

碳泡结构对二维碳材料物性的有效调控：第一性原理计算研究

李文涛[†] 李哲浩 周琪凌 林卓锐

陕西科技大学，物理与信息科学学院，西安 710021

摘要

设计和制备新型低维碳材料，揭示不同碳网络拓扑结构对低维碳材料物性的影响和调控，始终是材料研究领域的重要课题。本文设计了一系列由不同碳环组成的碳泡结构，通过将其嵌入到一些典型二维碳晶格中，提供了一条获得新型低维碳材料的途径。这些新型二维碳晶格可看作是由碳泡结构二维排列形成的阵列结构，呈现出 sp^2+sp^3 混合杂化的网格特征。通过第一性原理计算等理论方法，本文详细论证了这类新型二维碳材料的结构稳定性，并系统揭示了碳泡阵列结构中的电子结构、力学性能、光吸收特性和热输运性能。研究结果表明碳泡结构的嵌入能够显著改变原二维碳晶格的物理性质，可以呈现出半导体的行为和近似平带的能带特征，以及在蓝光和近紫外光区域出现较强的光吸收特性。此外，碳泡结构还能够显著增强二维碳网络的力学强度，呈现出超越石墨烯的特征，并且拥有调控二维碳晶格热输运的潜力。本文的研究结果可为未来纯碳器件的设计和制备提供理论依据和材料基础。

关键词： 二维材料，碳材料，石墨烯，第一性原理计算

PACS: 81.05.U-, 71.20.-b, 78.67.-n, 62.20.-x

[†] 通信作者. E-mail: liwentao@sust.edu.cn

第一作者. E-mail: liwentao@sust.edu.cn

1 引言

碳元素作为自然界中广泛分布的元素之一，不仅构成了生命系统的核心物质基础，同时因其灵活的成键方式孕育了一个庞大的碳材料家族^[1]。碳材料在结构与功能上的多样性，本质上源于碳原子灵活多样的轨道杂化方式，即通过 sp 、 sp^2 及 sp^3 的杂化形式与邻近原子形成稳定配位，从而构建出丰富的网格结构。除了庞大的有机材料家族，碳元素还能够形成多种稳定的同素异形结构，

包括自然界中存在的金刚石和石墨，以及在实验中成功制备的富勒烯^[2]、碳纳米管^[3]和石墨烯^[4]等。相较于传统材料，拥有单原子层厚度的石墨烯，因其众多独特和卓越的物理性质，如优异的力学强度^[5]、较高的载流子迁移率^[6]和晶格热导率^[7]、显著的限域效应^[8]以及双层扭转结构中新奇的演生现象^[9]等，引起材料和科学领域的广泛关注。但是，单层石墨烯的电子结构中缺乏合适的带隙，仅呈现出狄拉克半金属的能带特征^[6]，这就显著阻碍了二维石墨烯材料在集成电子器件和光电等领域的应用。

近年来，国内外学者广泛关注于新型二维碳材料的理论预言和实验制备，以期找到能够超越石墨烯的新型二维碳材料。截止目前，已经报道了数量众多且晶格结构迥异的新型二维碳材料，组成了一个庞大的二维碳材料家族^[1]。总体来看，这些新型二维碳材料的设计都是从以下两个角度开展：(1) 相较于石墨烯面内蜂窝状排列的六元碳环结构，可以在二维碳网格中引入其它包含不同原子数目的碳环结构，如三元碳环、四元碳环、五元碳环和八元碳环等，从而能够产生一系列拥有不同网格拓扑的新型二维碳材料体系^[1]，同时保留 sp^2 轨道杂化的网格特征。这类新型二维碳材料的杰出代表就是最近报道合成的联苯烯单层 (biphenylene)^[10]，其二维晶格中同时包含有周期性排列的四元、六元和八元碳环，在吸附和催化等领域表现出优异的性能^[11]；(2) 不同于上述碳材料中纯 sp^2 杂化的二维碳网格，新型二维碳材料还可以通过引入其它轨道杂化类型的碳原子来实现，如在石墨烯等二维晶格中插入 sp 杂化的乙炔键，因其不同排列和掺入比例，可以形成庞大的二维石墨炔(graphyne)家族^[12]。这类二维碳材料的杰出代表是 γ -石墨炔(γ -graphyne)^[12]和 γ -石墨双炔(γ -graphdiyne)^[13]，虽然关于 γ -石墨炔的实验制备目前还存在争议，但是其天然半导体类型的能带特征则预示着超越石墨烯的广阔应用前景。

近年来，有理论工作报道了一种新型二维碳材料的设计思路，即在二维碳网格中嵌入富勒烯等泡状结构^[14-16]，能够呈现出丰富的物理性质和灵活的调控自由度。已有报道证明这类阵列结构能够在光解水等领域中展现出优异的性能^[16]。此外，在一些理论预言的新型二维碳晶格中也能够观察到一些类似泡状^[17]、褶皱^[18]以及层间键合^[19]的碳纳米结构，同样也能观察到半导体类型的能带特征^[17,19]。因此，结合目前报道的众多二维单层碳晶格的网格特征，能否在其中嵌

入类似泡状结构,进而揭示这些碳泡结构对原有碳网格物性的影响和调控,这对进一步拓展二维碳材料的应用领域,以及加深对碳材料中不同网格拓扑和关联物性的认识就很有必要。因此,本文从理论计算的角度设计并预言了一系列由不同碳环构成的碳泡结构,并将其嵌入到一些典型的二维碳晶格中构建了一系列拥有不同碳泡阵列结构的新型二维碳晶格。本文采用第一性原理计算和分子动力学模拟等理论研究方法,系统揭示了这些碳泡结构对原二维碳晶格的电子结构、力学性能、光学性能和热输运性质的影响和调控。本文的理论计算结果可为将来新型碳材料的设计和制备提供理论参考,也可为未来基于纯碳材料的集成电子和光电器件等的制备提供材料研究基础。

2 计算方法

本文所有第一性原理计算均采用基于密度泛函理论方法的 Quantum Espresso (QE)程序包^[20]来实现。第一性原理计算采用平面波基组(截断能设置为 52 Ry),同时使用 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式^[21]的广义梯度近似方法来描述交换关联泛函。晶格结构中离子实与外层价电子之间的相互作用是通过投影缀加平面波方法(PAW)^[22]势来准确描述。所有第一性原理计算还采用了 VDW-D3 方法^[23]来准确处理非成键碳原子之间的范德瓦耳斯相互作用。自洽计算中总能量和力的收敛阈值分别被设置为 1×10^{-8} eV 和 1×10^{-3} eV Å⁻¹。由于周期性边界条件的限制,在所有二维晶格模型的法向方向插入了约 20 Å 的真空层来实现二维材料的模拟计算。晶格结构优化中采用一组 $8 \times 8 \times 1$ 的 k 点网格实现布里渊区的采样。电子结构和光学性质的计算则使用一组更加精细的 $16 \times 16 \times 1$ 的 k 点网格。声子色散关系的计算采用有限位移方法,计算基于 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞结构,通过 AlamoDe 软件包^[24]来实现二阶原子间力常数的计算。力学性能的计算基于线性弹性理论,采用 ElaStic 程序包^[25]来生成一系列应变结构,通过拟合能量和应变的关系来获得弹性刚度常数张量。本文还采用分子动力学模拟方法来揭示二维碳晶格的热输运性质。计算中采用 LAMMPS 软件包^[26],并使用针对碳氢系统开发的 AIREBO 势能^[27]来描述碳原子之间的相互作用。

3 结果与讨论

3.1 碳泡结构及其二维碳泡阵列

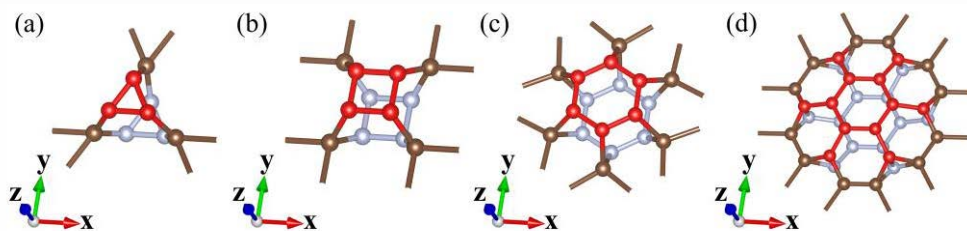


图 1 基于 (a) 三元碳环、(b) 四元碳环和 (c) 六元碳环设计的一系列碳泡结构示意图；(d) 由六元碳环组成且拥有更大尺寸的碳泡结构示意图。图中红色、棕色和灰色小球分别代表上层、中层和底层的碳原子类型。

Fig. 1. A series of bubble-like carbon nanostructures encapsulated by (a) 3-, (b) 4-, (c) 6-membered carbon rings. (d) a bubble-like carbon nanostructure comprising 6-membered rings with a larger size.

结合目前报道的众多新型二维碳同素异形体^[1,17]的网格结构特征，本文首先设计了一系列拥有泡状特征的碳纳米结构如图 1 所示。这些碳泡结构包含多层碳原子，可看作是由位于顶层、中层和底层的相同类型的碳环组成。为了便于观察，图 1 中分别采用不同颜色的小球来区分不同位置的碳原子，即分别用红色、棕色和灰色的小球代表顶层、中层和底层的碳原子类型。图 1(a)-(c)所示三种碳泡结构分别由三元、四元和六元碳环组成。此外，为了揭示碳泡结构尺寸大小的影响，在图 1(c)所示碳泡结构的基础上，我们进一步设计了相对更大尺寸的碳泡结构如图 1 (d)所示。图 1 所示这些碳泡纳米结构能够通过中间层的碳原子以 sp^3 轨道杂化的方式再与其它碳原子键合，从而可以嵌入到一些二维碳网格中构建新型低维碳结构。

根据图 1 给出的几种碳泡结构的几何特征，可将其分别嵌入到三种典型的二维碳晶格中，即分别以三元、四元和六元碳环为结构特征的三元环烯(Trigraphene)^[28]、四元环烯(T-graphene)^[29]和石墨烯，从而得到了四种新型低维碳结构，如图 2 (a)-(d)中所示。由于原胞尺寸大小不同，为了清晰呈现这类二维碳网格的周期结构特征，图 2(a)-(b)的三元和四元碳环结构均采用了 3×3 的超胞模型，同时，图 2(c)-(d)的六元碳环结构则采用了 2×2 的超胞结构，并都用蓝色线框给出原胞结构。从图 2 可看出，这些新型二维碳网格拥有同原单层碳晶格相似的俯视结构图，可看作是由碳泡结构在面内周期排列组成的二维阵列结构。因此，本文将图 2 所示四种二维碳网格分别称为碳泡阵列 1、碳泡阵列 2、碳泡阵列 3 和碳泡阵列 4。这些碳泡结构的引入破坏了这类二维晶格的平整结构，造成起伏的表明形貌，能够从图 2 的侧视图中看出。碳泡阵列 1 和 2 的结构中存在

两种不同类型的碳原子，如图 2(a)-(b)所示，分别标记为 $C1$ 和 $C2$ ；碳泡阵列 3 和 4 中则存在三种不同类型的碳原子，如图 2(c)-(d)所示，标记为 $C1$ 、 $C2$ 和 $C3$ 。由于这些碳泡结构是通过 sp^3 轨道杂化的方式相互连接，因此图 2 所有碳泡阵列结构都呈现出 sp^2+sp^3 混合杂化的网格特征。在结构优化的基础上，表 1 总结了以上四种碳泡阵列结构的晶格常数(a)、近邻碳原子间的键长(d)以及碳泡结构的厚度(h)等参数。

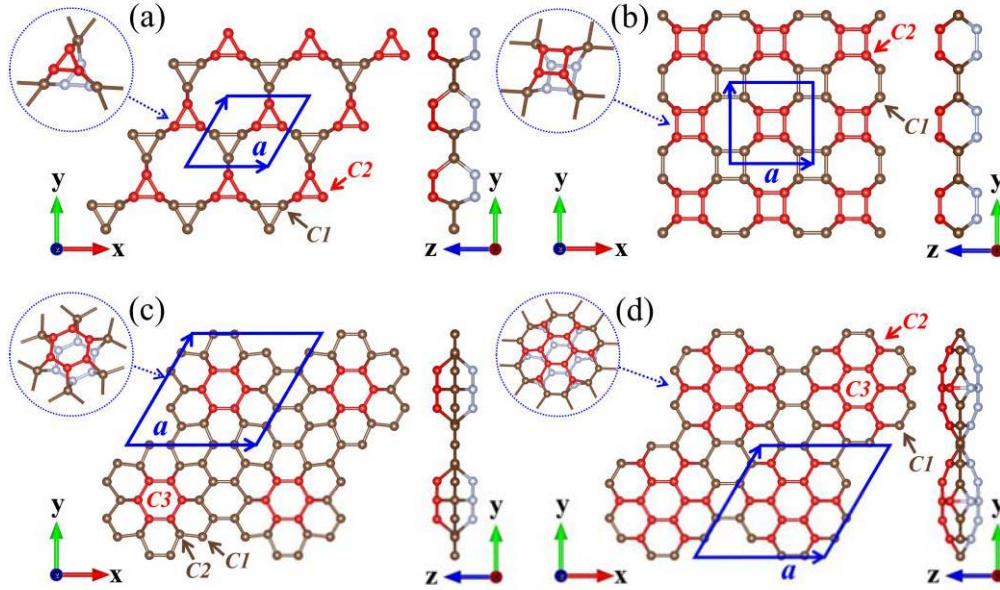


图 2 通过碳泡结构的嵌入获得的新型二维碳晶格的结构示意图：(a)-(c) 将图 1 (a)-(c) 中的碳泡结构分别嵌入到三元环烯(Trigraphene)^[28]、四元环烯(T-graphene)^[29]和石墨烯的二维晶格中；(d) 将图 1 (d) 中的碳泡结构嵌入到石墨烯晶格中。图中红色、棕色和灰色小球分别代表上层、中层和底层的碳原子类型。图中蓝色线框给出所有二维晶格的初基原胞结构。

Fig. 2. Top and side views of a series of new 2D carbon allotrope constructed by incorporating bubble-like carbon nanostructures. (a)-(c) new carbon allotropes formed by incorporating carbon bubbles shown in Figs. 1(a)-(c) into the networks of trigraphene, T-carbon and graphene, respectively. (d) introducing bubble-like structure in Fig. 1(d) into the monolayer graphene. The upper, middle and lower carbon atoms are represented by red, brown and gray balls, respectively. The unit cells are marked by blue lines.

由于褶皱的表面形貌，所有碳泡阵列的晶格参数均小于原单层碳晶格的相应数值。对于碳泡阵列 3 和 4，随着碳泡尺寸的增大，晶格常数逐渐趋近于单层石墨烯的相应数值。此外，这些碳泡阵列结构中的碳碳键长呈现较大的数值变化，如表 1 所示，分布在 1.37~1.62 Å 之间。碳基材料中的碳碳键长与碳原子的轨道杂化方式密切相关，如 sp^2 杂化的石墨烯中的碳碳键长为 1.42 Å， sp 杂化的乙炔键长为 1.22 Å，以及 sp^3 杂化的金刚石中的碳碳键长为 1.54 Å。由于这类碳

泡结构中存在 sp^3 轨道杂化的碳原子，如图 1 所示，导致所有碳泡阵列结构中与之相关的碳碳键长均呈现出较大的数值。具体而言，碳泡阵列 1、2 和 4 中的 $C1$ 碳原子，以及碳泡阵列 3 中的 $C2$ 碳原子，都具有 sp^3 轨道杂化的特征，因此在表 1 中均对应于较大的碳碳键长。此外，由表 1 可见，除了由四元碳环构成的碳泡阵列，其余碳泡结构都拥有相近的厚度数值(约为 2.30 Å)。这些碳泡结构的厚度都远小于二维碳材料在范德华堆叠结构中的层间距(约为 3.4 Å)。

表 1 碳泡阵列结构的晶格常数 (a , Å), 碳原子 $C1-C1$ 、 $C1-C2$ 、 $C2-C2$ 、 $C2-C3$ 和 $C3-C3$ 之间的键长 (d , Å), 碳泡结构的厚度 (h , Å) 以及内聚能 (E_{coh} , eV/atom)。

Table 1. Lattice parameters (a , Å), bond lengths between $C1-C1$, $C1-C2$, $C2-C2$, $C2-C3$, and $C3-C3$ (d , Å), and cohesive energies (E_{coh} , eV/atom) of the 2D carbon structures with in-plane arranged carbon bubbles.

二维结构	a	d_{C1-C1}	d_{C1-C2}	d_{C2-C2}	d_{C2-C3}	d_{C3-C3}	h	E_{coh}
碳泡阵列 1	4.548	1.525	1.483	1.425	/	/	2.323	-7.809
碳泡阵列 2	4.572	1.553	1.507	1.459	/	/	2.054	-8.080
碳泡阵列 3	8.266	1.374	1.480	/	1.617	1.417	2.302	-8.616
碳泡阵列 4	8.359	1.492	1.439	/	1.444	1.416	2.278	-8.498

3.2 结构稳定性

为了揭示这些碳泡阵列结构的稳定性，本文首先计算了图 2 所示四种碳泡阵列结构的内聚能。公式 1 给出了材料内聚能(E_{coh})的计算方法，其中 E_{sheet} 和 E_{carbon} 分别代表二维碳晶格的总能量和一个孤立碳原子的能量， N 代表原胞中的碳原子数目。

$$E_{coh} = (E_{sheet} - N \times E_{carbon}) / N \quad (1)$$

内聚能的计算结果在表 1 中给出。可以看出这四种碳泡阵列的内聚能均为负值，意味着这些低维碳晶格的能量稳定性。通过对比，我们还发现由六元碳环构成的碳泡阵列拥有相较于其它碳泡阵列结构更加优异的能量稳定性。同时，我们还计算了一些目前已成功制备的二维碳晶格的内聚能数据来进行对比。计算结果表明，这些碳泡阵列结构的能量稳定性虽然都低于石墨烯 (-9.090 eV/atom)，但是碳泡阵列 3 和 4 的能量稳定性要优于 γ -石墨炔 (-8.450 eV/atom) 以及 γ -石墨双炔 (-8.176 eV/atom)，同时也接近于近来报道成功制备的联苯烯单层 (-8.775 eV/atom)。此外，考虑到碳泡结构在面内排列疏密的影响，随着碳泡结构变的稀疏，这类碳泡阵列结构的内聚能会逐渐趋近于原二维单层碳晶格。

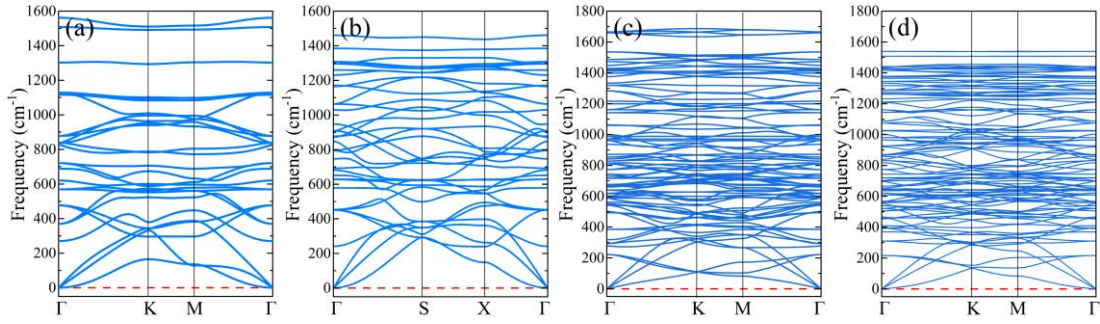


图 3 (a)-(d)分别为图 2 所示四种包含碳泡结构的二维碳晶格的声子色散图。图中红色虚线给出声子频率 0 的位置。

Fig. 3. (a)-(d) Phonon dispersion spectra of the series carbon allotropes with in-plane arranged carbon bubbles presented in Figs. 2(a)-(d), respectively.

这些碳泡阵列结构的动力学稳定性可以通过晶格振动的声子色散谱来进一步证明。计算结果在图 3 中给出，其中(a)-(d)分别对应于图 2 所示四种碳泡阵列结构的声子色散关系曲线。由于碳泡阵列 1-4 的原胞中分别有 9、12、30 和 36 个碳原子，因此，在图 3 (a)-(d)的声子谱中分别有 27、36、90 和 108 支声子。其中，三支声学支声子位于声子色散谱的低频端，并且在 Γ 点处三支声学支声子频率均趋近于 0。光学支声子拥有相对较高的频率，在碳泡阵列 1-4 的声子色散谱中，光学支声子的最大频率分别为 1561 cm^{-1} 、 1461 cm^{-1} 、 1687 cm^{-1} 和 1539 cm^{-1} ，反映了碳网格中 sp^2 杂化碳键的存在 (约为 1600 cm^{-1})。考虑到声子谱中虚频(声子频率为负值)的出现，通常意味着晶格谐振模型中相关原子的平衡位置并非处于势能低点，即晶格结构中存在动力学不稳定性^[17,18]。因此，在图 3 所示声子色散谱中，我们还用红色虚线给出了声子频率为 0 的位置。从图 3 可以看出，这些碳泡阵列结构的各声子支都位于红色虚线上方，即声子谱中不存在虚频，这就进一步证明了图 2 所示所有二维碳泡阵列结构的动力学稳定性。

3.3 力学性能

表 2 给出了图 2 所示四种碳泡阵列结构的弹性刚度常数(C_{ij})。对于二维六角晶格和正方晶格，弹性刚度常数(C_{ij})中仅有四个独立参数，即 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{12} 和 C_{66} 。为了揭示碳泡结构的嵌入对二维碳晶格力学性能的影响，本文也同时计算了原三种单层二维碳晶格的力学参数，即三元环石墨烯、四元环石墨烯和石墨烯的结果，也在表 2 中一并给出。

表 2 图 2 所示四种碳泡阵列结构以及不包含碳泡结构的原单层二维碳晶格的力学参数，包括弹性刚度常数 C_{ij} (N/m)、面内杨氏模量 Y (N/m) 和泊松系数 ν 。

Table 2. Elastic stiffness constants C_{ij} (N/m), the in-plane Young's modulus (N/m), and Poisson's ratio of the series carbon allotropes with in-plane arranged carbon bubbles presented in Figs. 2(a)-(d), respectively.

二维结构	C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{66}	Y	ν
三元环烯	147.3	147.3	106.8	20.25	69.9	0.725
四元环烯	226.2	226.2	126.3	124.2	155.7	0.558
石墨烯	354.3	354.3	62.7	145.8	343.2	0.177
碳泡阵列 1	135.6	135.6	45.0	45.3	120.7	0.332
碳泡阵列 2	250.2	250.2	61.8	111.6	234.9	0.247
碳泡阵列 3	363.6	363.6	39.6	162.0	359.3	0.109
碳泡阵列 4	379.8	379.8	37.8	171.0	376.0	0.099

从表 2 弹性刚度常数的计算结果可以看出, 所有 C_{11} 和 C_{22} 都拥有相同的数值, 这表明图 2 所示所有碳泡阵列结构, 包括碳泡结构嵌入前的原单层二维碳晶格, 都具有面内各向同性的力学性能。弹性刚度常数 C_{ij} 也常用来揭示材料的力学稳定性。即利用 Born-Huang 准则^[30], 当弹性常数张量的元素能够同时满足 $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ 和 $C_{66} > 0$, 就能够证明材料结构的力学稳定性。经过验证, 本文涉及的所有二维碳晶格都满足上述准则的要求, 这也进一步证明了图 2 所示四种碳泡阵列的结构稳定性。

根据计算得到的弹性刚度常数 C_{ij} , 可进而获得二维材料的面内杨氏模量 $Y = (C_{11}^2 - C_{12}^2)/C_{11}$ 和泊松系数 $\nu = C_{12}/C_{11}$, 结果也在表 2 中给出。关于单层石墨烯, 本文计算得到的杨氏模量和文献报道结果 (约为 340 N/m) 较为一致, 证明了本文计算方法的可靠性。从表 2 可以看出, 无论是二维碳泡阵列结构还是平整的单层二维碳晶格, 六元碳环相关结构拥有相较于三元和四元碳环结构更大的杨氏模量, 意味着更高的力学强度。与之相反, 泊松系数则表现出相反的变化趋势, 意味着力学强度增大的同时, 晶格的延展性逐渐降低, 开始变脆。通过对比碳泡结构嵌入前后二维碳网格力学参数的变化, 我们可以发现, 碳泡结构的嵌入能够进一步提高二维碳网格的力学强度, 如在碳泡阵列 3 和 4 的结构中, 可以观察到超越石墨烯的力学强度, 最大杨氏模量可达 376 N/m。这种碳泡结构嵌入后力学强度的增大得益于碳泡结构中 sp^3 轨道杂化碳原子的引入, 表现出较纯 sp^2 杂化的二维碳网格的显著优势。因此, 本文的计算结果表明二维碳网格的力学性能能够通过“泡状”结构的嵌入实现有效调控和优化。

3.4 电子结构

我们进一步计算了图 2 所示四种碳泡阵列结构的能带特征，计算结果在图 4 给出。所有能带结果中的能量 0 值对应于费米能级，并在图 4 中用灰色虚线标出。从图 4(a) 可以看出，拥有三元碳环的碳泡阵列 1 呈现出显著的金属特征，即费米能级附近有能带穿过。对于碳泡阵列 2-4，如图 4 (b)-(d)所示，所有能带结构在费米能级附近都存在带隙，呈现出半导体的电学特性。对于二维碳材料而言，虽然目前已经报道了种类繁多的同素异形结构^[1]，但是其中拥有天然半导体电子特征的二维碳材料依然比较稀少。截至目前，仅仅在 γ -石墨炔^[12]、五元碳环石墨烯(penta-graphene)^[30]、拥有类似泡状结构^[17,31]以及层间键合的多层碳网格^[19]中观察到带隙的存在。考虑到本文涉及的三种单层碳晶格，即三元环烯、四元环烯和石墨烯，都呈现出金属或半金属的电学特性^[28,29,6]，因此，图 4 的计算结果表明，通过在二维平整的碳网格中引入碳泡结构，也能够获得具有半导体特性的新型碳材料。具体而言，在四元碳环构成的碳泡阵列 2 中，如图 4(b)所示，价带顶和导带底分别位于布里渊区的 Γ 点和 S 点。因此，碳泡阵列 2 属于间接带隙半导体，相应带隙宽度的数值为 0.923 eV。关于碳泡阵列 3，如图 4(c)所示，除了表现出显著的半导体行为，能带中还出现了近似平带的特征，即靠近费米能级的上方和下方各出现了色散关系接近直线的能带，形成了近似直接带隙的 1.725 eV 的禁带宽度。随着碳泡结构的增大，即构成碳泡阵列 4 时，如图 4(d) 所示，电子结构中平带的特征有所破坏。此时，能带中导带底为于布里渊区的 Γ 点，价带顶则位于 Γ 和 K 之间，构成 1.878 eV 的间接带隙。

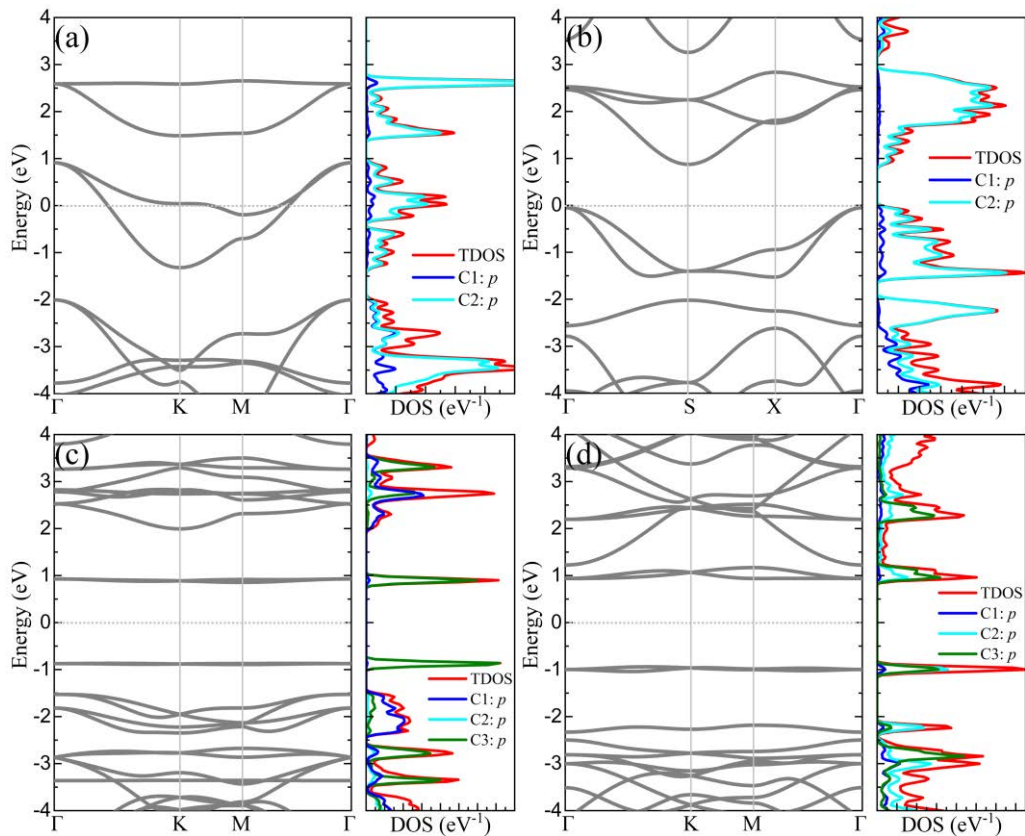


图 4 (a)-(d) 分别为图 2 所示四种包含碳泡结构的二维碳晶格的电子能带结构和态密度(DOS)分析。所有计算结果中的能量 0 值对应于费米能级。

Fig. 4. (a)-(d) Electronic band structures and density of states (DOS) analyses of the series carbon allotropes with in-plane arranged carbon bubbles presented in Figs. 2(a)-(d), respectively. The Fermi level is set to zero.

为了进一步揭示以上所述能带特征的起源，电子态密度(DOS)的分析结果也在图 4 中各能带图的右侧给出。图 4 所示电子态密度的计算结果包括了总态密度(TDOS)和投影态密度(PDOS)的结果，后者揭示了 $C1$ 、 $C2$ 和 $C3$ 类型的碳原子(在图 2 中标记)对电子结构的贡献。由于 PDOS 结果中所有碳原子 s 轨道的贡献可以忽略不计，因此图 4 只给出不同碳原子 p 轨道的计算结果。从图 4 (a)和(b)的 DOS 结果可以看出，碳泡阵列 1 和 2 在费米能级附近的电子结构主要由碳泡结构中位于顶层/底层的碳原子($C2$ 类型碳原子)决定。与之类似，在碳泡阵列 3 和 4 的电子结构中，如图 4 (c)和(d)所示，费米能级附近具有平带特征的能带也主要是由碳泡结构中顶层/底层的碳原子($C3$ 类型碳原子)贡献。综上，本文的计算结果表明碳泡结构的嵌入能够显著影响和调控原二维碳晶格的电子结构，同时，碳泡结构中位于顶部/底部的碳原子直接决定了这类二维碳泡阵列结构中费米能级附近的能带特征。

3.5 光吸收性质

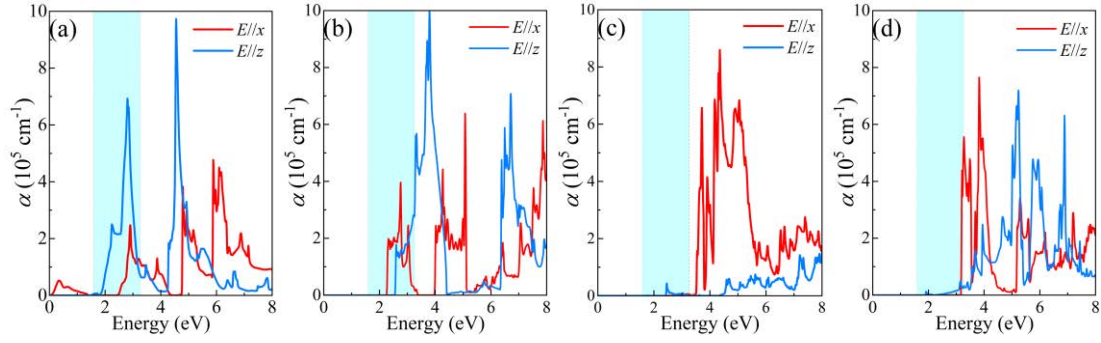


图 5 (a)-(d)分别为图 2 所示四种碳泡阵列结构的光吸收参数 α 随入射光子能量的变化曲线。计算中考虑了入射光不同的电场极化方向，其中 $E//x$ 和 $E//z$ 分别代表平行于面内 x 轴和法向 z 轴的极化方向。图中蓝色区域对应可见光的能量区间。

Fig. 5. (a)-(d) The calculated absorption coefficient (α) for the series carbon allotropes with in-plane arranged carbon bubbles presented in Figs. 2(a)-(d), respectively. The polarization parallel to the x -axis ($E//x$) and z -axis ($E//z$) is considered. The blue-shaded area indicates the visible-light region.

在电子结构计算结果的基础上，我们进一步揭示了图 2 所示碳泡阵列结构的光学特性。光学性质的分析基于介电函数(ϵ)的计算。介电函数决定了材料对入射光的响应特性，包括实部(ϵ_1)和虚部(ϵ_2)。材料的光吸收性质可以通过光吸收参数(α)来衡量,后者可根据表达式 2 计算得到^[32]，其中 ω 代表入射光的频率， ϵ_1 和 ϵ_2 分别为介电函数的实部和虚部。

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega}[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2)$$

图 5 给出了图 2 所示四种碳泡阵列结构的光吸收参数 α 随着入射光能量的变化曲线。本文还考虑了入射光场的极化方向对二维碳晶格光吸收性质的影响。计算中将入射光场的极化方向分别设置为平行于面内 x 轴($E//x$)和 y 轴($E//y$)，以及平行于法向 z 轴($E//z$)。但是， $E//x$ 和 $E//y$ 极化均给出相同的光吸收特性，这意味着所有二维碳泡阵列结构皆具有面内各向同性的光学性质。因此，图 5 仅给出所有碳泡阵列结构在 $E//x$ 和 $E//z$ 极化下的计算结果。考虑到实际应用中更加关注于材料在可见光附近的光学响应，因此图 5 中还用蓝色区域标记了可见光的能量范围。

由图 5 可见，所有碳泡阵列结构的光吸收性质在 $E//x$ 和 $E//z$ 极化下均呈现出显著的差异，这主要归因于这类碳材料的二维结构。由于碳泡阵列 1 具有金属特性，如图 5(a)所示，在 $E//x$ 的面内极化下，从红外区就开始出现光吸收，

并分别在 0.34 eV 和 2.90 eV 处达到吸收峰值。由于碳泡阵列中多层结构的存在, 相较于单层二维晶格^[32], 碳泡阵列 1 在 $E//z$ 极化下呈现更强的光响应, 在 2.24~2.80 eV 的可见光区域以及紫外光区域皆出现强烈的光吸收行为。由于碳泡阵列 2-4 都具有半导体的电学特性, 因此图 5 (c)-(d)所示光吸收中均存在光学带隙。具体而言, 对于四元碳环构成的碳泡阵列 2, 光吸收开始于 2.26 eV ($E//x$ 极化) 和 2.56 eV ($E//z$ 极化), 并分别在蓝光区域和近紫外区域表现出强烈的光吸收行为。由于较大的带隙宽度, 六元碳环构成的碳泡阵列 3 和 4 均在近紫外区域均呈现出强烈的光吸收特性, 如图 5(c)-(d) 所示。此外, 与三元碳环和四元碳环的相关结构不同, 六元碳环构成的碳泡阵列在 $E//z$ 极化下对入射光的吸收变弱, 但是具有更低的起始响应能量。如图 5(c)所示, 在 $E//x$ 极化下碳泡阵列 3 仅在紫外区域开始出现强烈的光吸收行为; 但 $E//z$ 极化下在可见光区域就存在微弱的光吸收, 对应峰值出现在 2.46 eV。对于拥有更大碳泡结构的碳泡阵列 4, 如图 5(d)所示, 在 $E//x$ 极化下呈现出和碳泡阵列 3 相似的近紫外区域强烈的光吸收特性; 但 $E//z$ 极化下在蓝光区就出现较弱的光吸收, 吸收开始于 1.91 eV, 接近于电子结构中的带隙宽度, 对应于平带间的电子跃迁。

3.6 热输运性质

考虑到石墨烯卓越的热输运性能^[7], 本文采用分子动力学(MD)仿真计算的方法, 进一步揭示了碳泡结构对二维碳晶格热输运性质的影响。本文以单层石墨烯和包含碳泡结构的碳泡阵列 3 (图 2(c)所示)为例, 采用非平衡分子动力学方法(NEMD)^[33], 计算了两种碳晶格室温 (300 K) 下的晶格热导率。分子动力学计算中采用 AIREBO 势能^[27]来描述碳原子之间的共价键和长程范德华相互作用。AIREBO 势能模型的准确性已经在很多碳基材料^[34,35]和含碳材料^[36,37]的分子动力学模拟计算中获得了广泛的认可。分子动力学计算中采用一系列拥有不同长度(沿面内 x 轴方向)的纳米带模型, 如图 6(a) 所示。在纳米带两端设置固定区(图 6(a)中灰色区域)和热浴/冷浴区(图 6(a)中红色/蓝色区域), 分别用于 MD 模拟中固定纳米带和维持恒定的温度梯度; 同时, 在纳米带 y 方向施加周期性边界条件。当系统达到热平衡后, 纳米带中会存在从热浴流向冷浴的恒定热流。

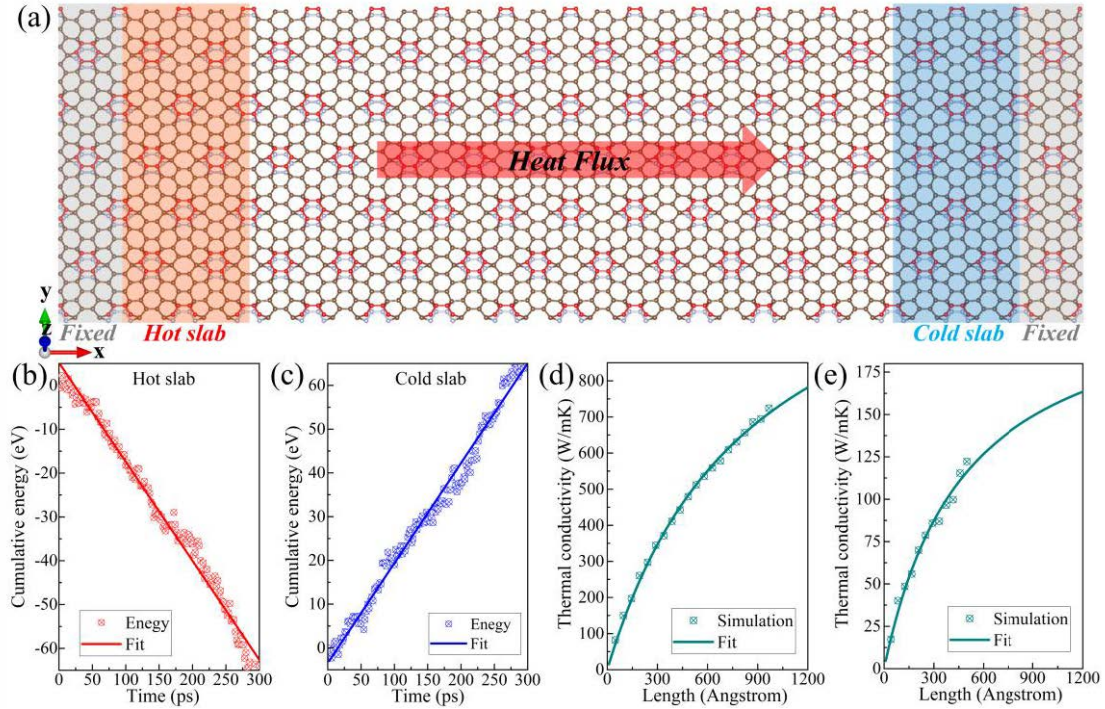


图 6 (a) 分子动力学方法计算二维碳晶格热导率的模型示意图。图中灰色区域对应纳米带两端用于固定的原子区，红色和蓝色区域分别对应产生温差的热浴和冷浴区。(b)和(c)通过拟合 Langevin 恒温器在热浴和冷浴区域内能量交换的累积值来获得平衡后的热流。(d)和(e)室温下(300 K)单层石墨烯和碳泡阵列结构的热导率数值随尺寸的变化关系。图(b)-(e)中散点和实线分别代表模拟计算结果和拟合结果。

Fig. 6. (a) The schematic adopted in the calculation of lattice thermal conductivity utilizing molecular dynamics (MD) simulations. The gray-shaded area indicates the fixed atoms during the MD simulations. The red/blue-shaded area indicates the hot/cold slabs. (b)-(c) The heat flux can be extracted by fitting the cumulative exchange energies in the hot and cold Langevin thermostats, respectively. (d)-(e) Lattice thermal conductivity of the pristine and bubble-decorated graphene at 300 K. The scatter plots and solid lines denote the MD and fitted results, respectively.

为了计算热流，热浴和冷浴区皆采用 Langevin 恒温器^[38]来控制温度。Langevin 恒温器能够记录恒温器与热浴/冷浴区原子交换的能量数值。热平衡后，由于热流的存在，恒温器为了维持热浴/冷浴区域温度的稳定，就需要不断从热浴/冷浴区域的原子中增加/减少能量。因此，通过记录 Langevin 恒温器与热浴/冷浴区域能量交换的累积值随时间的变化关系，就能拟合获得纳米带中的热流数值。以长度为 6 nm 的纳米带(碳泡阵列 3)为例，图 6(b)-(c)给出了热流计算的示意图，分别对应恒温器在热浴和冷浴区域的能量交换结果。图中记录了 Langevin 恒温器在最后 300 ps 内热浴和冷浴端能量交换的累积值(散点图)以及拟合结果(直线)，后者的斜率即为热流(取热浴和冷浴结果的平均值)。根据热平

衡后的热流数值和施加的温度梯度，结合傅里叶导热定理，就可以获得相应长度纳米带的热导率数值。

热导率的计算结果在图 6(d)-(e) 中给出，图中的散点数据给出了不同尺寸的石墨烯和碳泡阵列 3 在室温下的热导率数值。为了进一步提高分子动力学模拟计算的准确度，图 6(d)和(e)中的散点数据是经过 5 次独立计算后的平均结果。从图中可以看出，随着纳米带尺寸的增大，两种二维碳晶格热导率的数值也都随之增大。这是由声子输运的散射机制决定的，当纳米带尺寸较小时，材料的热导率主要由声子弹道输运决定，表现出显著的尺寸效应。随着纳米带尺寸的增大(超过声子平均自由程)，晶格的热导率则由声子的非谐散射决定，这时尺寸效应减弱，逐渐趋于稳定值。因此，对于有限尺寸的纳米带模型，为了得到无穷大尺寸下材料晶格热导率的理想数值，可将图 6(d)-(e)中的散点结果按照表达式 3 进行拟合^[33]，其中 κ 代表纳米带长度为 L 时的热导率， κ_∞ 和 λ 分别为无穷大尺寸下晶格的热导率和声子的平均自由程。

$$\kappa^{-1} = \kappa_\infty^{-1} \left(1 + \frac{\lambda}{L}\right) \quad (3)$$

图 6(d)和(e) 也给出了根据表达式 3 得到的拟合结果 (图中实线)。可以看出，拟合曲线和散点计算结果比较一致，最终给出室温下石墨烯晶格的 κ_∞ 数值为 1343.9 W/mK，与文献报道的结果相接近。对于碳泡阵列 3，如图 6(e) 所示，拟合得到的 κ_∞ 数值为 230.2 W/mK，远低于石墨烯的计算数值。由此可见，碳泡结构的嵌入会显著削弱原二维碳晶格的热输运性能。由于晶格热导率的降低和声子非谐散射的增强有关，这就意味着碳泡阵列结构能够显著增强声子在二维碳网格中的非谐效应。因此，通过在平整的二维碳晶格中引入泡状结构，进而调整这些碳泡结构的排列方式和疏密程度，就能实现二维碳材料的晶格热导率在很大范围内的有效调控。

4 结论

本文通过理论计算设计了一系列由不同碳环构成的碳泡结构，并将其嵌入到一些典型的二维碳晶格中获得了一系列新型低维碳结构。这些新型二维碳材料可看作是由不同碳泡结构面内排列形成的阵列结构，呈现出 sp^2+sp^3 混合杂化的网格特征。这些二维碳泡阵列结构的稳定性能够通过内聚能、声子色散谱以

及力学参数的相关计算得到证明。通过第一性原理计算方法,本文系统揭示了这些新型二维碳晶格的结构参数、能带特征、力学性能和光吸收特性。计算结果表明,碳泡结构的嵌入能够显著改变原二维碳网格的电子结构:由四元和六元碳环组成的碳泡阵列结构能够呈现出半导体的电学特性;在六元碳环组成的碳泡阵列结构中出现了接近平带的能带特征。此外,碳泡结构还能够进一步增强二维碳网格的力学强度。在六元碳环组成的碳泡阵列结构中观察到了优于石墨烯的力学强度。光学性质的计算表明,碳泡阵列中的多层结构能够显著改善二维碳晶格对入射光场法向极化下的吸收响应。同时,这些碳泡阵列结构能够在可见光和近紫外光区域出现较强的光吸收行为。本文还采用分子动力学模拟的方法揭示了碳泡结构对二维碳网格热输运性质的影响。计算发现碳泡结构的嵌入能够显著削弱二维石墨烯的晶格热导率,呈现出不俗的调控潜力。因此,本文从理论计算的角度提供了一种利用碳泡结构获得新型低维碳材料的途径,系统揭示了这类碳泡结构对二维碳晶格物性的影响和调控。本文的研究结果可为未来纯碳器件的设计和制备提供理论参考和材料基础。

参考文献

- [1] Jana S, Bandyopadhyay A, Datta S, Bhattacharya D, Jana D 2022 *J. Phys.: Condens. Matter*. **34** 053001
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [3] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [4] 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
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [6] Hwang E H, Das Sarma S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115449
- [7] Han Z, Ruan X 2023 *Phys. Rev. B* **108** L121412
- [8] Cui S, Li L, Wei L, Qian P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 218101 (in Chinese) [崔树稳, 李璐, 魏连甲, 钱萍 2019 物理学报 **68** 218101]
- [9] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [10] Fan Q, Yan L, Tripp M W, Krejčí O, Dimosthenous S, Kachel S R, Chen M, Foster A S, Koert U, Liljeroth P, Gottfried J M, 2021 *Science* **372** 852

- 382 [11] Wu H, Feng P, Zhang S, Liu D, Gao M, Yan X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 036801 (in
383 Chinese) [吴洪芬, 冯盼君, 张烁, 刘大鹏, 高淼, 闫循旺 2022 物理学报 **71**
384 036801]
- 385 [12] Puigdollers A R, Alonso G, Gamallo P 2016 *Carbon* **96** 879
- 386 [13] Li L, Qiao W, Bai H, Huang Y 2020 *RSC Adv.* **10** 16709.
- 387 [14] Wang Y, Zhang K, Zhao Y, Wu Z, Zhou Y, Li S, Wu X, Li L, Ke C, Xu L, Yi J,
388 Zhao Y, Long J, Qiao L 2025 *Rare Metals* **44** 9726
- 389 [15] Liu W, Liu J, Xia J, Lin H, Miao M 2018 *Nanoscale* **10** 11328
- 390 [16] Peng Bo 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 19921
- 391 [17] Jiang J, Leng J, Li J, Guo Z, Chang T, Guo X, Zhang T 2017 *Carbon* **118** 370
- 392 [18] Cao W, Wang X, Li W 2025 *J. Appl. Phys.* **138** 144302
- 393 [19] Shen Y, Yu J, Liu J, Guo Y, Qie Y, Wang Q 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4567
- 394 [20] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, *et al.* 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395502
- 395 [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- 396 [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- 397 [23] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- 398 [24] Tadano T, Gohda Y, Tsuneyuki S 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 225402
- 399 [25] Golesorkhtabar R, Pavone P, Spitaler J, Puschnig P, Draxl C 2013 *Comput. Phys.*
400 *Commun.* **184** 1861
- 401 [26] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P
402 S, Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D, Shan R, Stevens M J, Tranchida J,
403 Trott C, Plimpton S J 2022 *Comp. Phys. Comm.* **271** 10817
- 404 [27] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- 405 [28] Kang B, Yuan Y, Wu S, Ai H, Kang S, Lee J Y 2018 *Bull. Korean Chem. Soc.* **39**
406 1279
- 407 [29] Liu Y, Wang G, Huang Q, Guo L, Chen X 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 225505
- 408 [30] Zhang S, Zhou J, Wang Q, Jena P 2015 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 2372
- 409 [31] Jiang J, Leng J, Li J, Guo Z, Chang T, Guo X, Zhang T 2017 *Carbon* **118** 370
- 410 [32] Rani P, Dubey G S, Jindal V K 2014 *Physica E* **62** 28
- 411 [33] Dong H, Fan Z, Shi L, Harju A, Ala-Nissila T 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094305

- 412 [34] Dhaliwal G, Nair P B, Singh C V 2019 *Carbon* **142** 300
- 413 [35] Zhang Y Y, Pei Q X, Wang C M 2012 *Comp. Mater. Sci.* **65** 406
- 414 [36] Wang C, Wang Q, Zhang Y, Li Z, Hong B, Su Z, Dong L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63**
- 415 153402 (in Chinese) [王成龙, 王庆宇, 张跃, 李忠宇, 洪兵, 苏折, 董良 2014
- 416 物理学报 **63** 153402]
- 417 [37] Huang H, Tang X, Chen F, Yang Y, Liu J, Li H, Chen D 2015 *J Nucl. Mater.* **460**
- 418 16
- 419 [38] Brünger A, Brooks C L, Karplus M 1983 *Chem. Phys. Lett.* **105** 495
- 420

录用稿件，非最终出版稿

Effects of bubble-like carbon nanostructures on the properties of 2D carbon allotrope: a first-principles study

LI Wentao[†] LI Zhehao ZHOU Qilin LIN Zhuorui

School of Physics and Information Science, Shaanxi University of Science and
Technology, Xi' an 710021, China

Abstract

Designing and synthesizing novel, low-dimensional carbon allotropes, as well as elucidating the inherent correlations between carbon network topologies and their physical properties, remains a core research focus in materials science. This study presents an effective strategy for constructing novel two-dimensional (2D) carbon networks from known carbon allotropes. A series of bubble-like carbon nanostructures composed of 3-, 4-, and 6-membered rings has been theoretically proposed, which are suitable for embedding into sp^2 -hybridized 2D carbon frameworks. By integrating these carbon nanostructures into three typical planar 2D carbon allotropes, *i.e.*, trigraphene, T-graphene, and graphene, distinct buckled networks with mixed sp^2 - sp^3 hybridization are obtained. The robust structural stability of these bubble-decorated 2D networks is verified through cohesive energy calculations, elastic constant assessments, and phonon dispersion analyses. Computational results demonstrate that the incorporation of bubble-like structures substantially alters the intrinsic physical properties of carbon allotropes. Metallic or semiconducting behaviors, as well as flat-band characteristics, emerge in these bubble-decorated carbon networks, enabling strong absorption in the visible and ultraviolet spectra. Notably, the bubble-decorated carbon network exhibits enhanced mechanical strength and outperforms graphene. Meanwhile, the introduction of bubble structures significantly suppresses the lattice thermal conductivity of carbon networks, providing an effective route to modulate thermal transport properties via the arrangement of carbon bubbles. This study enriches the family of 2D carbon allotropes and lays a material foundation for the design and fabrication of next-generation all-carbon nanodevices.

Keywords: two-dimensional material, carbon material, graphene, first-principles calculation

[†] Corresponding author. E-mail: liwentao@sust.edu.cn

The first author. E-mail: liwentao@sust.edu.cn