

外来原子替代碳的氟化石墨烯的磁性和电子性质*

高潭华†

(武夷学院机电工程学院, 武夷山 354300)

(2013年9月28日收到; 2013年10月23日收到修改稿)

采用基于自旋极化密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了在氟化石墨烯中少量C原子被M原子 ($M = \text{B}, \text{N}, \text{Si}, \text{P}$) 替代后原子片的磁性和电子性质. 结果表明: 不同原子掺杂后的氟化石墨烯的电子结构会发生很大的变化, 并有很大的不同. 掺杂B和P原子后, 纳米原子片由半导体转变为金属, 并且由非磁性转变为磁性; 掺杂N原子后, 材料则仍为半导体, 但具有磁性; 进一步讨论了掺杂原子浓度与磁性的关系. 对于Si原子掺杂的氟化石墨烯原子片, 其半导体性质不变, 但禁带宽度也会发生改变.

关键词: 氟化石墨烯, 掺杂, 电子结构, 第一原理性计算

PACS: 61.48.Gh, 75.30.Cr, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.63.046102

1 引言

二维材料以其独特的结构和新奇的电子性质, 近年来受到人们的极大关注^[1-14]. 自2004年Novosolov等^[1]分离出石墨烯(graphene)以来, 人们在实验上又获得了其衍生物: 石墨烷(graphane)^[2], 以及石墨烯的氟化材料——氟化石墨烯(fluorographen)^[3]. 全氟化椅型构型的氟化石墨烯具有高机械强度、宽带隙等优良的物理特性, 受到人们的广泛关注. 理论上, Sahin等^[8]采用第一性原理方法研究了F不同覆盖水平的氟化石墨烯的机械特性和电子结构; Leenaerts等^[9]则对不同构型的全氟化石墨烯的结构稳定性和电子性质进行了研究, 并与不同构型的石墨烷做了比较; Liu等^[10]对不同F覆盖度的氟化石墨烯的磁性和电子性质进行了研究, 得出了氟化石墨烯的电子结构和磁性与F的覆盖程度密切相关的结论.

掺杂是用来调节纳米结构电子性质的一种行之有效的办法, 通过离子移植, 硼原子可以替代石墨烯中的碳原子^[11]; 通过与 NH_3 电热反应可得到N替代C原子的掺杂石墨烯^[12]. 这些N型或P型材料掺杂的石墨烯氟化后就形成了外来原子替代

C的氟化石墨烯原子片, 这些纳米材料可能在纳米电子学和自旋电子学中具有潜在的应用前景. 本文采用第一性原理方法, 系统地研究少量C原子被B, N, Si, P等原子替代后的椅型构型氟化石墨烯的结构和电子性质. 通过对体系的能带结构、电子态密度以及差分电荷密度的分析, 研究了掺杂氟化石墨烯原子薄片的磁性和电子性质, 并讨论磁性与掺杂原子以及掺杂浓度的关系.

2 模型与计算方法

理想的全氟化石墨烯椅型结构为在石墨烯原子薄片的上下表面上相间隔的每一个C原子吸附一个F原子. 本文采用 $4 \times 4 \times 1$ (64个原子组成)的超原胞(如图1所示), 掺杂的原子(B, N, Si, P)位于原胞的中心, 替代中心处的C原子, 掺杂的浓度为3.125%.

本文的计算采用了基于自旋极化的密度泛函理论框架下的投影缀加波方法^[15,16]和VASP (Vienna *ab initio* simulation package)程序包^[17,18], 交换关联势采用广义梯度近似^[19]使用的是Perdew-Wang 91交换关联函数. 平面波截断动能为500 eV, 系统总能量的收敛判据为 10^{-6} eV. 布里

* 福建省教育厅科技项目 (批准号: JK2013054) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wyxygth@126.com

渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 方法^[20]产生的 $5 \times 5 \times 1$ 的 Γ 为中心的特殊 k 网格点. 二维的氟化石墨烯位于 $x-y$ 平面内, 在 z 方向上使用了至少为 1.5 nm 的真空层来消除相邻两个氟化石墨烯原子薄片之间的相互作用. 优化过程中, 各结构中的所有原子都进行了充分的弛豫, 使得超原胞内所有的原子在 x, y, z 方向上的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.005 eV/nm^[21], 计算中, C, B, N, P, Si 和 F 原子的价电子分别采用 $2s^22p^2$, $2s^22p^1$, $2s^22p^3$, $3s^23p^3$, $3s^23p^2$ 和 $2s^22p^5$. 通过对全氟化椅型构型的氟化石墨烯的计算, 对该方法的精确度进行了检测, 得到了全氟化椅型构型的氟化石墨烯的晶格常数为 0.2604 nm, C—C 键长为 0.1580 nm, C—F 键长为 0.1383 nm 以及带隙为 3.069 eV 的直接带隙半导体的特征等, 这些结果与先前的理论研究^[9]和实验值一致^[3].

3 结果与讨论

3.1 掺杂替换后的晶体结构

掺杂是调节纳米结构电子特性的一种行之有效的办法. 采用前面建立的超原胞 ($4 \times 4 \times 1$), 分别对椅型全氟化石墨烯 (CF) 以及分别用 B (N, P, Si) 等原子替换超原胞中心的一个 C 原子的体系进行了几何优化, 得到了平衡状态下各体系的晶格常数 (平衡体积)、折皱的高度、掺杂原子与 F 原子之间的键长、掺杂原子与附近 C 原子的键长、掺杂原子周围 C 原子与 F 原子的键长, 以及各体系相应的替代形成能 (定义为: $E_{\text{form}} = E(\text{CF} : X) - E(\text{CF})$, 其中 E 为体系的总结合能), 还计算了体系的磁化能 (定义为 $\Delta E = E_{\text{sp}} - E_{\text{nsp}}$, 其中 E_{sp} 和 E_{nsp} 分别为自旋极化和非自旋极化计算体系的总结合能), 结果见表 1. 掺杂氟化石墨烯原子片的几何结构如图 2 所示. 除 N 替代以外, 原子片的折皱高度和掺杂原子与周围 C 原子之间的键长都有所增加; 除 B 替代以外, 掺杂原子与 F 原子之间的键长都有所增加; 而由于掺杂原子的存在, 使得周围 C

原子与 F 原子的键长都略有增加. 从表 1 中替代形成能是正值以及形成能定义来看, 氟化石墨烯替代掺杂都使体系的能量略有升高, 说明替代后体系总的结合能减少了, 这表明只有吸收能量才能进行原子的替代. 如表 1 所示, E_{form} 遵循的顺序为: $E_{\text{form}}(\text{CF} : \text{B}) < E_{\text{form}}(\text{CF} : \text{Si}) < E_{\text{form}}(\text{CF} : \text{N}) < E_{\text{form}}(\text{CF} : \text{P})$, 这表明 B 和 Si 原子更有可能替代 C 原子掺入氟化石墨烯原子片中; 从磁化能 ΔE 可知, B 和 P 替代的石墨烯原子片的磁性没有 N 替代的石墨烯原子片的磁性稳定.

为了理解这些结构的成键特点, 图 3 给出了掺杂前后体系的三维差分电荷密度图. 差分电荷密度定义为在固体中的总电荷密度与相同的原子位置独立存在的原子电荷密度之间的差异, 即, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\mu} \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$, 其中 \mathbf{R}_{μ} 为原子

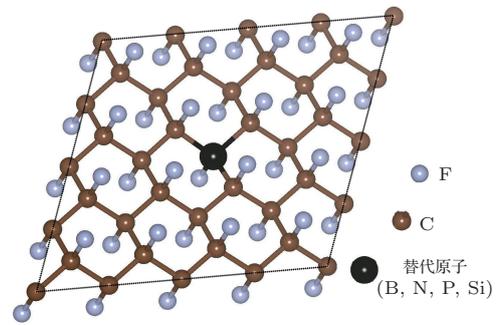


图 1 包含一个掺杂原子的氟化石墨烯 ($4 \times 4 \times 1$) 超原胞

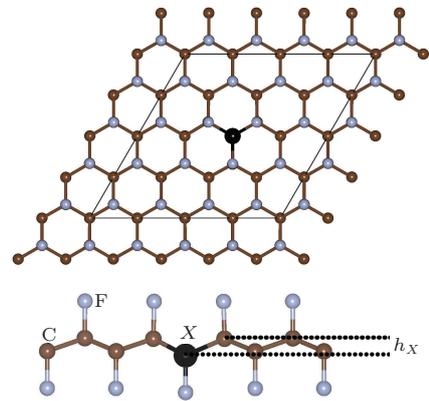


图 2 掺杂氟化石墨烯原子片的几何结构, 菱形为计算采用的超原胞

表 1 折皱的高度 h_X , 掺杂原子与 F 原子的键长 d_{X-F} , 掺杂原子近邻的 C 原子与 F 原子的键长 d_{C-F} , 掺杂原子与近邻 C 原子的键长 d_{X-C} , 形成能 E_{form} , 禁带宽度 E_g , 磁化能 ΔE 以及磁矩, 其中 $X = \text{C}$ 对应于原始的氟化石墨烯原子片

X	h_X/nm	d_{C-F}/nm	d_{X-F}/nm	d_{X-C}/nm	$E_{\text{form}}/\text{eV}$	E_g/eV	磁化能 $\Delta E/\text{eV}$	磁矩/ μ_B
C	0.4087	0.1383	0.1383	0.1580	—	3.069	非磁性	0
B	0.0624	0.1388	0.1377	0.1671	2.068	金属性	-0.00083	0.563
N	0.0361	0.1386	0.2056	0.1508	3.490	1.207	-0.40105	0.857
P	0.0845	0.1406	0.1638	0.1829	5.617	金属性	-0.05380	0.529
Si	0.0879	0.1395	0.1586	0.1878	2.907	2.868	非磁性	0

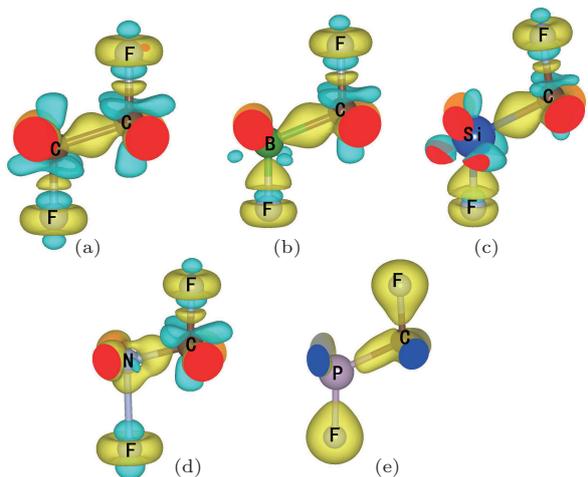


图3 掺杂前后体系的差分电荷密度三维等高面图 (a)–(b)等高面间隔为 100 e/nm^3 ; (e)等高面间隔 250 e/nm^3

位置, 黄色表示电子聚积, 浅蓝表示电子失去, 红

色、深蓝色表示为截面. 图3(a)为椅型构型的氟化石墨烯(CF)的三维差分电荷密度等高面图, 图3(b)–(e)分别为B, N, Si和P替代C的氟化石墨烯(CF : X)三维差分电荷密度等高面图. 图3生动地展现出与F原子成键的各个原子都具有明显的离子键性质. 与图3(a)的CF相似, 在图3(b), (c)中B—C键、Si—C键电子电荷明显聚积在两原子之间, 形成典型稳定的共价键; 而图3(d), (e)中清晰地显示电子电荷分别向N和C转移, 体现为具有离子性的共价键, N—C键、P—C键的稳定性较B—C键、Si—C键要差, 这与前述形成能分析结果一致.

3.2 掺杂替换后晶体磁性和电子性质

通过自旋极化的计算, 图4给出了体系掺杂替

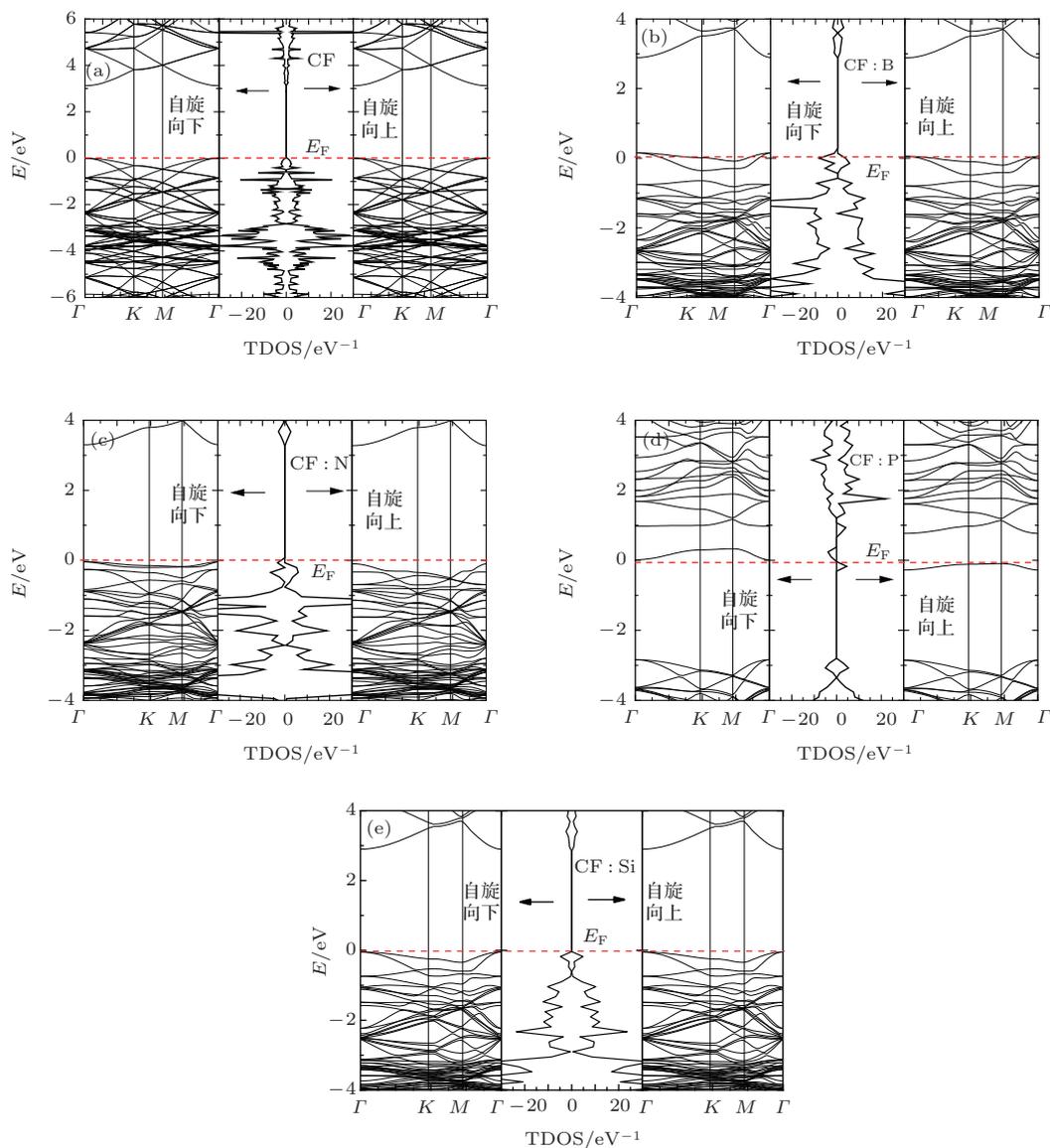


图4 (a) 氟化石墨烯; (b)–(e) 外来原子 $M(M = \text{B, N, P, Si})$ 替代C原子的氟化石墨烯的能带和总态密度

换前后的能带结构和总的态密度(TDOS), 我们发现Si-替代的氟化石墨烯 (CF : Si) 为没有磁性的直接带隙半导体, 禁带宽度由3.069 eV改变为2.868 eV; 而N-替代的氟化石墨烯 (CF : N) 为有磁性的直接带隙半导体, 体系的总磁矩为0.857 μ_B , 禁带宽度为1.207 eV; B- 和P- 替代的氟化石墨烯 (CF : B和CF : P) 为有磁性的金属, 总磁矩分别为0.563 μ_B 和0.529 μ_B . 对于CF : B, 由于B原子比C原子少一个电子, 可以看成是在氟化石墨烯中掺入空穴, 费米能级下移到价带以下, 比价带最大值

(VBM) 低0.14 eV; 而对于CF : P, 由于P原子充当了n型掺杂的角色, 费米能级上升至导带, 比导带最小值 (CBM) 高了0.24 eV, 导致了纳米原子片的金属性质; 对于CF : N, 由于N中多出的一个电子是定域的、非成对的, 因此CF : N表现为半导体、并具有磁性.

图5给出了掺杂体系中掺杂原子的分态密度 (PDOS), 可以看出费米能级附近态主要为掺杂原子的p轨道电子, 金属性和磁性也主要取决于掺杂原子的p轨道电子. 为了解纳米磁性产生的机理,

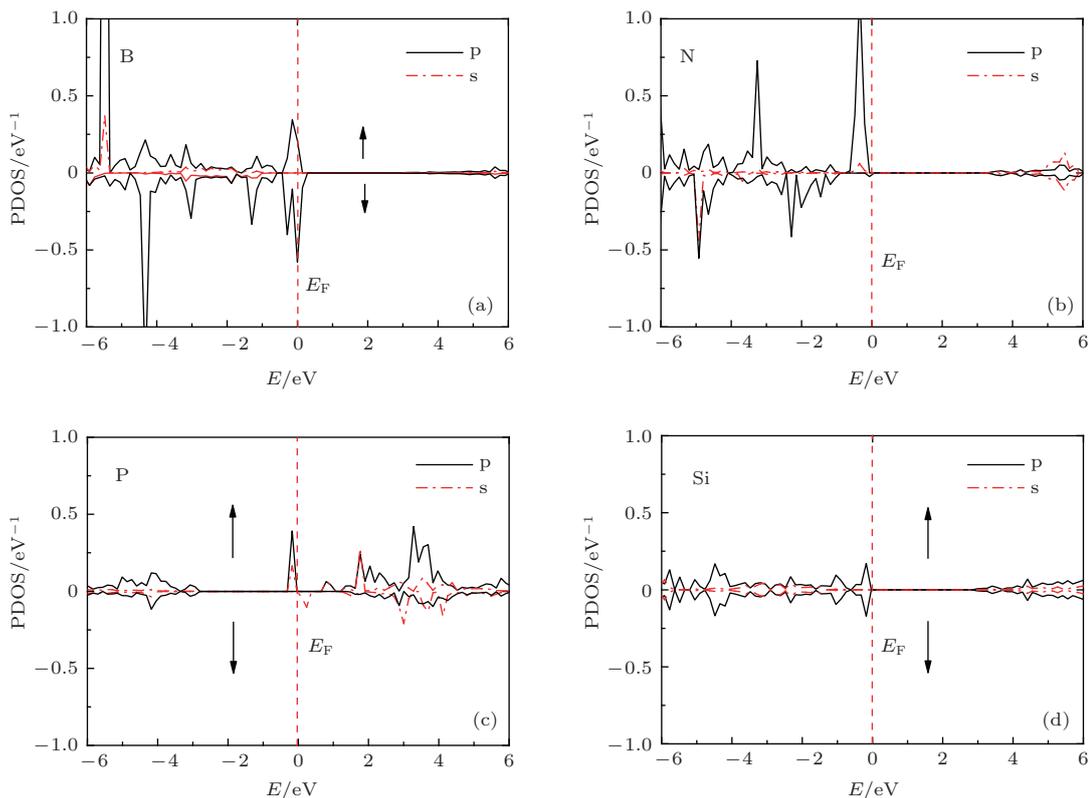


图5 B, N, P, Si在体系中的分态密度

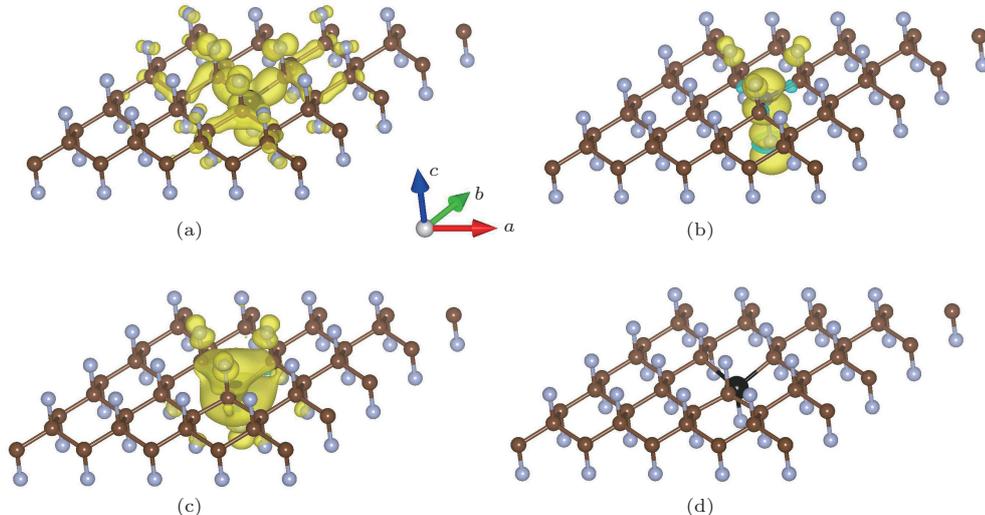


图6 掺杂体系的三维自旋极化电荷密度, 等高面图间隔为 10 e/nm^3 ; (a)–(d) 分别为 B, N, P 和 Si 掺杂的氟化石墨烯原子片

图6给出了掺杂体系的三维自旋电荷密度图. 由图6(d)可知, CF:Si原子片上无自旋极化电荷, 因此没有磁性; 由图6(a), (c)可知, 自旋极化电荷分布在较宽的范围, 即除了掺杂原子外, 其周围的C原子甚至F原子对磁性的产生也有贡献; 而从图6(b)可以看出, 自旋极化电荷分布主要集中在N原子的附近, 有明显的局域性. 进一步, 我们计算了不同浓度的B, N, P替代C的氟化石墨烯的磁性. 由图7可以看出, 对于不同超原胞 (分别为 $2 \times 2 \times 1$, $3 \times 3 \times 1$, $4 \times 4 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $6 \times 6 \times 1$), N掺杂的氟化石墨烯 (CF:N) 体系都具有稳定的磁矩, 即总磁矩与掺杂原子N之间的关系是线性关系, 掺杂浓度越高则材料的磁性越强, 这一新奇的纳米磁性, 可能在纳米电子学中具有潜在的应用价值. 而CF:B和CF:P在不同超原胞下没有稳定的磁矩.

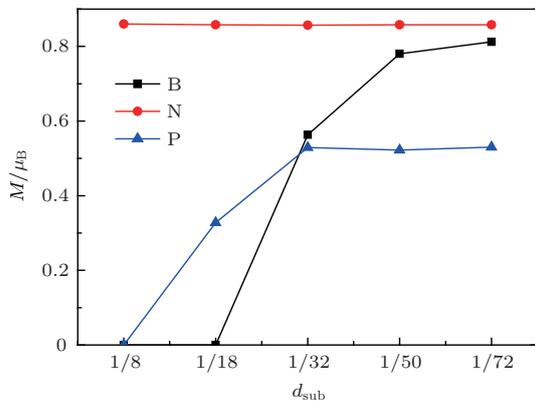


图7 不同掺杂浓度与体系磁矩的关系

4 结 论

采用自旋极化的第一性原理计算研究了外来原子替代C掺杂的椅型氟化石墨烯结构及性质. 结果表明: 掺杂后的氟化石墨烯结构会发生畸变, 晶格常数以及掺杂原子周围的键长都会发生变化; 掺杂3价或5价原子的氟化石墨烯的电子性质会发生很大的变化, 掺杂B或P原子后的氟化石墨烯原子薄片由半导体转变为金属, 并且具有磁性, 磁性与掺杂比例有关; 而掺杂N原子后, 原子薄片仍为半导体, 但具有稳定的磁性, 这一特性可能在自旋电子学纳米器件中具有潜在的应用前景; 掺杂Si原子后, 虽然半导体的性质不变, 但禁带宽度也会发生变化.

感谢厦门大学朱梓忠教授、吴顺情博士许多有益的讨论.

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] 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
- [3] 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
- [4] Wang G C, Yuan J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 970 (in Chinese)[王贵春, 袁建民 2003 物理学报 **52** 970]
- [5] Chen L Z, Wang X C, Wen Y H, Zhu Z Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2920 (in Chinese)[陈鲁倬, 王晓春, 文玉华, 朱梓忠 2007 物理学报 **56** 2920]
- [6] Gao T H, Lu D M, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047502 (in Chinese)[高潭华, 卢道明, 吴顺情, 朱梓忠 2011 物理学报 **60** 047502]
- [7] Wang Y L, Ding Y, Shi S Q, Tang W H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 163104
- [8] Sahin H, Topsakal M, Ciraci S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115432
- [9] Leenacerts O, Peelaers H, Hernandez-Nieves A D, Partoens B, Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195436
- [10] Liu H Y, Hou Z F, Hu C H, Yang Y, Zhu Z Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 18193
- [11] Bangert U, Bleloch A, Gass M H, Seepujak A, van den Berg J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245423
- [12] Wang X, Li X, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H, Guo J, Dai H 2009 *Science* **324** 768
- [13] Han M X, Ji Z Y, Shang L W, Chen Y P, Wang H, Liu X, Li D M, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 086102
- [14] Lei T M, Liu J J, Zhang Y M, Guo H, Zhang Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 117502
- [15] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340

Magnetic and electronic properties of fluorographene sheet with foreign atom substitutions*

Gao Tan-Hua[†]

(School of Electromechanical Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

(Received 28 September 2013; revised manuscript received 23 October 2013)

Abstract

The magnetic and electronic properties of fluorographene doped with M ($M = \text{B}, \text{N}, \text{P}, \text{Si}$) atoms are studied by employing the first principles calculation based on the spin-polarized density functional theory. The results show that the fluorographene doped with B (or P) atoms can cause the semiconductor-to-metal transitions and the fluorographene with doped N (or Si) atoms is still the semiconductor; the substitutional B, P, and N atoms induce magnetic moments of adjacent carbon atoms. For Si atoms doped fluorographene sheet, semiconductor properties keep unchanged, but the band gap changes.

Keywords: fluorographene, doping, electronic structure, first-principles calculations

PACS: 61.48.Gh, 75.30.Cr, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: [10.7498/aps.63.046102](https://doi.org/10.7498/aps.63.046102)

* Project supported by the Science and Technology Program of Education Bureau of Fujian Province, China (Grant No. JK2013054).

[†] Corresponding author. E-mail: wxygth@126.com