

双空位掺杂氟化石墨烯的电子性质和磁性*

徐雷 戴振宏[†] 隋鹏飞 王伟田 孙玉明

(烟台大学光电信息科学技术学院, 烟台 264005)

(2014年4月11日收到; 2014年5月14日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 计算了外来原子 X (Al, P, Ga, As, Si) 双空位替代掺杂氟化石墨烯的电子特性和磁性. 通过对计算结果分析发现, 与石墨烯的双空位掺杂类似, 氟化石墨烯的双空位掺杂也是一种较为理想的掺杂方式. 通过不同原子掺杂, 氟化石墨烯的电子性质与磁性均发生很大变化: Al 和 Ga 掺杂使氟化石墨烯由半导体变为金属, 并且具有磁性; P 和 As 掺杂使氟化石墨烯变为自旋半导体; Si 掺杂氟化石墨烯仍是半导体, 只改变带隙且没有磁性. 进一步讨论磁性产生机制获得了掺杂原子浓度与磁性的关系, 并且发现不同掺杂情况的磁性是由不同原子的不同轨道电子引起的. 双空位掺杂不仅丰富了氟化石墨烯的掺杂方式, 其不同电磁特性也使此类掺杂结构在未来的电子器件中具有潜在应用.

关键词: 第一性原理, 氟化石墨烯, 替代掺杂, 电磁特性

PACS: 61.48.Gh, 71.15.Mb, 75.30.Cr, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.186101

1 引言

由于石墨烯独特的结构和新奇的电子性质, 自2004年发现至今一直是备受关注的二维纳米材料^[1-4]. 实验上人们相继获得了石墨烯的衍生物: 氢化石墨烯(石墨烷)^[5] 以及氟化石墨烯^[6]. 通过氢化与氟化均能使石墨烯获得更加丰富的电子特性. 特别是氟化石墨烯, 由于氟原子较高的电负性以及氟化石墨烯化学组分的不确定性^[7], 得到了研究者的更多关注. 通过不同程度氟化, 石墨烯可以发生零带隙半导体到宽带隙半导体以及金属性质的转变, 磁性变化也与氟化的程度相关^[8]. 此外, 基于密度泛函理论, 针对不同程度氟化石墨烯的稳定性及带隙变化也有专门研究^[9]. 不断探索新型纳米材料的电磁学性质一直是研究热点^[10-12].

掺杂是调节石墨烯电磁性质的另一行之有效的方法. 硼原子和氮原子替代一个碳原子的单空位(V1)掺杂石墨烯在理论和实验上已有具体研究^[13-15], 其他 III 族和 V 族元素 (Al, P, Ga, As) 等材料掺杂的石墨烯也有相关研究^[16-18]. 这种 N 型

或 P 型掺杂可以很好地改善石墨烯原有的电学和磁学性质, 使其可以更加广泛地应用到纳米电子器件中. 最近有研究利用第一性原理在单空位掺杂石墨烯的基础上, 计算氟化掺杂石墨烯的磁性和电子性质^[19]. 研究发现, 不同原子掺杂后氟化石墨烯的电子结构发生很大变化, 磁性也各不相同. 但是 Tsetseris 等^[20] 对 III 族和 V 族元素掺杂石墨烯的最新研究表明, 一个外来原子替代两个碳原子形成的双空位(V2)掺杂更加理想: 这种掺杂方式只调节费米能级在价带中位置而不明显改变低能载流子的电子性质, 从而使其能更好地应用到石墨烯基纳米材料. 基于这种双空位掺杂的优势, 我们计算了双空位掺杂氟化石墨烯的电子性质以及磁性. 这些纳米材料可能在电子器件中有着比单空位掺杂氟化石墨烯更广泛的应用, 同时也丰富了氟化石墨烯的掺杂方式, 对同行有一定借鉴意义.

2 模型与计算方法

氟化石墨烯模型采用 4×4 的超原胞, 氟原子在石墨烯表面上下相间吸附在每一个碳原子上, 故

* 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-09-0867)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn

计算采用的超原胞共64个原子,如图1(a)所示.对于掺杂情况,我们共考虑了5种掺杂原子(Al, P, Ga, As, Si)的双空位掺杂,即一个掺杂原子替代中心处两个碳原子,掺杂浓度为约为3.23 at% (掺杂原子数/碳原子与掺杂原子总数),如图1(b)所示.经过计算,我们发现氟原子更容易与碳原子结合,而不是与掺杂原子结合.所以在本文计算采用的模型中,氟原子只吸附在碳原子上,原胞含有30个C, 30个F以及1个掺杂原子,共61个原子.本文全部计算均采用基于密度泛函理论的VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包^[21,22]完成,这种方法已证实对于碳基纳米材料的计算更加精确^[23].计算使用Perdew, Burke和Ernzerhof^[24]的广义梯度近似描述交换关联泛函以及投影缀加平面波^[25]方法描述离子实与价电子的相互作用,真空层厚度设置大于15 Å以消除层与层之间的影响.计算中的截断能收敛和总能收敛分别设置为500 eV和 1×10^{-5} eV以保证足够精度.所有结构保证充分弛豫,采用共轭梯度算法,离子弛豫停止标准设置为0.01 eV/Å.倒空间的布里渊区积分采用Monkhorst-Pack格子,结构弛豫时 k 点设置为 $5 \times 5 \times 1$,在进行静态计算以及态密度相关计算时 k 点增加到 $9 \times 9 \times 1$.以上精度设置均与最新的文献^[19,20]保持一致或更高.

3 数值计算结果与分析

经过充分弛豫,我们得到稳定的氟化石墨烯与双空位掺杂氟化石墨烯平面.对于氟化石墨烯,相邻碳碳原子之间键长(d_{C-C})为1.58 Å,碳氟

原子键长(d_{C-F})为1.38 Å,碳原子平面起伏(δ)为0.49 Å,结果与文献^[8]基本相符.对于双空位Al掺杂氟化石墨烯,我们只考虑掺杂原子周边键长变化,发现经过掺杂, d_{C-C} 减小为1.55 Å, d_{C-F} 增大为1.41 Å,碳原子与铝原子的键长(d_{C-Al})为2.08 Å,最大起伏 δ 变为0.50 Å.包括上述结果及其他原子掺杂的变化情况如表1所示.表中还给出了各体系的形成能以及磁化能的变化情况.形成能的定义为: $E_{\text{form}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{hole}} + E_X)$,其中, E_{total} 是掺杂氟化石墨烯的总能, E_{hole} 表示双空位缺陷氟化石墨烯总能, E_X 表示不同掺杂原子能量.磁化能的定义为: $\Delta E = E_{\text{sp}} - E_{\text{nsp}}$,其中 E_{sp} 和 E_{nsp} 分别是自旋极化和非自旋极化计算所得体系总能.可以看出5种掺杂情况中,Si掺杂情况的形成能最小,这种掺杂相比其他原子掺杂最稳定,Ga掺杂情况的稳定性最差.通过比较磁化能 ΔE ,可以看出P掺杂石墨烯纳米片的磁性最稳定,而Al掺杂情况的磁性稳定性最差.表1最后列出了带隙(E_g)及磁矩的变化情况.

图2给出了计算所涉及6种结构的能带图.首先可以看出氟化石墨烯和Si掺杂氟化石墨烯没有磁性.氟化石墨烯表现为直接带隙半导体性质,导带底与价带顶均位于 Γ 点,而P, As, Si 3种原子掺杂类型平面为间接带隙半导体性质,其中P和As掺杂为自旋半导体性质,通过控制磁场可以控制自旋电流并改变其导电性.Al和Ga掺杂类型平面表现为金属性质,通过能带图可以发现费米能级更多的穿过单一自旋能带.图2(b)和(d)是III族元素Al和Ga掺杂情况,由于III族原子最外层电子数较C原子少1个电子,类似于P型掺杂,导致费米能级

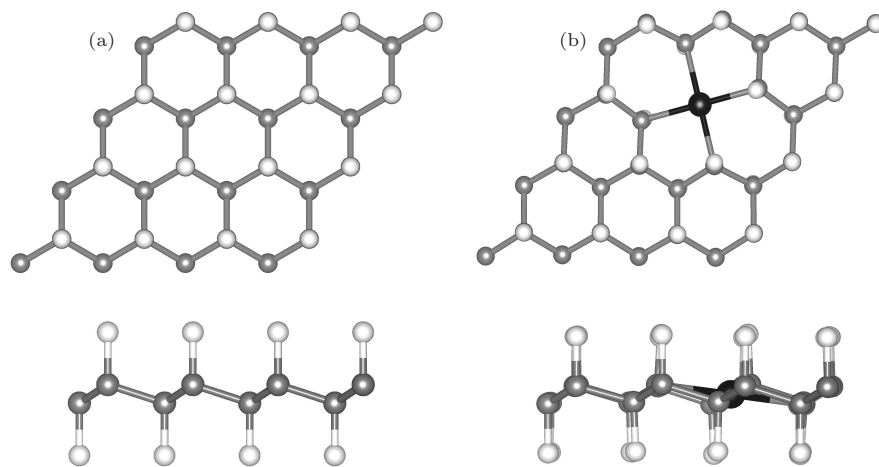


图1 计算采用模型 (a) 氟化石墨烯模型; (b) 氟化双空位掺杂石墨烯模型; 灰色小球代表C原子, 白色小球代表F原子, 黑色小球代表掺杂原子

表1 不同结构靠近掺杂位的碳碳键长 d_{C-C} , 碳氟键长 d_{C-F} , 碳与掺杂原子键长 d_{C-X} (X 表示不同掺杂原子), 碳平面最大起伏 δ , 形成能 E_{form} , 磁化能 ΔE , 带隙 E_g 以及磁矩

| X | $d_{C-C}/\text{\AA}$ | $d_{C-F}/\text{\AA}$ | $d_{C-X}/\text{\AA}$ | $\delta/\text{\AA}$ | $E_{\text{form}}/\text{eV}$ | $\Delta E/\text{eV}$ | E_g/eV | 磁矩/ μ_B |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------|-------------|
| C | 1.58 | 1.38 | — | 0.49 | — | 0 | 3.103 | 0 |
| Al | 1.55 | 1.41 | 2.08 | 0.50 | -7.856 | -0.001 | 金属性 | 0.252 |
| P | 1.54 | 1.39 | 2.04 | 0.55 | -8.422 | -0.170 | 0.569 | 0.567 |
| Ga | 1.55 | 1.39 | 2.11 | 0.58 | -6.468 | -0.003 | 金属性 | 0.447 |
| As | 1.55 | 1.38 | 2.30 | 0.53 | -7.492 | -0.040 | 0.110 | 0.700 |
| Si | 1.56 | 1.39 | 2.03 | 0.54 | -9.361 | 0 | 2.271 | 0 |

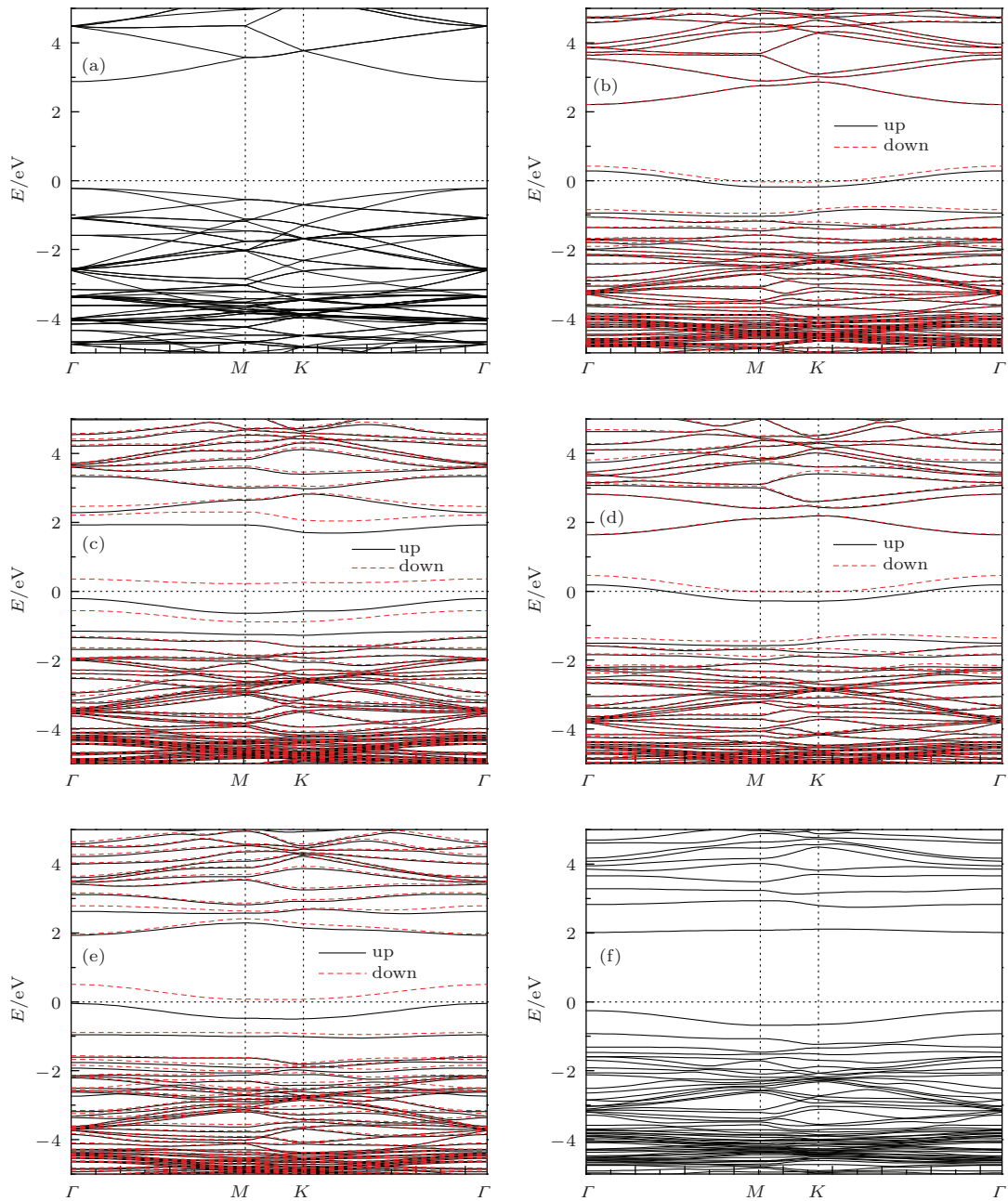


图2 不同结构能带图 (a) 氟化石墨烯能带图; (b)—(f) 不同掺杂 (依次为 Al, P, Ga, As, Si) 情况的氟化石墨烯能带图; 不同自旋分别用 up 和 down 标注

下移并穿过价带从而导电, 这从图3(b)和(d)也可以看出. 图3(c)和(e)是V族元素P和As掺杂情况, 这两种原子类似N型掺杂原子, 导致费米能级上升, 这从图3(c)和(e)也可看出. 通过对图2(b)—(e)的分析可发现, 这4种磁性结构的能带自旋分裂主要发生在费米能级附近, 且分裂宽度与磁矩大小相对应.

图3给出了氟化石墨烯以及Al, P, Ga, As及Si 6种掺杂结构的态密度(DOS)图, 用于做进一步分析. 首先可看出电学性质及磁性与能带分析结果一致. 结合能带图与态密度图可发现, 经过掺杂后能带变化并未发生过多改变, 只是引起费米能级的平移以及费米能附近自旋发生分裂. 特别是Al掺杂情况, 如图3(b)所示, 这种不明显改变低能载流子电学性质的掺杂被认为是更加理想的掺杂方式^[20], 它可以进一步优化石墨烯基纳米材料在电

子器件中的应用.

为进一步了解自旋分布情况以及磁性产生的机理, 我们给出了自旋极化电荷密度分布图, 如图4所示. 由于氟化石墨烯与Si掺杂氟化石墨烯没有磁性, 这里不做进一步讨论. 从图中可以看出与掺杂原子最近邻的4个碳原子对磁性有较大贡献, 这4个碳原子所吸附的4个氟原子也有一定贡献. 其中, 从图4(b)可以看出P掺杂的自旋极化电荷集中在P原子附近, 有很强的局域性, Ga原子上下也有少量自旋极化电荷分布. 而作为III族元素, Al和Ga两原子对磁矩几乎没有贡献, 自旋极化电荷分布在掺杂原子周围, 并且分布范围较广. 为了更清楚地了解不同原子的不同轨道对磁矩贡献的大小, 我们还分析了掺杂原子及周边碳原子不同轨道的分波

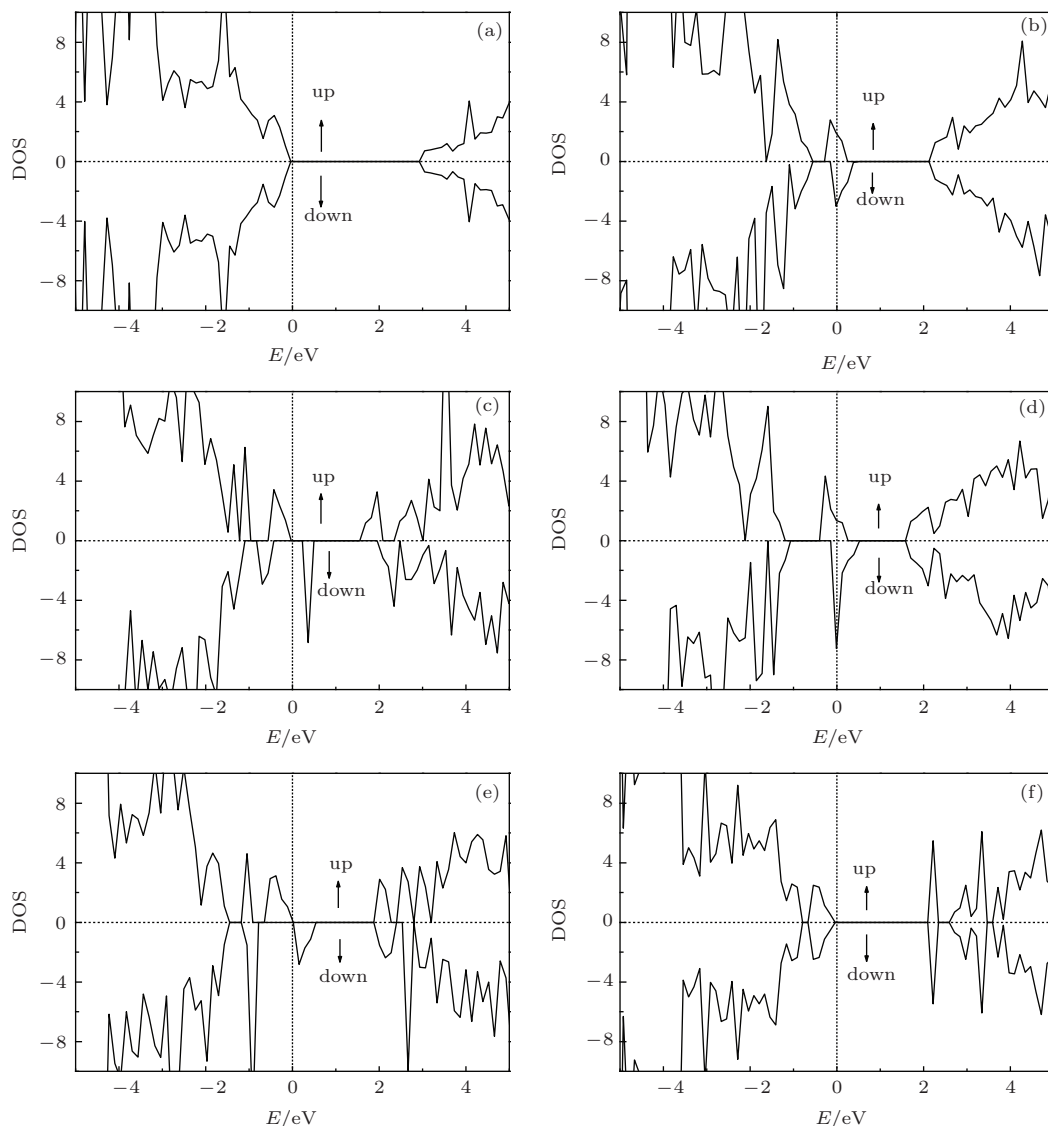


图3 不同结构态密度图 (a) 氟化石墨烯态密度图; (b)—(f) 不同掺杂 (依次为 Al, P, Ga, As, Si) 情况的氟化石墨烯态密度图; 不同自旋分别用 up 和 down 标注

态密度. 结果表明不管是掺杂原子还是周边碳原子的 p 轨道对磁矩贡献最大. 我们以 Al 和 P 掺杂情况为例做了较为详细的分析, 发现 Al 掺杂结构的磁性主要是由掺杂原子周边 C 原子的 p_y 轨道贡献, 而 P 掺杂结构的磁性主要由 P 原子本身的 p_z 轨道贡献, 我们给出了分波态密度 (PDOS) 图, 如图 5 所

示. 分析的结果与图 4 (a) 和 (b) 给出的两种自旋电荷分布的形状基本相符. 基于这种磁性产生机制, 可知掺杂体系的总磁矩将会随掺杂比例的降低而降低, 这与单空位掺杂的结果一致 [19]. 从图 5 给出的分波态密度图还可以进一步看出, 掺杂结构电学性质的变化也主要是由原子的 p 轨道导致的.

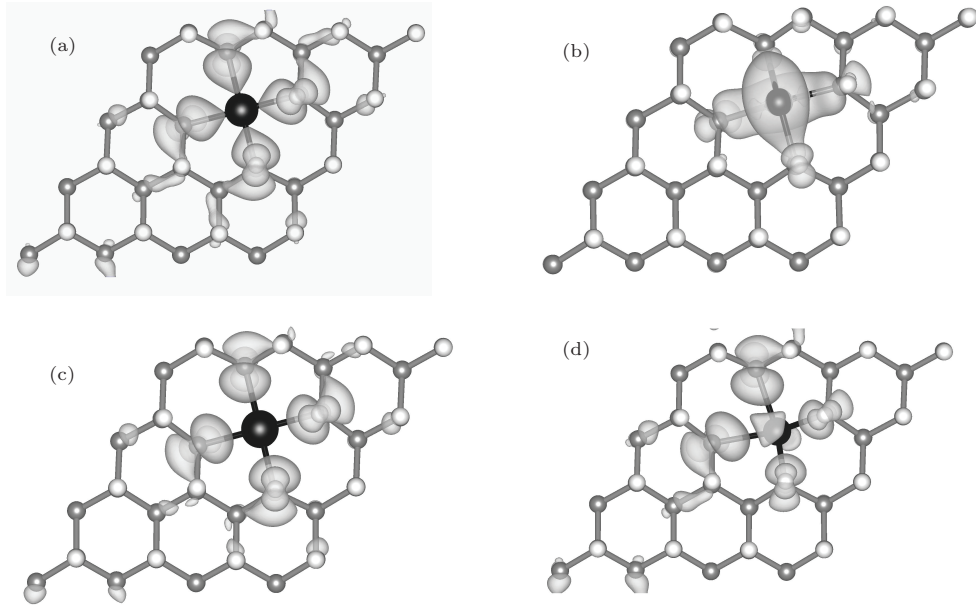


图 4 自旋极化电荷密度图 (a)—(d) 分别对应 Al, P, Ga 和 As 掺杂氟化石墨烯情况

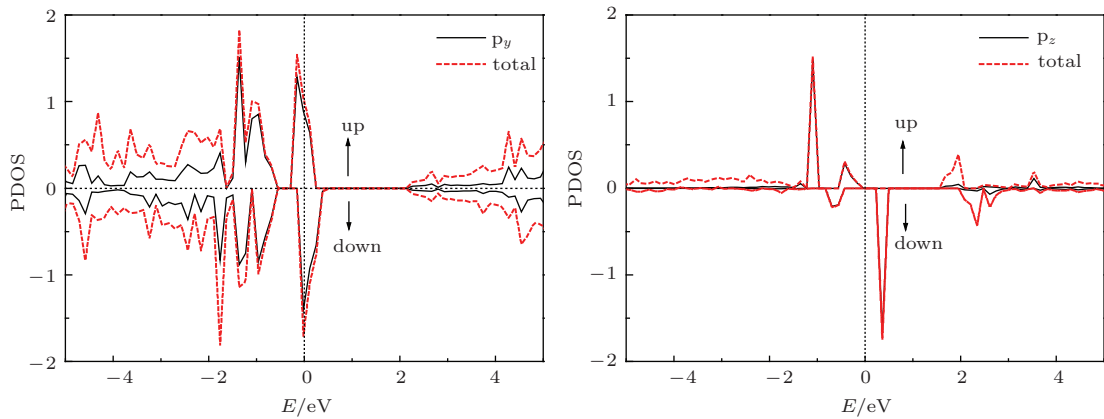


图 5 Al 和 P 掺杂结构的分波态密度 (PDOS) 图 不同自旋分别用 up 和 down 标注; total 代表总态密度

4 结 论

通过第一性原理计算, 我们比较系统地考虑了 Al, P, Ga, As, Si 5 种掺杂原子双空位掺杂氟化石墨烯的结构稳定性以及电磁学性质. 发现双空位掺杂是一种较为理想的掺杂情况, 并且通过掺杂, 可以使氟化石墨烯的电学性质发生很大变化, 不同结构的磁性也不同. 通过进一步分析, 发现掺杂原子与掺杂原子周边的碳原子的 p 轨道对电学性质和

磁性影响较大, 根据磁性产生机制可推测出结构磁矩会随掺杂比例的降低而减小. 掺杂之后氟化石墨烯丰富的电磁性质使其在电子器件中有潜在应用, 本文结果可对氟化石墨烯掺杂情况提供新的思路.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666

- [2] Kim J, Park H, Hannon J B, Bedell S W, Fogel K, Sadana D K, Dimitrakopoulos C 2013 *Science* **342** 833
- [3] Liu Y, Yao J, Chen C, Miao L, Jiang J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 063601 (in Chinese) [刘源, 姚洁, 陈驰, 缪灵, 江建军 2013 物理学报 **62** 063601]
- [4] Tang J, Liu A P, Li P G, Shen J Q, Tang W H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107801 (in Chinese) [汤建, 刘爱萍, 李培刚, 沈静琴, 唐为华 2014 物理学报 **63** 107801]
- [5] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [6] Nair R R, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets V G, Britnell L, Blake P, Schedin F, Mayorov A S, Yuan S, Katsnelson M I, Cheng H M, Strupinski W, Bulusheva L G, Okotrub A V, Grigorieva I V, Grigorenko A N, Novoselov K S, Geim A K 2010 *Small* **6** 2877
- [7] Boukhvalov D W 2010 *Physica E* **43** 199
- [8] Sahin H, Topsakal M, Ciraci S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115432
- [9] Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalalutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E, Snow E S 2010 *Nano Lett.* **10** 3001
- [10] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [11] Chen L L, Guo L W, Liu Y, Li Z L, Huang J, Lu W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107901
- [12] Mei F, Zhang D W, Zhu S L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 116106
- [13] Xu L, Dai Z H, Wang S, Liu B, Sun Y M, Wang W T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107102 (in Chinese) [徐雷, 戴振宏, 王森, 刘兵, 孙玉明, 王伟田 2014 物理学报 **63** 107102]
- [14] Bangert U, Bleloch A, Gass M H, Seepujak A, van den Berg J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245423
- [15] Wang X, Li X, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H, Guo J, Dai H 2009 *Science* **324** 768
- [16] Ao Z M, Yang J, Li S, Jiang Q 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 276
- [17] Dai J, Yuan J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165414
- [18] Denis P A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 251
- [19] Gao T H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 046102 (in Chinese) [高潭华 2014 物理学报 **63** 046102]
- [20] Tsetseris L, Wang B, Pantelides S T 2014 *Phys. Rev. B* **89** 035411
- [21] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758

Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene sheets with divacancy substitutional doping*

Xu Lei Dai Zhen-Hong[†] Sui Peng-Fei Wang Wei-Tian Sun Yu-Ming

(*Institute of Opto-electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai 264005, China*)

(Received 11 April 2014; revised manuscript received 14 May 2014)

Abstract

According to the first principles, we investigate the structure, electronic, and magnetic properties of fluorinated graphene doped with external X (Al, P, Ga, As, Si) atoms at double vacancies, and find that like double vacancy doping of graphene, this kind of the fluorinated graphene divacancy substitution is also an ideal choice for substitutional doping. The results show that the electronic property and magnetic property of the fluorinated graphene both have large changes: the fluorinated graphene doped with Al (Ga) atoms can cause the semiconductor-to-metal transitions and induce magnetic moments. The fluorinated graphene doped with P (As) atoms becomes spin-polarized semiconductor. The Si doped fluorinated graphene keeps the semiconductor properties unchanged and has no magnetic moments. Through the further discussion about the mechanism of magnetism the relation between the doping concentration and magnetic property is obtained, and the magnetic properties in different doping situations are found to be caused by the different orbital electrons of different atoms. The divacancy substitutional doping behaviors enrich not only the doping ways of fluorinated graphene materials, but also its distinctive electronic and magnetic characteristics, which make this doping structure have potential applications in future electronic devices.

Keywords: first principles, fluorinated graphene, substitutional doping, electronic and magnetic properties

PACS: 61.48.Gh, 71.15.Mb, 75.30.Cr, 68.43.Bc

DOI: [10.7498/aps.63.186101](https://doi.org/10.7498/aps.63.186101)

* Project supported by the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-09-0867).

[†] Corresponding author. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn