移动距离和载流子浓度随着层间距的变化规律。

这里, 我们还详细地研究了二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中可调控的自掺杂特性的本质原因。如图 4.18 所示, 当硅烯和石墨烯的层间距大于 4.6 Å 时, 它们的 ΔE_D 数值已经不再发生变化, 但是收敛到不同的数值 ($\Delta E_D(S) = -0.01 \text{ eV}$ and $\Delta E_D(G) = 0.01 \text{ eV}$)。这是因为硅烯和石墨烯具有不同的功函数 ($W_F(S) = 4.6 \text{ eV}$ 和 $W_F(G) = 4.4 \text{ eV}$)^[71], 基于 Schottky-Mott 模型^[90], 少量电子将从石墨烯表面转移到硅烯表面, 形成空间界面电偶层, 从而导致 n 型掺杂硅烯和 p 型掺杂石墨烯。需要指出的是, 这只是 DFT 计算时周期性边界条件所引起的人为影响, 而实际情况是, 当硅烯和石墨烯距离较远时 (大于 5 Å), 它们之间将几乎没有相互影响, 各自保持各自的本质特性, 不存在掺杂

现象。但是，当硅烯和石墨烯的层间距逐渐减小时，它们之间的相互作用将逐渐加强，其中主要是硅的 $3p_z$ 和碳的 $2p_z$ 轨道杂化作用。如图 4.19 所示，这种相互作用将消弱硅烯和石墨烯之间的电子隧穿能垒。我们知道，碳原子的电负性 (2.55) 远大于硅原子的电负性 (1.90)，而且，石墨烯具有很深的静电势势能阱。所以，当硅烯和石墨烯的层间距较小时 (小于 4.2 \AA)，部分电子将从硅烯转移到石墨烯，形成 p 型掺杂硅烯和 n 型掺杂石墨烯。在以前的实验和理论研究中，石墨烯吸附部分金属衬底也发生了类型的现象^[91,92]。这种特殊的性质可以用于开发和制造可调控的基于 p-n 结的新型高性能电子器件。

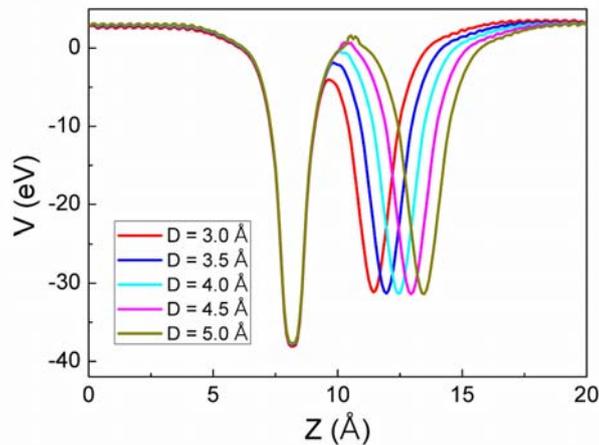


图 4.19 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系中 Z 方向静电势曲线随着层间距的变化规律。

最后，我们还研究了二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物的光学性质。虽然，单层硅烯和石墨烯本身已经具有很独特的光学性质^[93,94]，但是，我们知道，复合物体系的层间相互作用^[95]可以诱导出很多新的光学性质。如图 4.20 所示，相比于单纯的硅烯和石墨烯，二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物显示出更有效的光学吸收，包括紫外和可见光吸收区域，这是因为部分电子现在可以直接在硅烯和石墨烯之间相互激发。

4.4.4 小结

在本节中，我们通过第一性原理方法设计和研究一种新型的二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物构型。这种复合物显示出优异的电学和光学特性。在电学方面，硅烯和石墨烯都可以在纳米复合物实现自掺杂特性，而且可以通过

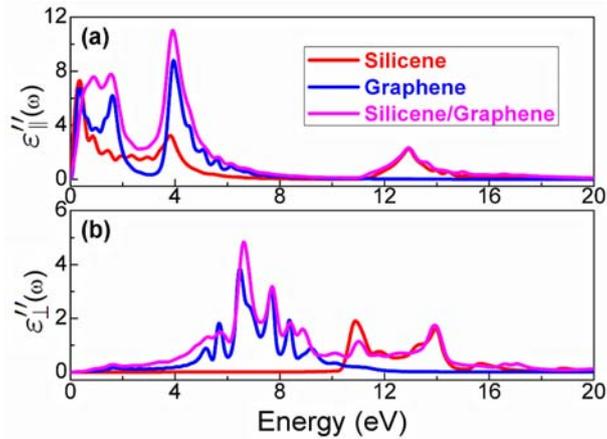


图 4.20 二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物体系的光学性质。

它们的层间距来调控掺杂载流子的类型和浓度，形成可调控的 p-n 节；在光学方面，二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物显示出更强的紫外和可见光吸收特性，远远优于单纯的硅烯和石墨烯。

4.5 本章小结

在本章中，我们将通过第一性原理计算来研究基于硅烯的实际应用方面的理论研究，包括多孔硅烯和硅烯衬底两个方面。

我们设计的双空位多孔硅烯可以做高效的氢气和氦气提纯和分离薄膜。多孔硅烯对于 H_2 或者 He 显示出较低的扩散能垒和极高的透过率，而且，对于它们分离出气体分子，也显示出非常高的选择率。多孔硅烯的氢气和氦气提纯和分离效果远远优于传统硅烯薄膜和多孔石墨烯薄膜。

我们设计的新型二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物显示出优异的电学和光学特性。在电学方面，硅烯和石墨烯都可以在纳米复合物实现自掺杂特性，而且可以通过它们的层间距来调控掺杂载流子的类型和浓度，形成可调控的 p-n 节；在光学方面，二维硅烯 - 石墨烯杂化纳米复合物显示出更强的紫外和可见光吸收特性，远远优于单纯的硅烯和石墨烯。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [5] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [6] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).
- [7] G. G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B* **76**, 075131 (2007).
- [8] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [9] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, and G. L. Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183102 (2010).
- [10] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010).
- [11] P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. L. Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [12] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3507 (2012).
- [13] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer, and H.-J. Gao, *Nano Lett.* **13**, 685 (2013).
- [14] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).

参考文献

- [15] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonend, L. C. L. Y. Voone, S. Vizzini, B. Aufrayg, and H. Oughaddoub, *Surf. Sci. Rep.* **67**, 1 (2012).
- [16] X.-Q. Wang, H.-D. Li, and J.-T. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3031 (2012).
- [17] C. Zhang and S. Yan, *J. Phys. Chem. C* **16**, 4163 (2012).
- [18] F. Zheng and C. Zhang, *Nanoscale Res Lett.* **7**, 422 (2012).
- [19] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 076802 (2011).
- [20] C. Xu, G. Luo, Q. Liu, J. Zheng, Z. Zhang, S. Nagase, Z. Gao, and J. Lu, *Nanoscale* **4**, 3111 (2012).
- [21] L. Chen, B. Feng, and K. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 081602 (2013).
- [22] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* **85**, 075423 (2012)
- [23] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, *Nano Lett.* **12**, 113 (2012).
- [24] N. W. Ockwig and T. M. Nenoff, *Chem. Rev.* **107**, 4078 (2007).
- [25] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **83**, 49 (2005).
- [26] R. M. de Vos and H. Verweij, *Science* **279**, 1710 (1998).
- [27] M. B. Shiflett and H. C. Foley, *Science* **285**, 1902 (1999).
- [28] S. Adhikari and S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 875 (2006).
- [29] J. W. Phair and R. Donelson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 5657 (2006).
- [30] J. Dong, Y. S. Lin, M. Kanezashi and Z. Tang, *J. Appl. Phys.* **104**, 121301 (2008).
- [31] S. T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu, and R. F. J. Saraf, *Membr. Sci.* **244**, 45 (2004).
- [32] C.-H. Park and S. G. Louie, *Nano Lett.* **8**, 2200 (2008).
- [33] D. Jiang, V. R. Cooper, and S. Dai, *Nano Lett.* **9**, 4019 (2009).
- [34] S. Blankenburg, M. Bieri, R. Fasel, K. Müllen, C. A. Pignedoli, and D. Passerone, *small* **6**, 2266 (2010).

参考文献

- [35] Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, and Z. Chen, *Chem. Commun.* **46**, 3672 (2010).
- [36] Y. Jiao, A. Du, M. Hankel, Z. Zhu, V. Rudolph, and S. C. Smith, *Chem. Commun.* **47**, 11843 (2011).
- [37] H. Du, J. Li, J. Zhang, G. Su, X. Li, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **115**, 23261 (2011).
- [38] H. Zhang, X. He, M. Zhao, M. Zhang, L. Zhao, X. Feng, and Y. Luo, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16634 (2012).
- [39] S. W. Cranford and M. J. Buehler, *Nanoscale* **4**, 4587 (2012).
- [40] W. Zhao, L. Yuan, and J. Yang, *Chin. J. Chem. Phys.* **25**, 434 (2012).
- [41] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Nano Lett.* **8**, 2458 (2008).
- [42] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193107 (2008).
- [43] J. Schrier, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2284 (2010).
- [44] J. Schrier and J. McClain, *Chem. Phys. Lett.* **521**, 118 (2012).
- [45] A. W. Hauser and P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 209 (2012).
- [46] A. W. Hauser, J. Schrier, and P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. C* **116**, 10819 (2012).
- [47] A. M. Brockway and J. Schrier, *J. Phys. Chem. C* **117**, 393 (2013).
- [48] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [50] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [51] S. Grimme, C. Muck-Lichtenfeld, and J. Antony, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11199 (2007).
- [52] J. Antony and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2722 (2008).
- [53] T. Bucko, J. Hafner, S. Lebegueand, and J. G. Angyan, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11814 (2010).

参考文献

- [54] R. Kagimura, M. S. C. Mazzoni, and H. Chacham, *Phys. Rev. B* **85**, 125415 (2012).
- [55] L. Yuan, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8179 (2012).
- [56] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, and B. Huang, *Phys. Rev. B* **85**, 235448 (2012).
- [57] L. Yuan, Z. Li, and J. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 497 (2013).
- [58] Y. Baskin and L. Mayer, *Phys. Rev.* **100**, 544 (1955).
- [59] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).
- [60] R. E. Mapasha, A. M. Ukpong, and N. Chetty, *Phys. Rev. B* **85**, 205402 (2012).
- [61] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [62] S. Ni, W. He, Z. Li, and J. Yang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12760 (2011).
- [63] S. Ni, Z. Li, and J. Yang, *Nanoscale* **4**, 1184 (2012).
- [64] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *New Numerical Recipes* (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [65] G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- [66] K. Sint, B. Wang, and P. Král, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16448 (2008).
- [67] M. E. Suk and N. R. Aluru, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1590 (2010).
- [68] E. N. Wang and R. Kamik, *Nature Nanotech.* **7**, 552 (2012).
- [69] Y. Zhang and R. Tsu, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 805 (2010).
- [70] R. Zhou, L. C. L. Y. Voon, and Y. Zhuang, arXiv:1304.1792 [cond-mat.mes-hall] (2013),
- [71] L. Matthes, K. Hannewald, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **86**, 205409 (2012).
- [72] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. C. Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.* **6**, 770 (2007).
- [73] A. Mattausch and O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).
- [74] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillein, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805

- (2007).
- [75] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176802 (2008).
- [76] J. Ristein, S. Mammadov, and T. Seyller, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246104 (2012).
- [77] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
- [78] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nature Nanotech.* **5**, 722 (2010).
- [79] Y. Fan, M. Zhao, Z. Wang, X. Zhang, and H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083103 (2011).
- [80] K. Chang and W. Chen, *Chem. Commun.* **47**, 4252 (2011).
- [81] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, and B. Huang, *Nanoscale* **3**, 3883 (2011).
- [82] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and L. A. Ponomarenko, *Science* **335**, 947 (2012).
- [83] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, *Science* **331**, 568 (2011).
- [84] Y. Ma, Y. Dai, W. Wei, C. Niu, L. Yu, and B. Huang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20237 (2011).
- [85] Q. J. Xiang, J. G. Yu, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7355 (2011).
- [86] A. Du, S. Sanvito, Z. Li, D. Wang, Y. Jiao, T. Liao, Q. Sun, Y. H. Ng, Z. Zhu, R. Amal, and S. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4393 (2012).
- [87] M. Gajdoš, K. Hummer, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [88] R. Qin, C.-H. Wang, W. Zhu, and Y. Zhang, *AIP Advances* **2**, 022159 (2012).

参考文献

- [89] M. Calandra and F. Mauri, Phys. Rev. B **76**, 205411 (2007).
- [90] J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- [91] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, Phys. Rev. Lett. **101**, 026803 (2008).
- [92] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and K. Cho, J. Appl. Phys. **108**, 123711 (2010).
- [93] K. Chinnathambi, A. Chakrabarti, A. Banerjee, and S. K. Deb, arXiv:1205.5099 [cond-mat.mes-hall] (2012).
- [94] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, Nature Photon. **4**, 611 (2010).
- [95] F. Wu, Y. Liu, G. Yu, D. Shen, Y. Wang, and E. Kan, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 3330 (2012).

参考文献

附录 线性标度程序 ONPAS 的并行开发

第一性原理计算的主要任务就是计算纳米材料的电子结构性质及其应用。但是,目前大部分第一性原理计算仅限于小型纳米材料或者分子体系,其主要原因是由于计算的时间复杂度(包括计算时间和内存)会随着材料尺度成指数地急剧增加,对于大型纳米材料体系的电子性质计算,计算机是无法承受超长时间和超大内存的消耗。因此,很有必要开发新的电子结构方法,以便加快计算时间和减少内存的消耗,特别是发展新的线性标度方法。在这一章中,我们主要介绍本组自主研发的线性标度程序 ONPAS,我的主要工作就是并且对 ONAPS 进行并行化处理,以实现其对大型材料的电子结构性质的大规模并行计算。

A.1 引言

最近几十年来,随着计算机技术日新月异的蓬勃发展,使得基于密度泛函理论的第一性原理方法的相关理论和数值算法也取得了很多重大的研究进展和应用前景,使其在凝聚态物理、量子化学和材料科学中得到非常广泛的研究成果和应用前景。通过理论模型研究计算,我们可以筛选和设计具有预期特殊功能的新材料分子,在新能源和功能材料的开发、新药物设计等多个领域都取得了重要的研究成果,已经在国内外引起了广泛关注。但是,利用传统的第一性原理方法来处理大型纳米材料的电子结构性质的时候,计算机的计算量非常巨大,计算复杂度(包括计算时间和内存)会随着分子尺度急剧增加,甚至呈立方标度增长,对计算机的硬件和软件都有很高的技术要求,因此,在理论研究大型材料体系的时候,我们根本无法通过普通的计算机来完成理论计算研究,这个时候就必要采取高性能计算,同时还可以发展新的密度泛函理论的第一性原理方法,以便实现在超级计算机上的大规模并行计算,突破大型材料体系的大规模理论计算的学科瓶颈,这样可以很大程度上提高对大型材料的理论计算研究的深度和广度,进一步探索未知世界的科学奥秘。

在新的第一性原理密度泛函理论方法开发研究方面,我们组发展和完善

新线性标度的密度泛函方法，在现有软件 SIESTA 的基础上，将新发展的方法整合到程序中，我们组向红军师兄已经实现了对能量、前线轨道、局域分子轨道、极化性质等的线性标度计算，并初步发展形成了一个以线性标度为特色的自主程序包 ONPAS (Order-N quantum chemistry package for large scale ab initio simulation)。目前，ONPAS 的串行版本已经由本组向红军师兄全部完成，并且已经投入使用，而且在 BN 纳米管等应用方面也已经取得了不错的研究成果。我的主要工作就是实现 ONAPS 并行计算。目前，ONPAS 并行版正在加入 MPI 并行支持，已经初步完成，正打算投入使用，以便进一步研究更大的大型材料体系。

A.2 线性标度计算方法的简单介绍

我们已经知道，传统的第一性原理方法来处理大型纳米材料的电子结构性质的时候，计算量非常巨大，计算复杂度(包括计算时间和内存)会随着分子尺度急剧增加，对计算机的硬件和软件都有很高的技术要求。一般情况下，密度泛函理论计算纳米材料的电子结构和性质的计算复杂度与体系大小(原子数目)呈立方标度增长，而一般情况下，我们却希望它最好能够是线性增长，如图 A.1 所示。目前，很多种不同的线性标度的计算方法^[1-3]被提出并发展起来，并且取得了很漂亮的研究成果。虽然这些线性标度的基本算法中涉及到很多复杂繁琐的数学和计算机问题，但是它的核心物理思想就是利用量子力学中的局域效应，也称“近视原理”^[4]。在量子化学计算中，可以通过局域化的 Wannier 函数或者密度矩阵来定量的描述。

A.2.1 密度泛函理论中密度矩阵的基本性质

量子力学中，系统可处的状态可以用希尔伯特空间中的向量矩阵来描述，这样的矩阵就是密度矩阵 ρ 。在正交基组下，给定体系的哈密顿量 H 的密度矩阵应该满足三个基本条件，分别是对易条件，电子守恒条件和等幂条件：

$$\begin{aligned} H\rho &= \rho H \\ N_e &= 2Tr(\rho) \\ \rho\rho &= \rho \end{aligned} \tag{A.1}$$

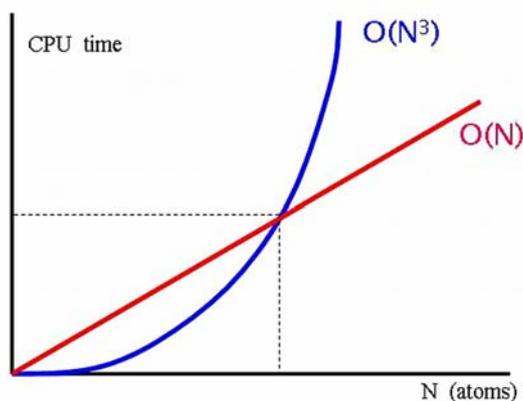


图 A.1 计算时间随着材料体系原子数目 (基组数目) 增多的立方标度 (Diagon) 和线性标度 (DMON) 的对比示意图。

A.2.2 线性标度计算方法和程序

目前,已经很多种不同的线性标度的计算密度矩阵的方法被提出并发展起来,也取得了很好非常好的效果^[1-3]。比如,费米算法展开 (FOC) 方法、能量泛函最小化方法、分治方法 (DAC)、密度矩阵纯化方法等等。另外,除了基于密度矩阵的算法以外,还有直接计算单粒子格林函数方法和脱离轨道方法等线性标度算法。同时,这些不同的线性标度算法也已经被不同软件程序实现,因此,很多不同的线性标度程序软件也被发展起来,例如: SIESTA^[5], CONQUEST^[6], FREEON^[7], OPENMX^[8], ONETEP^[9], PROFESS^[10] 等等。我们组发展的 ONPAS 主要基于 SIESTA 软件包。

A.3 密度矩阵纯化方法的基本理论

我们组开发的线性标度算法 (DMON) 主要是基于密度矩阵纯化 (PM) 方法^[11]。在这个方法中,密度矩阵的对易性是自动满足的,而其电子守恒条件和等幂性则是通过密度矩阵的纯化迭代过程来实现:

$$\begin{aligned}
X_0 &= P_0(H) \\
X_n &= P_n(H, X_{n-1}) \\
\rho &= \lim X_n
\end{aligned} \tag{A.2}$$

其中 P_0 和 P_n 都是哈密顿量 H (和 X_n) 的矩阵多项式, 因此, H 和 X_n 总是满足对易条件。通过选择适合的 P_0 和 P_n , 只要当 $n \rightarrow \infty$ 时, X_n 就是满足电子守恒条件和等幂性的密度矩阵 ρ 。

1998 年, Palsler 和 Manollopoulos 最先提出基于 McWeeny 纯化变换的正则密度矩阵纯化 (PM) 方法^[11]:

$$\rho = 3\rho^2 - 2\rho^3 \tag{A.3}$$

但在这种 PM 方法在某些情况下纯化效率很差, 因为在纯化迭代过程中, 密度矩阵总是满足电子守恒条件。

为了避免这个问题, 2002 年, Niklasson 提出了新的密度矩阵迹修正方法 (TC)^[12]。在这种迹修正方法中, 密度矩阵在纯化迭代过程中不再满足电子守恒条件, 而是在迭代收敛时同时满足电子守恒和等幂条件:

$$\rho_{n+1}(\rho_n) = \begin{cases} \rho_n^2 & Tr(\rho_n) \geq N_e/2 \\ 2\rho_n - \rho_n^2 & Tr(\rho_n) < N_e/2 \end{cases} \tag{A.4}$$

在 TC 方法中, 初始的密度矩阵取 $\rho_0 = (\varepsilon_{max} I - H) / (\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min})$, 其中 ε_{max} 和 ε_{min} 分别是体系哈密顿量的最大和最小本征值。

A.4 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的程序实现

A.4.1 计算模型和方法

ONPAS 中密度矩阵纯化方法的实现是基于 SIESTA 软件包, 其主要区别是 ONAPS 中加入了新的密度矩阵纯化方法的相关模块 (DM.F90) 来处理自洽场本征求解问题, 而 SIESTA 本身只包含对角化 (Diagon) 和线性标度 (Ordern) 两个模块。ONAPS 中自洽计算的详细流程如图 A.2 所示。

ONAPS 自洽场本征问题的计算求解可以分为串行 (np=1) 和并行 (np>1) 计算, 包括 Diagon, Ordern 和 DMON 三个不同部分。Diagon 模块既可以串行

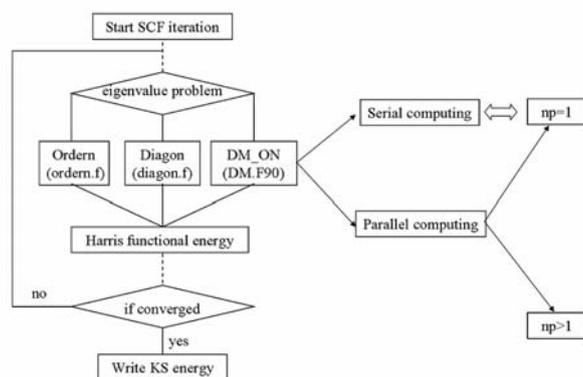


图 A.2 ONPAS(含 SIESTA) 自洽场 (SCF) 求解本征方程的流程示意图, 包括 Diagon, Ordern 和 DMON 三个不同部分。

计算也可以并行计算, 计算时调用不同的数学数值计算库, BALS(串行) 和 ScaLAPACK(并行), 如图 A.3 所示。另外, SIESTA 本身基于局域轨道的 KMG 泛函的线性标度方法 (Ordern) 收敛性很差 (第一个 SCF 一般需要 2000 个 CG 步才能收敛), 而且必需给定化学式来保持电荷守恒, 也无法计算小能隙体系。这些 Ordern 方法的缺陷正是我们在 ONPAS 加入密度矩阵纯化方法的最初动机。

ONPAS 在自洽迭代的过程中, 用密度矩阵的纯化方法替代传统的立方标度的对角化 Diagon 方法求解本征问题, 利用稀疏矩阵的乘法算法, 从而实现线性标度。

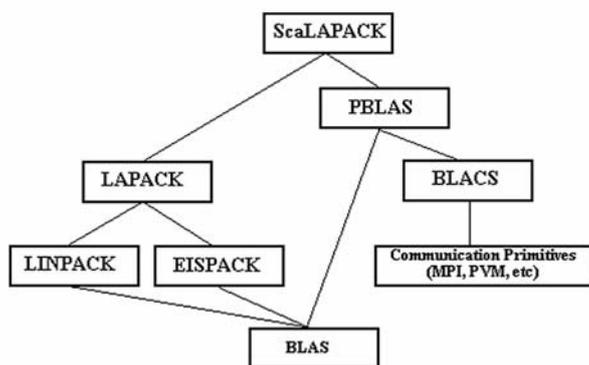


图 A.3 可扩展线性代数计算 (串行和并行) 软件包 ScaLAPACK 与其它数学数值计算库相互调用的示意图。

A.4.2 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的具体实现

ONPAS 中密度矩阵的纯化方法是基于 Niklasson 提出密度矩阵的迹修正 (TC) 方法。由于计算是采用正交基组, 所以进行密度矩阵纯化计算之前, 需要通过 Cholesky 变换将哈密顿量 H 从非正交基组变换到正交基组。而最后一步 SCF 收敛时, 才计算能量密度矩阵。其基本的伪代码流程如下:

```

subroutine TC(nuotot, nuo,  $N_e$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $\rho$ ,  $E$ , last_scf)
 $S = LL^T$  (Cholesky Method)
 $Z = L^{-1}$ 
 $H = ZH_{AO}Z^T$ 
 $\rho_0 = (\varepsilon_{max}I - H) / (\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min})$  (Lanczos Method)
do iter = 1, nter
 $\rho_{n+1}(\rho_n) = \begin{cases} \rho_n^2 & Tr(\rho_n) \geq N_e/2 \\ 2\rho_n - \rho_n^2 & Tr(\rho_n) < N_e/2 \end{cases}$ 
 $\delta = (Tr(\rho_{n+1}H) - Tr(\rho_nH)) / Tr(\rho_nH)$ 
enddo
if(last_scf) then
 $\rho_{AO} = Z^T \rho Z$ 
 $E = \rho_{AO}H_{AO}S^{-1} = \rho_{AO}H_{AO}Z^T Z$ 
endif
end subroutine

```

A.5 ONPAS 中密度矩阵纯化方法的并行处理

A.5.1 研究动机

目前, ONPAS 串行版本已经准备投入使用, 向红军师兄已经取得了很漂亮的结果^[13-16], 特别是在研究硼氮纳米管纳米材料等方面, 如图 A.4 所示。

但是, 对于 ONAPS 并行版本, 相关工作才刚刚开始。我们开始遇到的问题就很多, 主要集中在稀疏矩阵的并行乘法问题上。其主要原因就是, 在常用的并行数学库中, 例如 ScaLAPACK、PBLAS 等等, 都是针对完整的稠密矩阵的并行计算。而且稀疏矩阵存取格式太多, 各种商业软件包所采取的稀疏矩

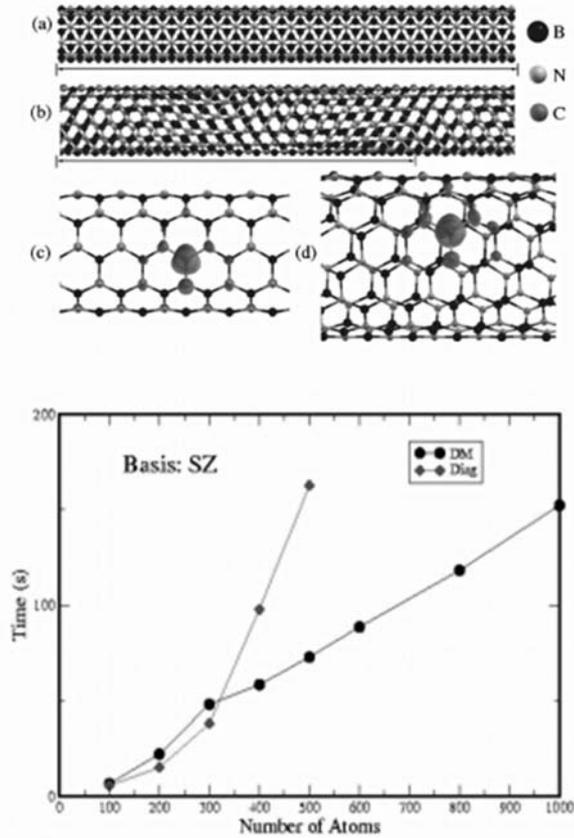


图 A.4 ONPAS 中对角化方法 (Diagon) 和密度矩阵纯化方法 (DM) 串行计算纳米管 BN(5,5) 体系的对比结果。摘自文献^[13]。

阵格式都不相同，所以无法普及。ONPAS 所采用的稀疏矩阵存取格式 (CSR) 基本沿用 SIESTA 的稀疏格式，但是在 SIESTA 本身在并行处理矩阵的乘法和对角化 (Diagon) 时，都是先把稀疏矩阵还原成完整的稠密矩阵，然后调用并行数学库 (ScaLAPACK)，相当于还是在做完整稠密矩阵的数值计算，计算复杂度很高，毫无疑问，它是计算量非常大的立方标度计算，而且其并行效率是非常低下，也无法对更大的纳米体系做理论数值计算。

A.5.2 并行算法实现

所谓并行计算^[17]就是用多个 CPU 共同完成同一个计算任务，这样可以很大程度上减少完成任务的墙钟时间，即实际的物理时间，但不会减少总的 CPU 计算使用时间。其实，并行处理往往会增加总的 CPU 计算时间，因为相

比于串行计算程序，并程序会增加分块数据传输和对应的数据通信时间。

我的主要工作就是基于串行版本的 ONPAS，直接开发新的稀疏矩阵的并行乘法算法，利用稀疏矩阵的分块乘法原理，结合 MPI 高端数据传输接口^[18]，直接实现对稀疏矩阵的并行数据传输，这样可以同时从单 CPU 计算量和数据传输上两个方面，同时实现负载平衡和并行优化，大幅度地提高稀疏矩阵的并行效率，同时也完成了并行的线性标度的密度矩阵纯化方法。

稀疏矩阵的并行乘法算法是基于稠密矩阵的并行算法，如图 A.5 所示。以矩阵乘法 $A \times B=C$ 为例，矩阵 A 并行计算时按照行分块，分给不同的并行进程，而矩阵 B 仅按行分块存取，但是计算时，每个进程需要通过 MPI 接口归约到完整的稀疏矩阵。按照这种分块思路，每个分进程可以分别调用普通的串行稀疏矩阵乘法，得到分块的矩阵 C。注意：这个并行算法仅适用稀疏矩阵的列向量存取格式 (CSR) 格式，而且正好与 SIESTA 本身其它模块并行分块原理一致。

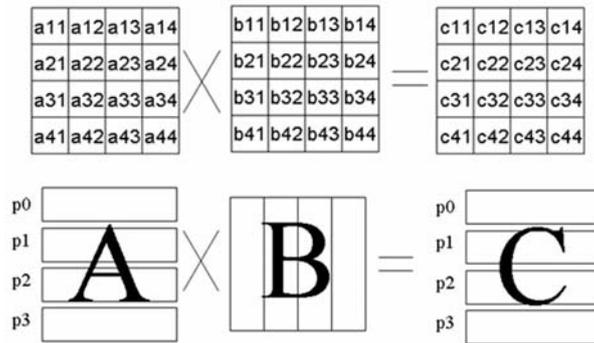


图 A.5 稠密矩阵乘法 $A \times B=C$ 的分块并行原理示意图。注：在 ONAPS 中稠密矩阵和稀疏矩阵在并行计算时分块大小是相同的。

A.5.3 性能测试与结果分析

我们选取的计算测试体系是 BN(5,5) 纳米管，因为它是典型的绝缘体，因此 BN(5,5) 纳米管的密度矩阵的局域效应很强，也就是说，它的密度矩阵的稀疏度就很小，是测试 ONAPS 并行计算算法效率的理想测试体系。

首先，我们要测试了 SIESTA 本身的对角化方法 (Diagon) 对 BN(5,5) 纳米管体系的计算时间和并行效率，作为与 ONAPS 线性标度方法 (DMON) 计算的对比参照。详细的计算结果如图 A.6 所示，随着 BN(5,5) 纳米管体逐渐增大，

其对应的原子数目和对应基组数目也逐渐增多, Diagon 方法的计算时间呈立方标度增多。而且, Diagon 方法的并行效率随着 BN(5,5) 纳米管体的原子数目增大也呈现指数下降, 也就是说, 体系越大, Diagon 方法的并行效率越低。所以, SIESTA 本身的对角化 (Diagon) 方法对于大型材料计算, 即使进行大规模并行计算, 计算复杂对计算机的硬件和软件都有很高的技术要求。比如, 在 2G 内存条件下, Diagon 方法 (最小 SZ 基组) 最多只能测试 2000 原子左右的体系。这也是我们组测试 Diagon 方法的极限体系。

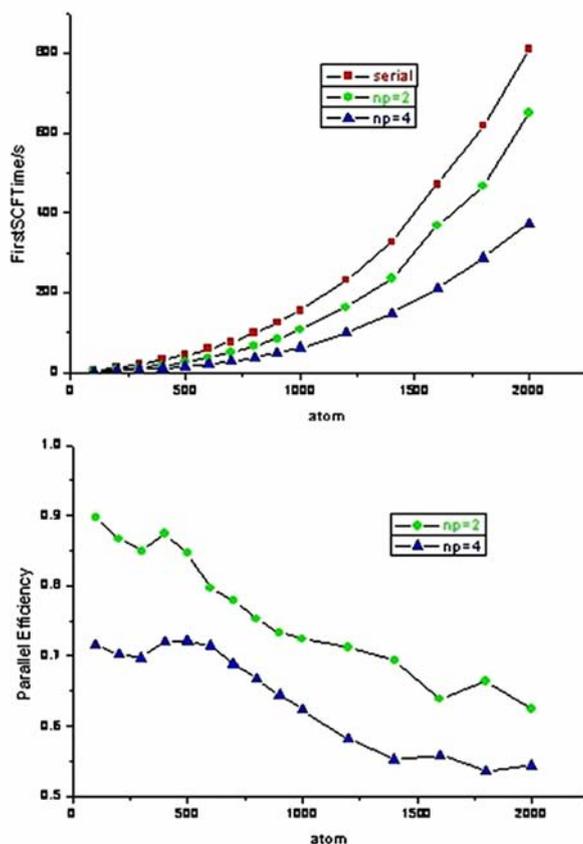


图 A.6 ONAPS 利用对角化方法 (Diagon) 并行计算纳米管 BN(5,5) 体系时第一步 SCF 的计算时间和并行效率随着体系原子数目逐渐增大的变化示意图 (并行进程数目为 np=1, 2 和 4)。

接着, 我们利用 ONAPS 中 DMON 方法测试相同的 BN(5,5) 纳米管体系的计算时间和并行效率, 如图 A.7 所示。可以看到, DMON 方法在串行计算时 (np=1) 和并行计算时 (np=2 和 4) 都是线性标度的, 从侧面说明我们开发的

并行算法是准确可靠的。而且，当体系原子数目大于 500 时，DMON 方法的串行和并行计算时间均相对远远少于对角化 (Diagon) 方法。另外，我们注意到，DMON 方法的并行计算效率并不随着体系的原子数目增大而发生变化。而且，当体系原子数目大于 1000 时，DMON 方法的并行效率基本直线的，基本保持不变。其原因很简单，因为 DMON 方法串行和并行计算时，计算时间随着体系增大依然是线性的响应关系，所以，并行计算时的效率应该是一个固定比例，与体系原子数目无关。因此，ONPAS 中 DMON 方法的计算时间和并行效率将远远优于 Diagon 方法，而且 DMON 方法计算体系越大，效果越好。

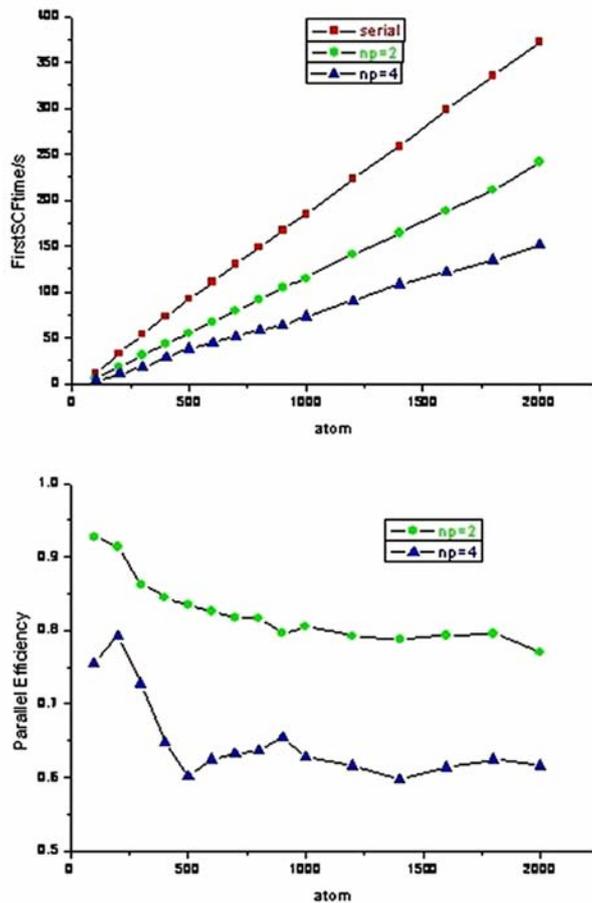


图 A.7 ONAPS 利用密度矩阵纯化方法 (DMON) 并行计算纳米管 BN(5,5) 体系时第一步 SCF 的计算时间和并行效率随着体系原子数目逐渐增大的变化示意图 (并行进程数目为 $np=1, 2$ 和 4)。

最后，为了检测 ONAPS 并行计算的效果，我们进一步测试体系更大的纳

米管 BN(5,5) 体系, 增大到 7000 原子数。详细的计算结果如图 A.8 所示, 我们发现的上述结论依然成立。DMON 方法的计算时间随着体系增大而线性增多, 而且其并行效率保持不变。而且在进程数目 $np=16$ 时, 并行效率仍然保持在 50% 以上, 远远高于 Diagon 方法。这说明 ONAPS 中的 DMON 方法具有很高的并行效率, 对于大型纳米材料体系的大规模并行计算提供可靠的依据。

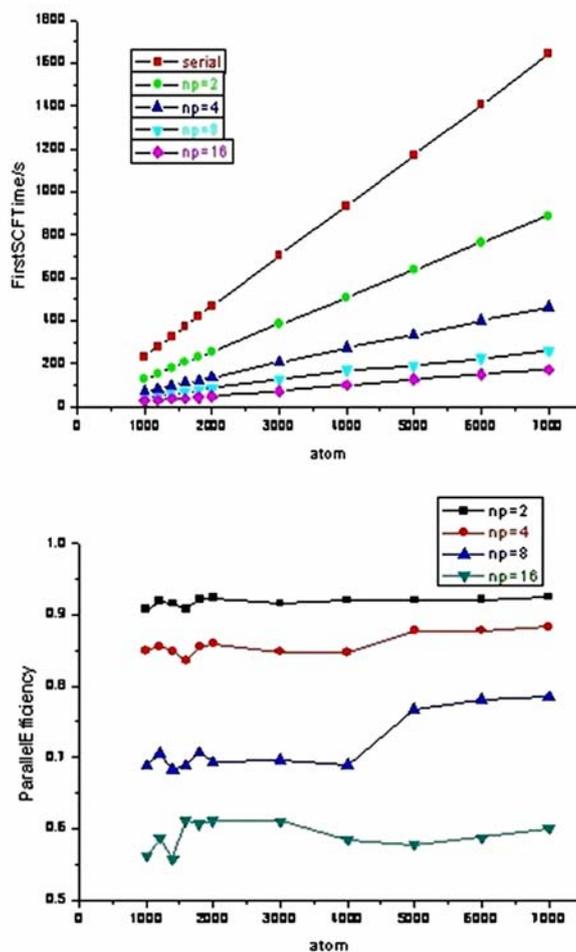


图 A.8 ONAPS 利用密度矩阵纯化方法 (DMON) 并行计算纳米管 BN(5,5) 体系时第一步 SCF 的计算时间和并行效率随着体系原子数目逐渐增大的变化示意图 (并行进程数目为 $np=1, 2, 4, 8$ 和 16)。

A.5.4 并行算法性能的优化和改进

Niklasson 等人最开始提出密度矩阵的迹修正方法是基于正交基组，所以开始密度矩阵纯化计算前，需要通过 Cholesky 变换将体系的哈密顿量从非正交基组变换到正交基组下，而 ONPAS 正是基于这种正交基组下的密度矩阵的迹修正方法。

我们在做 ONAPS 并行计算是，这个变换是直接调用 ScaLAPACK 并行数学库，也就是说，Cholesky 变换在 ONAPS 是稠密矩阵并行计算，虽然它每个离子步仅作一次重叠矩阵分解。但是，我们的后续大型纳米材料计算测试表明，当体系原子增大到上万原子时，仅仅一次的 Cholesky 变换将占总时间 50% 以上，相比稀疏矩阵的并行乘法，耗时太多，而且占用大量内存。这个缺点将严重阻碍 ONPAS 针对大型纳米材料体系的大规模并行计算效率。

在 2007 年，Schweizer 等人^[19]提出了线性标度的 Cholesky 变换算法。但是，这种算法具有递归特性，只能实现串行计算。目前还没有针对这种线性标度的 Cholesky 变换算法的并行计算算法被开发出来。

另外，还有一种更好的解决方法，就是采用非正交密度矩阵的纯化方法。虽然，这种算法在计算时间上低于正交基组下的密度矩阵的纯化方法，但是可以回避 Cholesky 变换这个问题。其实，这个算法已经在很多其它线性标度的程序里面实现，比如 CONQUEST。

$$\begin{aligned}
 & \text{do iter} = 1, \text{nter} \\
 & \rho_{n+1}(\rho_n) = \begin{cases} \rho_n S \rho_n & \text{Tr}(\rho_n) \geq N_e/2 \\ 2\rho_n - \rho_n S \rho_n & \text{Tr}(\rho_n) < N_e/2 \end{cases} \\
 & \text{or} \\
 & \rho_{n+1}(\rho_n) = \begin{cases} \rho_n S \rho_n & \text{Tr}(\rho_n) \geq N_e/2 \\ 2\rho_n S \rho_n - \rho_n S \rho_n S \rho_n & \text{Tr}(\rho_n) < N_e/2 \end{cases} \\
 & \text{enddo}
 \end{aligned}$$

需要指出的，ONPAS 中开发的并行算法目前无法适用于对称矩阵。而我们知道，基于密度泛函理论相关的电子结构性质的矩阵，比如体系的哈密顿量、重叠矩阵和密度矩阵，在实际数值计算中，它们都是对称矩阵。因此，开发对称矩阵的稀疏乘法的并行算法也是一个亟待解决的问题。

A.6 本章小结

我们发展和完善新线性标度的密度泛函方法，在现有程序软件 SIESTA 的基础上，将新发展的线性标度方法整合到程序中，形成以线性标度为特色的自主程序包 ONAPS。而且，我们开发线性标度程序 ONAPS 可以利用超级计算机上的大规模串并行计算，实现高性能计算，达到以前的计算水平无法达到的计算复杂度（包括计算时间和计算内存），突破大型纳米体系的大规模计算的理论瓶颈。目前，应用我们组自己已有的很多高性能机群，ONAPS 就已经能够测试上万个硼氮管纳米体系的电子结构性质，更大（十万原子）的材料体系的并行测试还在进一步完善之中。

参考文献

- [1] S. Goedecker, Rev. Mod. Phys. **71**, 1085 (1999).
- [2] H. Shang, H. Xiang, Z. Li, and J. Yang, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 665 (2010).
- [3] D. R. Bowler and T. Miyazaki, Rep. Prog. Phys. **75**, 036503 (2012).
- [4] V. Weber, A. M. N. Niklasson, and M. Challacombe, Phys. Rev. Lett. **92**, 193002 (2004).
- [5] <http://icmab.cat/leem/siesta/>
- [6] <http://hamlin.phys.ucl.ac.uk/NewCQWeb/bin/view/Main/WebHome>
- [7] <http://www.nongnu.org/freeon/>
- [8] <http://www.openmx-square.org/>
- [9] <http://www2.tcm.phy.cam.ac.uk/onetep/Main/HomePage>
- [10] <http://www.princeton.edu/mae/people/faculty/carter/homepage/research/software/>
- [11] A. H. R. Palser and D. E. Manolopoulos, Phys. Rev. B **58**, 12704 (1998).
- [12] A. M. N. Niklasson, Phys. Rev. B **66**, 155115 (2002).
- [13] H. Xiang, W. Liang, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu, J. Chem. Phys. **123**, 124105 (2005).
- [14] H. Xiang, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu, Phys. Rev. Lett. **97**, 266402 (2006).
- [15] H. Xiang, Z. Li, W. Liang, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu, J. Chem. Phys. **124**, 234108 (2006).
- [16] H. Xiang, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu, J. Chem. Phys. **126**, 244707 (2007).
- [17] 陈国良, 并行计算: 结构, 算法, 编程(高等教育出版社, 北京, 1999).
- [18] 都志辉, 李三立, 陈渝, 刘鹏, 高性能计算并行编程技术—MPI 并行程序设计(清华大学出版社, 北京, 2001).
- [19] S. Schweizer, J. Kussmann, B. Doser, and C. Ochsenfeld, J. Comput. Chem. **29**,

参考文献

1004 (2007).

参考文献

致 谢

光阴荏苒，在我的几十年的读书生涯即将结束之际，我很高兴对帮助和关心我的老师、同学、朋友、家人表示由衷的感谢！

本论文是在我的导师杨金龙教授的精心指导下完成的。杨老师渊博的学术知识和诲人不倦的高尚师德给我的科研生涯产生了难以磨灭的影响。从杨老师身上，我不仅仅学到了丰富的科学知识，还明白了许多待人接物与为人处世的道理。在此，谨向他表示崇高的敬意和衷心的感谢！

感谢李震宇教授和武晓君教授在学习上的交流和讨论，你们敏锐的物理直觉和严谨的科研态度，将使我将受益终生。特别感谢你们帮我修改文章，在你们的谆谆教导下，我终于学会了如何写出一篇文章。

感谢李群祥、袁岚峰、梁万珍、向红军、阚二军、张文华等老师在学习上的热心关心和生活中的帮助。正因为你们的存在，我们 3016 实验室才能一直欣欣向荣的发展。

感谢 3016 实验室的储炜老师和徐勇强老师对我生活上的关心和帮助。在实验力遇到的各种各样的问题，都是你们帮助解决的，是你们让我们感受到了 3016 实验室的温暖，让我们明白，3016 是我们的家。

感谢胡双林、戴军、黄静、汪卓、商波、孙莲、金颖滴、付强、商红慧、倪爽、冯晓燕、类淑来、许可等师兄师姐在学习上的交流和讨论，你们的帮助使我受益匪浅。

感谢同级的熊孜、刘巧鸿、梁海清、卢宁、管兆勇、刘杰等同学，让我度过了几年轻松而愉快的同窗生活；也要感谢实验室里的师弟师妹们，吴星星、闫丽娟、秦新明、王磊、李星星、武平、王胜楠、王加军等等，和你们的交流也给了我很大的帮助。

感谢我的三位室友，熊加星、吴磊和周飞，很幸运我们能一起分到同一个寝室，虽然我们的专业不同，但是我们一起学习，一起打篮球，一起爬大蜀山，一起打三国，一起打 dota，寝室彼此的帮助和关心让我们度过了几年的美好时光。作为室长，祝你们早日找到 MM。

特别感谢我的父母三十年来对我的关心和照顾，特别感谢我的妻子王天

致 谢

对我的理解与支持。在我最困难的时候，是你们给予了我战胜困难的信心和力量，使我得以顺利地完成研究生学业。

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

- [1] Half-Metallicity in Organic Single Porous Sheets
Erjun Kan, **Wei Hu**, Chuanyun Xiao, Ruifeng Lu, Kaiming Deng, Jinlong Yang,
and Haibin Su
J. Am. Chem. Soc. **134**, 5718 (2012).
- [2] Nondecaying Long Range Effect of Surface Decoration on the Charge State of
NV Center in Diamond
Wei Hu, Zhenyu Li, Jinlong Yang, and Jianguo Hou
J. Chem. Phys. **138**, 034702 (2013).
- [3] Diamond as an Inert Substrate of Graphene
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Chem. Phys. **138**, 054701 (2013).
- [4] Porous Silicene as a Hydrogen Purification Membrane
Wei Hu, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5753 (2013).
- [5] Electronic and Optical Properties of Graphene and Graphitic ZnO Nanocomposite
Structures
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Chem. Phys. **138**, 124706 (2013).
- [6] Helium Separation via Porous Silicene based Ultimate Membrane
Wei Hu, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
Nanoscale **5**, 9062 (2013).

- [7] Surface and Size Effects on the Charge State of NV Center in Nanodiamonds
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
Comput. Theor. Chem. **1021**, 49 (2013).
- [8] Structural, Electronic, and Optical Properties of Hybrid Silicene and Graphene Nanocomposite
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Chem. Phys. **139**, 154704 (2013).
- [9] Surface and Size Effects on the Charge State of NV Center in Diamond Nanowires
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Phys. Chem. C Submitted
- [10] First-Principles Study of Graphene-Silicon Schottky Barrier
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Phys. Chem. Lett. Submitted
- [11] First-Principles Study of NH₃, NO and NO₂ Chemisorption on Silicene
Wei Hu, Nan Xia, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
J. Phys. Chem. C Submitted
- [12] Oxygen Molecule Dissociation on Silicene
Wei Hu, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
To be Submitted
- [13] Tunable n- and p-type Doping of Graphene on ZnO Surfaces
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
To be Submitted

- [14] First-Principles Study of Graphene on SrTiO₃ Surfaces
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
To be Submitted
- [15] First-Principles Study of Hybrid Graphene and MoS₂ Nanocomposites
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
To be Submitted
- [16] Surface Adsorption and Carrier Control in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterointerface
Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang
To be Submitted
- [17] ONPAS: Order-N Quantum Chemistry Package for Large Scale Ab Initio Simulation
Jinlong Yang, Hongjun Xiang, Honghui Shang, Wei Hu, Zi Xiong, and Xinming Qin