

氢掺杂单层石墨体系的晶格动力学研究*

黄良锋 李延龄 倪美燕 王贤龙 张国仁 曾 雉†

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室,合肥 230031)

(2008 年 12 月 17 日收到,2009 年 1 月 4 日收到修改稿)

采用密度泛函理论研究了氢掺杂单层石墨(graphene)体系,并采用密度泛函微扰理论方法计算了体系局域振动模(LVMs).结果显示,高频位置的 LVMs 数目与缺陷中氢原子数相等,而不同掺杂类型的 LVMs 频谱位置各不相同.研究结果及分析表明,LVMs 测量是评估质子辐射下石墨样品的替位氢掺杂类型及其含量的有效方法,该方法可推广应用于研究其他掺杂体系.

关键词:石墨,局域模式,晶格动力学

PACC:8120V,6320P

1. 引 言

石墨在电子器件和核反应设施中都有着广泛的应用^[1].除了地球,在一些外太空陨石中也发现了石墨的存在.由于外太空的射线和粒子的辐射,使得石墨中出现杂质、空位等,从而使陨石中的石墨具有了一定的磁性^[2].这与核反应设施中受辐射石墨(核裂变中子俘获剂和核聚变 tokamaks 装置第一壁构件材料)的磁性现象^[3]类似.所以,研究石墨中的磁性及杂质情况对于核工业和天文学都有着重要的意义.此外,由于磁性石墨(单层、多层和晶体)在自旋电子器件的潜在应用,因此需要我们更深入地理解碳基磁体以及碳纳米材料的磁相关性^[4,5].

实验发现石墨样品在质子辐射下获得铁磁性,其居里温度可以达到 350 K 以上^[6,7],而陨石中石墨的铁磁居里温度可达到 570 K^[2].近年来,理论上也一直围绕质子辐射下石墨中可能存在的杂质进行相关的研究,比如氢原子的石墨层表面吸附^[3,8-11]、碳原子的石墨层表面吸附^[3,12]、空位掺杂^[3-5,13,14]、氢原子替位掺杂^[3].由于碳原子和氢原子在石墨层面上的扩散势垒比较低,分别为 0.47 和 1.3 eV(有其他氢原子相互作用时为 0.48 eV)^[8,12],在温度较高的情况下,石墨层上吸附原子的迁移率比较高.而且碳原子和氢原子又很容易与质子轰击产生的空位相

结合,从而使空位杂质消失或产生氢的替位杂质.若有剩余空位杂质,虽然单个空位 0 K 时具有磁矩,但是在室温或更高温度下,不显示磁性^[3],因此在磁性测量中不占重要地位.而层面上多余的吸附杂质在较长时间后很可能会扩散到样品外,因此替位氢杂质在质子辐射下的石墨中占有相当重要的地位.本文采用密度泛函理论(DFT)和密度泛函微扰理论(DFPT),研究了单层石墨结构中三种替位氢掺杂情况下石墨的稳定结构、磁学性质以及杂质局域振动模式.计算结果表明,不同掺杂构型具有不同的磁学性质和不同的局域振动模(LVMs),从而可以用 LVMs 评估受质子辐射石墨样品中杂质类型及其含量,并分析其铁磁性质的起源.

2. 计算方法和模型

本文中,结构优化、电子结构和声子谱的计算是采用基于 DFT 和 DFPT^[15] 平面波赝势方法的 PWSCF 软件包完成的.由于在石墨层状体系中,局域密度近似对垂直层面方向的电荷密度分布计算比广义梯度近似要好^[16],而且利用前者所得到的声子频率要比后者更加接近实验测量值^[17],因此本文中交换关联势采用局域密度近似处理.在石墨晶体中,层与层之间以比较弱的范德瓦耳斯力(层间距为 0.324 nm)进行相互作用,使得我们有理由采用单层石墨简化模

* 国家自然科学基金(批准号:10804110)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zeng@theory.issp.ac.cn

型研究替位氢掺杂的多层石墨样品. 计算中采用 $4 \times 4 \times 1$ (32 个碳原子) 的超原胞来模拟单杂质掺杂, 其结果与更大的超原胞所得到的结果相差很小. 利用 Monkhost-Pack 方法在布里渊区自动产生均匀的倒格矢网格, 对于完整的单层石墨 (六角蜂巢结构), k 点取样为 $32 \times 32 \times 1$, 而对于石墨超原胞, k 点取样为 $8 \times 8 \times 1$. 采用 $0.03 R_y$ 的 Methfessel-Paxton 展宽^[18]. 平面波截断能和电荷密度截断能分别为 $35 R_y$ 和 $350 R_y$. 在声子谱的计算中, 单层石墨布里渊区中 q 点取样为 $6 \times 6 \times 1$ 均匀网格, 而掺杂体系只考虑布里渊

区中心 Γ 点的声子模式. 基于上述计算方法, 我们得到了单层石墨的晶格常数 (0.244 nm , 石墨晶体实验测量值为 0.246 nm ^[19]) 能带结构 (与文献 [20, 21] 符合很好, 见图 1) 和声子色散关系 (图 2). 在图 1 中, 能带结构和电子态密度在 Dirac 费米点附近呈线性分布. 由费米面处能带的斜率, 得到 Dirac 费米子的费米速率为 $0.96 \times 10^6 \text{ m/s}$, 与实验值^[22, 23] $0.91 \times 10^6 \text{ m/s}$, $1.1 \times 10^6 \text{ m/s}$ 符合得很好. 图 2 的声子色散关系也与其他理论^[16, 19, 24-26] 及电子能量损失谱、中子衍射、X 射线散射等实验测量结果^[25, 27-29] 符合很好.

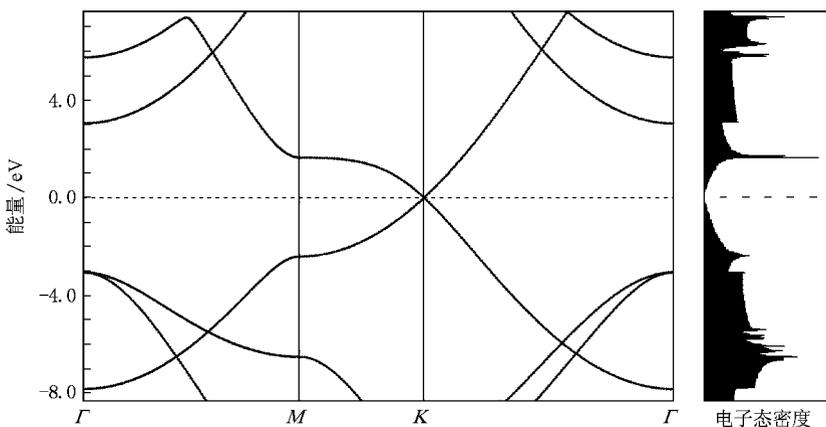


图 1 单层石墨的能带结构和电子态密度

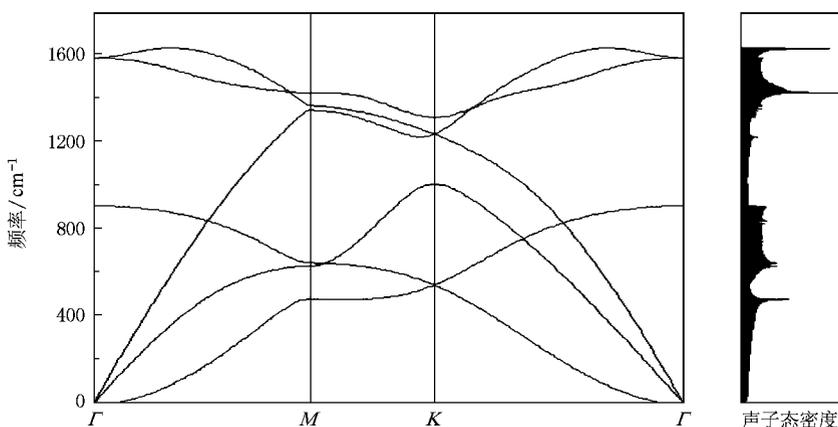


图 2 单层石墨的声子色散关系和声子态密度

3. 计算结果及讨论

3.1. 三种氢掺杂单层石墨体系的稳定结构和磁学性质

石墨层中的碳原子会因为质子的轰击而离开晶格, 留下一个空位, 并且在最近邻的三个碳原子上各

多出一个悬键, 这三个悬键极易与氢原子成键. 若空位附近有一个氢原子, 则这个氢原子很可能会与空位中的一个碳原子成键, 此时另外两个碳原子会因为 Jahn-Teller 畸变而互相靠近 (图 3(a)), 两个悬键相互作用增强而导致悬键电子互相配对, 从而不显示磁性. 若附近还有第二个氢原子, 则这个氢原子会与空位中的第二个碳原子成键 (图 3(b)), 剩余一个

碳原子上的悬键会提供磁性. 若有第三个氢原子在附近, 则这个氢原子将与最后一个碳原子成键(图 3(c)), 使得悬键被饱和, 此时磁性消失. 因为在同一个碳原子上吸附两个氢原子需要跨越较高势垒^[8], 实际材料中杂质原子含量有限, 所以这里不考虑吸

附氢原子数 n_H 更多的情况. 以 $0.001 R_y/a_0$ (a_0 为玻尔半径) 的受力收敛标准, 对空位掺杂(用于吸附能的计算)和三种替位氢掺杂石墨的结构进行优化. 三种替位氢掺杂石墨体系的稳定结构如图 3 所示.

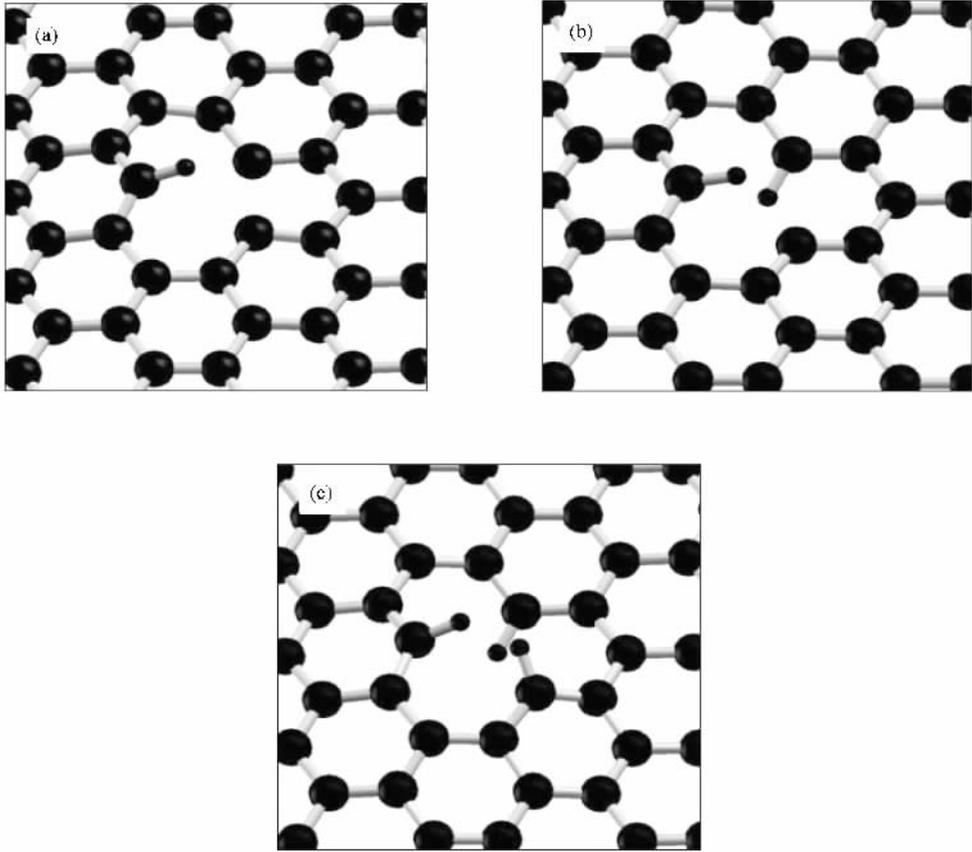


图 3 三种替位氢掺杂石墨体系的稳定结构. 大球代表碳原子, 小球代表氢原子. (a) $n_H = 1$ 构型, (b) $n_H = 2$ 构型, (c) $n_H = 3$ 构型. 氢原子在垂直石墨层方向上的位置分别为 (a) 0.117 nm, (b) 0.086, -0.078 nm, (c) 0.124, 0.124, -0.049 nm. 碳氢键长分别为 (a) 0.108 nm, (b) 0.109, 0.109 nm, (c) 0.107, 0.107, 0.109 nm

表 1 列出了不同掺杂类型(用空位中氢原子数 n_H 来表示)的氢原子吸附能及磁学性质, 其中氢原子吸附能由下式给出:

$$E_{ad}^{n_H} = E_H + E_{tot}^{n_H-1} - E_{tot}^{n_H}, \quad (1)$$

式中, E_H 为单个氢原子能量, $E_{tot}^{n_H}$ 代表 n_H 掺杂类型的总能.

3.2. 三种替位氢掺杂单层石墨体系的 LVMs

质量较小的氢原子替位掺杂到质量较大的碳原子层中, 且与氢原子成键的碳原子轨道为 sp^2 杂化类型, 从而在 3100 cm^{-1} (sp^2 型碳氢键的参考拉伸振动频率) 的频率附近出现氢原子的 LVMs. 图 4 为上

表 1 三种替位氢掺杂石墨体系的氢原子吸附能 $E_{ad}^{n_H}$ 及超单胞的磁矩 m

n_H	$E_{ad}^{n_H}/\text{eV}$	m/μ_B
1	4.68(4.38)	0.00(0.00)
2	3.63(3.20)	1.27(1.20)
3	4.35(3.80)	0.00(0.00)

注: 括号中的数值为文献 [3] 的计算结果.

述三种替位氢掺杂构型的振动谱(波矢 $q = \Gamma$), 图中线条越密, 表示振动态密度越大. 从图 4 可以看出, 各种掺杂类型中 LVMs 谱线数与氢原子数相等. 它们的谱线位置分别为 3169 cm^{-1} ($n_H = 1$, 见图 4(a)), 2998 和 3034 cm^{-1} ($n_H = 2$, 见图 4(b)), 3094 ,

3258 和 3341 cm^{-1} ($n_{\text{H}} = 3$, 见图4(c)). 相同的碳氢键类型, 不同的振动频率, 这是由于不同的氢原子数使得缺陷中的氢原子周围环境不一样, 因此受到的力

场也略有不同, 最终导致振动频率有所差异. 所以, 不同的氢原子掺杂类型不仅 LVMs 模式数不一样, 而且其谱线位置也不同.

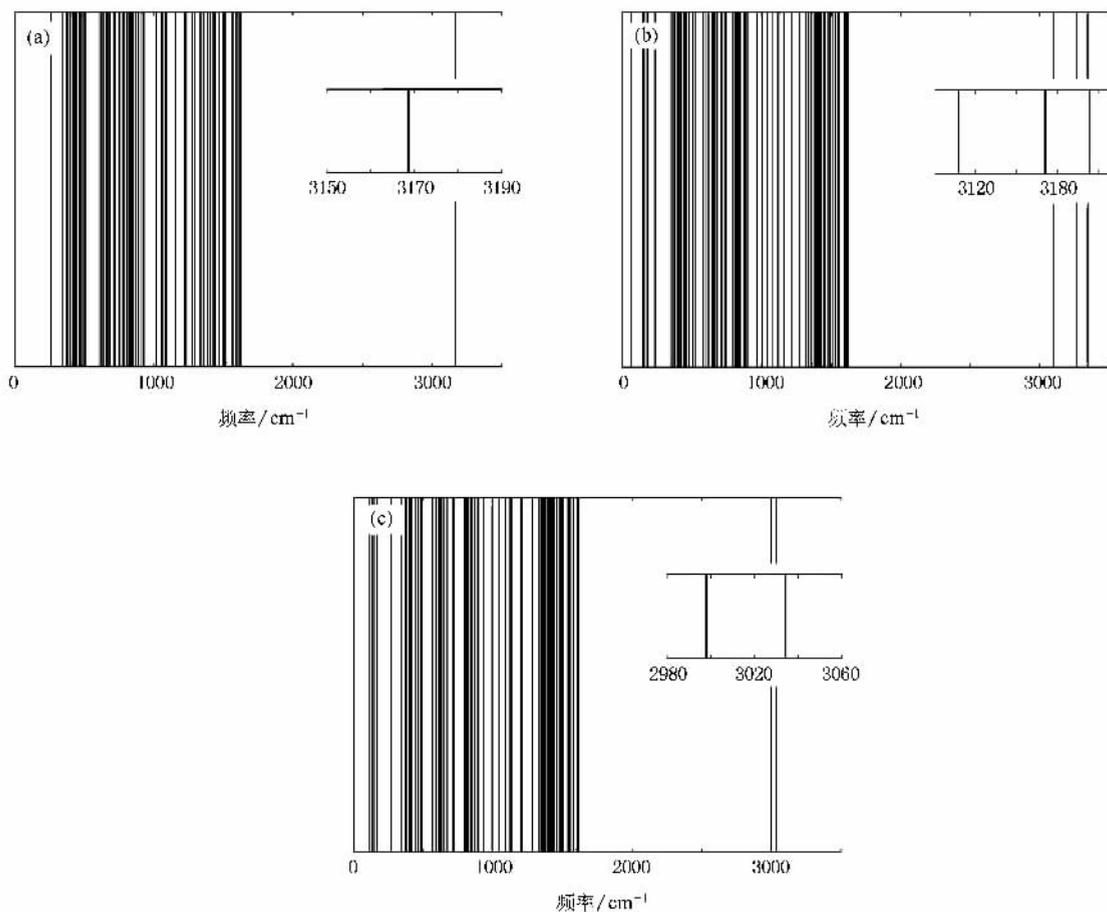


图 4 三种氢掺杂构型的振动谱 内插图为氢原子拉伸 LVMs(拉曼和红外可测)的局部放大.(a) $n_{\text{H}} = 1$ (b) $n_{\text{H}} = 2$ (c) $n_{\text{H}} = 3$

由于与氢原子成键的碳轨道都为 sp^2 杂化, 碳氢键键长也几乎相等, 所以不同杂质类型中的碳氢键和探测光场的耦合强度也基本相同. 因而, 样品中各 LVMs 的相对峰强度将与杂质含量成正比, 利用拉曼谱和红外谱均可以测量. 通过 LVMs 的排布和峰强度, 可以测量半导体材料中氢掺杂的类型和含量^[30,31], 因此有理由相信, 在准确标度碳氢键含量和峰强度关系的前提下(可选择芳香族化合物为校准材料), 也可以在石墨样品中确定上述三种掺杂类型的含量.

此外, 在实际测量过程中仪器会有误差, 如果测量误差(即仪器展宽)过大, 将分辨不出频率位置比较靠近的谱线, 从而使得氢掺杂类型及其含量测量不出来. 图 5 利用高斯展宽模拟了不同测量精度下

石墨样品的实验测量 LVMs 谱图(假设三种氢杂质类型含量相等). 从图 5 可以看出, 当仪器展宽在 60 和 120 cm^{-1} 之间时, $n_{\text{H}} = 2$ 掺杂类型的两个峰难以区分, 但此时不同掺杂类型的谱线仍可分辨, 不同掺杂类型的 LVMs 相对峰强度也可以先通过曲线拟合(如高斯拟合)然后除去仪器展宽的影响, 计算峰面积而得到. 当仪器展宽高于 120 cm^{-1} 时, $n_{\text{H}} = 2$ 和 $n_{\text{H}} = 3$ 两种杂质类型的谱线将无法分辨, 从而不能准确拟合不同峰的强度. 考虑到一些散射机制造成的本征展宽, 比如电子-声子相互作用(经过计算, 其谱线展宽为 3 cm^{-1} 或以下), 声子-声子相互作用(若测量温度足够低则可以忽略不计)以及声子与探测场之间的耦合, 如果要通过 LVMs 测量各种杂质的类型及其含量, 那么测量精度要求在 120 cm^{-1} 以内.

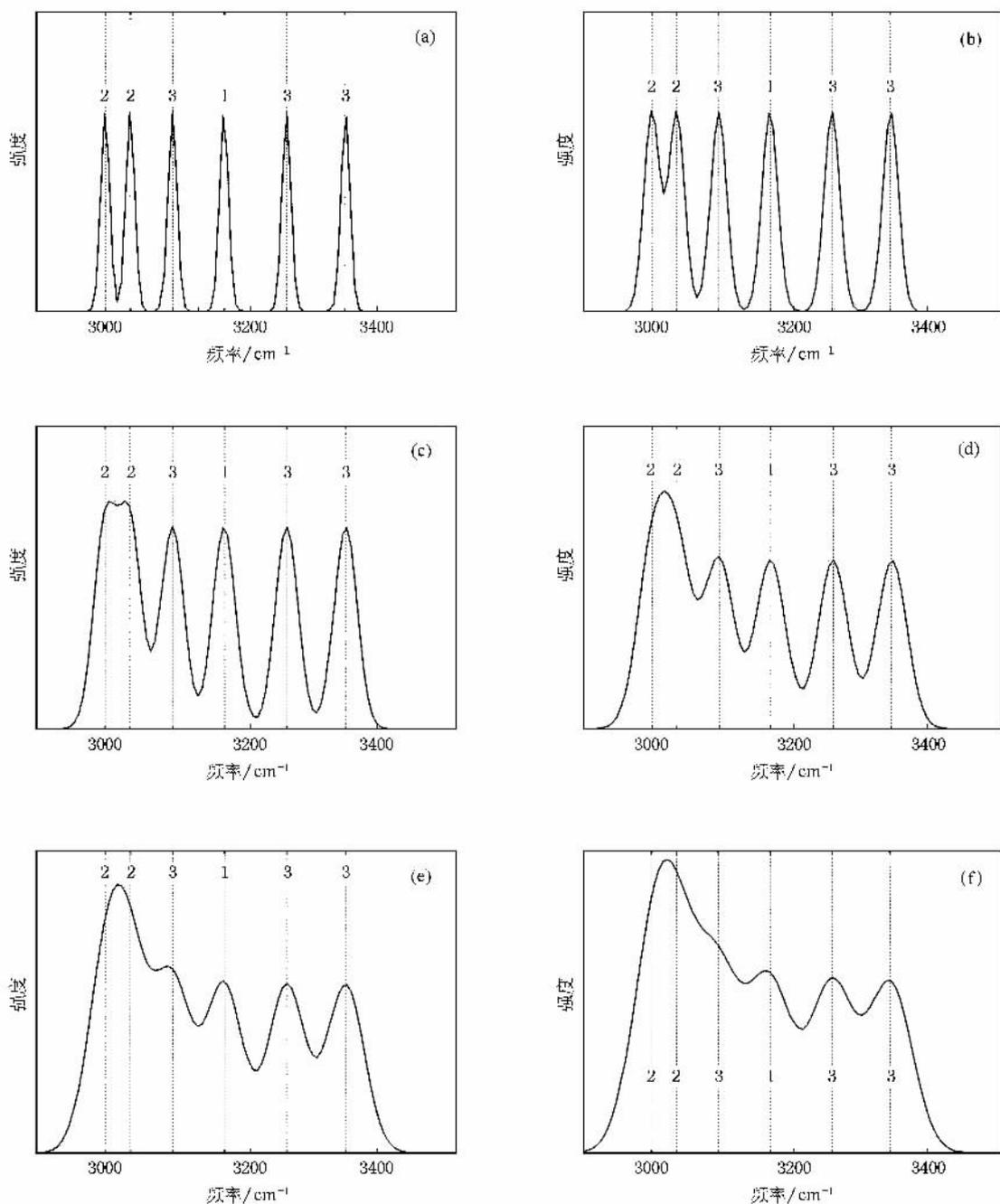


图5 不同测量精度下的实验测量模拟 数字表示振动模式所归属的掺杂类型. 仪器展宽分别为(a) 20 cm^{-1} , (b) 40 cm^{-1} , (c) 60 cm^{-1} , (d) 80 cm^{-1} , (e) 100 cm^{-1} , (f) 120 cm^{-1}

4. 结 论

本文提出可以通过 LVMs 测量来评估受质子辐射后石墨样品中不同替位氢掺杂类型的含量. 由于不同杂质类型具有不同的磁学性质(其中 $n_{\text{H}} = 2$ 类型具有磁性), 所以通过 LVMs 测量杂质类型及其含

量, 可以加深对陨石、核裂变中子俘获剂及核聚变第一壁中的石墨磁性起源的了解. 此外, 测量精度要求在 120 cm^{-1} 以内, 使不同掺杂类型的 LVMs 峰强度可以区分计算, 从而可以确定杂质类型及其含量. 此方法可推广应用于许多材料的杂质鉴定和含量评估, 如半导体材料的掺杂体系^[30-32]和化学反应的跟踪^[33].

感谢中国科学院宁波材料研究所王若溪以及中国科学技术大学物理系刘书见和谢学武在红外谱和拉曼谱方面的有益讨论. 本文的部分计算工作是在中国科学院合肥物质科

学研究院计算中心以及上海超级计算中心的高性能计算机上完成的, 特此致谢.

- [1] Morris J 2003 *Nature* **422** 674
- [2] Coey J M D , Venkatesan M , Fitzgerald C B , Douvalls A P , Sanders I S 2002 *Nature* **420** 156
- [3] Lehtinen P O , Foster A S , Ma Y , Krasheninnikov A V , Nieminen R M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187202
- [4] Zhang Y , Talapatra S , Kar S , Vajtai R , Nayak S K , Ajayan P M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 107201
- [5] Yazyev O V , Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408
- [6] Esquinazi P , Spemann D , Hohne R , Setzer A , Han K H , Butz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201
- [7] Quiquia J B , Esquinazi P , Rothermel M , Spemann D , Butz T , Garcia N 2007 *Phys. Rev. B* **76** 161403
- [8] Ferro Y , Marinelli F , Allouche A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **368** 609
- [9] Duplock E J , Scheffler M , Lindan P J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 225502
- [10] Boukhalov D W , Katsnelson M I , Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035427
- [11] Ferro Y , Billy D T , Rougeau N , Sidis V , Morisset S , Allouche A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085417
- [12] Lehtinen P O , Foster A S , Ayuela A , Krasheninnikov A , Nordlund K , Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 017202
- [13] Peres N M R , Guinea E , Neto A H C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 12511
- [14] Pereira V M , Guinea F , Lopes dos Santos J M B , Peres N M R , Castro Neta A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 036801
- [15] Baroni S , de Gironcoli S , Corso A D , Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [16] Kganyago K R , Ngoepe P E 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205111
- [17] Mounet N , Marzari N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205214
- [18] Methfessel M , Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [19] Yan J A , Ruan W Y , Chou M Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125401
- [20] Trickey S B , Plathe F M , Diercksen G H F 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4460
- [21] Partoens B , Peeters F M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075404
- [22] Zhou S Y , Gweon G H , Graf J , Fedorov A V , Spataru C D , Diehl R D , Kopelevich Y , Lee D H , Louie S G , Lanzara A 2006 *Nat. Phys.* **2** 595
- [23] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , Jiang D , Katsnelson M I , Grigorieva I V , Dubonos S V , Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [24] Liu F , Li J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064120
- [25] Wirtz L , Rubio A 2004 *Solid State Commun.* **131** 141
- [26] Dubay O , Kress G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035401
- [27] Maultzsch J , Reich S , Thomsen C , Reuquardt H , Orlejon P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 075501
- [28] Siebentritt S , Poes R , Rieder K H , Shikin A M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7027
- [29] Nicklow R , Wakabayashi N , Smith H G 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4951
- [30] Nickel N H , Fleischer K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 197402
- [31] Budde M , Nielsen B B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2965
- [32] Shi G A , Stavola M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195211
- [33] Horn A , Biener J , Schenk A , Lutterloh C , Kuppers J 1995 *Surf. Sci.* **331—333** 178

Lattice dynamics of hydrogen-substituted graphene systems^{*}

Huang Liang-Feng Li Yan-Ling Ni Mei-Yan Wang Xian-Long Zhang Guo-Ren Zeng Zhi[†]

(*Key Laboratory of Materials Physics , Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)

(Received 17 December 2008 ; revised manuscript received 4 January 2009)

Abstract

The hydrogen substituted graphenes are investigated by using the density-functional theory. And the localized vibrational modes (LVMs) are calculated within the framework of density-functional perturbation theory. It is found that the number of LVMs at high-frequency part of the spectrum is equal to the number of hydrogen atoms in one vacancy ,and LVMs from samples with different substituents have different frequencies. The results and analyses indicate that the measuring of LVMs is an efficient method to determine the classification of substituents as well as their corresponding concentrations in proton-irradiated graphene/graphite samples. This method can also be applied to other doped systems.

Keywords : graphene , localized modes , lattice dynamics

PACC : 8120V , 6320P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804110).

[†] Corresponding author. E-mail : zeng@theory.issp.ac.cn