

官能团层间掺杂对双层石墨烯界面结构 及其电子态调控*

苗亚萍^{1)†} 肖淑莉¹⁾ 吴帆¹⁾ 樊威^{1)2)‡}

1) (西安工程大学纺织科学与工程学院, 西安 710048)

2) (西安工程大学, 功能型纺织材料及制品教育部重点实验室, 西安 710048)

(2025年10月14日收到; 2025年12月1日收到修改稿)

双层石墨烯 (BLG) 的层自由度为调控其性质提供了新的维度, 对其层间进行掺杂修饰, 是调控其层间耦合作用及电子结构的有效手段. 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统地探究了官能团—OH, —CO, —CHO 及—COOH 插入 BLG 层间后, 对 BLG 结构稳定性与电子特性的调控规律及作用机制. 计算分析表明, —OH 和—CHO 在层间插入 BLG 更稳定, 界面结合能更低, —CO 和—COOH 插入后则使 BLG 的稳定性变差. BLG 的费米能级因官能团插入发生不同程度偏移, 当—OH 或—COOH 插入后, 费米能级向低能级移动, 电子占据的最高能级降低; 当—CO 或—CHO 插入后, 费米能级向高能级移动, 更多电子被激发至较高能级, 使电子填充到更高能级. 官能团使 BLG 的能带结构显著变化, 原有的抛物线型能带形态受干扰, 能带分布更趋复杂, 线条的走向与交叉特征改变. 分态密度和电荷密度差分计算结果显示, 官能团与 BLG 之间存在轨道杂化及电荷转移, 四种官能团均与 BLG 的碳原子形成共价键, 表现为化学吸附特征, 且不同官能团的电荷转移程度和对电荷密度的扰动存在显著差异. 研究成果将为 BLG 基电子器件的设计与开发提供一定的理论支撑.

关键词: 第一性原理计算, 双层石墨烯, 官能团, 电子结构, 电荷转移

DOI: 10.7498/aps.75.20251388

CSTR: 32037.14.aps.75.20251388

1 引言

自 2004 年 Geim 与 Novoselov 通过机械剥离法从天然石墨中成功分离出单层石墨烯 (graphene) 以来, 这种由碳原子以 sp^2 杂化轨道构建的二维蜂窝状晶体便以其颠覆传统材料的卓越性能^[1-3], 迅速成为凝聚态物理、材料科学与纳米科技领域的研究焦点, 并推动了整个二维材料的发展. 它具有极高的载流子迁移率 (室温下可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)、优异的热导率 (约 $5300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), 且电子传输过

程中几乎无散射损耗, 展现出理想的“狄拉克费米子”传输特性等^[4-6]. 机械性能上, 石墨烯的杨氏模量约 1 TPa 、断裂强度达 130 GPa , 兼具高强度与柔韧性, 可承受自身长度 20% 的拉伸而不破裂; 光学特性方面, 它对可见光的吸收率恒定为 2.3%, 且透光率可通过层数精准调控, 在透明导电器件领域具有天然优势^[7,8]. 这些特性的叠加, 使石墨烯在高频电子器件、柔性传感器、高效散热膜、新能源电极等领域展现出不可替代的应用潜力^[9-11]. 然而, 本征石墨烯的固有局限性严重制约了其从基础研究向实际应用的转化. 一方面, 本征石墨烯表面能

* 国家自然科学基金 (批准号: 52202111) 和陕西数理基础科学研究项目 (批准号: 23JSQ020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: miaoyaping@xpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fanwei@xpu.edu.cn

低且呈强疏水性, 分子间范德瓦耳斯力易导致其在水相或极性溶剂中团聚, 难以稳定分散^[12,13]. 这一问题在生物医学 (如药物递送载体需水相分散性)、复合材料 (如聚合物基增强体需界面相容性) 等领域尤为突出-团聚不仅会破坏其二维结构优势, 还会导致材料性能大幅下降. 例如, 在制备石墨烯/聚合物复合材料时, 石墨烯团聚无法与聚合物基体形成均匀界面, 不仅难以发挥增强作用, 还可能在复合材料内部形成应力集中点, 反而降低材料的力学性能^[14-16]. 另一方面, 本征石墨烯的能带结构呈“零带隙”特征, 费米能级附近电子态密度为零, 虽具备高导电性, 却无法实现“导通-截止”的开关特性. 而逻辑电路、光电探测器等核心电子器件对材料的带隙有明确需求 (硅的带隙约 1.12 eV), 零带隙使石墨烯难以直接替代传统半导体, 成为其在主流电子领域应用的核心瓶颈^[17,18]. 为突破上述局限, 石墨烯功能化修饰成为研究热点. 通过在石墨烯表面或层间引入特定官能团、异质原子或分子, 可实现对其物理化学性质的精准调控. 例如, 氧化石墨烯 (GO) 通过引入羟基 (—OH)、环氧基 (—O) 与羧基 (—COOH), 亲水性显著提升, 可在水中稳定分散, 且表面活性位点增多, 可进一步接枝生物分子用于药物递送^[19]; 氮掺杂石墨烯通过吡啶氮、吡咯氮等掺杂构型, 可调节载流子浓度并引入带隙, 同时增强电催化氧化还原反应 (ORR) 活性, 适用于燃料电池阴极^[20,21]. 这些研究均表明, 功能化修饰是解锁石墨烯应用潜力的关键途径, 而修饰位点与修饰物种的选择, 直接决定了调控效果的精准性与针对性.

在石墨烯家族中, 双层石墨烯 (bilayer graphene, BLG) 凭借其独特的层间耦合效应, 展现出比单层石墨烯更丰富的电子结构与调控自由度, 成为功能化研究的重要分支^[22-24]. BLG 由上下两个单层石墨烯通过范德瓦耳斯力堆叠形成, 常见的 AB 堆叠 (Bernal 堆叠) 中, 上层碳原子恰好位于下层六元环中心的正上方, 这种堆叠方式使两层石墨烯的 π 轨道发生部分重叠, 进而诱导能带结构在狄拉克点附近发生劈裂, 形成抛物线型能带 (parabolic band)^[25-27]. 与单层石墨烯不同, BLG 的能带劈裂可通过外场 (如垂直电场、应力) 灵活调控, 例如施加垂直电场时, 层间电荷重新分布, 能带劈裂程度增大, 甚至能打开可调节的带隙, 为解决“零带隙”问题提供了新思路. BLG 的层间空间作为嵌入通

道不仅能避免表面修饰对石墨烯本征导电性的损害, 更能通过独特的层间耦合效应, 实现对 BLG 电子结构的协同工程, 获得超越单层调控的协同效应. 例如, Li 原子嵌入 AB 堆叠 BLG 后, 通过电荷转移向 BLG 注入电子, 使费米能级上移至导带, 体系从半金属转变为金属, 载流子浓度显著提升^[28-30]. BLG 的层间空间和相互作用可调整其电子特性和载流子密度^[31]. 退火处理可使 BLG 与环境中的 O_2 和 H_2O 分子发生氧化还原反应, 诱导层间内建电场, 打破中心对称性, 产生强二次谐波信号 (SHG)^[32], 为 BLG 在非线性光学器件 (如光学调制器、频率转换器) 中的应用奠定基础. 石墨烯缺陷和铜基体之间的强相互作用会导致铜表面的原子嵌入 BLG 层间, 形成石墨烯-铜原子杂化体, 显著地提高复合材料的界面结合和力学性能^[33]. 因此, 对于 BLG 而言, 层间区域是一个潜在的功能化位点. 基于上述研究现状与科学问题, 本研究采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 以 AB 堆叠的 BLG 为研究对象, 探究官能团对其电学特性的影响规律. 本研究聚焦了—OH, —CO, —CHO 和—COOH 四种官能团, 这类官能团含有的 O, H 原子易与 BLG 中的碳原子形成化学键, 通过层间区域进行修饰, 分析官能团与上下两层碳原子之间的相互作用, 实现对 BLG 层间耦合、电子结构特性的调控. 本研究旨在揭示官能团的调控机制及潜在规律, 为设计特定功能的 BLG 基电子材料提供理论依据, 同时丰富二维层状材料层间功能化的研究体系.

2 研究方法

本文计算均基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 通过维也纳从头算模拟软件包 (Vienna *Ab-initio* simulation package, VASP) 完成. 交换关联效应采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials) 结合广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行描述^[34-37], 为准确描述石墨烯层间的范德瓦耳斯相互作用 (π - π 堆叠), 采用 DFT-D3 方法进行范德瓦耳斯修正. DFT-D3 与 PBE 泛函结合时, 可有效地描述长程色散相互作用, 并正确处理短程相互作用, 避免过度校正^[38-41]. 其他计算参数设置如下: 倒空间中平面波基组的截

断能设为 500 eV; 布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 的 K 点结构弛豫阶段设置为 $7 \times 7 \times 3$, 单点能计算阶段提升至 $9 \times 9 \times 3$; 为避免周期性边界条件下相邻层间的相互作用, 在垂直于 BLG 平面的方向添加厚度为 16 Å 的真空层. 结构弛豫与自洽场 (self-consistent field, SCF) 计算的收敛判据为: 总能量收敛阈值低于 10^{-5} eV/atom, 每个原子所受的最大残余力收敛阈值低于 10^{-2} eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 结构变化及稳定性

选取 $5 \times 5 \times 1$ BLG 超胞, 包含 100 个碳原子, a 和 b 两个方向的长度约为 12.30 Å, 在垂直于 BLG 平面 (c 方向) 设置了厚度为 16 Å 的真空层, 以完全消除层与层之间的周期性镜像相互作用. 选取的官能团 X ($X = -OH, -CO, -CHO$ 和 $-COOH$) 均为单齿/双齿小分子官能团, 分子尺寸在 0.5—2.3 Å, 当插入 BLG 层间时, 选择体系中心位置作为初始插入点, 既避免官能团受周期性边界条件的影响, 也能满足计算需求. 在无约束的结构优化过程中, 经过完整的结构优化, 结构模型达到了能量和原子力的收敛标准. 在该过程中, 我们观察到官能团自发地离开了初始的对称中心位置, 弛豫到了一个特定的非对称稳定位点, 接着进行微扰测试: 对优化后的稳定结构进行微小扰动 (如轻微平移或旋转官能团) 后再次优化, 结构均能重新弛豫回原来的稳定位点. 图 1(a) 为具有最低总能量的 AB 堆叠方式的 BLG ($5 \times 5 \times 1$) 原子结构, 其中棕色球为碳原子, 红色球为氧原子, 粉色球为氢原子. 计算得到 BLG 的晶格常数为 2.46 Å, 该结果与以往的理论结果吻合良好^[4,24,28]. 将官能团 X ($X = -OH, -CO, -CHO$ 和 $-COOH$) 插入 BLG 层间 (标记为 $BLG+X$), 进一步优化其结构, 所得结果如图 1(a) 所示, 上下两层的碳原子均出现了不同程度的变形. 优化前 $-OH$ 中的 $O-H$ 键长 $d_{OH} = 1.42$ Å; 优化后 $O-H$ 键长缩短至 $d_{OH} = 0.97$ Å, 回归更“紧凑”的状态 (该键长接近自由 $-OH$ 中 $O-H$ 键长), 同时, $-OH$ 与上层的碳原子结合形成 $C-O$ 键, 其键长为 $d_{CO} = 1.42$ Å. 优化前 $-CO$ 中 $C-O$ 键长 $d_{CO} = 0.95$ Å, 优化后 $-CO$ 从“游离态”转变为与 BLG 的碳原子结合的状态, 内部 $C-O$ 键长延长至 $d_{CO} = 1.15$ Å, 且 $-CO$ 的空间取向 (与 BLG

碳原子层的相对位置) 发生改变. 优化前 $-CHO$ 中 $C-H$ 键长 $d_{CH} = 1.11$ Å, $C-O$ 键长 $d_{CO} = 1.51$ Å, 优化后 $C-H$ 键长保持 $d_{CH} = 1.11$ Å 不变, 表明 $C-H$ 键受 BLG 影响较小, $C-O$ 键长缩短至 $d_{CO} = 1.21$ Å, 由于该键与上层碳原子成键, 电子云分布发生改变, 键能增强, 说明 $-CHO$ 与 BLG 的相互作用使 $C-O$ 键更趋稳定, 同时, $-CHO$ 与上层碳原子形成 $C-C$ 键, 其键长为 $d_{CC} = 1.59$ Å. 优化前 $-COOH$ 中 $O-H$ 键长为 $d_{OH} = 1.11$ Å, $C-O$ 键长 $d_{CO} = 1.51$ Å, 优化后, $-COOH$ 与上层碳原子形成共价键, 其内部键长发生改变, $C-O$ 键和 $O-H$ 键的键长均有所缩短, 同时 $-COOH$ 与上层碳原子形成 $C-C$ 键, 该键键长 $d_{CC} = 1.61$ Å, 与单层石墨烯自身的键长接近. 因此, 官能团 X ($X = -OH, -CO, -CHO$ 和 $-COOH$) 均与 BLG 的碳原子形成共价键, 且键长均处于共价键的典型数值范围内, 表明官能团与 BLG 的相互作用为化学吸附 (区别于物理吸附的弱相互作用).

为评估官能团 X ($X = -OH, -CO, -CHO$ 和 $-COOH$) 插入 BLG 层间后的结构稳定性, 进一步计算了 $BLG+X$ 的结合能, 具体计算公式如下:

$$E_b = E_{BLG+X} - (E_{BLG} + E_X), \quad (1)$$

式中, E_{BLG+X} 为官能团 X 插入 BLG 后的总能量; E_{BLG} 为本征 BLG 的总能量; E_X 为官能团 X 在其稳定状态下的能量. 其计算结果如图 1(b) 所示. 当结合能为负值时, 表明官能团 X 插入后的总能量低于各组分能量之和, 此时杂化结构稳定性更高, 掺杂过程在能量上更具优势; 当结合能为正值时, 官能团 X 插入后总能量升高, 掺杂的 BLG 相对不稳定. 此外, 结合能的绝对值越大, 代表掺杂官能团与 BLG 主体之间的结合作用越强, 掺杂稳定性越优. 具体而言, $-CO$ 和 $-COOH$ 插入后结合能为正值, 说明掺杂结构相对不稳定, 从能量角度看掺杂过程较难自发进行. 而 $-OH$ 和 $-CHO$ 插入后的结合能均为负值, 表明这两种官能团可稳定插入 BLG 层间, 其掺杂过程在能量上具备可行性. 图 1(c) 展示了官能团 X 插入 BLG 后其费米能级的变化情况, 费米能级作为固体中电子填充的最高能级, 其偏移直接反映了 $BLG+X$ 内电子分布与占据状态的改变. 当 $-OH$ 或 $-COOH$ 插入 BLG 层间时, 费米能级向低能级方向移动, 电子占据的最高能级随之降低, 源于电子从较高能级跃迁至较

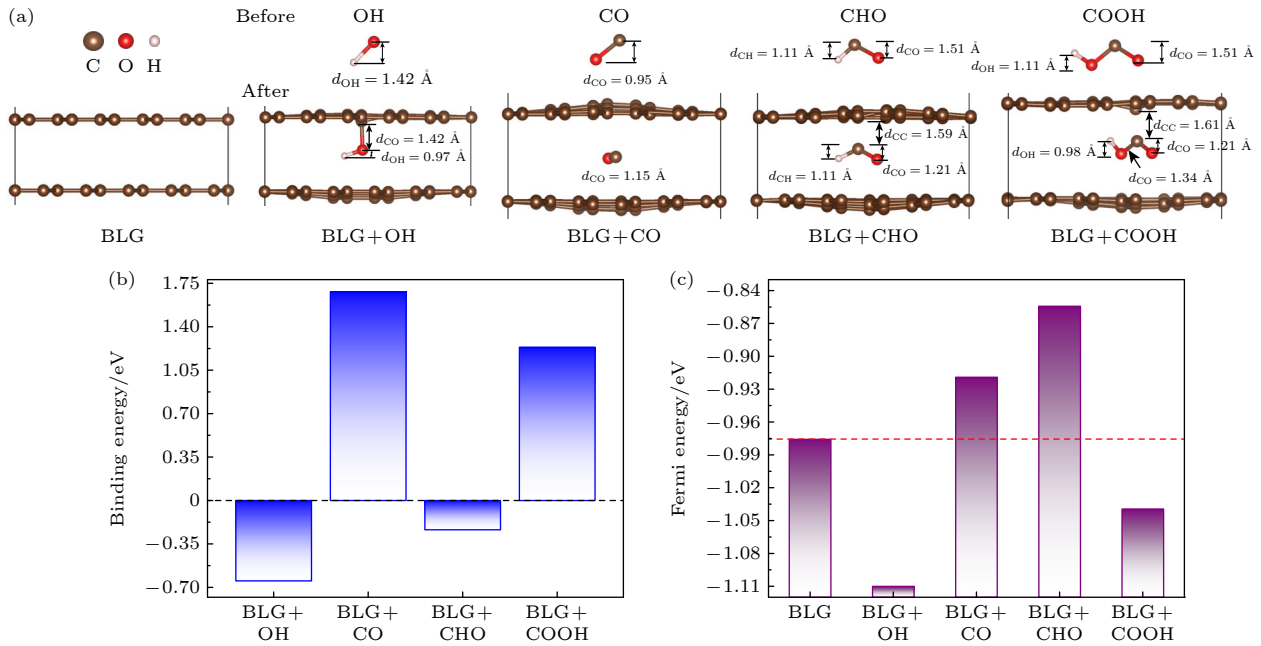


图 1 官能团—OH, —CO, —CHO 和—COOH 分别插入 BLG 层间后的体系 (a) 模型优化前与优化后的对比图; (b) 结合能; (c) 费米能级

Fig. 1. Bilayer graphene intercalated with functional group (—OH, —CO, —CHO and —COOH): (a) Comparison diagrams of the structures before and after optimization; (b) binding energy of the system; (c) Fermi level of the system.

低能级. 而当—CO 和—CHO 插入 BLG 层间时, 费米能级向高能级方向移动, 表明电子占据的最高能级升高, 有更多的电子被激发至较高能级.

3.2 电子结构和电荷转移

图 2 展示了官能团 X ($X = \text{—OH}$, —CO , —CHO 和 —COOH) 插入 BLG 层间前后的电子结构特征. 本征 BLG 的能带结构整体呈抛物线型色散 (图 2(a)), 其费米能级 ($E = 0 \text{ eV}$) 附近的 K 点区域也遵循这一特征, 直观体现 BLG 本征的层间相互作用 [42–44]. 由于 BLG 层间的范德瓦耳斯相互作用, 其能带在费米能级附近解除简并, 价带与导带在 K 点附近出现抛物线型接触, 使能带呈现“劈裂”形态, 这种独特的能带形态反映了层间耦合强度. 当插入不同官能团后, 能带结构相较于本征 BLG 均发生显著变化: 能带分布更趋复杂, 线条的走向与交叉情况明显改变, 这一现象表明, 官能团的引入对 BLG 的电子结构产生了显著的调控作用, 不仅改变了其电子占据的状态, 还进一步影响了费米能级附近的电子特性. 图 2(b) 为—OH 插入后 BLG+OH 的投影能带结构, 其能带出现一定程度的扭曲, 原有能带的色散特性受到干扰, 费米能级附近的能带分布发生显著改变, 尤其出现了横

穿费米能级的杂质能级. 同时, 能带结构中新增了由—OH 参与形成的能带, 该能带在低能区 (约 -5 至 -3 eV 范围) 及部分高能区表现尤为明显, 表明—OH 通过与 BLG 中的碳原子发生轨道杂化, 为 BLG 引入了新的电子态. 图 2(c) 为—CO 插入后 BLG+CO 的投影能带结构, 原本的能带劈裂现象几乎消失, 高度简并的能带在费米能级附近密集汇聚, 且能带色散关系呈现显著“单层化”趋势. 近费米能级的主能带呈现出类似单层石墨烯的线性特征, 在 K 点附近发生能带重叠, 无明显劈裂痕迹, 与单层石墨烯狄拉克锥的“单锥”对称形态高度相似. 这源于—CO 插入 BLG 层间后, 其与上下两层石墨烯碳原子间的轨道杂化产生了强烈局域微扰, 削弱甚至部分解除了 BLG 原有的层间范德瓦耳斯耦合及 π 轨道重叠作用. 层间耦合弱化使上下两层石墨烯的电子态趋于独立, 原本被打破的能带简并性得以恢复, 故能带无分裂特征, 形成高度简并的密集能带束. 图 2(d) 为—CHO 插入后 BLG+CHO 的投影能带结构, 其最显著的特征是出现大量新的能带分支: 费米能级 (0 eV 处虚线) 附近的能带分布不再规整, 呈现“多能带交织与重叠”形态, 原本清晰的能带交叉点被模糊化, 同时出现横穿费米能级的杂质能级; 与—OH 插入类似, 本征 BLG 的抛

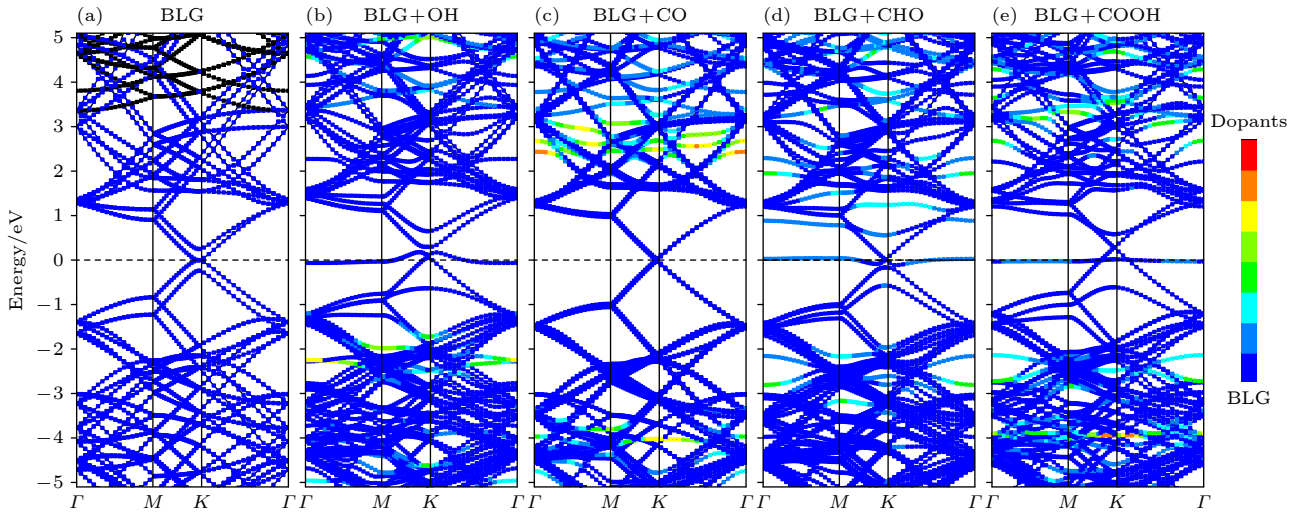


图 2 (a) 本征 BLG 的投影能带结构. 不同官能团插入 BLG 后体系的投影能带结构 (b) —OH; (c) —CO; (d) —CHO; (e) —COOH
 Fig. 2. (a) The projected band structure of the pristine BLG. The projected band structure of the BLG intercalated with different functional groups: (b) —OH; (c) —CO; (d) —CHO; (e) —COOH.

物线型能带被破坏. 此外, 在低能区 (约 -5 至 -2 eV 范围), 能带数量明显增多, 且部分特定能带 (如蓝色和浅蓝色能带) 的分布更为密集. 图 2(e) 为 —COOH 插入后 BLG+COOH 的投影能带结构, 整体能带结构复杂, 存在大量相互交织的能带. 费米能级附近的抛物线型特征被破坏, 原能带交叉点上移, 且一条杂质能带在费米能级处表现出“平带化”倾向 (能带斜率趋近于 0). 以 C1 原子 (BLG 中的 C 原子) 贡献为主的蓝色系能带虽在整个能量区间均有分布, 但已不再是主导性能带; 而绿色、黄色、橙色等非蓝色能带大量出现, 且在低能区 (约 -5 至 -2 eV 范围)、费米能级附近及高能区 (约 1 — 5 eV 范围) 均与蓝色系能带形成深度交织.

图 3 展示了官能团 X ($X = \text{—OH}$, —CO , —CHO 和 —COOH) 插入 BLG 后体系的分态密度 (PDOS) 特征. 图 3(a) 为 BLG+OH 的 PDOS, 其中, C1 (BLG 中的 C 原子) 的 PDOS 在整个能量区间 (-5 — 5 eV) 内均有显著分布, 体现了 BLG 基底对其电子态的主导作用; O 原子的 PDOS 在特定能量区域 (如 -3 至 -1.5 eV, 0 eV 附近等) 出现明显特征峰, 这一现象表明 C1 和 O 原子间存在电子云的相互作用, 证实两者之间形成化学键且存在较强的电子耦合; 而 H 原子的 PDOS 相对较弱且分布范围窄, 说明 H 原子对其电子态的贡献较小. 整体上, —OH 的引入使 O, H 原子与 C1 原子的 PDOS 产生耦合, 特别是费米能级 (0 eV 处虚线) 附近, 各原子的 PDOS 分布发生显著改变, 反映了一 OH

与 BLG 之间存在轨道杂化作用和电荷转移过程. 图 3(b) 为 BLG+CO 的 PDOS, C1 的 PDOS 仍是其主要贡献者, 在宽能量范围内呈现强分布; 而 C2 (—CO 中的 C 原子) 和 O 原子的 PDOS 在部分能量区域 (如 -4 eV 附近、 2.5 — 3.5 eV 等) 出现明显特征峰, 表明 —CO 中的 C2, O 原子与 BLG 中 C1 原子存在相互作用. 值得注意的是, 在费米能级附近, C1, C2 和 O 原子的 PDOS 均有贡献, 说明 —CO 的掺入改变了费米能级附近的 PDOS 密度, 进一步影响了电子占据的情况. 图 3(c) 为 BLG+CHO 的 PDOS, 其中 C1 的 PDOS 在全能量区间仍占主导; O 原子的 PDOS 在特定能量处 (如在 -3.5 — 1.8 eV 之间、 0 eV 附近、 1 — 3 eV 等) 有特征峰, H 原子的 PDOS 较为微弱. —CHO 的引入使得 O, H 原子与 C1 原子之间产生选择性耦合, 费米能级附近各原子的 PDOS 分布改变, 体现出一 CHO 与 BLG 之间的相互作用对 PDOS 的调控效应. 图 3(d) 为 BLG+COOH 的 PDOS, C1 的 PDOS 在宽能量范围内有显著分布; O 原子的 PDOS 在低能区 (如 -4 eV 附近) 出现一个强特征峰, 同时也在其他能量区域也有明显分布; H 原子的 PDOS 相对较弱. —COOH 的掺入使 O, H 原子与 C1 原子产生强耦合, 反映出该官能团对其电子结构的影响. 总体而言, 不同官能团的插入均使 BLG 的 PDOS 发生变化, 各原子的 PDOS 贡献在能量空间上重新分布, 体现了官能团与 BLG 之间的相互作用对电子结构的调控效应.

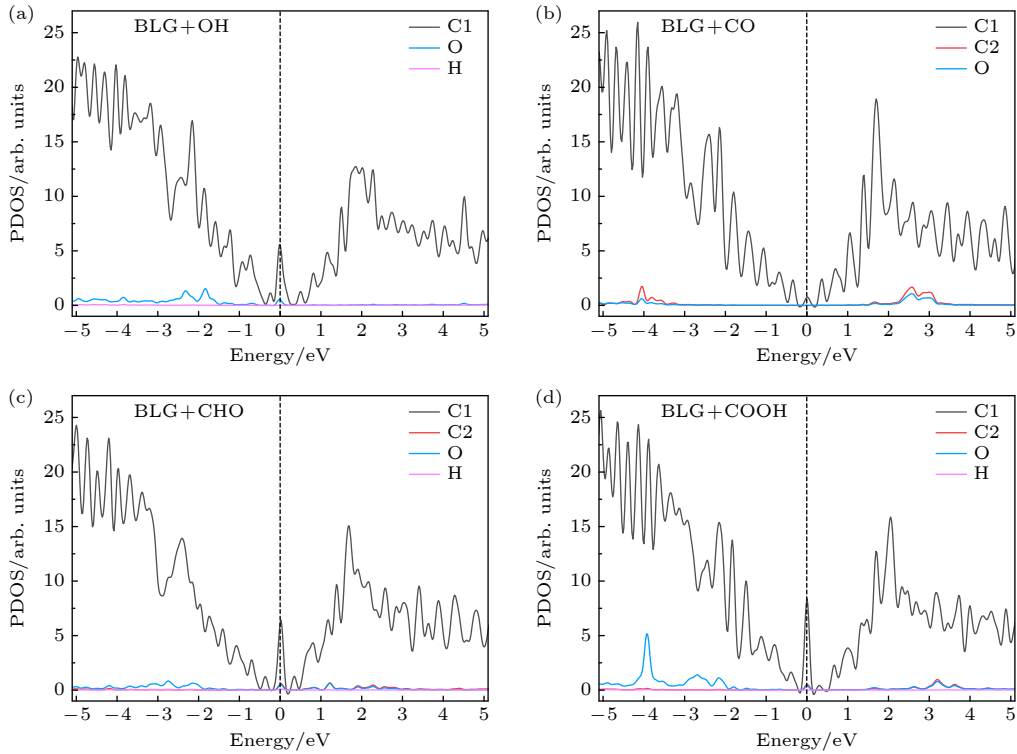


图3 不同官能团插入BLG体系的PDOS (a)—OH; (b)—CO; (c)—CHO; (d)—COOH

Fig. 3. The PDOS of the BLG intercalated with different functional groups: (a) —OH; (b) —CO; (c) —CHO; (d) —COOH.

图4展示官能团 X ($X = \text{—OH}$, —CO , —CHO 和 —COOH) 插入BLG后 $\text{BLG}+X$ 的 xy 平面平均电荷密度差 ($\Delta\rho$) 及差分电荷分布 (内嵌图, 其中左侧是下层石墨烯, 右侧是上层石墨烯). 图4(a)为 $\text{BLG}+\text{OH}$ 的 xy 平面平均电荷密度差 ($\Delta\rho$) 分布, 其在垂直于BLG平面的 z 方向上呈现出明显的“峰-谷”特征: 正值区域 (黄色, $\Delta\rho > 0$) 代表电子积累, 负值区域 (蓝绿色, $\Delta\rho < 0$) 代表电子消耗. 与—OH发生作用的上层石墨烯, 黄色区域的峰值较高, 说明此区域存在显著电荷积聚; 而在远离—OH的区域, 黄色区域峰值相对减小, 说明—OH对BLG电荷密度的影响具有明显局域性. 从内嵌的差分电荷分布细节进一步分析, —OH与BLG之间存在清晰的电荷转移 (bader电荷分析计算, 电荷转移量为 $0.473e$), 表明—OH引入后发生了显著的电荷重新分布, 且该变化主要是由OH与BLG之间相互作用所引发. 图4(b)为 $\text{BLG}+\text{CO}$ 的 xy 平面平均电荷密度差 ($\Delta\rho$) 分布, 其峰形和分布特征与 $\text{BLG}+\text{OH}$ 有所不同, 但同样存在电荷积累 (黄色区域, $\Delta\rho > 0$) 和电荷消耗 (蓝绿色区域, $\Delta\rho < 0$) 区域. —CO与BLG的差分电荷分布可观察到特定的电荷转移行为, 导致其电荷密度分布

发生改变, 且电荷转移的位置和方式与—OH存在差异, 计算其电荷转移量为 $0.078e$. 图4(c)为 $\text{BLG}+\text{CHO}$ 的 xy 平面平均电荷密度差 ($\Delta\rho$) 分布, 其“峰-谷”幅度相较于—OH有明显减小. 黄色的电荷积累峰高度降低, 特别是上层石墨烯集聚电荷减弱, 说明—CHO引入后, 对BLG电荷密度的扰动程度相对较弱. 差分电荷分布中, —CHO与BLG之间的电荷转移量仅为 $0.018e$, 相较于—OH和—CO掺杂, 电荷转移量更小, 主要是由于—CHO中的原子与BLG中C1原子轨道杂化程度较低, 电子云重叠程度小, 导致电荷转移过程相对困难, 对BLG电荷密度的改变程度较弱, 但仍存在电荷的重新分布. 图4(d)为 $\text{BLG}+\text{COOH}$ 的 xy 平面平均电荷密度差 ($\Delta\rho$) 分布, 其“峰-谷”特征介于—CHO和—OH/—CO掺杂之间: 黄色电荷积累峰和蓝色电荷消耗谷的幅度比—CHO大, 但小于—OH和—CO, —COOH与BLG之间发生了电荷转移, 转移量为 $0.079e$, 电荷转移量也大于—CHO. 总体而言, 不同官能团插入BLG后, 均导致其 xy 平面的平均电荷密度差和差分电荷分布发生改变, 体现了官能团与BLG之间的电荷相互作用, 且不同官能团的电荷转移程度和方式存在差异.

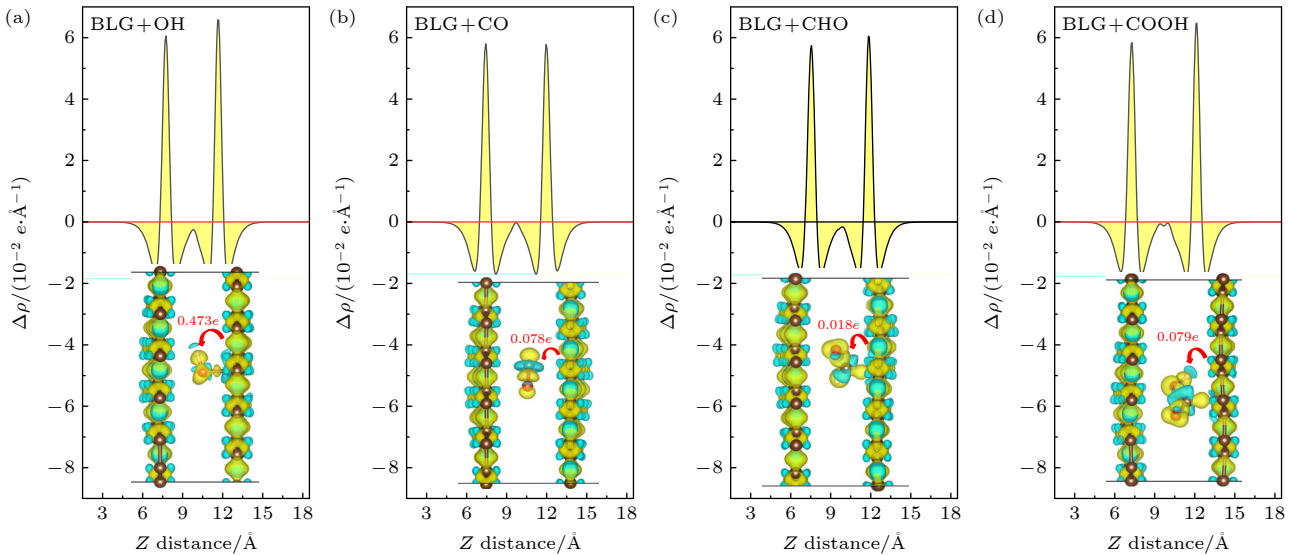


图4 不同官能团插入BLG后其 xy 平面平均电荷密度差($\Delta\rho$)及差分电荷分布 (a) —OH; (b) —CO; (c) —CHO; (d) —COOH
 Fig. 4. The xy -plane average charge density difference ($\Delta\rho$) and differential charge distribution of the bilayer graphene (BLG) systems intercalated with different functional groups: (a) —OH; (b) —CO; (c) —CHO; (d) —COOH.

4 结论

本文基于密度泛函理论 (DFT), 针对官能团 X ($X = \text{—OH}$, —CO , —CHO 和 —COOH) 插入BLG层间的行为展开系统的探究, 深入分析其对BLG结构稳定性及电学特性的调控规律. 计算结果表明, 从结构稳定性看, —OH 和 —CHO 插入后其结合能为负, 更易稳定存在; —CO 和 —COOH 插入后其结合能为正, 掺杂过程较难自发进行. 在电子结构调控方面, 官能团的引入破坏了本征BLG的抛物线型能带形态, 调控了费米能级附近的电子态. PDOS和电荷密度差分进一步证实, 官能团均与BLG存在原子轨道杂化, 且伴随电荷转移, 其中 —OH 由于易与BLG的 π 轨道形成强耦合, 而 —CHO 中 C—H 键的稳定性削弱了其于BLG的电子相互作用. 该研究明确了不同官能团对BLG的调控规律与作用机制, 不仅丰富了二维层状材料功能化的理论体系, 更为BLG基电子器件的设计与开发提供了一定的理论支撑.

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] De Fazio D, Purdie D G, Ott A K, Braeuninger-Weimer P, Khodkov T, Goossens S, Taniguchi T, Watanabe K, Livreri P, Koppens F H L, Hofmann S, Goykhman I, Ferrari A C, Lombardo A 2019 *ACS nano* **13** 8926
- [3] Tyagi A, Martini L, Gebeyehu Z M, Miseikis V, Coletti C 2024 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 18329
- [4] Bolotin K I, Ghahari F, Shulman M D, Stormer H L, Kim P 2009 *Nature* **462** 196
- [5] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot, B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 *Nature* **497** 594
- [6] Delagrance R, Garg M, Le Breton G, Zhang A, Dong Q, Jin Y, Watanabe K, Taniguchi T, Rouleau P, Maillat O, Roche P, Parmentier F D 2024 *Nat. Phys.* **20** 1927
- [7] Fu X B, Liu Y, Wang X D, Kang L, Qiu T J 2025 *Appl. Energy* **386** 125566
- [8] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [9] Hu X X, Tan L L, Wu X Z, Wang J Q 2023 *Nano Res.* **16** 8512
- [10] Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z P, Colombo L, Ferrari A C 2020 *2D Mater.* **7** 022001
- [11] Döscher H, Schmaltz T, Neef C, Thielmann A, Reiss T 2021 *2D Mater.* **8** 022005
- [12] Xiong Z Y, Shen L Y, Long J, Li X, Zhou K, Choi M, Ou K T, Yang G Y, Ma W C, Lee H S, Sun Y Y, Li D 2024 *Nat. Commun.* **15** 10807
- [13] Li S J, Yan J, Zhang Y F, Qin Y H, Zhang Y L, Du S G 2023 *J. Mol. Liq.* **377** 121569
- [14] Suter J L, Sinclair R C, Coveney P V 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003213
- [15] Wang H, Wang X Y, Xiong Y, Cui J S 2024 *Chin. J. Appl. Chem.* **41** 1712 (in Chinese) [王昊, 王熙宇, 熊英, 崔俊硕 2024 *应用化学* **41** 1712]
- [16] Wang Y, Xia W J, Giuntoli A 2025 *Macromolecules* **58** 2224
- [17] Chen C X, Lin Y, Zhou W, Gong M, He Z Y, Shi F Y, Li X Y, Wu J Z, Lam K T, Wang J N, Yang F, Zeng Q S, Guo J, Gao W P, Zuo J M, Liu J, Hong G S, Antaris A L, Lin M C, Mao W D L, Dai H J 2021 *Nat. Electron.* **4** 653
- [18] Zhao J, Ji P X, Li Y Q, Zhang K M, Tian H, Yu K C, Bian B Y, Hao L Z, Xiao X, Griffin W, Dudeck N, Moro Ramiro,

- Ma L, Heer W A 2024 *Nature* **625** 60
- [19] Shen J C, Fu W J, Wei W, Qian C, Ni G X, Zhu D 2025 *Biosens. Bioelectron.* **280** 117426
- [20] Nan Y L, Li B, Zhang X J, Song X L 2018 *J. Nanopart. Res.* **20** 274
- [21] Yang Q S, Gong Q Y, Kang H M, Ji S M, Li Z Y, Kim J M, Song Y J 2024 *Diamond Relat. Mater.* **144** 111043
- [22] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [23] Kumar Ravi, Srivastav S K, Roy U, Singhal U, Watanabe K, Taniguchi T, Singh V, Rouleau P, Das A 2024 *Nat. Phys.* **20** 1941
- [24] Zhu X L, Su Z K, Tan R, Guo C L, Ai X P, Qian J F 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 6388
- [25] Zhang X W, Zhou T, Ren Y L, Feng Z, Qiao R X, Wang Q H, Wang B, Bai J X, Wu M H, Tang Z L, Zhou X, Liu K H, Xu X Z 2024 *Nano Res.* **17** 4616
- [26] Liu S, He B Z, Yang W, Zhou X H, Xue X D, Liu M Y, Zhao Y, Wang X H, Si J, Wang F Y, Zhang Z Y, Peng L M, Yu G 2024 *Adv. Mater.* **36** 2312125
- [27] Lai X Y, Li G H, Coe A M, Pixley J H, Watanabe K, Taniguchi T, Andrei E Y 2025 *Nature Mater.* **24** 1019
- [28] Astles T, Mchugh J G, Zhang R, Guo Q, Howe M, Wu Z F, Indykiewicz K, Summerfield A, Goodwin ZAH, Slizovskiy S, Domaretskiy D, Geim A K, Falko V, Grigorieva I V 2024 *Nat. Commun.* **15** 6933
- [29] Endo Y, Yan X, Li M, Akiyama R, Brandl C, Liu J Z, Hobara R, Hasegawa S, Wan W S, Novoselov K, Tang W X 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 1154
- [30] Wu X, Zheng F W, Kang F Y, Li J 2023 *Phys. Rev. B* **107** 165409
- [31] Xuan N N, Xie A Z, Liu B, Sun Z Z 2023 *Carbon* **201** 529
- [32] Zhang M W, Han N N, Wang J, Zhang Z H, Liu K H, Sun Z P, Zhao J L, Gan X T 2022 *Nano Lett.* **22** 4287
- [33] Pang J S, Shi R R, Xie H A, Chen H P, Zhang X, Zhao D D, Shi C S, He C N, Zhao N Q, Liu E Z 2024 *Appl. Surf. Sci.* **644** 158762
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] 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
- [37] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [38] Grimme S, MuLck-Lichtenfeld C, Antony J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11199
- [39] Antony J, Grimme S 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2722
- [40] Denis P A 2023 *Comput. Theor. Chem.* **1221** 114035
- [41] Ji D P, Xu Q L, Xian L D 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2419321
- [42] Shin J, Chittari B L, Jang Y S, Min H K, Jung J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 245124
- [43] Wu J B, Zhang X, Tan P H, Feng Z H, Li J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157302 (in Chinese) [吴江滨, 张昕, 谭平恒, 冯志红, 李佳 2013 物理学报 **62** 157302]
- [44] Liu Y J, Chen Y W, Zhu Y J, Huang Y, An D D, Li Q X, Gan Q K, Zhu W, Song J W, Wang K Y, Wei L N, Zong Q J, Liu S H, Li S W, Liu Zhi, Zhang Q, Xu Y H, Cao X Y, Yang A, Wang H L, Yang B, Shen A, Yu G L, Wang L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 147303 (in Chinese) [刘义俊, 陈以威, 朱雨剑, 黄焱, 安冬冬, 李庆鑫, 甘祺康, 朱旺, 宋珺威, 王开元, 魏凌楠, 宗其军, 刘硕涵, 李世伟, 刘芝, 张琪, 徐瑛海, 曹新宇, 杨奥, 王浩林, 杨冰, Andy Shen, 于葛亮, 王雷 2023 物理学报 **72** 147303]

Effects of interlayer doping with functional groups on structural stability and electronic structure of bilayer graphene*

MIAO Yaping^{1)†} XIAO Shuli¹⁾ WU Fan¹⁾ FAN Wei^{1)2)‡}

1) (School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

2) (Key Laboratory of Functional Textile Material and Product of Ministry of Education, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(Received 14 October 2025; revised manuscript received 1 December 2025)

Abstract

In the graphene family, bilayer graphene (BLG) exhibits more diverse electronic structures and higher tunability than monolayer graphene due to its unique interlayer coupling effect. As a result, it has emerged as a crucial branch in functionalization research. By using its interlayer as an embedding channel, BLG avoids

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52202111) and the Shaanxi Fundamental Science Research Project for Mathematics and Physics, China (Grant No. 23JSQ020).

† Corresponding author. E-mail: miaoyaping@xpu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fanwei@xpu.edu.cn

impairing graphene's intrinsic conductivity, a common issue with surface modification. Furthermore, the interlayer coupling enables the synergistic engineering of its electronic structure, resulting in performance superior to that of monolayer graphene. Therefore, the interface of BLG represents a potential functionalization site. Based on the aforementioned research status and issues, all calculations in this study are performed using density functional theory (DFT) through the Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP). In order to accurately describe the van der Waals (vdW) interactions (π - π stacking) between the layers of AB-stacked BLG, the DFT-D3 method is employed for vdW correction to investigate the influence of functional groups on BLG electrical properties. This study focuses on four functional groups ($-\text{OH}$, $-\text{CO}$, $-\text{CHO}$, and $-\text{COOH}$), in which O and H atoms can readily form chemical bonds with the carbon atoms in BLG. Through interlayer modification, the interactions between these functional groups and the carbon atoms are analyzed to realize the regulation of interlayer coupling and electronic structure characteristics of BLG. Inserting $-\text{OH}$ and $-\text{CHO}$ into the interlayer of BLG results in higher stability and lower interfacial binding energy, whereas inserting $-\text{CO}$ and $-\text{COOH}$ leads to reduced stability. The Fermi level of BLG shifts to varying degrees when functional groups are inserted. Specifically, the insertion of $-\text{OH}$ or $-\text{COOH}$ causes the Fermi level to shift toward lower energy levels, reducing the highest occupied energy level. In contrast, the insertion of $-\text{CO}$ or $-\text{CHO}$ shifts the Fermi level towards higher energy levels, exciting more electrons to higher energy states and causing electron filling at elevated energy levels. The band structure of BLG undergoes significant modifications due to the insertion of functional groups. The original parabolic band dispersion is disrupted, and the band distribution becomes more complex, with line trajectories and crossing characteristics changed. The calculations of partial density of states (PDOS) and charge density difference reveal orbital hybridization and charge transfer between the functional groups and BLG. All four functional groups form covalent bonds with the carbon atoms of BLG, exhibiting characteristics of chemical adsorption. Moreover, the extent of charge transfer and the perturbation of charge density vary significantly among the different functional groups. This study aims to clarify the regulatory mechanisms and underlying principles of functional groups, providing a theoretical basis for designing BLG-based electronic materials with specific functionalities, while also enriching the research framework of interlayer functionalization in two-dimensional layered materials.

Keywords: first-principles calculation, bilayer graphene, functional group, electronic structure, charge transfer

DOI: [10.7498/aps.75.20251388](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251388)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251388](https://cstr.net/urn:cnki.net:CSTR:32037.14.aps.75.20251388)



官能团层间掺杂对双层石墨烯界面结构及其电子态调控

苗亚萍 肖淑莉 吴帆 樊威

Effects of interlayer doping with functional groups on structural stability and electronic structure of bilayer graphene

MIAO Yaping XIAO Shuli WU Fan FAN Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 040706 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251388

CSTR: 32037.14.aps.75.20251388

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251388>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

Au/CeO₂(111)表面吸附的电荷转移特性

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO₂(111) surface

物理学报. 2025, 74(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>

双层石墨烯薄膜体系中的四波混频特性

Four-wave mixing properties in bilayer graphene nanosystem

物理学报. 2023, 72(12): 126801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230012>

垂直电场下扭转双层石墨烯光学吸收性质的理论研究

Theoretical studies on optical absorption in twisted bilayer graphene under vertical electric field

物理学报. 2022, 71(5): 054203 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211406>

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene

物理学报. 2023, 72(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>

Si_n团簇/石墨烯($n \leq 6$)结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene

物理学报. 2021, 70(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>