

# 硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究\*

郝卫苗 杨小宝†

(华南理工大学物理系, 广州 5106410)

(2014年9月18日收到; 2014年11月2日收到修改稿)

通过随机搜索和第一性原理计算, 系统研究了不同数目硫原子在不同尺寸纳米金刚石上修饰的结构稳定性和电子性质. 得到了可能稳定的链状的, 环状的和笼状等结构, 并结合相图确定了不同氢(H)、硫(S)化学势下稳定的结构同时, 研究了硫修饰对纳米金刚石结构的电子性质的影响, 包括对体系的光学带隙、轨道空间电荷分布等.

**关键词:** 第一性原理计算, 纳米金刚石, 硫修饰

**PACS:** 61.46.Bc, 61.46.Hk, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.056102

## 1 引言

近年来, 纳米金刚石的结构稳定性和电子性质逐步成为实验和理论上研究的热点课题<sup>[1-10]</sup>. 在实验上已经从石油中分离出包含不同碳(C)原子数目的纳米金刚石(C<sub>10</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>22</sub>等, 这些结构内部C原子是按照金刚石结构排列, 表面被氢原子饱和, 称为纳米金刚石)<sup>[1]</sup>, 这些结构的几何形状(一维、二维、三维)也已经被确定<sup>[2]</sup>. 实验上还通过电化学沉积法制备ZnO纳米粒子嵌入到加氢的类金刚石碳薄膜里<sup>[3]</sup>并且研究退火温度对硼掺杂纳米金刚石薄膜和电学性能的影响<sup>[4]</sup>. 理论研究表明, 用氢、氧和卤素原子来钝化纳米金刚石表面可以调节结构的电子性质<sup>[5-9]</sup>, 表面重构也会对纳米金刚石结构稳定性和电子性质有重要的影响<sup>[10]</sup>. 相关研究表明, 纳米金刚石具有负的电子亲和力和<sup>[11]</sup>, 在室温下实现电致发光<sup>[12]</sup>, 并且具有接近金刚石体材料的杨氏模量<sup>[13]</sup>, 这些性质可以使纳米金刚石的用途更为广泛.

正如我们所知, 纳米金刚石团簇的性质由结构的细节, 包括尺寸、形状、对称性、表面形态决定. 在尺寸较小时, 研究证明纳米金刚石结构的光学性质

受量子限制效应影响<sup>[14,15]</sup>, The highest occupied molecular orbitals (HOMOs)的轨道空间电荷分布非常依赖体系的尺寸<sup>[14]</sup>, 然而The lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs)的轨道空间电荷分布却不随体系的尺寸变化而改变<sup>[15]</sup>. 紧束缚方法的计算表明, 纳米金刚石结构随着团簇尺寸的增加光学带隙明显降低, 当团簇结构的碳(C)原子个数逐渐增加到1500个时, 对应的光学带隙从7.7 eV降低到5.5 eV<sup>[16]</sup>. 实验上还观察到单个硫醇基团可以使C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>的光学带隙降低了0.6 eV<sup>[17]</sup>. 因此, 结构准确的测定或预测对于研究纳米金刚石性质非常重要.

为了从理论上预测纳米金刚石的稳定结构, 我们应考虑尽可能多的候选者, 进行相应的总能计算, 并根据化学势变化来计算体系的自由能从而确定稳定的结构, 其中减少总能计算的耗时是提高搜索效率的关键. 对于硅(Si)的团簇结构, 总能<sup>[18,19]</sup>可以通过Hansel-Vogel (HV)形式的经典势能来计算, 并用基因算法来寻找Si的稳定结构. 在C, Si的纳米晶体中, 体系的总能主要来自于局域的共价键的贡献<sup>[20,21]</sup>, 我们论证了可以通过键能求和获得与第一性原理计算的相一致的结果, 可以高效的搜

\* 中央高校基本科研业务费(批准号: 2013ZZ082)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: scxbyang@scut.edu.cn

索纳米金刚石的稳定结构.

含时密度泛函理论的计算表明<sup>[22]</sup>, 在纳米金刚石晶体的表面, 通过变化C—S键的数目来调节金刚石纳米晶体的光学带隙, 可以将光学带隙从紫外线区域调节到可见光和红外线区域, 之前的文献很少涉及表面修饰对纳米金刚石的结构稳定性的影响. 因此, 我们系统研究了硫原子表面修饰对纳米金刚石的结构稳定性以及光电性能的影响, 包括不同数目硫原子在不同的纳米金刚石上替代吸附的稳定结构以及其光电性质. 通过第一性原理计算和相图分析, 我们确定了10和14个C原子个数的纳米金刚石结构以及被硫修饰后的结构稳定性随着氢、硫化学势的变化, 并研究了硫修饰对轨道空间电荷分布的影响. 我们研究发现的稳定的硫修饰纳米金刚石结构具有较小的光学带隙, 可以在生物体内代替有毒的和不稳定的染色体分子或者作为生物标记.

## 2 计算方法

本文的理论计算是基于密度泛函理论基础上的第一性原理方法, 利用Viana ab initio Simulation Package (VASP)<sup>[23,24]</sup> 软件包, 采用投影缀加波Projector-Augmented Wave (PAW) 赝势法和广义梯度近似下PBE泛函对总能进行计算. 取用的截断能是450 eV, 这个截断能满足所有原子(C, H, S)的需要真空距离是10 Å, 这个距离足以消除周期性边界条件下镜像晶胞之间的相互作用所使用的 $k$ 点网格为 $1 \times 1 \times 1$ , 对所有原子的力收敛设置为0.01 eV/Å.

首先, 我们用键能模型来表示总能, 硫修饰纳米金刚石的结构稳定性和硫、氢数目有关. 我们运用Wang-Landau算法<sup>[25]</sup>来搜索硫修饰的纳米金刚石结构, 传统的Monte-Carlo算法直接在一个给定的温度( $T$ )下生成正则分布 $g(E)e^{-E/k_bT}$ , Wang-Landau方法是通过随机游走产生一个直观的能量空间中的直方图来准确的估计简并度 $g(E)$ , 并在迭代过程中不断修正使其最终收敛, 在 $g(E)$ 逐渐收敛时可以使不等价的结构中被等概率访问到.

对于硫修饰的纳米金刚石, 我们优化这些得到的结构 $C_mH_{n-2l}S_l$ , 通过第一性原理方法来计算体系的总能 $E_{\text{tot}}$ 并计算得到不同H, S化学势下体系的形成能 $E_f$ 为

$$E_f = [E_{\text{tot}} - m\mu_{\text{C}_0} - (n - 2l)\mu_{\text{H}_0} - l\mu_{\text{S}_0} - (n - 2l)\mu_{\text{H}} - l\mu_{\text{S}}]/m, \quad (1)$$

其中 $m, n, l$ 分别是C, H, S原子的个数,  $\mu_{\text{C}_0}, \mu_{\text{H}_0}, \mu_{\text{S}_0}$ 是孤立C, H, S原子的能量,  $\mu_{\text{H}_2}, \mu_{\text{S}_4}$ 是H, S原子的化学势, 其中我们参考的H, S化学势分别是 $\text{H}_2$ 分子和 $\text{S}_4$ 分子的化学势, H, S的化学势的取值满足

$$\mu_{\text{H}} \leq \frac{1}{2}(E_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}_0}), \quad \mu_{\text{S}} \leq \frac{1}{4}(E_{\text{S}_4} - 2\mu_{\text{S}_0}),$$

$E_{\text{H}_2}, E_{\text{S}_4}$ 分别是用第一性原理计算得到的 $\text{H}_2$ 分子和 $\text{S}_4$ 分子的总能, 公式里的总能( $E_{\text{tot}}$ )通过第一性原理计算获得, 化学势和具体的环境条件相关. 随着H, S原子化学势的变化, 我们可以研究环境是如何对硫修饰的纳米金刚石结构稳定性的影响. 我们通过搜索获得了10和14个C原子个数的可能的结构, 并且可以进一步搜索包含更多C原子的纳米金刚石结构.

## 3 结果与讨论

我们用第一性原理来研究硫修饰对纳米金刚石的结构稳定性的影响, 通过H, S化学势的相图确定稳定的结构.

### 3.1 硫修饰对纳米金刚石结构稳定性的影响

用S原子来替代纳米金刚石结构里的— $\text{CH}_2$ 和— $\text{CH}_3$ 键里的两个H原子来形成C—S双键, 如图1(a)所示. 图1(b)显示的是硫修饰前和后的纳米金刚石结构, 它们包括链状的、环状的和笼状的结构. 我们运用Wang-Landau方法搜索了可能的纳米金刚石结构和硫修饰的纳米金刚石结构, 通过第一性原理计算获得体系的总能. 随着H, S原子化学势的变化, 我们结合相图确定了不同环境条件下可能稳定存在的硫修饰的纳米金刚石结构. 图2(a), (b)分别显示了我们确定的10和14个C原子个数的结构相图, 我们发现这两个相图的整体趋势是类似的: 随着H化学势的增大, 包含H原子个数越多的结构稳定性越强; 当S的化学势越大时, 包含S原子个数越多的结构越稳定, 例如这些结构:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}, \text{C}_{10}\text{S}_{10}, \text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_8, \text{C}_{14}\text{S}_{12}, \text{C}_{14}\text{H}_2\text{S}_{14}$ . 对于 $\text{C}_{10}$ 结构的相图, 我们取的H, S化学势的范围为

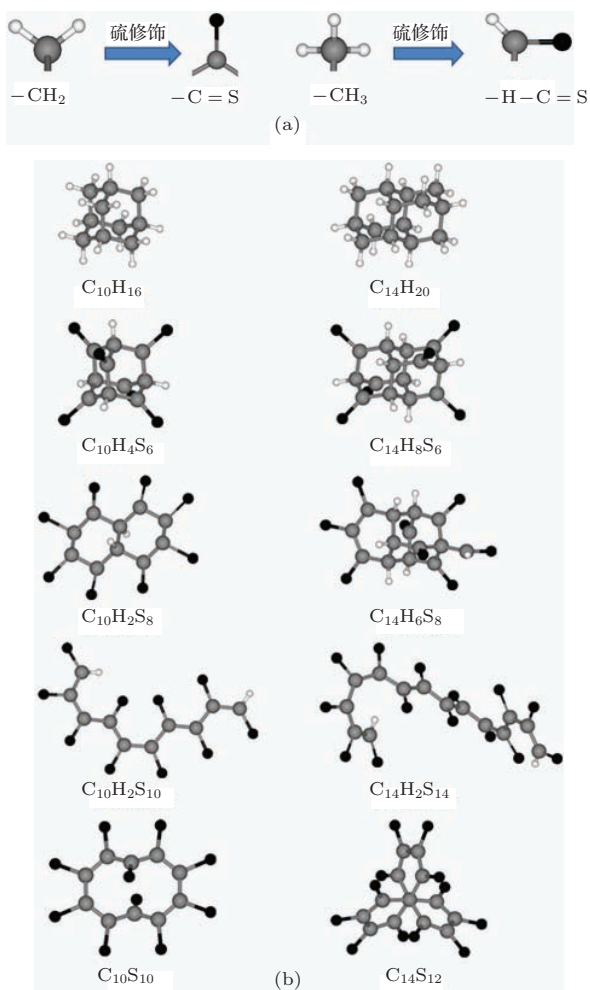


图1 (a) 纳米金刚石结构里的  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  被硫修饰的结构图; (b) 被硫修饰和未被硫修饰的链状的、环状的和笼状的结构, 灰色球代表 C 原子, 白色小球代表 H 原子, 黑色球代表 S 原子

( $-5 \text{ eV}$ ,  $-2.63 \text{ eV}$ ), ( $-5 \text{ eV}$ ,  $-2.59 \text{ eV}$ ); 对于  $\text{C}_{14}$  结构的相图, 我们取的 H, S 化学势的范围为 ( $-8 \text{ eV}$ ,  $-2.63 \text{ eV}$ ), ( $-8 \text{ eV}$ ,  $-2.59 \text{ eV}$ ). 我们取 H 化学势的范围是由文献 [21] 知 H 的化学势小于临界点 ( $-2.63 \text{ eV}$ ) 时, 包含 H 原子个数少的结构更稳定. 我们还发现了一些结构没有被硫修饰以前是不稳定的, 但被硫修饰以后变得稳定, 例如, 未被硫修饰的结构  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$  并没有出现在相图里, 被硫修饰后变为  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{S}_8$ ,  $\text{C}_{14}\text{S}_{12}$  这些结构都可以出现, 说明硫修饰使结构变的稳定. 在相图里, 稳定的链状结构是  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{S}_{14}$ ; 环状的结构是  $\text{C}_{10}\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{S}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{S}_8$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{S}_{14}$ ; 这些结构未被硫修饰时是  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  都是 H/C 比较高的结构, 在 H 的化学势小于临界点

( $-2.63 \text{ eV}$ ) 时, 这些 H 多的结构没有出现在相图里. 相图里出现的笼状的结构是:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_6$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_6$ , 其中  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_6$  和  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_6$  分别是  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  和  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  被硫修饰以后的结构. 在图 2 (a), (b) 相图里我们得到的稳定结构  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  和  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  是 H/C 比较低的纳米金刚石结构, 与实验上也观察到自然界存在纳米金刚石结构相符 [1].

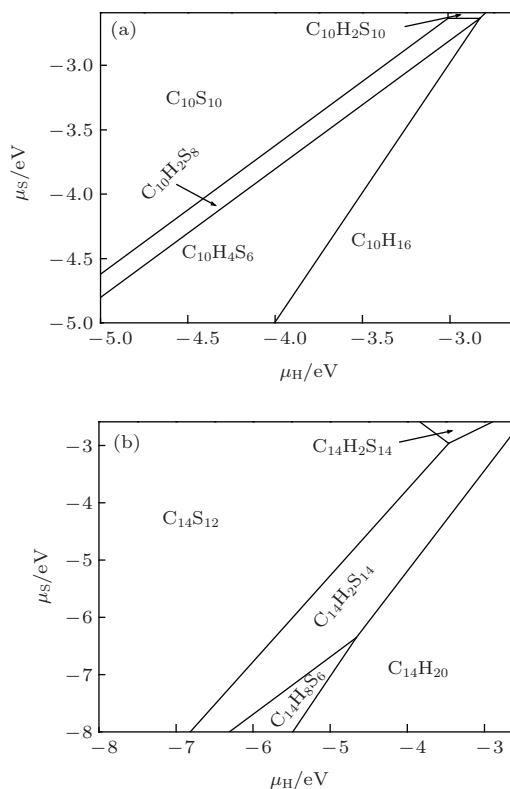


图2 纳米金刚石结构和硫修饰的纳米金刚石结构的相图 (a) 是 10 个 C 原子个数  $\text{C}_{10}$  的结构相图; (b) 是 14 个 C 原子个数  $\text{C}_{14}$  的结构相图

### 3.2 硫修饰对纳米金刚石结构电子性质的影响

接下来, 我们将研究硫修饰对纳米金刚石结构的电子性质的影响. 在图 3 (a) 中显示的是 10 个 C 原子个数的结构被硫修饰前后的光学带隙, 空心柱状代表的结构是未被硫修饰的纳米金刚石结构, 它们分别是  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . 实验上测得的  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  的光学带隙是  $6.7 \text{ eV}$  [17], 而我们用 DFT 计算得到的  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  的光学带隙为  $5.7 \text{ eV}$ , 这是由于 DFT 计算通常会低估体系的光学带隙. 这些结构被硫修饰以后分别为  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{S}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_{10}$ , 红色柱状代表它们的带隙, 从图中可以看出它们光学带隙主要分布在  $1 \text{ eV}$  附近.



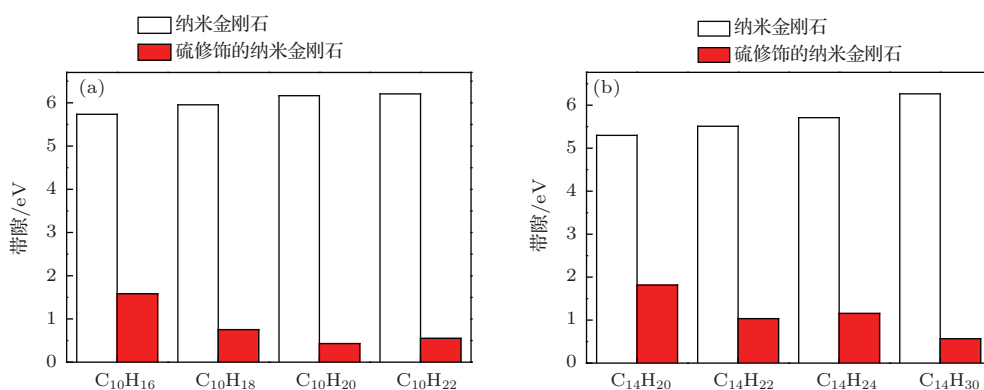


图3 (网刊彩色) 纳米金刚石结构被硫修饰前后的光学带隙, 空心柱状代表未被硫修饰时的结构的光学带隙, 红色柱状代表被硫修饰后结构的光学带隙, 横、纵坐标分别代表不同的纳米金刚石结构和它们对应的光学带隙 (a) 10个C原子个数 $C_{10}$ 纳米金刚石结构被硫修饰前后的光学带隙; (b) 14个C原子个数 $C_{14}$ 纳米金刚石结构被硫修饰前后的光学带隙

文献[22]里计算的 $C_{10}H_4S_6$ 的光学带隙为2.6 eV, 我们计算得到的带隙为1.6 eV, 这比文献里的低了1.0 eV, 随着修饰的S原子个数的增加, 光学带隙变得越小, 这与文献[22]的趋势是一致的. 图3(b)显示的是14个C原子个数的结构被硫修饰前后的光学带隙, 同样的空心柱状代表的是未被硫修饰的纳米金刚石结构, 它们分别为 $C_{14}H_{20}$ ,  $C_{14}H_{22}$ ,  $C_{14}H_{24}$ ,  $C_{14}H_{30}$ , 从图中可以看出这些结构的光学带隙也主要分布在5 eV附近, 这些结构被硫修饰后分别为 $C_{14}H_8S_6$ ,  $C_{14}H_6S_8$ ,  $C_{14}S_{12}$ ,  $C_{14}H_2S_{14}$ , 红色柱状代表这些结构的光学带隙, 从图中可以看出它们的光学带隙也在1 eV附近. 对于硫修饰的 $C_{10}$ ,  $C_{14}$ 结构, 光学带隙明显降低, 尽管DFT计算会低估结构的光学带隙, 计算给出的趋势是合理的. 随着修饰的S原子个数的增加, 光学带隙也变得越小, 并逐渐进入可见光范围. 从硫修饰对10和14个C原子个数的纳米金刚石结构的光学带隙的影响可以总结得到, 硫修饰可以明显降低纳米金刚石结构的光学带隙, 从紫外线范围调节到可见光和红外线范围, 这可以增加纳米金刚石在生物学和工业上的应用.

图4显示了纳米金刚石结构 $C_{10}H_{16}$ ,  $C_{14}H_{20}$ 和硫修饰的纳米金刚石 $C_{10}H_4S_6$ ,  $C_{14}H_8S_6$ 的HOMOs和LUMOs轨道空间电荷分布.  $C_{10}H_{16}$ ,  $C_{14}H_{20}$ 是笼状的结构, 从图中可以看出, 它们的HOMOs主要分布在纳米结构的内部, 而LUMOs则分布于整个结构的内部和表面. 被硫修饰以后,  $C_{10}H_4S_6$ ,  $C_{14}H_8S_6$ 的HOMOs电荷很明显分布在结构的表面, 然后LUMOs的电荷分布也趋向于表面, 但是没有HOMOs电荷分布的变化那么明显.

硫修饰不仅改变纳米金刚石的结构稳定性而且调节结构的光学带隙和改变结构的HOMOs和LUMOs轨道空间电荷分布. 一般情况, LUMOs的电荷分布在结构的表面, 有文献[17]已经报道了, 单个硫醇组对金刚烷的电子性质的影响, 很明显地改变了HOMOs的电荷分布, 但是对LUMOs的电荷分布影响不是很大. 因此, 表面形态修饰用可调控的H, S化学势可以被用来诱导结构的电荷分布的改变.

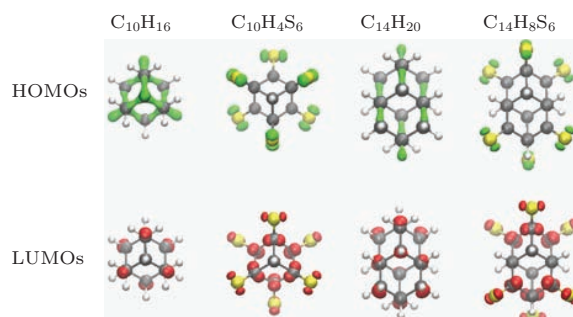


图4 (网刊彩色) 纳米金刚石和硫修饰纳米金刚石结构的HOMOs和LUMOs的轨道空间电荷分布, 绿色代表HOMOs, 红色代表LUMOs, 灰色球代表C原子, 白色球代表H原子, 黄色球代表S原子

## 4 结论

我们运用模型分析和第一性原理计算了10和14个C原子个数的硫修饰前后的纳米金刚石结构, 确定了不同形状(链状、环状、笼状)的不同程度硫修饰的纳米金刚石结构的稳定性随着H和S的化学势的变化. 我们发现, 硫修饰对纳米金刚石的结构稳定性有显著影响, 氢化学势大时, 氢原子个数多的结构稳定, 硫化学势大时, 硫原子个数多的结

构稳定. 另外, 我们还发现硫修饰也改变了纳米金刚石的电子性质, 包括降低纳米金刚石结构的光学带隙和改变纳米金刚石轨道空间电荷分布等, 可以通过表面修饰实现对纳米材料性能的调控.

### 参考文献

- [1] Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K 2003 *Science* **299** 96
- [2] Landt L, Klunder K, Dahl J E, Carlson R M K, Moller T, Bostedt C 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 047402
- [3] Pan F, Guo Y, Cheng F F, Fa T, Yao S D 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127501
- [4] Gu S S, Hu X J, Huang K 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 118101 (in Chinese) [顾珊珊, 胡晓军, 黄凯 2013 物理学报 **62** 118101]
- [5] Kern G, Hafner J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7
- [6] Larsson K, Lunell S 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 76
- [7] Sque S J, Jones R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085313
- [8] Petrini D, Larsson K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2
- [9] Hadenfeldt S, Benndorf C 1998 *Surf. Sci.* **402** 227
- [10] Lu H, Yang X B, Zhao Y J, Xu H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 085440
- [11] Drummond N D 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 462
- [12] Landt L, Kielich W, Wolter D, Staiger M, Ehresmann A, Moller T, Bostedt C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205323
- [13] Jiang X, Zhao J J, Zhuang C Q, Wen B, Jiang X 2010 *Diamond. Relat. Mater.* **19** 21
- [14] Willey T M, Bostedt C, Buuren T van, Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K, Meulenberg R M, Nelson E J, Terminello L J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205432
- [15] Willey T M, Bostedt C, Buuren T van, Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K, Terminello L J, Moller T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 113401
- [16] Areshkin D A, Shenderova O A, Adiga S P, Brener D W 2004 *Diamond. Relat. Mater.* **13** 1826
- [17] Landt L, Staiger M, Wolter D, Klunder K, Zimmermann P, Willey T M, Buuren van T, Brehmer D, Schreiner P R, Tkachenko B a, Fokin A a, Moller T, Bostedt C 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 024710
- [18] Chan T L, Ciobanu C V, Chuang F C, Lu N, Wang C Z, Ho K M 2006 *Nano. Lett.* **6** 277
- [19] Lu N, Ciobanu C V, Chan T L, Chuang F C, Wang C Z, Ho K M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7933
- [20] Xu H, Yang X Y, Guo C S, Zhang R Q 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 253106
- [21] Yang X B, Zhao Y J, Xu H, Yakobson B I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205314
- [22] Voros M, Demjen T, Szilvasi T, Gali A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 267401
- [23] Kresse G, Furthmuller J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3
- [24] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17
- [25] Wang F, Landau D P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2050

# Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification<sup>\*</sup>

Hao Wei-Miao Yang Xiao-Bao<sup>†</sup>

(Department of physics, South China University of Technology, Guangzhou 5106410, China)

( Received 18 September 2014; revised manuscript received 2 November 2014 )

## Abstract

By stochastic search and the first-principles calculations, we have carried out a systematic investigation on the structural stabilities and electronic properties of sulfur-modified diamond nanocrystals. Among the possible catenarian, annular and cage-like candidates, we determine the stable structures as a function of hydrogen/sulfur chemical potentials according to the phase diagrams. In addition, we also study the electronic properties of sulfur-modified nanocrystals, including the gap modulation and charge distributions.

**Keywords:** the first-principle calculations, diamond nanocrystals, sulfur modification

**PACS:** 61.46.Bc, 61.46.Hk, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.64.056102](https://doi.org/10.7498/aps.64.056102)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Research Funds of the Central Universities, China (Grant No. 2013ZZ082).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [scxbyang@scut.edu.cn](mailto:scxbyang@scut.edu.cn)