



论文

石墨烯上吸附金原子团的电子结构性能研究

朱颖*, 王永欣

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710000

*联系人, E-mail: ellen890601@163.com

收稿日期: 2013-06-07; 接受日期: 2013-09-17

国家自然科学基金资助项目(批准号: 51174168, 51274167)

摘要 金属原子吸附于石墨烯上可以改善石墨烯的物理性能. 本文采用第一性原理研究石墨烯上吸附不同数目, 不同结构的金原子团. 研究发现, 比起单原子吸附, 石墨烯表面更容易吸附多个金原子. 线性型吸附结构的原子间相互作用大, 吸附能比其他结构有所增加, 电荷转移量大, 体系更稳定. 体系的磁性大小也与吸附结构相关, 直线型吸附结构无磁性, 且吸附结构越不对称, 净磁矩越大. 研究表明, 吸附不同结构的 Au 原子团, 可以改变石墨烯本身的能带结构, 使其具有金属性或者半导体性的电子性能, 具有广泛的应用领域.

关键词 金原子簇吸附石墨烯, 第一性原理, 电子结构性质

PACS: 31.15.Ar, 32.10.Dk, 31.10.+z

doi: 10.1360/132013-277

1 引言

2004 年英国曼彻斯特大学物理和天文系的 Geim 和 Novoselov 用机械剥离法成功发现石墨烯并引起了广泛重视^[1,2]. 石墨烯作为首个二维单原子层原子晶体, 以其强大的电子迁移速度, 异常的量子霍尔效应, 优秀的力学性能和热导性能等掀起了材料界的新风暴. 这些性能意味着石墨烯几乎可以世界上替代任何一种材料^[3–6]. 仅从新型电子材料这一方面来说, 与传统硅材料相比, 石墨烯具有更加独特的优势: 在室温下, 电子穿过石墨烯几乎没有任何阻力; 石墨烯本身就是很好的导热材料, 可以很快散发热量. 这使研发高运算速度的超级计算机成为可能^[7]. 此外, 石

墨烯具有高度稳定的物理化学性质, 当硅材料无法再分割的更小时, 继续分割的石墨烯依然遵从摩尔定律.

石墨烯吸附原子可以改善石墨烯电子结构和性质, 可以广泛应用于催化、电子以及敏感件的制备中. 近些年, 已经有学者开始关注石墨烯表面吸附碱金属、贵金属以及过渡金属原子^[8–13]. Wang 等人^[14]研究了石墨烯表面吸附 Zn 原子团的电子性能, Okazaki-Maeda 等人^[15,16]则进一步研究了 Pt 原子团的整个生长过程. Srivastava 等人^[17]研究了石墨烯吸附有锚原子的 Au 原子团和 Fe 原子团的电子结构、性能.

本文从理论上研究不同数目、不同结构的金原子团吸附石墨烯的电子结构的影响, 探讨最优化的吸

引用格式: 朱颖, 王永欣. 石墨烯上吸附金原子团的电子结构性能研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 305–310

Zhu Y, Wang Y X. Absorption of Au_n clusters and the electronic properties of graphene (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 305–310, doi: 10.1360/132013-277

附结构, 研究结构对金原子团吸附类型和石墨烯轨道杂化的影响.

2 计算模型和方法

本文基于第一性原理密度泛函理论的 VASP 软件包, 该软件已经成功的应用于金属-半金属表面的相互作用的研究^[18,19], 使用广义梯度近似 GGA 修正的 PBE 泛函形式计算结构弛豫和电子结构^[20]. 采用 US-PP 超软赝势来描述原子实和电子之间的相互作用, 截断能设为 400 eV. Au 原子和 C 原子的价电子分别按照 6s5d 以及 2s2p 处理. 石墨烯平面设为 xy 方向, 法线方向设为 z 方向, 真空层取 15 Å. K 点取 5×5×1 Gamma-centered 网格对应第一布里渊区, 计算时考虑自旋极化. 计算 DOS 图时, K 点设为 20×20×1 Gamma-centered 网格.

计算采用包含 32 个碳原子的 4×4×1 的超晶胞石墨烯吸附不同数目的金原子团. 这里将覆盖度 ML 定义为吸附原子数和石墨烯本身含 C 碳原子数目的比值. 吸附原子一般吸附在三个高对称的吸附位上, 分别是位于 C 原子正上方的顶位(T 位), C—C 键之间的桥位(B 位), 以及石墨烯六方格子中心的穴位(H 位), 如图 1 所示.

平均原子吸附能 E_{adsorb} 公式为

$$E_{\text{adsorb}} = \{ (E_{\text{gra}} + nE_{\text{M}}) - E_{\text{nM+gra}} \} / n.$$

其中, E_{gra} 代表完整石墨烯的体系能量, $E_{\text{nM+gra}}$ 是吸附后 Au-graphene 体系总能量, E_{M} 是单个金原子的能量, n 为吸附个数. 吸附高度定义为垂直于石墨烯片层方向上 Au 原子到石墨烯平面的最近距离. 吸附能越高, 说明体系越稳定, 实际中形成该吸附结构的可能性也越大.

3 结果与讨论

优化石墨烯晶格, 晶格常数为 2.461 Å, 这个计算和实验值 2.46 Å 基本吻合^[21], 本文采用此优化值进行计算. 为了描述方便, 将石墨烯平面设为 xy 平面, z 方向为平面法线方向, 所有原子允许在各方向上弛豫.

3.1 吸附位置的影响

分别在不同高对称位进行单原子吸附完整石墨烯的计算, 发现吸附能均小于 1 eV/atom, 属于典型的物理吸附. 其中穴位的吸附能最小, 为 0.024 eV/atom,

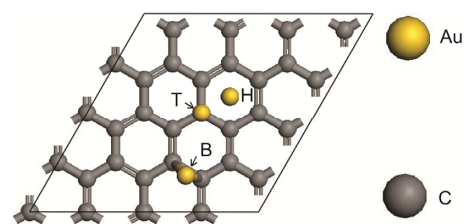


图 1 (网络版彩图) 石墨烯高对称吸附位置示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of absorption site.

这主要是因为穴位的电子密度低于顶位和桥位的电子密度. 桥位吸附能为 0.154 eV/atom, 顶位的吸附能最高, 达到了 0.258 eV/atom. 由此可以看出, 顶位是最稳定的单原子吸附位置, 这与文献[22]研究结果一致. 顶位吸附 Au 原子时, 吸附原子下方的 C—C 键键长伸长为 2.485 Å, 晶格畸变率为 0.975%, 说明金原子吸附对石墨烯本身结构有影响. 从吸附高度上来看, 顶位的吸附高度和桥位相差不多, 分别为 2.304 Å 和 2.294 Å, 穴位的吸附高度相对较高, 达到了 2.352 Å, 吸附作用最弱, 这与穴位的电子密度低有关, 和吸附能所反映的情况一致.

3.2 Au 原子团的结构结构和电子性能

多原子吸附于石墨烯上, 由于原子吸附的结构不同, 各个原子之间相互作用, 引起的电子性能也不尽相同. 这里为了简化研究内容, 只探究 Au 原子团均吸附在顶位时的原子团结构. Au_n ($n=2-4$) 原子团吸附于石墨烯上, 主要的结构构型(优化后)如图 2 所示. 当 $n=2$ 时, 主要的吸附结构是间隔一个 C 原子的间位构型和六方形对位吸附构型, 分别对应于图 2 中 a 和 b. 双原子吸附石墨烯的平均原子吸附能比单原子要高, 间位吸附的吸附能为 0.570 eV/atom, 对位吸附的吸附能更高, 为 0.751 eV/atom, 吸附高度分别为 2.730 Å 和 2.535 Å, 符合吸附能规律. 三原子吸附也有两种结构, 一种线性结构, 一种三角结构, 同图 2(c) 和(d). 三角结构的平均原子吸附能为 0.851 eV/atom, 吸附高度 2.322 Å. 相比三角结构, 直线型更加稳定, 吸附能也更高, 为 1.288 eV/atom, 吸附高度为 2.747 Å. 四个金原子吸附时情况比较复杂, 分成四面体型, 直线型, 以及四边形结构, 分别对应图 2 中的(e)–(g)结构. 其中直线型结构依然是最稳定的结构, 吸附能为 1.628 eV/atom, 明显高于四边形结构 1.264 eV/atom 和四面体结构 0.798 eV/atom 的吸附能. 这与 Dai 和 Xie 等人^[23,24]研究的 Pt 原子团吸附于石墨烯时的吸附

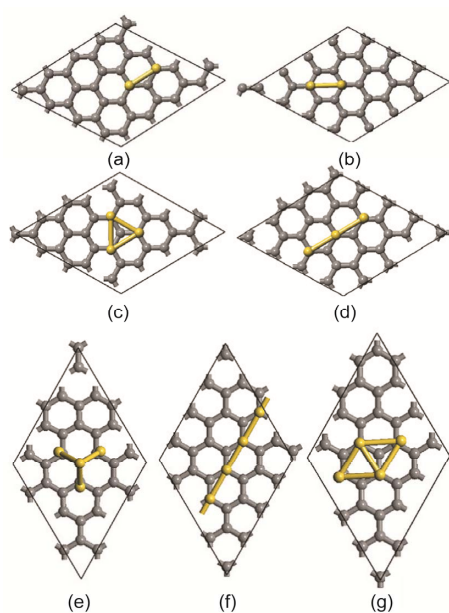


图 2 金原子团吸附结构模型(优化后)

Figure 2 The seven configuration of Au_n cluster absorbed on graphene after optimization.

能规律基本一致.

利用 Bader 电荷^[25]分析电荷转移情况,发现三角形结构金原子团的平均电荷量为 10.967e, 向石墨烯的 C 原子转移总电荷 0.0989e, 而直线型结构中电荷从石墨烯向金原子团转移了 0.2876e. 而四面体结构时, 距石墨烯最近的三个金原子的平均吸附高度为 2.295 Å, 平均电荷 10.9601e, 最远的金原子的吸附高度为 4.436 Å, 电荷量为 11.1010e, 所以整个四面体金原子团向石墨烯转移了 0.0956e. 因此, 直线型结构的总电荷转移量要大于其他结构, 原子间相互作用较大, 结构更稳定. 结合吸附高度来看, 得到电荷时原子团吸附高度普遍大于失去电荷的原子团吸附高度. 而且对于失去电荷的 Au 原子而言, 原子的转移电荷量越大, 吸附高度越低.

从结构上看, 直线型的吸附结构要比其他结构的吸附能更高, 稳定性更好, 这可能与其它结构排列紧密, 原子间斥力增加有关. 从吸附能上看, 金原子吸附石墨烯的吸附能明显小于化学吸附的吸附能, 属于物理吸附. 而且吸附原子越多, 平均原子吸附能越大, 石墨烯吸附越容易, 吸附结构越稳定. 如果将 Au 的覆盖度(ML)定义为吸附 Au 原子数目与石墨烯上 C 原子数目的比值, 表 1 是直线型结构的覆盖度和吸附能对照表. 结果表明随着覆盖度的增加, 吸附能

增大. Au 覆盖度(ML)和吸附能的变化规律符合文献[23]中对这一方面的研究.

为了更好的观察不同吸附结构的影响, 了解石墨烯和金原子团间的电荷转移情况以及成键状况, 我们研究了体系的差分电荷密度. 差分电荷密度公式如下^[26]:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n_{G+Mn}(\mathbf{r}) - n_G(\mathbf{r}) - n_{Mn}(\mathbf{r}).$$

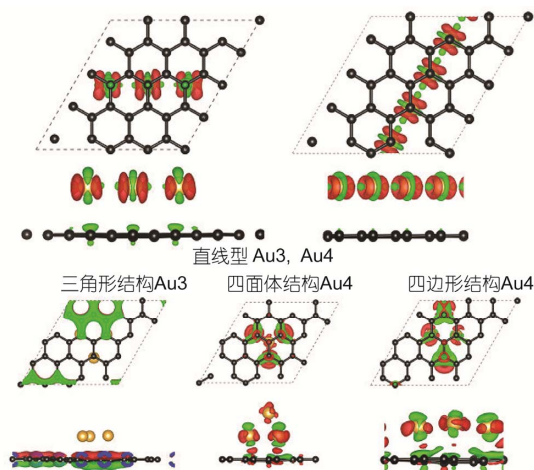
其中, $n_{G+Mn}(\mathbf{r})$, $n_G(\mathbf{r})$, 和 $n_{Mn}(\mathbf{r})$ 分别代表吸附后总体系的电荷密度, 衬底石墨烯的电荷密度以及金原子团的电荷密度. 图 3 为 $n=3, 4$ 的差分电荷密度图. 很明显, 直线型构型的原子团的正负电荷发生规律性交叠, 重叠区域电荷重新分布, 相互作用强烈, 体系稳定. 四边形和四面体构型的原子排列紧凑, 电荷零散分布于吸附原子和石墨烯之间, 正负电荷基本上不重叠, 相互作用相对较弱.

单层石墨烯片层是零带隙半导体, 每个 C 原子有四个电子, 其中两个电子和其他 C 原子的电子形成共价键, 一个电子悬挂在 sp^2 轨道上杂化, 最后一个电子 p_z 轨道成键. p_z 轨道由于垂直于平面上的 π 轨道,

表 1 直线型结构的覆盖度(ML)与吸附能的关系

Table 1 The relationship between coverage(ML) of line system and absorption energy

覆盖度 (ML)	吸附能 (eV/atom)	覆盖度 (ML)	吸附能 (eV/atom)
1/32	0.154	3/32	1.288
1/16	0.751	1/8	1.628

图 3 金原子团($n=3, 4$)的差分电荷密度图

红色部分代表电荷积累, 绿色部分代表电荷消散(即负电荷积累)
Figure 3 Charge density difference of Au_n ($n=3, 4$) clusters absorbed on graphene. Red and green parts stand for the positive and negative charge accumulation respectively.

故而不能成键. 通常情况, 磁矩的大小和 p_z 轨道于 π 轨道的耦合程度相关. 耦合程度越大, 磁矩越小.

为了研究 Au 原子团吸附模型的磁性和电子轨道的关系, Au 原子团($n=2-4$)模型的 TDOS 和 PDOS 如图 4 所示. 图 4 中的能量为零处的实线代表费米能级, 从 PDOS 图上看, Au 原子的 d 轨道基本在费米能级附近基本无变化, 对费米能级影响很小, 这符合 Au 原子在 d 轨道处于满轨道的稳定状态, Au 原子的化学性能主要取决于 s, p 轨道的规律. 从图中看, 当吸附结构完全对称时, 自旋向上和自旋向下的 DOS 图对称, 无净磁矩, 如对位双原子吸附以及 Au₃, Au₄ 的直线结构. 当原子结构对称性下降时, 如双原子间位吸附,

三角构形 Au₃, 四边形结构 Au₄ 以及四面体结构 Au₄, 金原子之间的轨道耦合增大, C 原子 p_z 轨道之间的耦合减小, DOS 图中自旋向上和自旋向下不对称, 磁矩分别为 $-0.0821 \mu_B$, $0.3896 \mu_B$, $-0.012 \mu_B$ 以及 $0.3114 \mu_B$. 从净磁矩大小上来看, 直线型结构无磁矩产生, 金原子团结构排列紧密的三角形和四面体结构的磁矩较大, 但依然不超过 $0.4 \mu_B$. 因此, 我们可以利用金原子团吸附改变石墨烯的电磁学性质, 满足实际工业需要, 例如制备石墨烯自旋阀.

图 5 是四个 Au 原子吸附石墨烯的三种结构的能带图. 虚线代表费米能级, 从图中可以看出四面体和四边形结构的 Au 原子团吸附石墨烯后, 体系导带和

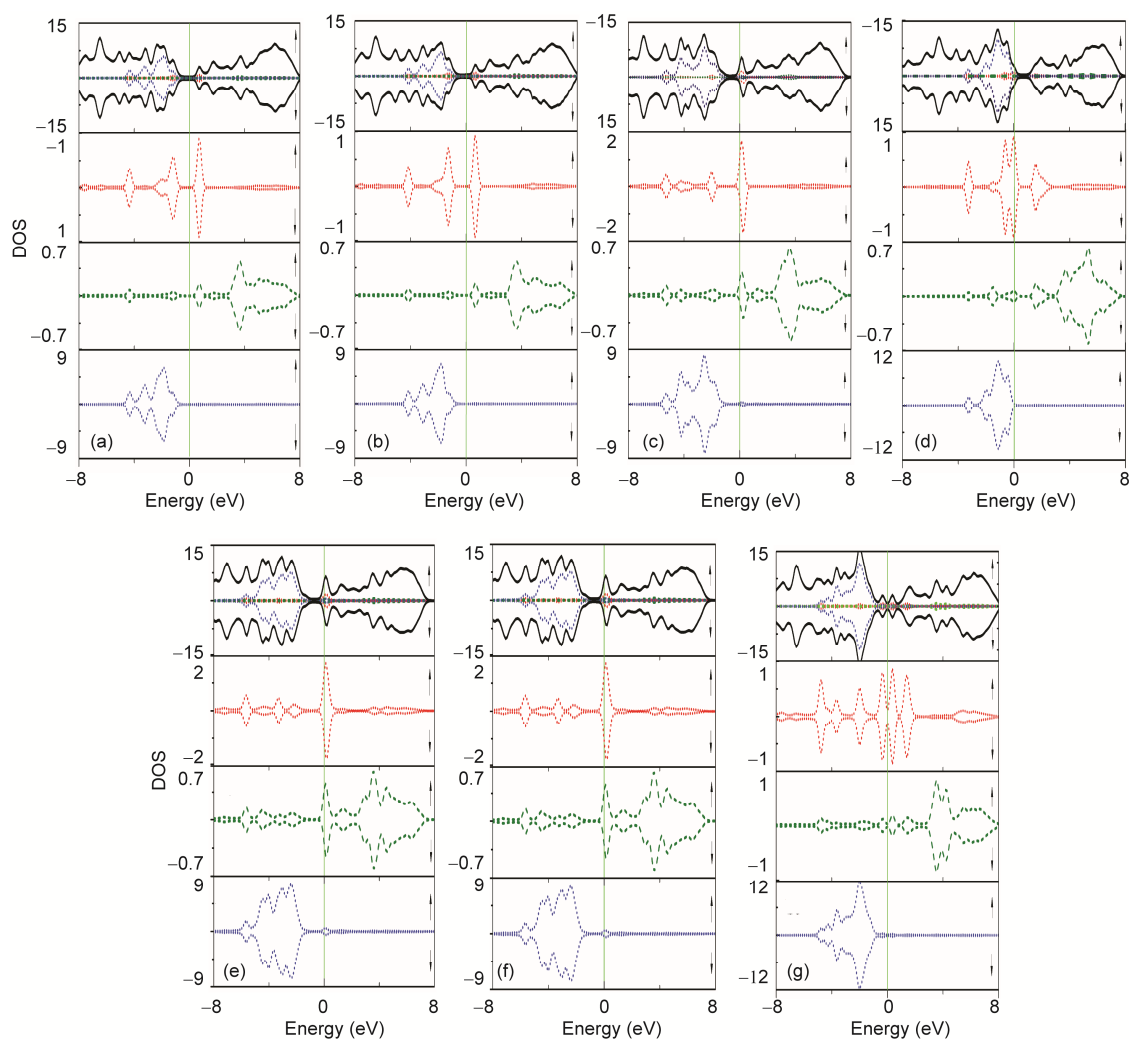


图 4 (网络版彩图)不同结构的 Au 原子团($n=2-4$)吸附石墨烯的总态密度和波态密度图

(a) 对位吸附 Au₂, (b) 间位吸附 Au₂, (c) 三角结构 Au₃, (d) 直线结构 Au₃, (e) 四面体结构 Au₄, (f) 直线结构 Au₄, (g) 四边形结构 Au₄
Figure 4 (Color online) TDOS and PDOS of Au_n($n=2-4$) clusters absorbed on graphene. (a) Para-position absorption Au₂, (b) meta-position absorption Au₂, (c) triangle Au₃, (d) linear Au₃, (e) tetrahedral Au₄, (f) linear Au₄, (g) quadrilateral Au₄.

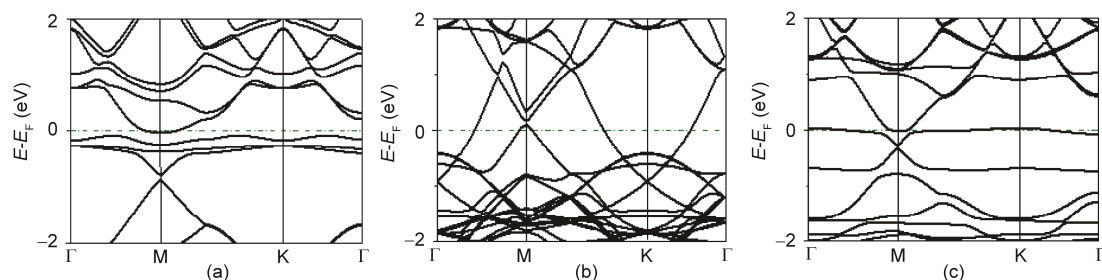


图 5 Au4 原子团吸附石墨烯的能带图

(a) 四面体, (b) 直线型, (c) 四边形结构

Figure 5 The band structures, (a) tetrahedron Au4; (b) line Au4; (c) quadrilateral Au4.

价带分离, 能隙位于费米能级下方, 说明是 n 型半导体. 直线型 Au4 吸附石墨烯的能带变化较其他两个变化更大, 吸附后导带和价带重叠, 体系变成导体. 从能带图的变化上也可以看出, 直线型吸附对整个体系的影响最大, 原子间相互作用强烈.

4 结论

本文通过采用第一性原理研究石墨烯顶位上吸

附不同数目、不同结构的金原子团, 发现多原子金原子团更易于吸附石墨烯表面, 而且对称的线性结构因电子局域化程度高、电荷转移量大、吸附能大, 是最稳定的吸附体系. 同时, 从 DOS 图可以看出, 吸附结构对体系的磁性具有较大影响, 体系越不对称, 磁矩越大. 通过吸附不同结构的金原子团, 改变了石墨烯体系的电子性能和能带结构. 研究表明, 根据实际需要, 通过吸附 Au 原子团使石墨烯具有导体或金属特性从而广泛应用于实际生产的方式在理论上是可行的.

参考文献

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, (6): 183–191
- Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett*, 2011, 11(6): 2396–2399
- Novoselov K S A, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438(7065): 197–200
- Katsnelson M I, Novoselov K S. Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Commun*, 2007, (134): 3–13
- Katsnelson M I, Novoselov K S. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat Phys*, 2006, 2: 620–625
- Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287(5453): 622–625
- Shirasaki T, Derré A, Ménétrier M, et al. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons. *Carbon*, 2000, 38(10): 1461–1467
- Endo M, Hayashi T, Takuya S-H, et al. Scanning tunneling microscope study of boron-doped highly oriented pyrolytic graphite. *J Appl Phys*, 2001, 11: 5670–5674
- Czerw R, Terrones M, Charlier J C, et al. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2001, 1(9): 457–460
- Naeini J G, Way B M, Irwin J R, et al. Raman scattering from boron-substituted carbon films. *Phys Rev B*, 1996, 54: 144–151
- Branz W, Billas I M L, Malinowski N, et al. Cage substitution in metal-fullerene clusters. *J Chem Phys*, 1998, 109: 3425
- Chen P, Wu X, Lin J, et al. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 1999, 285: 91–93
- Wang J, Wang G, Zhao J. Nonmetal-metal transition in Zn_n($n=2-20$) clusters. *Phys Rev A*, 2003, 68(1): 013201
- Okazaki-Maeda K, Yamakawa S, Morikawa Y, et al. Simulation of growth process of Pt-particles-first-principles calculations. *J Phys-Conf Ser*, 2008, 100(7): 072044
- Okazaki-Maeda K, Morikawa Y, Tanaka S, et al. Structures of Pt clusters on graphene by first-principles calculations. *Surf Sci*, 2010, 604(2): 144–154
- Srivastava M K, Wang Y, Kemper A F, et al. Density functional study of gold and iron clusters on perfect and defected graphene. *Phys Rev B*, 2012, 85(16): 165444
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865
- Carlsson J M, Scheffler M. Structural, electronic, and chemical properties of nanoporous carbon. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(4): 046806

- 20 Kittel C, McEuen P. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1996
- 21 Becke A D, Edgecombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. J Chem Phys, 1990, 92: 5397
- 22 李鲜. 缺陷石墨烯的第一性原理研究. 硕士学位论文. 西安: 西安电子科技大学, 2011
- 23 Dai X Q, Tang Y N, Zhao J H, et al. Absorption of Pt clusters and the induced magnetic properties of graphene. J Phys-Condens Matter, 2010, 22(31): 316005
- 24 Xie P Y, Zhuang G L, Wang J G, et al. Enhanced bonding between noble metal adatoms and graphene with point defects. Acta Phys-Chim Sin, 2012, 28(2): 331–337
- 25 Savin A, Nesper R, Wengert S, et al. ELF: The electron localization function. Angew Chem Int Ed, 1997, 36(17): 1808–1832
- 26 Savin A, Jepsen O, Flad J, et al. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. Angew Chem Int Ed, 1992, 31(2): 187–188

Absorption of Au_n clusters and the electronic properties of graphene

ZHU Ying^{*} & WANG YongXin

Key Laboratory of Solidification, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710000, China

Metal clusters adsorbed on graphene can give rise to interesting physical properties. Using density-functional theory calculations, we investigate different configuration of Au_n clusters adsorbed on perfect graphene. The results shows that graphene prefers to absorb more adatoms than single Au atom. It is found that the linear configuration proves to be more stable for larger absorption energy, more transform charge, and increased interaction. The influence of configuration for magnetism is greatly obvious. The more asymmetric system, the larger net magnetic moment. It is proved that the Au atoms absorbed on graphene can make the system become metal or semiconductor. It may become a potential way to further application of graphene.

Au clusters absorbed on grapheme, first principles, the electronic properties

PACS: 31.15.Ar, 32.10.Dk, 31.10.+z

doi: 10.1360/132013-277