六方氮化硼/石墨烯异质结构中由缺陷引起的电荷转移：从头算研究

Madhava Krishna Prasad,[1,2] Oras A. Al-Ani,[1,3] Jonathan P. Goss,[1,*] 和 Jonathan D. Mar[1,2,†]
[1] *School of Mathematics, Statistics and Physics, Newcastle University, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, United Kingdom* [2] *Joint Quantum Centre Durham-Newcastle, United Kingdom*
[3] *Electrical Engineering Technical College, Middle Technical University, Baghdad, Iraq*（日期：2023年1月13日）

利用密度泛函理论（DFT），我们研究了六方氮化硼（h-BN）点缺陷与石墨烯在六方氮化硼/石墨烯异质结构中的电荷转移，考察了一系列本征缺陷——氮空位、硼空位、氮反位缺陷和硼反位缺陷。我们表明，传统上通过将电荷在空间上划分至不同原子来计算电荷转移的方法会导致电荷分配错误，并提出了一种依赖于态密度积分的替代方法。我们还表明，由于缺陷能级附近态密度的变化，电荷转移的密度泛函理论计算具有晶胞尺寸依赖性。我们的结果表明，氮反位缺陷和硼反位缺陷不参与电荷转移，而氮空位和硼空位则经历了一个完整电子的转移。此外，我们表明，缺陷几何构型的变化对应于该缺陷电荷态的变化。我们的研究结果将对涉及六方氮化硼/石墨烯异质结构中六方氮化硼缺陷与石墨烯之间电荷转移的各种器件应用具有重要价值，同时，我们的方法还可切实推广至广泛的点缺陷和异质结构。

关键词：六方氮化硼；石墨烯；缺陷；电荷转移；范德华异质结构，密度泛函理论

arXiv:2301.04750v1 [cond-mat.mtrl-sci] 11 Jan 2023

I. 引言

作为首个被实现的二维范德华材料，石墨烯凭借其非凡的性质，一直是研究的重点，推动了电子学、传感、医学和能量等广泛领域的应用 [1–7]。作为石墨烯天然的互补材料，六方氮化硼（h-BN）已与石墨烯结合形成范德华异质结构，催生了各种新颖的器件物理现象和应用。例如，采用 h-BN 作为衬底/封装层或隧穿势垒的石墨烯器件，具有极高的迁移率和极低的载流子不均匀性[8–10], ；具有较长自旋弛豫时间的石墨烯自旋电子器件，以及高效的自旋注入 [11–13],；还有利用 h-BN 调控石墨烯能带结构的石墨烯场效应晶体管和扭转电子器件 [14, 15],，仅举数例。

在许多采用六方氮化硼/石墨烯（h-BN/Gr）异质结构的器件应用中，六方氮化硼中不可避免存在的缺陷所涉及的电荷转移，是影响器件性能和运行的关键因素。例如，电荷转移可能会在六方氮化硼中形成带电陷阱，并使其成为库仑散射中心，从而降低石墨烯中的载流子迁移率和自旋弛豫时间 [16, 17]。利用六方氮化硼缺陷中的电荷转移，磁性隧道结中的自旋依赖隧穿因共振穿过中间六方氮化硼层中的磁性缺陷态而得到增强 [17, 18]。此外，在功能化 [19] 和图案化 [20] 石墨烯上沉积六方氮化硼缺陷后，电荷转移分别被用于在光谱和空间上淬灭其单光子发射。因此，鉴于电荷转移在广泛的器件应用中发挥着关键作用，深入研究 h-BN/Gr 异质结构中涉及六方氮化硼点缺陷的电荷转移，在理论上具有根本重要性。然而，文献中仍缺乏这样的深入理论研究。

本文采用密度泛函理论（DFT），研究一系列本征缺陷情况下，h-BN/Gr异质结构中六方氮化硼点缺陷与石墨烯之间的电荷转移。传统的电荷转移程度测定方法涉及对电荷密度分布进行积分。然而，我们表明，这类方法会因电荷分配不当而产生误差，因为目前不存在一种有原则的方法来确定如何将电荷分配给原子。因此，我们提出一种替代方法，通过对态密度（DoS）积分来量化电荷转移程度，从而避开这一问题。我们还表明，由于缺陷能级附近的态密度发生变化，DFT计算的电荷转移具有晶胞尺寸依赖性。结合对缺陷相对于石墨烯功函数的电离能计算，以及对h-BN/Gr异质结构能带结构和各层总电荷的计算，我们确定了氮空位、硼空位、氮反位缺陷和硼反位缺陷发生电荷转移的倾向。研究结果表明，氮反位缺陷和硼反位缺陷不参与

* jonathan.goss@newcastle.ac.uk
† jonathan.mar@newcastle.ac.uk

电荷转移，而氮空位和硼空位则会发生一个完整电子的转移。我们还表明，h-BN/Gr异质结构中缺陷几何构型的变化，与缺陷电荷态的变化相一致。

II. 方法学

我们的密度泛函理论计算使用 Ab Initio Modelling PROgram[21] (AIMPRO)进行，并采用周期性边界条件和 PBE-GGA 交换-相关泛函 [22]。

原子采用守恒范数的可分离赝势 [23], 描述，其中 B、C 和 N 的 $1s$ 态属于芯态。

Kohn-Sham本征函数采用一组相互独立的 s-和 p-高斯轨道基组表示，这些轨道具有四种不同的指数，并以原子位置 [24],为中心；此外，还为 C 原子添加一组（为 B 和 N 原子添加两组） d-高斯函数，以考虑极化效应。这样，基组中每个 C 原子对应 18 个相互独立的高斯函数，每个 B 和 N 原子对应 28 个。真空区域中还设置了额外的函数组，以确保对衰减波的准确表示。电荷密度通过能量截断为 300Ha 的平面波进行傅里叶变换，使能量相对于该参数的收敛精度优于 1meV。

采用 16×16 k 点网格和 Monkhorst–Pack 方案 [25] 对原胞结构的布里渊区进行采样。非原胞晶胞则采用倒易空间密度相当或更高的网格进行建模。

采用共轭梯度法优化结构，直至总能量变化小于 10^{-5} Ha，且力小于 10^{-4}a.u.

单层之间的间距设为 30a.u. (15.89 $^{\circ}$A)，对于单层模型和异质结构模型，这分别约为块体h-BN层间距的五倍和四倍 [26]。

计算得到单层六方氮化硼的优化面内晶格常数为 2.514 $^{\circ}$A，与此前类似的计算结果以及实验值 2.504 $^{\circ}$A [27–30] 符合良好。同样，我们计算得到的单层石墨烯晶格常数为 2.47 $^{\circ}$A，与文献值高度吻合 [26]。对这些单层体系的几何参数和能带结构（能带结构数据见第三节）的复现，证实了基组、采样方法和真空处理具有足够的精度，因此我们可以确信，对本研究重点关注的更复杂体系所计算的性质同样可靠。

范德华相互作用采用 Grimme-D3方案 [31] 表示。由于单层六方氮化硼和石墨烯的面内晶格常数不同，因此需要决定如何处理异质结构的晶格常数。我们采用的方法是使用通过优化组合体系的面内晶格常数得到的固定值。该值介于两个独立体系的晶格常数之间，为 2.49 $^{\circ}$A，分别对应六方氮化硼和石墨烯中 1% 的压缩应变和拉伸应变。

缺陷 X 在特定带电态 q 下的形成能为

$$E_f(X,q) = E_{\rm tot}(X,q) - E_{\rm host} - \sum_i n_i\mu_i + q\left(\varepsilon_{\rm VBM}+\varepsilon_F\right),$$

其中， $E_{\rm tot}(X,\ q)$ 是六方氮化硼缺陷超胞的总能量，$E_{\rm host}$ 是同等大小的本征单层六方氮化硼的总能量， n_i 是相对于纯六方氮化硼，元素 i 的原子数变化， μ_i是元素 i 的化学势。形成能是在 $\mu_{\rm N}+\mu_{\rm B}=\mu_{\text{h-BN}}$，所规定的富氮条件下计算的，其中 $\mu_{\rm N}$ 是一个 N_2 分子总能量的一半， $\mu_{\text{h-BN}}$ 是单层六方氮化硼每个化学式单位的能量。 $\varepsilon_{\rm VBM}$ 和 ε_F 分别是主体材料的价带顶 (VBM) 能量和电子化学势。

我们采用标准的 (q/q') 记法表示相对于价带顶的电荷 q 和 q' 之间的电荷跃迁能级 (CTL)。

周期性边界条件，尤其是在极化系统和带电系统中，会导致众所周知的系统误差。此外，在各向异性系统（如单层六方氮化硼）中，带电缺陷在平面内受到静电屏蔽，而在真空方向上则不受屏蔽 [32, 33]。修正方法通常利用一系列晶胞尺寸的数据，将性质外推至稀释极限 [34, 35]。我们采用了文献 33 和 36 中的晶胞尺寸均匀缩放方法，因此形成能的不确定度约为 ±0.1eV [36]。由于我们考虑的是低电荷态的缺陷，最大电荷为 $|2e|$，因此发现带电缺陷产生的人工静电场对价带位置造成的不确定度可以忽略不计。

最后，在含缺陷异质结构的自洽计算和优化过程中，将总电子自旋作为自由参数；总自旋反映了自旋通道的占据情况，该情况基于费米-狄拉克统计，其中自旋向上和自旋向下通道具有相同的自洽电子化学势。在许多小超胞的情况下，发现了非整数自旋，这反映了部分电荷转移。第四节将探讨包括自旋在内的能带占据情况。

电荷转移的量化有两种方法。第一种是对异质结构的态密度进行积分，积分范围从费米能级延伸至异质结构形成所诱导的小带隙。为简化计算，我们对多数自旋态密度进行积分，以获得石墨烯中自由载流子的数量。该区域反映了从狄拉克锥中耗尽（转移出）的电荷（转移至狄拉克锥的电荷）。第二种方

法是根据平面平均电荷密度最小值的位置，将两种材料之间的空间划分开来，从而将电荷密度分配到六方氮化硼和石墨烯的组分中。

随后，将每一半中的积分电荷密度分别归属于六方氮化硼或石墨烯。所采用的均匀网格密度足以使超胞中的总电荷收敛至 $10^{-2}e$ 。

每个体积中的净电荷是积分电子密度与离子电荷之差，而电荷转移程度则是各层总电荷与单层情况下总电荷之差。

所报告的电荷转移程度已随晶胞尺寸收敛至小数点后两位。正如我们将要展示的，与积分电荷密度相比，使用态密度积分时，电荷转移程度随晶胞尺寸的收敛速度显著更快。我们将在第四节探讨电荷转移程度对晶胞尺寸的依赖性。

III. 结果

A. 本征六方氮化硼、石墨烯及六方氮化硼/石墨烯异质结构

图1a显示了计算得到的本征六方氮化硼能带结构，其带隙为 4.6 eV，与类似计算结果一致 [30]。这一数值低于 6.1 eV 的实验值 [37], ，这是 DFT-PBE 计算中众所周知的现象 [38], ；但值得注意的是，其价带色散与类似的建模结果以及角分辨光电子能谱测量结果一致 [30, 39, 40]。六方氮化硼的电离能为 5.9 eV，也与类似计算结果一致 [41]。

如图1b所示，计算得到的石墨烯能带结构在 K 点呈现狄拉克锥，与实验结果一致 [42]。石墨烯的功函数计算值为 4.3 eV，与实验值 4.6 eV 及其他 PBE-GGA 计算结果相当 [43, 44]。

图1c展示了六方氮化硼/石墨烯的能带结构，可以将其理解为各层能带结构的简单叠加。然而，狄拉克点附近出现了 ~ 0.1 eV 的带隙，这与已有文献结果一致 [45]。

未引入缺陷的异质结构中，电荷转移程度基准值可忽略不计。缺陷体系中的数值偏离零值，表明发生了电荷转移。现在可以继续分析孤立六方氮化硼及 h-BN/Gr 异质结构中的缺陷体系。

B. 氮空位，V_N

移除一个氮原子会形成氮空位。V_N 已在不同电荷态和晶胞尺寸的六方氮化硼单层中进行了优化。我们发现，$V^{+1}{}_N$ 、$V^{-1}{}_N$ 和 V_N^0 具有 D_{3h} 对称性，并且倾向于低自旋态，这与文献报道一致 [46–48]。如能带结构（图 2）a 所示，V_N 会产生三个带隙态。在自旋向上通道中，导带附近有一个简并的未占据态，还有一个单占据的非简并能级 $\sim$2，其能量高于 $\varepsilon_{\mathrm{VBM}}$ 5 eV。在异质结构中，相应的带隙能级失去占据。异质结构体系倾向于单重态，对应于 $V^+{}_N$ 以及部分占据狄拉克锥的非磁性构型（图 2b）。为进一步说明费米能附近的能带与缺陷之间的关联，图2c展示了相同的能带结构，并依据穆利肯布居将各态标记为六方氮化硼或石墨烯态：红色圆圈表示更局域在六方氮化硼层中的能带，蓝色圆圈表示更局域在石墨烯层中的能带。因此，显然缺陷能级局域在六方氮化硼中。

图2e展示了将 V_N 不同电荷态的形成能外推至无限稀溶液极限的结果。外推所用的晶胞尺寸范围为 $4a \times 4a, 6a \times 6a, 8a \times 8a, 10a \times 10a$和 $18a \times 18a$。我们得到的外推值为$E_f(\mathrm{V_N}, 0) = 7.6$ eV，与 7.7 eV 的文献值吻合良好 [46]。本文所有缺陷的形成能外推所用晶胞尺寸均一致。计算得到的 (0/+) 能级为 1.9 eV，位于真空能级以下 4.0 eV 处。(–/0) 位于 3.9 eV，即真空能级以下 2.0 eV。两个能级均高于石墨烯的功函数，与先前的计算结果吻合良好 [41, 49]。从能量角度看，(0/+) 能级的位置表明电子应转移至石墨烯层，这与能带结构和自旋态相符。此外，异质结构中含缺陷六方氮化硼的计算净电荷为 $+e$ ，表明有一个完整的电子转移到了石墨烯层。异质结构中的缺陷结构与孤立六方氮化硼中的 $V^{+1}{}_N$ 相似（图2d），与电荷转移的结果一致。

电离 V_N 会使成键轨道布居减少，导致相邻硼原子向外弛豫，使硼—硼间距增大（图 2d）。异质结构中 V_N 的几何构型类似于孤立六方氮化硼中的 $V^{+1}{}_N$ ，这与电荷转移一致。

C. 硼空位，V_B

与先前研究一致，我们优化得到的 V_B^0 基态结构具有 C_{2v}，这是由 Jahn-Teller畸变 [46, 50]引起的。V_B 充当受主 [47] ，其 -1 电荷态被发现为具有 D_{3h} 对称性的三重态，而 -2 电荷态

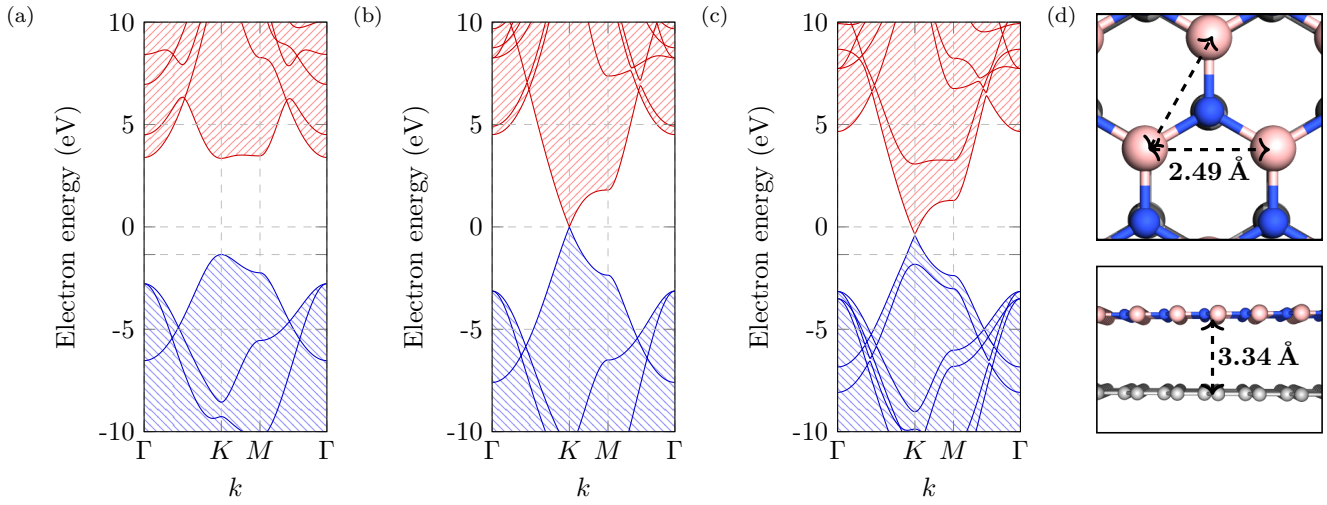

图1. 沿布里渊区高对称路径计算得到的费米能附近能带结构：(a) 单层六方氮化硼，(b) 单层石墨烯，以及 (c) 六方氮化硼/石墨烯异质结构。蓝色和红色线条分别表示名义上的已占据能带和空能带，背景阴影则标出了价带和导带的范围。能量标度中的零点对应本征石墨烯的狄拉克点，其他体系经过对齐，使其真空能级重合。(d) 六方氮化硼/石墨烯异质结构的结构图，并标注了相关长度。蓝色、粉色和灰色球分别表示氮、硼和碳原子。

是具有 C_{2v} 对称性的双重态，这与文献报道一致 [46, 47, 51]。

图3展示了单层六方氮化硼中 V_B^0 和 $V^-{}_B$ 的能带结构。在中性电荷态下，每个自旋通道的带隙内都有缺陷能级；这些能级非简并且未占据。自旋向上通道中有一条已占据能带，它对应于自旋向下通道中的一个空态，并位于价带内。在负电荷态下，较高的对称性使带隙深处出现一条二重简并的未占据自旋向下能带，以及一个靠近 $\varepsilon_{\mathrm{VBM}}$、与价带态混合的已占据简并态，从而在该能量附近产生大量与缺陷相关的能带。

先前研究 [47] 表明 V_B 是三受主，我们发现其单受主能级和双受主能级分别位于 1.0 eV（比真空能级低 4.9 eV）和 5 eV [41, 47]。三受主能级非常接近导带。

由于本征六方氮化硼中 V_B 的计算（–/0）能级低于石墨烯的功函数，因此电子从石墨烯转移到六方氮化硼在热力学上有利。

图3c 展示了异质结构中 V_B 的能带结构。该能带结构与 $V^{-1}{}_B$ 的能带结构（图3b）相似，这强烈表明缺陷的电荷态和自旋态发生了变化。能带局域化（图3d）证实相关能带归属于六方氮化硼；异质结构的平衡几何结构接近单层六方氮化硼中负电荷态的构型（图3e），也印证了这一点。

此外，对每一层总电荷的计算证实了一个完整电子的转移，并发现缺陷的磁矩为 $2\mu_B$。我们注意到，这显著高于参考文献52中发现的电荷转移和磁矩。

D. 氮反位缺陷，N_B

硼原子被氮原子取代后会形成氮反位缺陷 N_B。我们发现，在单层六方氮化硼中，该中心在未带电状态下倾向于呈自旋双重态，在正电荷态下则呈单重态。中性 N_B 具有一个位于带隙深处的占据非简并能级，如图 4a 所示。反位氮原子会向面外移动（图 4c），形成C_{3v} 对称性；但正离子化状态下并非如此，我们发现其呈平面构型（D_{3h} 对称性）。

在六方氮化硼/石墨烯中，能带结构（图 4b）显示，占据缺陷能带位于带隙中，且反位氮原子会移出六方氮化硼平面。这与测得的反位缺陷电学能级一致：N_B 的（0/+）能级计算值为 0.9 eV，即低于真空能级 5.0 eV，与文献结果[41], 一致，因此该缺陷的电离能高于石墨烯的功函数。因此，该缺陷在能量上不利于向相邻石墨烯转移电荷。事实上，计算发现每一层的总电荷均未发生变化。因此我们得出结论，在平衡条件下，N_B不会与石墨烯发生电荷转移。

E. 硼反位缺陷，B_N

最后，我们总结硼反位缺陷 B_N 的结果。与氮反位缺陷类似，我们发现其自旋

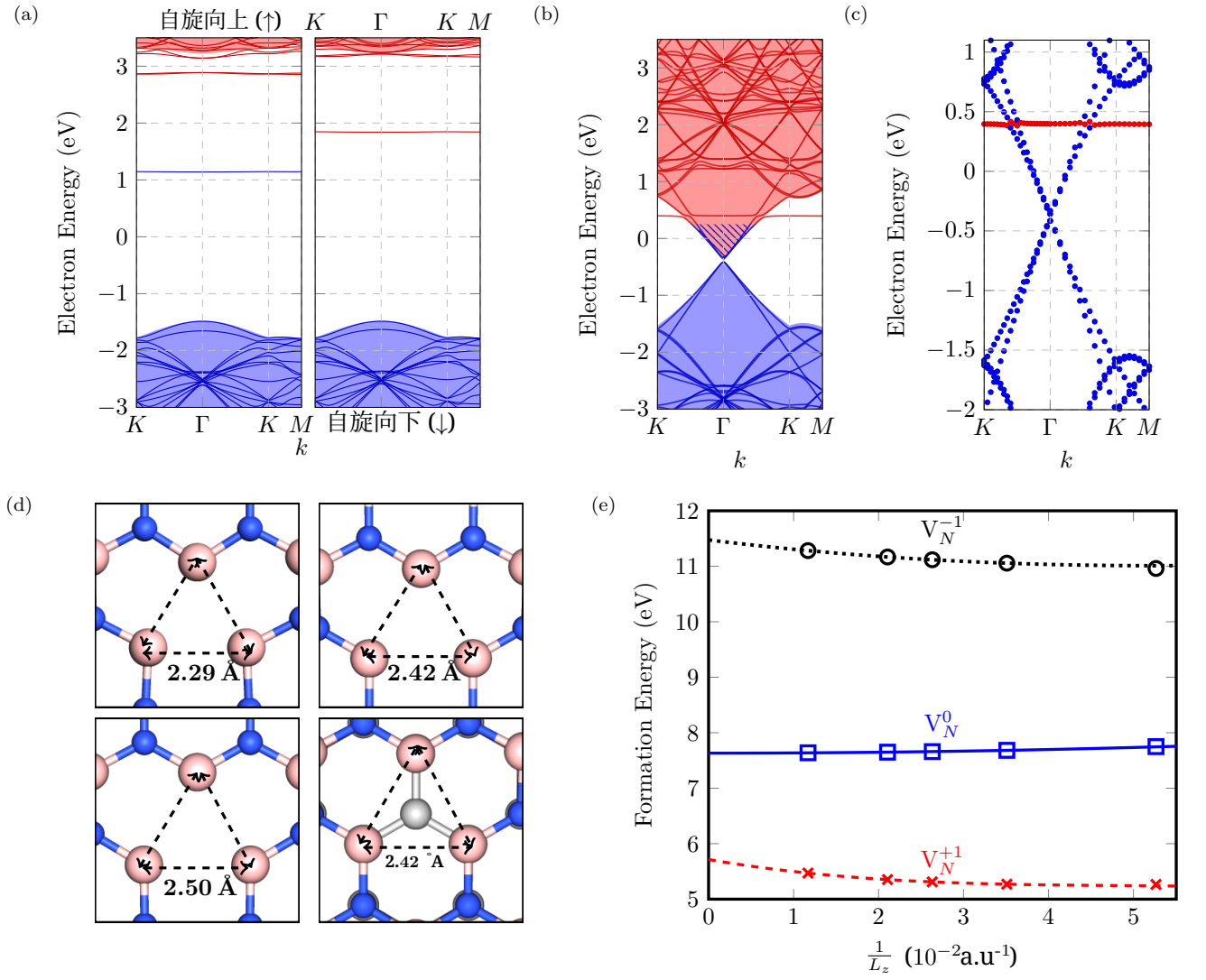

图2. h-BN中V_N^0 的能带结构（a），底层阴影表示本征六方氮化硼中的占据能带和空能带；以及h-BN/Gr中的能带结构（b）。(b)中的斜线阴影表示石墨烯能带填充至费米能级的情况，底层阴影则表示相应无缺陷六方氮化硼/石墨烯中的占据能带和空能带，以供比较。(c)根据Mulliken布居显示能带在六方氮化硼（红色）或石墨烯（蓝色）上的局域化情况。颜色和比例尺与图1相同。(d)俯视示意图：孤立六方氮化硼中的V_N^0 （左上）和$V^{+1}{}_N$ （左下）、面内晶格常数与异质结构相同的单层六方氮化硼中的$V^{+1}{}_N$ （右上），以及h-BN/Gr异质结构中的V_N （右下）。(e)形成能随晶胞尺寸变化的关系图（数据点）及三次多项式拟合（曲线）。

在中性电荷态下为单重基态，在电离态下为自旋双重态。在六方氮化硼中引入该缺陷后，带隙中会出现三个态。一条二重简并能带位于 $\varepsilon_{\mathrm{VBM}}$ 附近，另一条非简并未占据能带则位于带隙中央（图 5a）。

在六方氮化硼/石墨烯中，占据态位于带隙以下，空态位于带隙以上，因此能带结构表明电荷转移不太可能发生。此外，B_N 的（–/0）计算值为 2.8 eV，即低于真空能级 3.1 eV，因此受主能级远高于石墨烯的功函数。这些电荷转变能级与文献 [41, 47], 一致，积分电荷密度显示电荷转移缺失，从而证实了这一点

两层上的总电荷几乎没有变化。

IV. 讨论

比较所研究的四种主要本征缺陷中的电荷转移很有参考意义。孤立六方氮化硼中缺陷的电荷转变能级相对于石墨烯狄拉克点的位置，是判断电荷转移倾向的良好指标。反位缺陷的电荷转变能级表明，发生电荷转移需要付出能量代价；而对于空位缺陷，电荷转移在热力学上有利，因为施主（受主）态位于.....之上

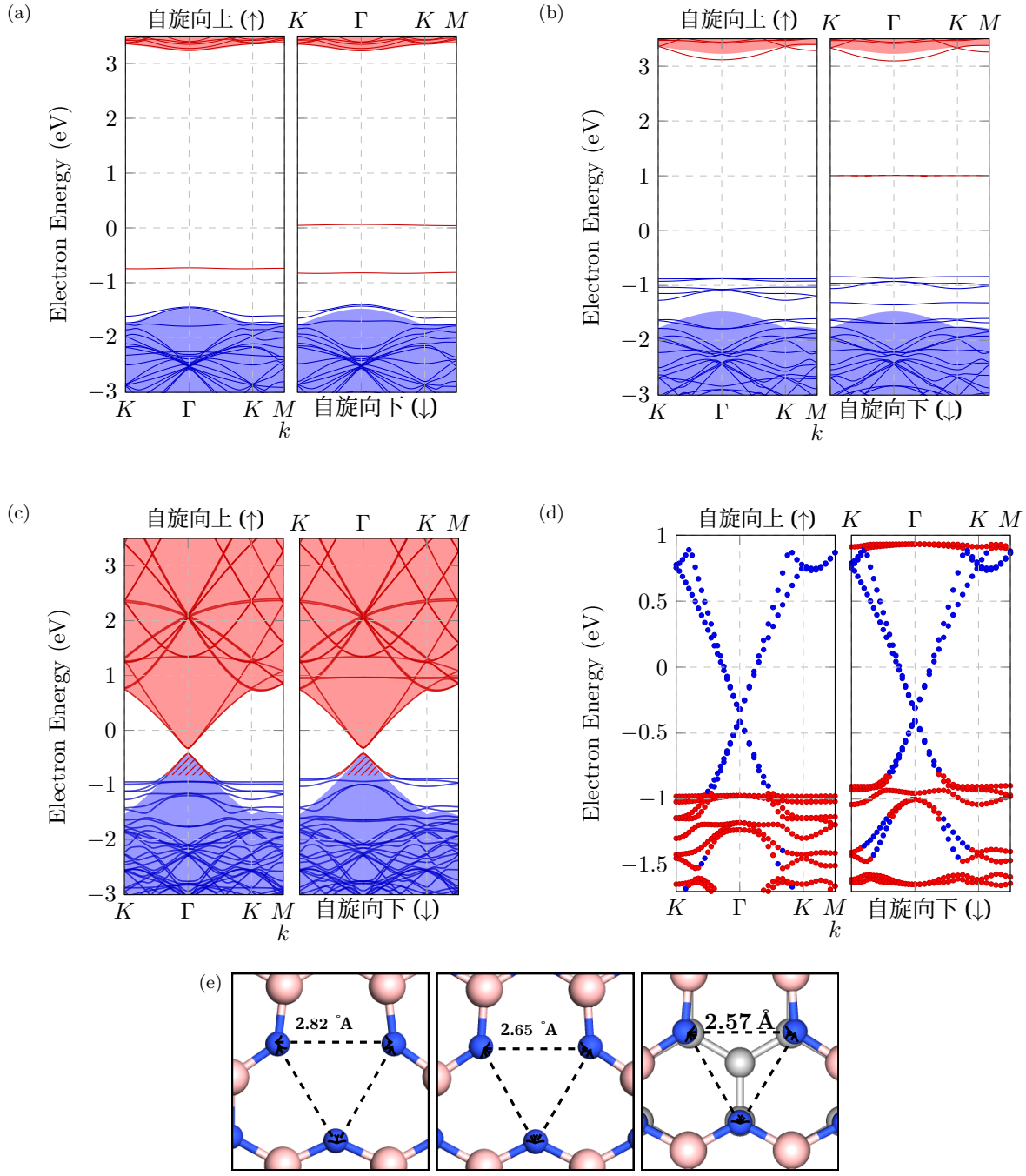

图3. (a) 氮化硼中的 V_B^0 、(b) 氮化硼中的 $V^{-1}{}_B$ 以及 (c) 六方氮化硼/石墨烯中的 V_B 的能带结构。(d) 穆利肯布居分析。(e) 从左到右：氮化硼中的 V_B^0 和 $V^{-1}{}_B$ 以及六方氮化硼/石墨烯中的 V_B 的示意图。颜色和比例尺与图1和图2c相同。

（下方）石墨烯中的狄拉克点（图6）。

探讨所选交换-关联泛函可能产生的影响也很有启发意义。利用屏蔽交换方法（HSE）得到的六方氮化硼本征缺陷电荷转变能级，可根据 PBE-GGA 数值进行估算 [41]。图6绘出了本文计算的基于 PBE 的电荷转变能级，以及参考文献41中基于 HSE 得到的电荷转变能级；这些数值均以石墨烯的功函数为参照。位置上的差异 PBE-GGA 与 HSE 对电荷转变能级的估算差异已被证明基本上具有系统性 [41] ，而施主能级和受主能级位于狄拉克点上方还是下方，与采用何种方法无关。因此，可以使用 PBE-GGA 泛函计算六方氮化硼与石墨烯中缺陷之间的电荷转移倾向性，从而利用其相对较低的计算成本。

现在我们转而探讨模拟晶胞尺寸的关键影响

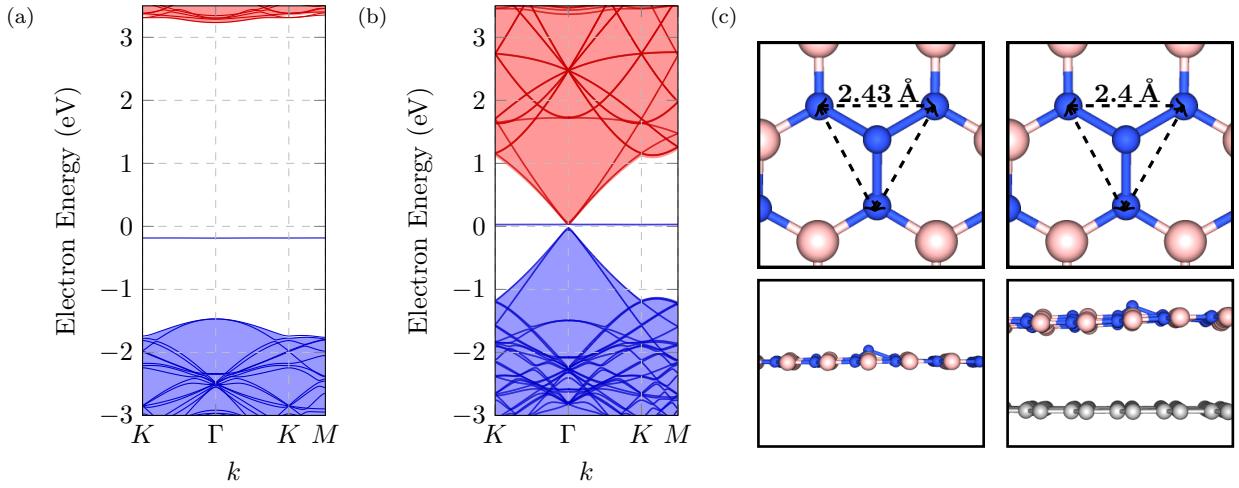

图4. N_B^0 在(a)六方氮化硼和(b)六方氮化硼/石墨烯中的能带结构。(c)相应结构的俯视图和侧视图示意图，显示反位氮原子偏离六方氮化硼平面的情况。颜色和比例尺与图1相同。

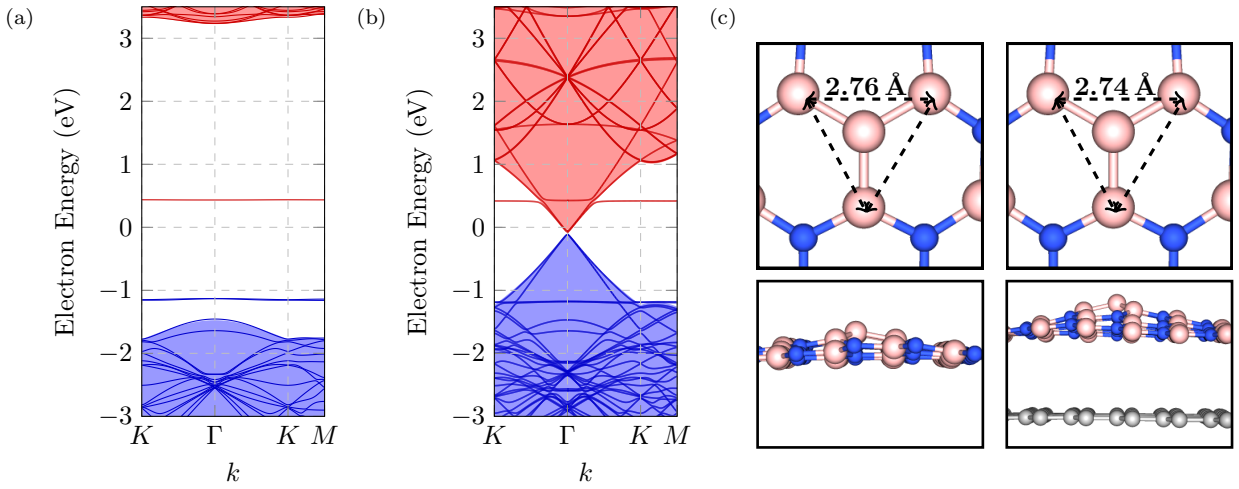

图5. B_N^0 在(a)六方氮化硼和(b)六方氮化硼/石墨烯中的能带结构。(c)相应结构的俯视图和侧视图示意图，显示反位硼偏离六方氮化硼平面的情况。颜色和比例尺与图1相同。

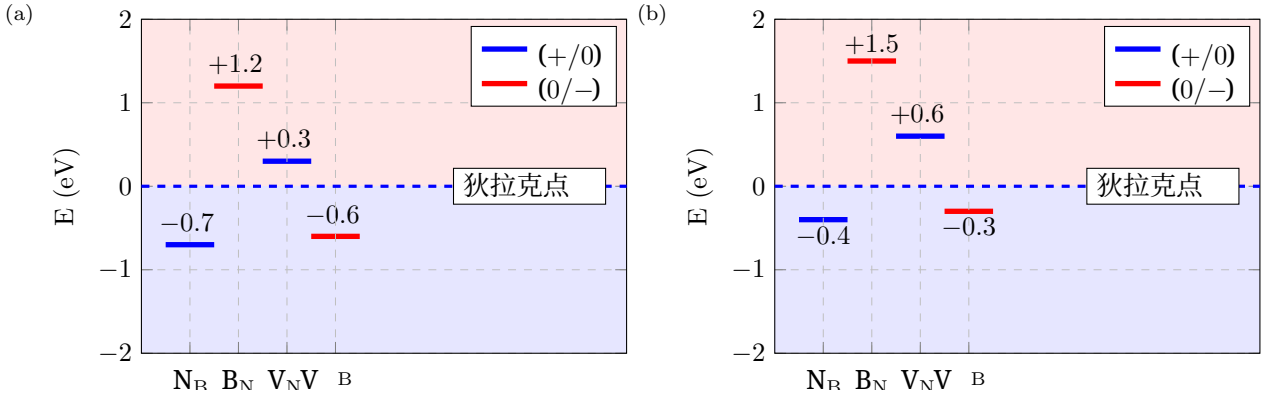

图6. 缺陷的电荷跃迁能级　　本文研究的缺陷，采用（a）PBE-GGA泛函计算，并以计算得到的石墨烯　　功函数为参照；（b）采用HSE泛函计算，并以石墨烯的实验功函数为参照。

以及估算方法对电荷转移程度的影响。为此，我们以 V_B 为例进行研究。

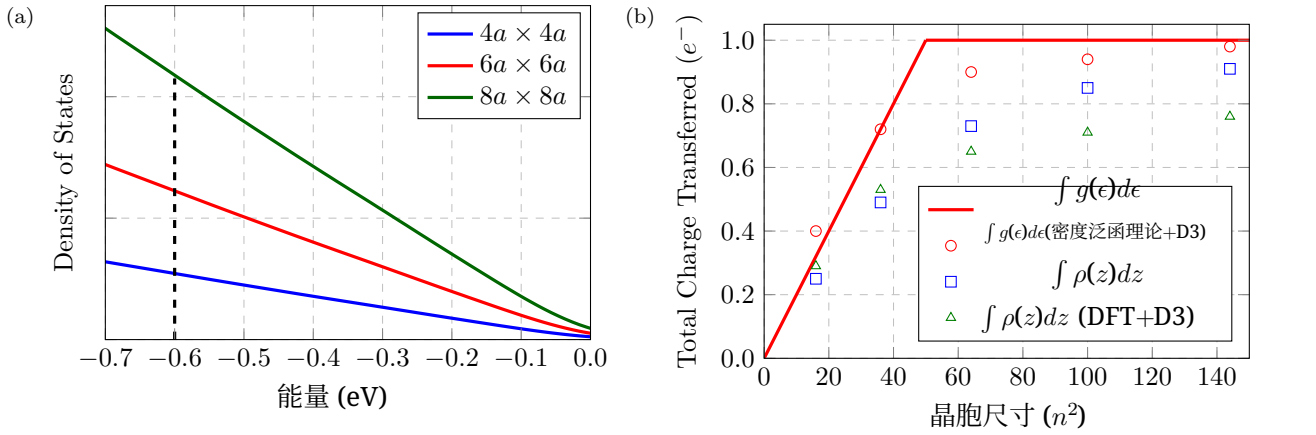

图7。（a）本征石墨烯在狄拉克点附近近似线性区域的总电子态密度图。黑色竖直虚线表示孤立六方氮化硼中 V_B 的（–/0）能级相对于本征石墨烯狄拉克点的位置。（b）通过对石墨烯和异质结构的态密度进行积分（分别以红线和红色圆圈表示），以及通过有范德华力和无范德华力时的电荷密度分布（分别以蓝色方块和绿色三角形表示）得到的电荷转移程度。

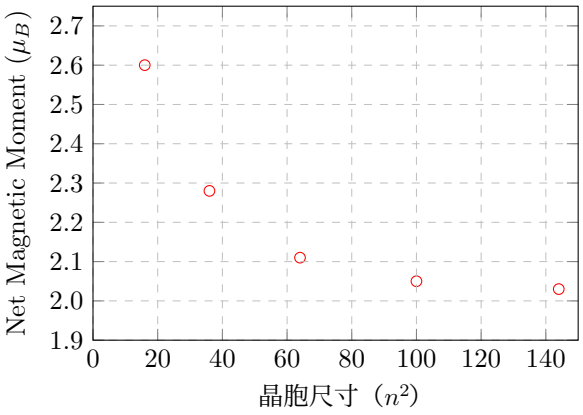

图8。h-BN/Gr 中 V_B 的 μ_B 随晶胞尺寸变化的关系图。

我们首先讨论以下数据：以包含平均电荷密度最小值的平面为界，将体积分成两半后，对电荷密度进行积分所得的数据。图 7b 展示了两种情况下的电荷转移程度。在未进行范德华修正时，层间距为 4.2 ˚A，大于进行修正时的 3.3 ˚A；对于这组数据，石墨烯与六方氮化硼之间的平均电荷密度降至极低值。加入范德华修正后，来自两种材料的电荷密度重叠显著增加，且层之间电荷密度的最小值也大得多。在未进行范德华修正时，对电荷密度的积分表明，预计会发生一个完整电子的转移；数据趋势显示，积分值渐近地趋近于 1，而对于经过修正的情况，其收敛值则小得多

的量。

从基础物理学的角度来看，没有原则性的方法可以将电子电荷在空间上分配给特定原子；在此情况下，也无法确定电荷属于六方氮化硼还是石墨烯。对于层间距不同的情况，电荷密度的渐消衰减存在差异；根据邻近关系分配电荷密度表明，电荷转移程度强烈依赖于层间距。

现在，我们基于电子态密度来评估电荷转移。与电荷密度积分不同，采用电子态密度会考虑石墨烯和六方氮化硼相关能带之间的能量间隔。由于本文所研究的点缺陷的电荷转移能级位于石墨烯态密度的线性区域内，$g(\epsilon)$，我们将石墨烯态密度近似为 $g(\epsilon) = n^2\lambda\epsilon$，其中 n 是超胞中晶格常数的数量，λ 是原始洁净石墨烯态密度的斜率，其值为 0。055 eV^{-2}。随后，为估算观测到 N 个电子的电荷转移所需的晶胞尺寸，我们固定缺陷电荷转移能级的位置，并要求该能级与狄拉克点之间的石墨烯态密度对应一个电荷载流子。积分态密度确定为

$$\int_0^{\mu_{CTL}} n^2\lambda\epsilon d\epsilon = N \quad \Rightarrow \quad n = \frac{1}{2\mu_{CTL}}\sqrt{\frac{N}{\lambda}}. \qquad (1)$$

这里我们将狄拉克点设为电子能量标度上的零点。于是，对于单电子转移或单空穴转移

$$n = \left|\frac{1}{\mu_{CTL}\sqrt{\lambda}}\right|. \qquad (2)$$

对于 V_B 以及距狄拉克点 0.6 eV 的 μ_{CTL}，要观察到完整的

电子转移，所需的最小晶胞尺寸约为原胞的 50 倍。图 7a 显示了不同晶胞尺寸下狄拉克点附近态密度的缩放情况，说明电荷转移能级与狄拉克点之间的积分态密度随晶胞尺寸增大而增加。图中还显示，存在一个最小晶胞尺寸，使石墨烯态密度曲线下的面积足以实现完整的电子转移。公式 2 中的模型经过了高度简化，没有考虑占据数变化时缺陷能带位置的自洽变化，也没有考虑缺陷能带的色散。图7b 显示，公式 2 对最小尺寸的估算显著小于根据积分电荷密度计算得出的电荷转移所暗示的尺寸。

可以利用异质结构的电子能谱进一步发展态密度模型。对于组合体系，与点缺陷相关的缺陷能带色散较小；对于 V_B ，该能带位于相邻石墨烯的狄拉克点下方。与较简单的态密度模型方法一样，随着模拟系统尺寸增大，石墨烯的态密度增加，而缺陷能带的色散减小。当局域 V_B 能带附近的石墨烯态密度足够大时，缺陷能带上方的积分态密度会超过一个电子。一旦发生这种情况，便会转移一个完整的电子，从而填满局域缺陷能带。继续增大模拟系统尺寸不会增加费米能与带隙之间的积分态密度，因为缺陷能带已被填满，而且在狄拉克点附近的石墨烯态密度中，没有与六方氮化硼或缺陷相关的空态密度可供占据。事实上，根据态密度估算，我们发现晶胞尺寸大于 $12a \times 12a$ 时，在计算不确定度范围内会发生一个完整电子的转移（图 7b）；即使晶胞尺寸小至 $12a \times 12a$ ，估算的转移量也高达一个电子的 98%。

鉴于这两种方法对电荷转移的估算结果差异如此显著，有必要确定究竟哪种方法（如果有的话）能给出更可靠的估算。为回答这个问题，我们考察了系统的一些性质，这些性质与如何将电荷分配给石墨烯或六方氮化硼无关。

首先，如果电荷转移程度随晶胞尺寸变化，并如通过考察电荷密度的空间变化所预测的那样收敛至小于一个载流子，那么这些系统的总有效电子自旋预计也会呈现类似的规律。将图8中绘制的有效电子自旋计算结果与图7中的电荷转移估算结果进行比较，可以看到，电荷转移程度随晶胞尺寸增大而收敛，其速率与态密度计算相同。V_B 的有效自旋迅速收敛至 $S = 2$，这对应于孤立六方氮化硼中带负电的空位的自旋态，也与石墨烯转移了一个完整电子的情况一致。

其次，能带结构和电子轨道分析与 V_B 在六方氮化硼/石墨烯中的负电荷态相符。例如，在孤立六方氮化硼中，中性电荷态下的 V_B 会经历 Jahn-Teller畸变，从 D_{3h} 变为 C_{2v} ；而带负电的自旋三重态则保留 D_{3h} 对称性。在我们的计算中，随着晶胞尺寸增大而收敛的结果显示，其几何构型与孤立六方氮化硼中具有 D_{3h} 对称性的情形无法区分。除积分电荷密度外，所有现有数据都表明该缺陷已完全电离，而非处于部分电荷转移状态。这有助于理解此前发表的一项关于石墨烯与氮化硼之间电荷转移的研究 [52], ：该研究预测有 50% 的电子发生转移，总有效自旋为 $S = 3/2$。这一结果采用了本文证明无法得到收敛有效自旋的模拟晶胞。此外，用于估算电荷转移的方法依据的是电荷密度，而非能带结构。

五、结论

本文表明，常用的基于空间分配电荷密度来确定电荷转移的方法，会导致电荷分配错误。这一点对于二维材料异质结构尤为重要，因为电荷分布在离域的 π-态中，而与不同材料相关的能带之间的区别主要体现在能量上，而非空间分布上。因此，我们采用了一种替代方法，即对电子态密度进行积分。对于本文的应用，我们通过积分从施主物种中耗尽的态，以及受主物种中填充的态，避免了将电荷错误地分配到某一空间位置的原子平面上。完全支持这一方法的是，我们发现，根据态密度积分得到的电荷转移程度随晶胞尺寸的变化，与系统中有效电子自旋的收敛过程高度一致；其大小与局域缺陷态的布居密切相关。磁性与通过电荷密度积分估算的电荷转移并不一致。

我们还结合所分析的特定材料体系得出了结论。我们已经证明，氮化硼中缺陷的电荷跃迁能级相对于石墨烯功函数的位置，可用于预测发生电荷转移的倾向。根据对电荷跃迁能级、能带结构和电荷转移量的计算，我们得出结论：N_B 和 B_N 不会发生电荷转移，而 V_N 和 V_B 会与石墨烯交换一个完整的电子。

我们的结论还得到了能带结构、积分电荷密度以及空位缺陷电离态所伴随的几何结构变化的共同支持。

关键的是，电荷转移明显取决于超胞尺寸，

因此需要在足够大的晶胞尺寸下进行电荷转移定量计算，以确保结果收敛。这在一定程度上是因为六方氮化硼中缺陷相关态具有局域性，而石墨烯中的态则具有离域性。此外，也可以从异质结构中缺陷受主能带或施主能带附近的石墨烯态密度来理解这一现象。对于 V_B，我们发现，12×12 个晶胞已足以近似稀释极限；我们预测，对于缺陷能带局域程度相似，且受主/施主能级与狄拉克点的能量差相近的缺陷，情况也应如此。

最后需要指出的是，此处研究的本征缺陷可作为六方氮化硼中更广泛的点缺陷的原型。这里介绍的原理具有相当普遍的适用性，并且通过了解施主能级或受主能级相对于石墨烯狄拉克点的位置，即可评估发生电荷转移的可能性。我们的研究结果将是设计一系列涉及范德华异质结构中电荷转移的器件的关键，包括利用磁性缺陷态实现自旋依赖隧穿的自旋阀器件、具有电荷电控功能的单光子发射器，以及用于生物传感应用的高灵敏度器件 [2, 18, 53, 54]。

VI. 致谢

我们感谢 Patrick Briddon 教授和 Mark Rayson 博士在使用 AIMPRO 进行密度泛函理论计算方面给予的支持。

[1] E. L. Wolf, *Solar Cells and Electrodes* (施普林格国际出版，Cham，2014年)，第39–49页。[2] H. Chang、L. Tang、Y. Wang、J. Jiang 和 J. Li，《分析化学》**82**，2341（2010年）。[3] H. Li、S. Ruan 和 Y.-J. Zeng，《先进材料》**31**，1900065 2019( )。[4] A. G. Olabi、M. A. Abdelkareem、T. Wilberforce 和 E. T. Sayed，《可再生与可持续能源评论》**135**，110026（2021年）。[5] M. Pumera，《能源与环境科学》**4**，668（2011年）。[6] M. Pumera，《今日材料》**14**，308（2011年）。[7] W. Choi、I. Lahiri、R. Seelaboyina 和 Y. S. Kang，《固态与材料科学评论》**35**，52（2010年）。[8] C. Palacios-Berraquero，载于 *Quantum confined excitons in 2-dimensional materials* 2018 71 89 (施普林格，)，第–页。[9] M. Yankowitz、Q. Ma、P. Jarillo-Herrero 和 B. J. LeRoy，《自然 · 物理评论》**1**，112 （2019 年）。[10] C. R. Dean、A. F. Young、I. Meric、C. Lee、L. Wang、S. Sorgenfrei、K. Watanabe、T. Taniguchi、P. Kim、K. L. Shepard 等，《自然·纳米技术》**5**，722（2010年）。[11] M. H. D. Guimar˜aes、P. J. Zomer、J. Ingla-Ayn´es、J. C. Brant、N. Tombros 和 B. J. van Wees，《物理评论快报》**113**，086602（2014年）。[12] M. Gurram、S. Omar 和 B. J. van Wees，《二维材料》**5**，032004（2018年）。[13] M. V. Kamalakar、A. Dankert、J. Bergsten、T. Ive 和 S. P. Dash，《科学报告》**4**，1（2014年）。[14] M. Yankowitz、J. Xue、D. Cormode、J. D. Sanchez-Yamagishi、K. Watanabe、T. Taniguchi、P. Jarillo-Herrero、P. Jacquod 和 B. J. LeRoy，《自然·物理》**8**，382（2012年）。[15] G. Giovannetti、P. A. Khomyakov、G. Brocks、P. J. Kelly 和 J. van den Brink，《物理评论B》**76**，073103（2007年）。[16] J. H. Gosling、O. Makarovsky、F. Wang、N. D. Cottam、M. T. Greenaway、A. Patan`e、R. D. Wildman、C. J. Tuck、L. Turyanska 和 T. M. Fromhold，《通讯·物理》**4**，1（2021年）。[17] U. Chandni、K. Watanabe、T. Taniguchi 和 J. P. Eisen-stein，《纳米快报》**16**, 7982 (2016)。[18] P. U. Asshoff、J. L. Sambricio、S. Slizovskiy、A. P. Rooney、T. Taniguchi、K. Watanabe、S. J. Haigh、V. Fal'ko、I. V. Grigorieva 和 I. J. Vera-Marun，《纳米快报》**18**, 6954 (2018)。[19] Z.-Q. Xu、N. Mendelson、J. A. Scott、C. Li、I. H. Abidi、H. Liu、Z. Luo、I. Aharonovich 和 M. Toth，《二维材料》**7**, 031001 (2020)。[20] J. C. Stewart、Y. Fan、J. S. Danial、A. Goetz、A. S. Prasad、O. J. Burton、J. A. Alexander-Webber、S. F. Lee、S. M. Skoff、V. Babenko 等，《ACS纳米》**15**, 13591 (2021)。[21] R. Jones 和 P. Briddon，《半导体与半金属》**51**, 287 (1998)。[22] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》**77**, 3865 (1996)。[23] C. Hartwigsen、S. Goedecker 和 J. Hutter，《物理评论 B 》 **58**, 3641 (1998)。[24] J. P. Goss 、M. J. Shaw 和 P. R. Briddon，载于 *Theory of Defects in Semiconductors* ，D. A. Drabold 和 S. K. Estreicher 编（施普林格，柏林/海德堡，2007年），第104卷 *Topics in Applied Physics*，第69–94页。[25] H. J. Monkhorst 和 J. D. Pack，《物理评论B》**13**, 5188 1976( )。[26] J. Wang、F. Ma 和 M. Sun，《RSC进展》**7**, 16801 (2017)。[27] L. Cai、X. Fan、H. Su、M. Lv 和 B. Xu，《铁电体》**566**, 136 (2020)。[28] B. Xu、M. Lv、X. Fan、W. Zhang、Y. Xu 和 T. Zhai，《集成铁电体》**162**, 85 (2015)。[29] A. Janotti、S.-H. Wei 和 D. J. Singh，《物理评论B》**64**, 174107 (2001)。[30] M. Topsakal、E. Akt¨urk 和 S. Ciraci，《物理评论B》**79**, 115442 (2009)。[31] S. Grimme，《Wiley跨学科评论：计算分子科学》**1**, 211 (2011)。[32] H.-P. Komsa 和 A. Pasquarello，《物理评论快报》**110**, 095505 (2013)。[33] H.-P. Komsa、N. Berseneva、A. V. Krasheninnikov 和 R. M. Nieminen，《物理评论X》**4**, 031044 (2014)。

[34] C. W. M. Castleton 和 S. Mirbt, 《物理评论B》**70**, 195202 2004( )。[35] H.-P. Komsa、T. T. Rantala 和 A. Pasquarello, 《物理评论B》**86**, 045112 (2012)。[36] H.-P. Komsa、N. Berseneva、A. V. Krasheninnikov 和 R. M. Nieminen, 《物理评论X》**8**, 039902(E) (2018)。[37] C. Elias、P. Valvin、T. Pelini、A. Summerfield、C. Mellor、T. Cheng、L. Eaves、C. Foxon、P. Beton、S. Novikov 等, 《自然·通讯》**10**, 1 (2019)。[38] A. J. Cohen、P. Mori-S´anchez 和 W. Yang, 《科学》**321**, 792 2008( )。[39] H. Henck、D. Pierucci、G. Fugallo、J. Avila、G. Cassabois、Y. J. Dappe、M. G. Silly、C. Chen、B. Gil、M. Gatti 等, 《物理评论B》**95**, 085410 (2017)。[40] D. Wickramaratne、L. Weston 和 C. G. Van de Walle, 《物理化学杂志C辑》**122**, 25524 (2018)。[41] X. Liu、Z. Gao、V. Wang、Z. Luo、B. Lv、Z. Ding 和 Z. Zhang, 《ACS应用材料与界面》**12**, 17055 (2020)。[42] M. Sprinkle、D. Siegel、Y. Hu、J. Hicks、A. Tejeda、A. Taleb-Ibrahimi、P. Le F`evre、F. Bertran、S. Vizzini、H. Enriquez 等, 《物理评论快报》**103**, 226803 (2009)。[43] Y.-J. Yu、Y. Zhao、S. Ryu、L. E. Brus、K. S. Kim 和 P. Kim, 《纳米快报》**9**, 3430 (2009)。[44] D. Ziegler、P. Gava、J. G¨uttinger、F. Molitor、L. Wirtz、M. Lazzeri、A. M. Saitta、A. Stemmer、F. Mauri 和 C. Stampfer, 《物理评论B》**83**，235434（2011年）。[45] R. M. Torres-Rojas、D. A. Contreras-Solorio、L. Hern´andez 和 A. Enciso, 《固态通信》**341**，114553（2022年）。[46] B. Huang 和 H. Lee, 《物理评论B》**86**，245406（2012年）。[47] L. Weston、D. Wickramaratne、M. Mackoit、A. Alkauskas 和 C. G. Van de Walle, 《物理评论B》**97**，214104（2018年）。[48] A. Sajid、J. R. Reimers 和 M. J. Ford, 《物理评论B》**97**，064101（2018年）。[49] F. Wu、A. Galatas、R. Sundararaman、D. Rocca 和 Y. Ping, 《物理评论：材料》**1**，071001(R)（2017年）。[50] V. Iv´ady、G. Barcza、G. Thiering、S. Li、H. Hamdi、J.- P. Chou、 ¨O. Legeza 和 A. Gali，npj《计算材料》**6**，1（2020年）。[51] J. Strand、L. Larcher 和 A. L. Shluger, 《物理学杂志：凝聚态》**32**，055706（2019年）。[52] S. Park、C. Park 和 G. Kim, 《化学物理杂志》**140**，134706（2014年）。[53] M. Yu、D. Yim、H. Seo 和 J. Lee, 《2**9**D 材料》，035020（2022年）。[54] S. J. U. White、T. Yang、N. Dontschuk、C. Li、Z.-Q. Xu、M. Kianinia、A. Stacey、M. Toth 和 I. Aharonovich, 《光：科学与应用》**11**，186（2022年）。