低维材料中的缺陷效应与电子态调控

赵明文*, 夏曰源, 梅良模

山东大学物理学院, 济南 250100

* 联系人, E-mail: zmw@sdu.edu.cn

2020-12-16 收稿, 2021-02-09 修回, 2021-02-10 接受, 2021-02-14 网络版发表

国家自然科学基金(11774201)资助

摘要 低维材料具有大的比表面积、独特的电子结构和优异性能,在新能源、信息等领域具有重要的应用前景.低维材料所具有的特殊电子态可以突破传统半导体材料的尺寸极限,是后摩尔时代重要的候选材料.如何有效地调控低维材料电子结构以满足特定功能的需要是实现这一应用的关键.本文从一维纳米管和二维层状材料中的“缺陷效应”出发,对我们课题组在低维材料电子结构调控方面的研究结果进行综述,揭示空位和吸附原子等点缺陷以及表面修饰和内部填充等对材料的电子结构、电子自旋极化和激发态特性的调控机制与规律,为低维材料在新型电子器件等领域的应用提供依据.

关键词 纳米管, 二维材料, 缺陷效应, 电子态调控, 第一性原理计算

低维材料在一个或多个空间方向的电子运动受限,表现出“维度”效应.根据受限的维度不同,可以分为二维(2D)材料、一维(1D)材料和零维(0D)材料.以碳材料为例,金刚石是三维晶体材料,其中的碳(C)原子具有 sp^3 杂化的特征,而由 sp^2 杂化的C原子组成的石墨烯则是最具有代表性的二维材料.碳纳米管和富勒烯分别为一维材料和零维材料.低维材料中表面原子的比例远高于传统的薄膜材料,例如,单层石墨烯只有一个原子层,所有的原子都位于表面.低维材料大的比表面积有利于化学催化、气体分子吸附和原子掺杂等过程,在能源、环境和信息等领域具有重要的应用.另外,低维材料丰富的结构和特殊的量子限域效应为调控其电子结构提供了有效的途径.

1 准一维纳米材料: 纳米管

1.1 碳纳米管电子结构调控

单壁碳纳米管在结构上可以看成是由石墨烯片卷

曲而成的准一维管状结构.卷曲使石墨烯的晶格矢量 $C_h=na_1+ma_2$ (a_1 和 a_2 为石墨烯的基矢, n 和 m 为整数)在碳纳米管壁首尾重合, $|C_h|$ 为碳纳米管截面周长.碳纳米管的结构通常用结构指数(n, m)来表征,分为扶手椅形($n=m$)、锯齿形($m=0$)和一般手性的纳米管.碳纳米管的电子结构与结构指数密切相关.利用紧束缚模型可以证明,当 $n-m=3k$ (k 为整数)时,为金属型纳米管,其余的为半导体型纳米管^[1].多个单壁碳纳米管共轴嵌套,形成多壁碳纳米管.缺陷可以有效地调控碳纳米管的电子学特性,在设计和开发新型纳米电子和光电子器件等方面具有重要的应用前景.缺陷可以产生于碳纳米管的生长过程,也可以通过特定的物理化学过程对碳纳米管进行结构修饰,形成吸附、替代等定域缺陷,从而改变碳纳米管的电子结构,满足特定功能的需要.因此,研究碳纳米管的缺陷形成规律以及电子特性与缺陷结构的关系,对于碳纳米管在纳米电子器件等领域的应用具有重要的意义.

引用格式: 赵明文, 夏曰源, 梅良模. 低维材料中的缺陷效应与电子态调控. 科学通报, 2021, 66: 1998–2009

Zhao M W, Xia Y Y, Mei L M. Defect effects and electronic structure regulation in low-dimensional materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1998–2009, doi: [10.1360/TB-2020-1606](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1606)

1.1.1 Stone-Wales缺陷

理想结构的碳纳米管壁由弯曲的六边形组成。但是,在碳纳米管的生长过程中,也可能会形成五边形、七边形等结构缺陷。例如,分子动力学模拟显示,椅形单壁碳纳米管的开口处可以通过碰撞反应捕获具有热速度的 C_2 团簇,将 C_2 组装到管壁上形成由两个五边形和两个七边形(7-5-5-7)组成的共轭Stone-Wales定域缺陷^[2,3],如图1(a)所示。Stone-Wales定域缺陷改变了碳纳米管管壁局部的曲率,增强了管壁的反应活性。针对 NH_2 在Stone-Wales缺陷附近各个位置的吸附结构和吸附能的计算显示, NH_2 在两个五边形之间的两个C原子上的吸附能明显高于其他位置,表明该处的反应活性最高,碳纳米管曲率也最大^[4]。同时,Stone-Wales缺陷引起的局部应力会使碳纳米管极限强度降低约5%。因此,随着管壁缺陷密度的增大,碳纳米管极限强度会显著降低^[5]。Stone-Wales缺陷也会影响碳纳米管的发光特性。针对含Stone-Wales缺陷的碳纳米管的激发态动力学研究,发现了在杂质调控下光学选择定则的破坏和暗激子与明激子之间的转换过程,以及由缺陷引起的在长波长处的新发光通道,为调控碳纳米管的发光特性提供了一个有效的途径^[6]。

1.1.2 吸附原子和替位缺陷

分子动力学模拟显示,载能原子(或基团)与碳纳米管的碰撞反应可在碳纳米管壁上引入吸附缺陷。通过控制载能原子的能量,可以实现对碳纳米管壁的选择性功能化。以载能的甲烷(CH_4)分子与碳纳米管外壁的碰撞反应为例,模拟表明^[7]:(1)当入射能量在15~25 eV之间时,反应产物主要是 CH_3 修饰的碳纳米管。 CH_3 基团和碳纳米管壁之间形成C-C单键,属于典型的单键化学吸附修饰(图1(b))。(2)当入射能量在25~45 eV之间时,主要形成 CH_2 修饰。(3)当入射能量在45~70 eV之间时,主要形成CH修饰。 CH_3 和CH的修饰会在碳纳米管的费米面附近引入未占的杂质能级,而 CH_2 修饰的碳纳米管,其杂质能级远离费米面。

除化学吸附以外,N原子也可以通过其他方式加入碳纳米管的晶格结构中^[8,9]。其中最常见的是替位,即用N原子替代碳纳米管的某个C原子,这种替位掺杂一般不破坏碳纳米管的结构,但有时会伴随着C原子空位的产生(图1(c))。研究表明,上述3种结构对碳纳米管电子结构的影响不同。N原子化学吸附在碳纳米管外壁,会在靠近碳纳米管的价带顶附近引入未完全占据的杂质能级,表现出n型掺杂的特点;而N原子替代碳纳米管中

的C原子,则会在靠近导带底附近引入未完全占据的杂质能级,表现出n型掺杂的特点;当N原子替代碳纳米管的C原子,同时伴随产生一个C原子空位时,杂质能级出现在靠近价带顶附近,具有p型掺杂的特点。因此,通过修饰和掺杂可以在同一纳米管上形成PN结^[9]。

1.1.3 碳纳米管内填充

碳纳米管也可以通过内部填充改变电子结构。理论模拟表明,金属原子(如锂Li、银Ag等)可由碳纳米管的开口端进入管内并沿轴向扩散^[10]。锂原子在碳纳米管内扩散的势垒小于0.1 eV。在椅形碳纳米管中,锂原子能量最优的扩散路径是沿平行于管轴的方向,而在锯齿形的纳米管中则呈螺旋状。进入碳纳米管内的金属原子在低温下发生自发凝聚,形成排列规则的准一维金属纳米线。平衡状态下,不同直径的碳纳米管内锂原子的排列方式不同:在(6,0)碳纳米管内会形成一维原子链(轴相),如图1(d)所示;(5,5)碳纳米管内则形成由多股螺旋组成的壳层相,如图1(e)和(f)所示;(10,10)碳纳米管内形成共轴的两个壳层相和一个轴相共存的结构。这种锂-碳纳米管复合体中,原子比例Li/C随碳纳米管直径的增大而增大,在(10,10)碳纳米管中最高可以达到1:2.6,超过了锂-石墨复合体中的极限值1:6。碳纳米管内高的储锂密度和管内锂原子的易扩散性,预示着锂-碳纳米管复合体是一种理想的锂离子电池电极材料。此外,束缚于碳纳米管内的锂纳米线与碳纳米管之间存在明显的电荷转移,电子从锂原子转移到碳纳米管壁,抬高了碳纳米管的费米能级,使其具有金属性的特征^[10,11]。此外,金属银原子也可以在碳纳米管内自发凝聚形成准一维银纳米线。束缚于碳纳米管内的银原子达到一定浓度时,由于派尔斯不稳定性,其中的原子排列会发生二聚化,金属纳米线的电子态和碳纳米管的电子态相耦合,可改变碳纳米管的电子结构,在一定条件下发生半导体向金属的转变。由于碳纳米管的保护作用,管内的银纳米线即使在大气条件下也可以稳定存在,这为合成稳定的超细金属纳米线提供了新方案^[12]。

1.2 约束于碳纳米管内的氢分子系统

碳纳米管具有较大的比表面积和较强的吸附气体分子的能力,是一种非常具有应用前途的储氢材料。通常采用物理吸附、化学吸附或者形成金属氢化物等方法来提高碳纳米管的储氢能力。我们提出一种新的储氢机制,即通过非平衡注入的方法将氢原子置入两端封

图1 (网络版彩色)碳纳米管的缺陷结构。(a) Stone-Wales缺陷;(b) 甲基修饰;(c) 氮(N)原子吸附;(d)~(f) 管内填充金属锂纳米线

Figure 1 (Color online) Typical defects in carbon nanotubes. (a) Stone-Wales defect; (b) CH_3 decoration; (c) nitrogen adsorption; (d)~(f) lithium nanowire embedment

闭的碳纳米管内部,利用碳纳米管高机械强度的特点,在管内形成超高密度的内贮状态^[13,14]。分子动力学模拟显示,当入射能量在16~25 eV之间时,氢(H)原子有很大的概率(~27%)穿过单壁碳纳米管的管壁,进入碳纳米管的内部。因此,如果将氢原子的动能控制在合适的范围内(16~25 eV),采用非平衡注入的方法,可以将其高效注入碳纳米管内。进入碳纳米管内的氢原子之间会发生结合反应($\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$),形成氢分子(H_2)。随着进入碳纳米管内部的氢原子增多,氢原子和氢分子之间还会发生交换反应。该交换反应存在两类典型的过程,即快交换过程和慢交换过程,中间态 H_3 的寿命分别为~5.0和~40 fs。参与上述交换反应的氢分子的初始状态为高激发态,在快交换过程中生成的氢分子进一步被激发,而慢交换过程生成的氢分子却被“冷却”^[15]。

束缚于碳纳米管内的氢分子系统表现出特殊的相变规律。随压力(密度)增大,管内的氢分子系统发生自发凝聚,分别呈现出轴相(一维分子链)、壳层相(螺旋管状结构)以及轴相和壳层相共存的状态。在低温下,会形成结构有序的准一维氢分子晶格(图2(a))。以束缚于(5,5)碳纳米管内的氢分子系统为例,当氢分子的密度为20 kg/m^3 时,氢分子系统呈现单股轴相;当密度为51 kg/m^3 时,呈现双股轴相;当密度为90 kg/m^3 时,呈现三股壳层相。束缚于(10,10)碳纳米管内的氢分子密度达到158 kg/m^3 时,会呈现两个壳层相和一个轴相共存的状态。在低温(0.1 K)下,氢分子形成排列有序分子晶格。当温度升高到354.6~514.8 K时,约束于碳纳米管内的氢分子晶格开始融化,发生固体-液体相变。当温度

升高至651.1 K时,氢分子系统完全融化。同时,对氢分子系统内能和热容量的计算表明,在相变温度附近,系统的内能和热容量均发生突变。这些结果不仅对氢的高密度存储有着重要意义,而且为研究低维氢的金属化和极端情况下的超流现象提供了参考^[17,18]。

利用碳纳米管高机械强度的特点,可以在管内束缚高密度的准一维氢纳米线。理论计算表明,当外界压力达到163.5 GPa时,碳纳米管内绝缘的氢纳米线发生金属化(图2(b))。这一压强远低于传统氢金属化的临界压强(~450 GPa)。氢金属化压强的降低归因于碳纳米管对管内氢纳米线的“物理压力”(physical pressure)。进一步的模拟计算表明,该准一维金属氢的电子热容量随着温度的降低,在225 K附近发生突变,呈现超导特性(图2(c))。我们采用基于Eliashberg超导理论的模型,成功解释了束缚于碳纳米管内准一维氢纳米线的超导特性,证明准一维氢纳米线是一个具有强电子-声子相互作用的系统(图2(d), (e))。这为金属氢的研究提供了新思路^[16]。

1.3 其他类型纳米管

1.3.1 碳化硅纳米管

硅(Si)原子与C原子不同,倾向形成立体 sp^3 杂化,不利于形成类似碳纳米管的管状结构。但是,对于碳化硅材料而言,由于碳原子和硅原子之间的电荷转移(~0.45|e|),Si-C键具有明显的离子键成分,降低了单壁纳米管表面上悬挂键造成的结构不稳定性。此外,为了减少表面偶极矩,硅原子和碳原子尽可能地分布在同一个平面内,因此可以形成较为稳定的类似于碳纳米管结构的碳化硅纳米管^[19]。实验上通过多壁碳纳米管与 SiO 的反应,成功地用Si原子替代了碳纳米管中的部分C原子,合成了 $\text{Si}:\text{C}=1:1$ 的碳化硅纳米管^[20]。

我们的理论研究表明,碳化硅纳米管具有与碳纳米管完全不同的电子结构。所有的碳化硅纳米管均是半导体。产生上述差别的原因在于碳原子和硅原子之间的电荷转移,相应的电子波函数也具有很强的定域性,这不同于碳纳米管中C-C之间的共价相互作用以及具有较强离域性的 π 电子。碳化硅纳米管带隙宽度随管直径的减小而减小,表现出显著的尺寸效应。这种带隙的尺寸效应主要是由弯曲表面上电子态之间的杂化造成的。除了锯齿状碳化硅纳米管具有直接带隙外,其他手性的碳化硅纳米管均为间接带隙的半导体。

由于碳化硅纳米管中价电子密度分布具有不对称

图 2 (网络版彩色)束缚于(5,5)单壁碳纳米管内的氢分子纳米线的结构与超导特性^[16]。(a) 填充氢分子纳米线的(5,5)单壁碳纳米管的结构;(b) 氢分子纳米线(实线)和碳纳米管(虚线)的电子能带结构;(c) 氢分子纳米线的比热随温度的变化关系;(d) 氢分子纳米线电子-声子相互作用的谱函数;(e) 氢分子纳米线的超导特性与传统超导材料的比较

Figure 2 (Color online) The atomic structure and superconductivity of hydrogen nanowire confined in a (5,5) single-wall carbon nanotube^[16]. (a) Atomic structure of a hydrogen nanowire confined in a (5,5) single-wall carbon nanotube; (b) electronic band structures of the hydrogen nanowire (solid lines) and the carbon nanotube (dotted lines); (c) heat capacity of the hydrogen nanowire as a function of temperature; (d) spectral density of electron-phonon interaction of the hydrogen nanowire; (e) comparison of superconductivity between the hydrogen nanowire and conventional superconducting materials

性,对碳原子和硅原子进行修饰会对电子结构产生不同的影响,这为调控碳化硅纳米管的电子结构提供了有效途径。理论研究发现,H、CH₃和SiH₃都可以化学吸附在碳化硅纳米管的外壁上,形成稳定的修饰。当上述原子或基团吸附在碳化硅纳米管中的碳原子上时,会在带隙中靠近价带顶附近引入受主能级,表现出p型掺杂的特征;而对硅原子的修饰则会在靠近其导带底附近引入施主能级,表现出n型掺杂的特性^[19,21,22]。

1.3.2 厚壁纳米管

IV族、III-V族化合物和II-IV族化合物还倾向形成一种能量更为稳定的厚壁纳米管。与圆柱形多壁碳纳米管不同,这种厚壁纳米管可以用轴向沿<0001>方向,侧面为{10-10}晶面族的6个面围成的中空六棱柱来描述^[23],因此又称为棱柱形纳米管(faceted nanotubes),如图3(a)和(b)所示。这样的结构特征随壁厚度的增加变得更加明显。理论计算表明,这种厚壁纳米管在能量和热稳定性上均优于单壁和圆柱形多壁纳米管,其形成能与管壁的厚度成反比,而与纳米管的直径无关(图3(c)),这与单壁纳米管的能量变化规律明显不同^[24]。

一方面,厚壁纳米管中电子在径向的运动受限,导

致带隙宽度大于相应体材料的带隙。另一方面,清洁表面的厚壁纳米管由于表面上存在悬挂键,在带隙中会引入表面态,使带隙变窄。如果对厚壁纳米管的内外表面进行钝化(如氢化),饱和表面的悬挂键,厚壁纳米管的带隙宽度则主要由径向量子限域效应决定,即带隙宽度大于体材料的带隙,且随壁厚的增加而逐渐减小。厚壁纳米管和相应体材料的带隙之差与壁厚成反比,表现出与纳米线相似的尺寸效应(图3(d)),但厚壁纳米管中电子的限域效应比纳米线更明显^[23~26]。

2 二维层状纳米材料

2.1 石墨烯缺陷的电子自旋极化和磁性

石墨烯是由碳原子按照平面六边形蜂巢网格排列形成的二维材料。单层石墨烯只有一个原子层厚度,其中的碳原子呈现sp²杂化的特征。平面内碳原子之间的共价键使石墨烯具有很高的机械强度,而p_z轨道之间的π-π相互作用形成了在整个石墨烯内扩展的电子态。本征石墨烯的电子结构具有零带隙半导体的特征,导带和价带相接触于一点。相应的费米面也变成一个点

图3 (网络版彩色)厚壁纳米管的晶体结构和电子结构^[23]. (a) 结构示意图; (b) 多壁纳米管到厚壁纳米管转变示意图; (c) 厚壁碳化硅纳米管和纳米线的能量随管壁厚度(m)的变化关系; (d) 厚壁碳化硅纳米线的带隙随直径的变化关系

Figure 3 (Color online) Geometry and electronic structure of faceted nanotubes^[23]. (a) Atomic configuration; (b) schematic representation of the structure evolution from a multi-wall nanotube to a faceted nanotube; (c) the energies of faceted SiC nanotubes and nanowires as a function of the wall thickness (m); (d) the variation of electronic band gap (E_{gap}) as a function of the diameter of SiC nanowires

(Dirac点). 更有趣的是, 在Dirac点附近的电子能带呈现线性的能量-动量色散关系, 这种特殊的电子结构被称为Dirac锥. Dirac点附近载流子的运动遵从类似于质量为零的相对论Dirac方程, 因此可以用来模拟零质量的Dirac费米子的行为. 石墨烯在费米面附近的电子结构可以采用 p_z 轨道的紧束缚模型来描述. 这个基于六角蜂巢结构的紧束缚模型也是研究量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应的最早模型之一.

本征石墨烯中不存在电子的自旋极化, 其中的Dirac锥具有四重简并的特征, 分别来源于晶格结构中两个子格之间的对称性和电子的自旋简并. 碳材料中基于 p 电子的铁磁性在历史上是一个有争议的问题, 因为实验上观察到石墨的铁磁信号有可能来源于其中的磁性原子(如铁Fe等)污染, 同时 p 电子的自旋极化也一直缺乏强有力的理论支持. 我们从Hubbard模型出发, 结合密度泛函理论计算, 研究显示, 在石墨烯等蜂巢状结构的二维材料中, 空位缺陷或吸附原子缺陷(如H, F等)破坏了石墨烯两个子格的对称性, 造成 π - π 相互作用的“对称破缺”, 在费米面附近引入自旋极化的缺陷能级, 在缺陷周围形成局域磁矩. 局域磁矩的大小遵从Lieb定理, 空位缺陷在费米面附近产生的“杂质能带”形成

了高密度的共振态和自旋极化的巡游载流子, 使局域磁矩之间产生长程的铁磁耦合^[27-29]. 通常情况下, 石墨中由于热涨落所形成的空位缺陷浓度较低, 因此磁性非常弱. 我们提出, 利用非平衡碰撞反应方法提高空位缺陷密度, 控制空位缺陷类型, 从而增强石墨磁性. 对离子注入条件下空位缺陷的形成、扩散和复合过程的动力学模拟显示, 碳离子与石墨的碰撞反应可以在石墨中产生大量的空位缺陷, 其中以单空位缺陷的产额最大. 在碰撞过程中产生的一种四面体型的间隙原子缺陷也具有较弱的自旋极化.

在上述理论模拟的基础上, 我们采用70 KeV的碳离子注入高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG), 如图4(a)所示. 细致理论模拟和正电子湮灭谱测量均显示离子注入在石墨中产生了高浓度的空位缺陷^[30](图4(b)). 磁性测量表明, 原本完全抗磁的石墨经过碳离子注入后, 呈现明显的室温铁磁性, 碳离子注入石墨可以有效地提高石墨的剩余磁矩和磁化强度, 最大饱和磁化强度为 9.3×10^{-6} emu/g, 比质子注入石墨的磁化强度 1.1×10^{-6} emu/g高出了近一个量级(图4(c)). 碳离子注入后石墨的剩余磁矩随温度的变化关系在低温区服从自旋波理论, 在居里点附近服从二维各向异

图4 (网络版彩色)石墨和氮化硼纳米片中空位缺陷和吸附原子缺陷的电子自旋极化和磁性。(a) 碳离子注入HOPG和缺陷电子自旋极化的示意图; (b) 碳离子注入HOPG后正电子的寿命以及所对应的空位缺陷的分布^[30]; (c) 碳离子注入前(圆形标记)和注入后(方形标记)HOPG磁滞回线的变化^[31]; (d) 氟化辅助剥离氮化硼纳米片的示意图^[32]; (e) 氟化的氮化硼纳米片的剩余磁矩 M_r 随温度的变化关系^[32]

Figure 4 (Color online) Electron spin-polarization and magnetism in graphene and graphene-like BN nanosheets due to the vacancy and adatom defects. (a) Schematic representation of electron spin-polarization of defects in C^+ -implanted HOPG; (b) the lifetime spectrum of positrons in C^+ -implanted HOPG, the distribution of vacancy defects is presented in the insets of this figure^[30]; (c) the hysteresis loops of HOPG before (circle) and after (square) C^+ implantation^[31]; (d) schematic representation of the fluorination-assisted exfoliation of BN nanosheets^[32]; (e) the normalized remanent magnetic moments (M_r) of fluorinated BN nanosheets at different temperatures^[32]

性的Ising模型. 利用上述模型对实验结果的拟合, 给出的居里温度在450 K左右^[31]. 对样品进行退火处理以消除空位缺陷, 铁磁性也随之消失, 证明了石墨磁性与其空位缺陷密切相关^[30]. 这一系列的研究结果不仅揭示了石墨磁性的起源, 而且为提高石墨磁性提供了有效途径, 也为石墨烯等二维半导体材料在自旋电子器件领域的应用打下了基础.

我们进一步将基于空位缺陷自旋极化的理论模型推广到氮化硼(BN)和碳化硅(SiC)等宽带隙的半导体材料中. 理论计算表明, 利用氮化硼中两个子晶格之间在化学上的不等价性, 将吸附缺陷控制在同一子晶格上(例如, F原子吸附在B的子晶格上), 也可以引起电子的自旋极化, 形成局域磁矩. 磁矩的贡献主要来源于氟化的硼原子最近邻的氮原子. 局域磁矩之间通过直接交换作用形成铁磁序. 我们与实验课题组合作, 制备出了含有大量氟原子吸附缺陷的氮化硼单层和多层材料, 成功地观察到氟化引起的室温铁磁性^[32](图4(d), (e)). 此外, 立方碳化硅晶体中的硅空位缺陷也会发生电子的自旋极化, 产生局域磁矩. 通过电子掺杂(例如, 用氮原子替代碳原子), 不仅可以改变局域磁矩的大小, 而且

可以改变局域磁矩之间的磁耦合类型^[33,34]. 当该空位缺陷带两个负电荷时, 局域磁矩之间通过直接交换作用形成铁磁性. 该理论结果已经被实验课题组在离子辐照的碳化硅晶体中得到验证^[35,36]. 利用缺陷引入电子自旋极化的方法, 克服了过渡金属掺杂面临的团聚问题, 为制备自旋半导体材料提供了新途径.

2.2 二维拓扑材料设计及电子结构调控

拓扑绝缘体是一类重要的拓扑材料. 与传统的半导体和导体材料不同, 在电子自旋-轨道耦合效应作用下, 拓扑绝缘体内部存在带隙, 在低温下具有电子绝缘性, 而边界则出现导电的边界态. 边界态的电子由于受到拓扑保护, 免受非磁性杂质的散射, 可以有效地降低传输能耗. 因此, 拓扑绝缘体是设计制造高性能、低功耗电子器件的理想材料. 石墨烯是理论上最早提出的二维拓扑材料之一. 但是, 石墨烯的电子自旋-轨道耦合效应太弱, 难以在目前实验能达到的低温下观察到量子自旋霍尔效应. 拓宽拓扑绝缘体的材料范围, 提高拓扑绝缘体材料的稳定性和体带隙值, 是实现拓扑绝缘体应用的关键.

2.2.1 III-V族二维材料

III-V族化合物是一类传统半导体材料。实验上已经合成了多种二维III-V族材料。这些二维材料表现出与体材料相似的半导体特性。我们的理论研究表明,通过对这些二维材料进行表面修饰,饱和表面的悬挂键,可以有效提高其化学和动力学稳定性。以铋化镓(GaBi)单层材料为例,表面氯化可以消除声子谱的虚频,提高动力学稳定性。对于二维氮化镓(GaN)单层材料,则可以采取表面氟化处理,提高其稳定性。

表面卤化不仅可以提高其稳定性,而且可以有效地调控其电子能带结构。例如,表面氯化的铋化镓单层在费米面附近造成s轨道和 p_{xy} 轨道能带的翻转。对s和 p_{xy} 轨道的紧束缚模型哈密顿分析显示,表面卤化形成的偶极电场改变了Ga和Bi轨道的电子在位能(on-site energy),引起了能带的翻转。进一步的计算表明,电子的自旋-轨道耦合效应可以在布里渊区的中心(Γ)打开一个0.95 eV的直接带隙,在费米面附近形成Rashba型的自旋劈裂,全局的间接带隙为0.65 eV。同时,电子自旋-轨道耦合效应在纳米带的边界上形成拓扑保护的边界态。上述结果显示, Γ 处打开的带隙具有拓扑非平庸性。因此,氯化的铋化镓单层材料是二维拓扑绝缘体材料。由于其体带隙0.65 eV远高于室温下热运动动能(26 meV),有望在室温下实现量子自旋霍尔效应^[37]。

对于砷化镓(GaAs)这类III-V族二维材料,表面修饰(如氟化)后,仍然呈现半导体特性。针对这类问题,我们提出了利用应力调控电子结构,实现由半导体到拓扑绝缘体转变的理论方案,并发展了相应的紧束缚模型。以砷化镓二维材料为例,理论计算显示,在拉伸应变下,s、 p_x 和 p_y 轨道之间的杂化发生相应的变化,当应变超过一定数值($\sim 6.7\%$)时,发生s能带和 p_x/p_y 能带的翻转。在电子自旋-轨道耦合效应作用下,打开一个拓扑非平庸的带隙,变成二维拓扑绝缘体。对边界态的计算证明了电子结构的拓扑非平庸性。对于氟化的砷化镓二维材料,拉伸应变导致的拓扑非平庸带隙为0.26 eV,远高于室温下热运动的动能(~ 26 meV),有望用于实现室温量子自旋霍尔效应^[38]。这种应力诱导的半导体-拓扑绝缘体的转变,目前已经成为调控二维材料的电子结构,形成拓扑电子态的主要方法之一。

2.2.2 二维金属-有机材料

由过渡金属原子和有机配体形成的二维金属-有机框架材料(two-dimensional metal-organic frameworks,

2D-MOFs)具有丰富的几何构型和独特的电子结构。我们从理论上预言了一类具有拓扑非平庸电子态的2D-MOFs材料。这类材料在晶体结构上具有Kagome晶格结构的特点。其费米面附近的能带由一个拓扑平带和两个相交叉的Dirac能带组成,费米面可以处在拓扑平带和Dirac能带之间,也可以位于Dirac能带的Dirac点上。电子自旋-轨道耦合效应可以在这两处打开一个拓扑非平庸的带隙。以二硫纶(bis-dithiolene)和Mn组成的Kagome晶格为例,理论计算表明,该2D-MOF具有自旋极化的电子态,费米面位于Dirac点,在电子自旋-轨道耦合效应作用下,Dirac点处打开一个拓扑非平庸的带隙(~ 2.4 meV),可以在 ~ 27 K温度下实现量子反常霍尔效应^[39]。

HTT-Pt是由乙醇化三苯基(hexathiolo triphenylene)和铂(Pt)原子组成的二维金属-有机框架结构材料,目前正在实验上合成,其中Pt原子的排列具有典型的Kagome晶格特征。本征的HTT-Pt是常规半导体材料。我们的理论计算表明,电子掺杂可以使HTT-Pt产生由传统的半导体到量子自旋霍尔绝缘体(quantum spin Hall)和量子反常霍尔绝缘体(quantum anomalous Hall)的转变。在低掺杂浓度下($4.14 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$),HTT-Pt具有非零的 Z_2 拓扑不变量,可以用于实现量子自旋霍尔效应。当电子掺杂的浓度达到 $8.28 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时,时间反演对称被打破,形成陈数为1的量子反常霍尔绝缘态,拓扑非平庸的带隙达到42.5 meV。这种电子掺杂导致的多重拓扑相变为量子相变的研究和器件应用提供了材料基础^[40]。

双亚胺硫基(bis-iminothiolato)和金属镍(Ni)也可以形成具有类似Kagome晶格结构特征的二维金属-有机材料($\text{Ni}_3\text{C}_{12}(\text{NH})_6\text{S}_6$)^[41](图5(a))。与通常意义上的Kagome晶格不同,这种二维金属-有机材料在费米面附近的电子态不仅来源于金属镍原子,而且亚胺硫基中的原子轨道对费米面附近的电子态也有显著的贡献。为此,我们提出了一个基于二维边心蜂巢(line-centered honeycomb, LCH)结构的紧束缚模型,描述费米面附近的电子能带结构(图5(b))。这种LCH晶格模型具有一种特殊的电子能带结构:线性Dirac锥与穿过Dirac点的无色散的拓扑平带共存,可以用来模拟Kane费米子的行为(图5(c)-(e))。第一性原理计算表明, $\text{Ni}_3\text{C}_{12}(\text{NH})_6\text{S}_6$ 在费米面附近的电子能带结构具有上述特征,而且通过施加双轴应力可以有效调控费米面附近的电子能带结构和拓扑特征^[42]。与三维的Kane费米子材料如

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ^[43]相比, 应力调控具有可逆性, 为Kane费米子系统的研究和应用开辟了新的途径。

Cu-BHT是由铜(Cu)和苯硫醛(benzenehexathial)组成的二维金属-有机结构。实验研究表明, Cu-BHT具有

很高的电子电导率, 在室温下可以达到 1580 s/cm ^[44]。值得注意的是, 目前高温超导材料中通常具有平面配位的Cu-O、Cu-S和Fe-Se化学键(图6(a), (b))。Cu-BHT中也包含类似的Cu-S键(图6(c))。因此, 这种二维金属-有

图5 (网络版彩色)过渡金属原子镍(Ni)与双亚胺硫基(bis-iminothiolato)形成的2D-MOF结构和相应的紧束缚能带^[41]。(a) 晶体结构; (b) 二维心蜂巢结构模型; (c)-(e) 紧束缚电子能带结构

Figure 5 (Color online) Lattice structure and tight-binding electronic band structures of bis-iminothiolato nickel 2D-MOF^[41]. (a) Lattice structure; (b) model of line-centered 2D honeycomb lattice; (c)-(e) tight-binding electronic band structures

图6 (网络版彩色)二维金属-有机框架结构的超导特性^[45]。(a) 高温超导体中的Cu-O面; (b) FeSe超导材料中的Fe-Se 面; (c) 二维Cu-BHT的晶体结构; (d) Cu-BHT中的费米面和电子-声子相互作用强度分布; (e) Cu-BHT的声子谱和电子-声子相互作用强度分布; (f) Cu-BHT多层的电子-声子相互作用强度和超导转变温度随材料厚度的变化关系

Figure 6 (Color online) The superconductivity of two-dimensional metal-organic frameworks (2D MOFs)^[45]. (a) The Cu-O plane of high-temperature superconductors; (b) the Fe-Se plane in superconducting FeSe materials; (c) atomic structure of Cu-BHT monolayer; (d) the phonon spectrum and the distribution of electron-phonon interaction strength of Cu-BHT; (e) the phonon spectrum and the electron-phonon interaction strength of Cu-BHT monolayer; (f) the electron-phonon interaction strength (λ) and critical temperature (T_c) of Cu-BHT multilayers as a functional thickness

机材料的超导特性是一个非常有趣的问题。我们的第一性原理计算表明, Cu-BHT是一种BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)超导材料, 单层Cu-BHT的超导转变温度为4.43 K, 而层状块体Cu-BHT的超导转变温度为1.58 K。不同于二维无机超导材料中界面效应对超导转变温度的增强机制, 单层Cu-BHT超导转变温度的提高来源于原子的面外(out-of-plane)振动软模^[45]。这是在理论上首次预言的二维有机超导材料, 目前已经得到实验研究的支持^[46]。实验上测得的单层和块体Cu-BHT的超导转变温度分别为~3K和0.25 K(图6(f))。此外, Cu-BHT材料良好的导电性和强电子各项异性在锂-硫电池^[47]和双曲负折射效应^[48]等领域也具有重要的应用前景。

3 总结与展望

低维材料具有独特结构和优异性能, 已经成为物理、化学和材料等领域的研究热点。缺陷和界面对低维材料电子结构的调控效应表现出与传统晶体材料不

同的机制和规律, 为纳米电子器件应用开辟了新途径。碳纳米管的中空结构为研究约束于纳米空间中的物理化学过程提供了一个理想的“容器”。利用碳纳米管高机械强度的特点, 通过非平衡注入的方法在碳纳米管内形成高密度的氢分子系统, 可以在相对“较低”的压强下实现氢纳米线的金属化和超导特性。如果在碳纳米管内形成氢的同位素(氘、氚)的高密度存储, 将在热核聚变方面具有潜在的应用。此外, 通过空位和吸附原子缺陷在石墨等非金属材料中实现p电子的自旋极化和磁性, 拓宽了磁性材料的范围, 为石墨烯等在自旋电子学领域的应用开辟了新途径。由过渡金属原子和有机配体组成的二维金属-有机材料是低维材料研究的一个新领域。这类材料结构丰富, 过渡金属原子和有机配体之间的协同作用会导致一系列新奇的物理现象和规律, 包括Kane费米子、超导、负折射等。二维金属-有机材料还表现出较好的电催化特性, 同样也来源于过渡金属原子和有机配体之间的协同作用^[49-54], 这为催化剂设计提供了新思路。

参考文献

- 1 Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2204-2206
- 2 Xia Y, Ma Y, Xing Y, et al. Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2000, 61: 11088-11092
- 3 Xia Y, Zhu J Z, Zhao M, et al. Enhancement of hydrogen physisorption on single-walled carbon nanotubes resulting from defects created by carbon bombardment. *Phys Rev B*, 2005, 71: 075412
- 4 Zhao M, Xia Y, Lewis J P, et al. Chemical reactivity of single-walled carbon nanotubes to amidogen from density functional calculations. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 9599-9603
- 5 Xia Y, Zhao M, Ma Y, et al. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes with defects under hydrostatic pressure. *Phys Rev B*, 2002, 65: 155415
- 6 Mu J, Ma Y, Yin H, et al. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes: The role of Stokes shift and impurity levels. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 137401
- 7 Li F, Xia Y, Zhao M, et al. Selectable functionalization of single-walled carbon nanotubes resulting from CH_n ($n=1-3$) adsorption. *Phys Rev B*, 2004, 69: 165415
- 8 Zhao M, Xia Y, Ma Y, et al. Exohedral and endohedral adsorption of nitrogen on the sidewall of single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2002, 66: 155403
- 9 Zhao M, Xia Y, Lewis J P, et al. First-principles calculations for nitrogen-containing single-walled carbon nanotubes. *J Appl Phys*, 2003, 94: 2398-2402
- 10 Zhao M, Xia Y, Mei L. Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2005, 71: 165413
- 11 Zhao M, Xia Y, Liu X, et al. Curvature-induced condensation of lithium confined inside single-walled carbon nanotubes: First-principles calculations. *Phys Lett A*, 2005, 340: 434-439
- 12 Li W, Zhao M, Xia Y, et al. Silver-filled single-walled carbon nanotubes: Atomic and electronic structures from first-principles calculations. *Phys Rev B* 2006, 74: 195421
- 13 Ma Y, Xia Y, Zhao M, et al. Hydrogen storage capacity in single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2002, 65: 155430
- 14 Ma Y, Xia Y, Zhao M, et al. Collisions of deuterium and tritium atoms with single-wall carbon nanotube: Adsorption, encapsulation, and healing. *Phys Lett A*, 2001, 288: 207-213
- 15 Xia Y, Zhao M, Li F, et al. Recombination and exchange reactions of hydrogen and dihydrogen molecular condensation in single-walled carbon

- nanotubes. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4711–4715
- 16 Xia Y, Yang B, Jin F, et al. Hydrogen confined in a single wall carbon nanotube becomes a metallic and superconductive nanowire under high pressure. *Nano Lett*, 2019, 19: 2537–2542
 - 17 Xia Y, Zhao M, Ma Y, et al. Condensation and phase transition of hydrogen molecules confined in single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2003, 67: 115117
 - 18 Xia Y, Zhao M, Liu X, et al. Special structures and properties of hydrogen nanowire confined in a single walled carbon nanotube at extreme high pressure. *AIP Adv*, 2012, 2: 022161
 - 19 Zhao M, Xia Y, Li F, et al. Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes: Density functional calculations. *Phys Rev B*, 2005, 71: 085312
 - 20 Sun X H, Li C P, Wong W K, et al. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14464–14471
 - 21 Zhao M, Xia Y, Zhang R Q, et al. Manipulating the electronic structures of silicon carbide nanotubes by selected hydrogenation. *J Chem Phys*, 2005, 122: 214707
 - 22 He T, Zhao M, Xia Y, et al. Tuning the electronic structures of semiconducting SiC nanotubes by N and NH_x ($x=1,2$) groups. *J Chem Phys*, 2006, 125: 194710
 - 23 Wang Z, Zhao M, He T, et al. Orientation-dependent stability and quantum-confinement effects of silicon carbide nanowires. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12731–12735
 - 24 Zhao M, Xia Y, Liu X, et al. First-principles calculations of AlN nanowires and nanotubes: Atomic structures, energetics, and surface states. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8764–8768
 - 25 Zhang X, Zhao M, Yan S, et al. First-principles study of ZnS nanostructures: Nanotubes, nanowires and nanosheets. *Nanotechnology*, 2008, 19: 305708
 - 26 Li L, Zhao M, Zhang X, et al. Theoretical insight into faceted ZnS nanowires and nanotubes from interatomic potential and first-principles calculations. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3509–3514
 - 27 Li W, Zhao M, He T, et al. Concentration dependent magnetism induced by hydrogen adsorption on graphene and single walled carbon nanotubes. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322: 838–843
 - 28 Li W, Zhao M, Zhao X, et al. Hydrogen saturation stabilizes vacancy-induced ferromagnetic ordering in graphene. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 13699–13706
 - 29 Li W, Zhao M, Xia Y, et al. Covalent-adsorption induced magnetism in graphene. *J Mater Chem*, 2009, 19: 9274–9282
 - 30 Yang X, Xia H, Qin X, et al. Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite. *Carbon*, 2009, 47: 1399–1406
 - 31 Xia H, Li W, Song Y, et al. Tunable magnetism in carbon-ion-implanted highly oriented pyrolytic graphite. *Adv Mater*, 2008, 20: 4679–4683
 - 32 Du M, Li X, Wang A, et al. One-step exfoliation and fluorination of boron nitride nanosheets and a study of their magnetic properties. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3645–3649
 - 33 Zhao M, Pan F, Mei L. Ferromagnetic ordering of silicon vacancies in N-doped silicon carbide. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 012508
 - 34 Xi Y, Zhao M, Wang X, et al. Honeycomb-patterned quantum dots beyond graphene. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17743–17749
 - 35 He X, Tan J, Zhang B, et al. Irradiation-induced magnetic ordering in SiC: Experimental results and a density functional study. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 262409
 - 36 Liu Y, Wang G, Wang S, et al. Defect-induced magnetism in neutron irradiated 6H-SiC single crystals. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 087205
 - 37 Li L, Zhang X, Chen X, et al. Giant topological nontrivial band gaps in chloridized gallium bismuthide. *Nano Lett*, 2015, 15: 1296–1301
 - 38 Zhao M, Chen X, Li L, et al. Driving a GaAs film to a large-gap topological insulator by tensile strain. *Sci Rep*, 2015, 5: 8441
 - 39 Zhao M, Wang A, Zhang X. Half-metallicity of a Kagome spin lattice: The case of a manganese bis-dithiolene monolayer. *Nanoscale*, 2013, 5: 10404–10408
 - 40 Zhang X, Wang Z, Zhao M, et al. Tunable topological states in electron-doped HTT-Pt. *Phys Rev B*, 2016, 93: 165401
 - 41 Sun X, Wu K H, Sakamoto R, et al. Conducting π -conjugated bis(iminothiolato)nickel nanosheet. *Chem Lett*, 2017, 46: 1072–1075
 - 42 Wang A, Zhao X, Zhao M, et al. Kane fermion in a two-dimensional π -conjugated bis(iminothiolato)nickel monolayer. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 614–619
 - 43 Orlita M, Basko D M, Zholudev M S, et al. Observation of three-dimensional massless Kane fermions in a zinc-blende crystal. *Nat Phys*, 2014, 10: 233–238
 - 44 Huang X, Sheng P, Tu Z, et al. A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour. *Nat Commun*, 2015, 6: 7408
 - 45 Zhang X, Zhou Y, Cui B, et al. Theoretical discovery of a superconducting two-dimensional metal–organic framework. *Nano Lett*, 2017, 17: 6166–6170

- 46 Huang X, Zhang S, Liu L, et al. Superconductivity in a copper(II)-based coordination polymer with perfect Kagome structure. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 146–150
- 47 Li F, Zhang X, Liu X, et al. Novel conductive metal–organic framework for a high-performance lithium–sulfur battery host: 2D Cu-benzenehexathial (BHT). *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 15012–15020
- 48 Gao H, Wang Z, Ma X, et al. Hyperbolic dispersion and negative refraction in a metal-organic framework Cu-BHT. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 065206
- 49 Song X, Wang J, Qi S, et al. Bifunctional electrocatalytic activity of bis(iminothiolato)nickel monolayer for overall water splitting. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 25651–25656
- 50 Fan Y, Song X, Qi S, et al. Li-III-VI bilayers for efficient photocatalytic overall water splitting: The role of intrinsic electric field. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 26123–26130
- 51 Qi S, Wang J, Song X, et al. Synergistic trifunctional electrocatalysis of pyridinic nitrogen and single transition-metal atoms anchored on pyrazine-modified graphdiyne. *Sci Bull*, 2020, 65: 995–1002
- 52 Wang J, Fan Y, Qi S, et al. Bifunctional HER/OER or OER/ORR catalytic activity of two-dimensional $\text{TM}_3(\text{HITP})_2$ with $\text{TM} = \text{Fe-Zn}$. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 9350–9359
- 53 Wang J, Wang J, Qi S, et al. Stable multifunctional single-atom catalysts resulting from the synergistic effect of anchored transition-metal atoms and host covalent–organic frameworks. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 17675–17683
- 54 Wang J, Wang J, Song X, et al. Multifunctional electrocatalytic activity of coronene-based two-dimensional metal-organic frameworks: TM-PTC. *Appl Surf Sci*, 2020, 511: 145393

Summary for “低维材料中的缺陷效应与电子态调控”

Defect effects and electronic structure regulation in low-dimensional materials

Mingwen Zhao^{*}, Yueyuan Xia & Liangmo Mei

School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China

^{*} Corresponding author, E-mail: zmw@sdu.edu.cn

Low-dimensional materials have been drawing increasing interest due to the unique structures and fascinating properties which are quite promising for wide-range application ranging from new energy resources to information technology. The exotic electronic states of the low-dimensional materials which arise from the quantum-confinement effects of electrons render a potential strategy to overcome the size-limitation of traditional semiconducting materials and continue the Moores' law which is difficult for the conventional bulk materials. The electronic structure modulation of low-dimensional materials to meet the relevant requirements serves as the key to reach this goal. Notably, in low-dimensional materials, the defect effects are more remarkable than those in bulk materials due to the high specific surface area and quantum confinement effects. Moreover, the compatibility of low-dimensional materials to nanoscaled devices is crucial for the next-generation device applications. Here, we focus on the role of defects in electronic structure modulation of one- (1D) and two-dimensional (2D) materials to summarize works of our group relevant to this topic in recent years. The point defects, such as vacancies and adatoms (or functional groups) are revealed to have significant contribution to the electron spin-polarization and excited states. The ferromagnetism of the metal-free materials is demonstrated in wide range of materials, such as graphite, hexagonal boron nitride and silicon carbide both theoretically and experimentally. The spin-polarization of p electrons in these materials enriches the family of ferromagnetic materials and offers a promising strategy for spintronics device applications. The hollow structure of carbon nanotubes provides an ideal platform for the study of atomic reaction, diffusion and condensation processes confined in nanospace. The electronic band structures of carbon nanotubes can be effectively regulated by encapsulating metal or hydrogen nanowires. Ultrahigh density of hydrogen nanowires can be confined inside carbon nanotubes, thanks to the excellent mechanical properties, which lead to metallization or superconductivity of the 1D hydrogen systems at relative low pressure and high temperature, due to the “physical compression” effect of carbon nanotubes. The superconducting hydrogen can be well explained in terms of the Eliashberg superconductivity theory for electron-phonon strong-coupling system. The metallization and superconducting phase of hydrogen nanowires encapsulated in carbon nanotubes open a promising platform for study of low-dimensional superconductivity at high pressure. Additionally, metal-organic frameworks (MOFs) which are composed of transition metal (TM) atoms and organic ligands emerged as a new family of 2D materials. Compared with traditional 2D materials, MOFs have the advantages of structural diversity, porous configurations, tunable electronic band structures. Some lattice models, such as Kagome, Lieb and Ruby lattice models can be achieved in 2D MOFs. The synergistic effect of TM atoms and organic ligands leads to exotic properties, such as Kane fermions, topological electronic states (quantum spin Hall effects and quantum anomalous Hall effect), superconductivity, high catalytic activity, etc. The well-distributed TM atoms in the porous structures of 2D MOFs facilitate the catalysis in hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR), which hold great promise in water splitting and fuel cells. In view of the experimental progresses on the synthesis of diverse 2D MOFs, the fascinating properties of 2D MOFs bring about new concepts for electronic devices and catalysis design.

nanotube, two-dimensional materials, defect effect, electronic structure modulation, first-principles calculation

doi: [10.1360/TB-2020-1606](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1606)