

掺杂对单层石墨烯纳米梁振动频率的影响

王志钦, 王 静

(新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830017)

摘 要: 石墨烯优异的力学和电学等性能,使其成为纳米机电谐振器的理想材料. 通过分子动力学模拟方法研究了掺杂元素和掺杂浓度对单层石墨烯纳米梁振动特性的影响. 研究表明,单层石墨烯纳米梁的振动频率随纳米梁长度的增加而减小,硼(B)掺杂、硼-硼(B-B)掺杂、铍(Be)掺杂和铍-铍(Be-Be)掺杂均会导致单层石墨烯纳米梁的振动频率降低. 此外,随着硼(B)/铍(Be)掺杂浓度的增加,单层石墨烯纳米梁的振动频率逐渐降低. 且随着掺杂浓度的增加,硼(B)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率和铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率的差异逐渐增大. 这对石墨烯纳米机械谐振器、振荡器等纳米器件的设计具有一定的理论指导意义.

关键词: 石墨烯; 振动频率; 分子动力学

中图分类号: O469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.032002

Effect of doping on vibration frequency of monolayer graphene nanoribbons

WANG Zhi-Qin, WANG Jing

(College of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: The excellent mechanical and electrical properties of graphene make it an ideal material for nanoelectromechanical resonators. The effects of doping elements and doping concentrations on the vibration characteristics of monolayer graphene nanoribbons were studied by molecular dynamics simulation. The results show that the vibration frequency of single-layer graphene nanoribbon decreases with the increase of nanoribbon length. Boron (B) doping, Boron-Boron (B-B) doping, Beryllium (Be) doping and Beryllium-Beryllium (Be-Be) doping all lead to the decrease in vibration frequency of single-layer graphene nanoribbons. In addition, with the increase of the Boron (B)/Beryllium (Be) doping concentration, the vibration frequency of the single-layer graphene nanoribbon gradually decreases. With the increase of doping concentration, the difference of vibration frequency between Boron (B) doped graphene nanoribbons and Beryllium (Be) doped graphene nanoribbons gradually increases. It has a certain theoretical significance for the design of graphene nanomechanical resonators, oscillators and other nanodevices.

Key words: Graphene; Vibration frequency; Molecular dynamics

1 引言

石墨烯具有优异的力学^[1-3]、电学^[4-7]、光学^[6, 8, 9]等性能,但其存在一些缺陷,例如零带隙,缺陷限制了石墨烯在部分领域的应用. 为了

克服这些缺陷,已有的研究表明可以通过对石墨烯材料进行修饰^[10-12],使其具备更加丰富的化学、物理性质^[13],从而拓宽石墨烯材料的应用范围和领域^[14-16].

Guo 等人^[17]通过分子动力学模拟研究了空位

收稿日期: 2023-05-19

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2022D01C423); 东南大学 MEMS 教育部重点实验室开放研究基金

作者简介: 王志钦(1996—), 男, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为计算凝聚态物理.

通信作者: 王静. E-mail: wjxju@163.com

缺陷对石墨烯纳米梁振动频率的影响. 结果表明空位缺陷降低了纳米梁的振动频率. Gomez – Navarro 等人^[18]通过尖端诱导形变实验, 测定了自由悬浮单层石墨烯的弹性模量, 尽管单层石墨烯存在缺陷, 但却表现出了惊人的刚度 ($E = 0.25$ TPa), 接近原始石墨烯. 此外单层石墨烯具有很高的柔韧性, 其在弹性状态下容易弯曲. Tang 等人^[19]通过压缩晶格常数和弯曲 C – C 键构建弯曲石墨烯模型, 以及一系列在弯曲石墨烯模型上掺杂过渡金属原子 (Co、Ni) 的弯曲石墨烯基单原子催化剂, 研究结果表明适当曲率将显著提高石墨烯和石墨烯基单原子催化剂的稳定性. 此外, 曲率的增加可以有效提高石墨烯的化学活性, 曲率对催化剂的电子结构和催化活性有显著的影响.

石墨烯与硅相比, 其承受应变的能力远超硅. 这表明可以利用石墨烯构建高度可调的 NEMS (Nano – scale electromechanical system) 混频器、振荡器和传感器. 此外石墨烯的杨氏模量可达 1 Tpa, 这允许创建工作频率高于 1 GHz 的纳米机械谐振器和振荡器^[20]. 目前对掺杂石墨烯的研究更多的聚焦于电学性质, 力学性质相对较少, 缺乏掺杂对石墨烯纳米梁振动特性影响的研究. 本文基于分子动力学模拟方法研究了掺杂元素和掺杂浓度对单层石墨烯纳米梁振动频率的影响, 对石墨烯纳米机械谐振器、振荡器等纳米器件的设计具有一定的理论指导意义.

2 计算模型及方法

本文利用 Material Studio (MS) 软件中的 Visualizer 模块进行模型构建, 以图 1 所示的 $4 \times 4 \times 1$ 的石墨烯超胞为模型, 扩展得到石墨烯纳米梁, 纳米梁的长度从 15.197 nm 增加到 23.718 nm, 纳米梁的宽度固定为 3.690 nm. 构建一个由硅原子组成的探针状结构, 探针的跨度略大于纳米梁的宽度, 将纳米梁的两端固定, 硅探针放置在纳米梁的正上方, 随后对纳米梁进行结构优化. 由于硅探针与单层石墨烯纳米梁之间存在范德华力^[21, 22], 双端固定的纳米梁在结构优化过程中因力弯曲, 经过连续的结构优化后, 纳米梁的弯曲程度逐渐增加, 当纳米梁充分弯曲时, 移除探针, 如图 2 所示. 随后对双端固定的纳米梁进行分子动力学模拟, 此时石墨烯纳米梁做自由振动运动. 动力学模拟在 NVE 系综下进行, 总模拟时长为 60 ps, 模拟温度为 300 K. 进行动力学模拟时,

石墨烯纳米梁会自由振动, 振动过程中纳米梁的总能量不变, 动能和势能随时间相互转化, 且纳米梁的振动过程对应动能势能的转化过程. 根据动能或势能曲线, 我们可以得到石墨烯纳米梁的振动周期, 进而得到纳米梁的振动频率.

3 结果与讨论

COMPASS (Condensed – phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) 力场只涵盖元素周期表中的部分元素. UFF (Universal force field) 力场对于分子间相互作用的相关性质的计算存在一点误差, 但 UFF 力场涵盖元素周期表中的所有元素^[22]. 因此本文我们采用 UFF 力场. 我们首先对单层纯石墨烯纳米梁在两种力场下的振动频率进行对比, 纳米梁长度从 15.197 nm 递增到 23.718 nm, 宽度固定为 3.690 nm. 我们可以发现纯石墨烯纳米梁在两种力场下, 其振动频率皆随纳米梁长度的增加而降低. 我们可以发现, 单层纯石墨烯纳米梁在两种力场下的振动频率的差异较小, 不会对整体趋势产生影响. 当纳米梁长度为 15.197 nm 时, 两种力场的振动频率的差值为 0.01×10^{11} Hz, 当纳米梁长度为 23.718 nm 时, 两种力场的振动频率的差值为 0.05×10^{11} Hz, 并不会对整体趋势产生影响.

为了详细的了解掺杂对石墨烯纳米梁振动特性的影响, 我们首先研究了单原子掺杂对石墨烯纳米梁振动特性的影响. 纳米梁长度分别为 15.197 nm、16.901 nm、18.606 nm、20.310 nm、22.014 nm 和 23.718 nm, 宽度固定为 3.690 nm.

首先, 我们对由单原子掺杂石墨烯超胞 (掺杂位置如图 1(b) 所示) 扩展得到纳米梁进行动力学模拟, 它们的振动频率如图 4(a) 所示. 从 4(a) 可以看出, 单层纯石墨烯纳米梁、硼 (B) 掺杂石墨烯纳米梁、铍 (Be) 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率呈现了相同的变化趋势, 均随纳米梁长度的增加而单调递减. 通过 4(a) 我们发现, 相同长度下纯石墨烯纳米梁、硼 (B) 掺杂石墨烯纳米梁和铍 (Be) 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率依次降低. 且随着纳米梁长度的增加, 纳米梁之间振动频率的差异逐渐减小. 当纳米梁的长度为 15.197 nm 时, 纯石墨烯纳米梁和硼掺杂石墨烯纳米梁的振动频率的差值为 0.178×10^{11} Hz, 当纳米梁的长度为 23.718 nm 时, 纯石墨烯纳米梁和硼掺杂石墨烯纳米梁的振动频率的差值为 0.061×10^{11} Hz.

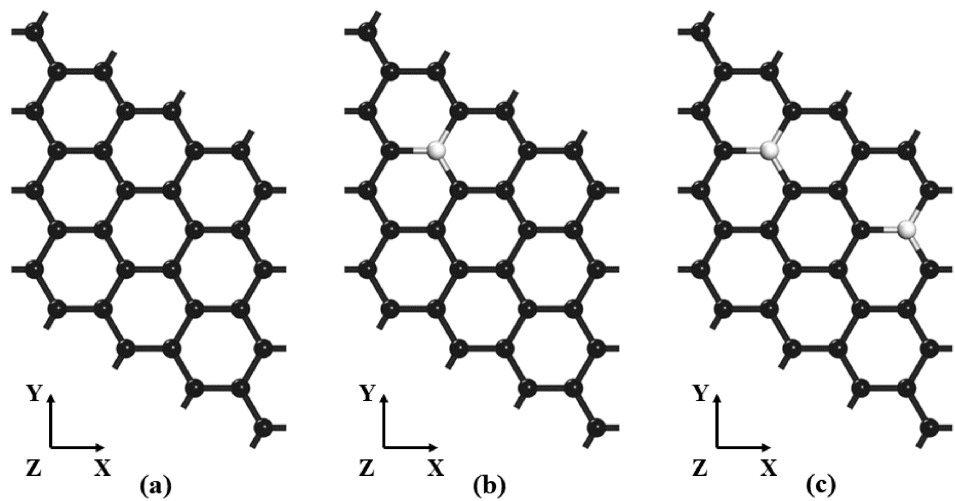


图 1 石墨烯超胞模型: (a) 纯石墨烯, (b) 单原子掺杂, (c) 双原子掺杂

Fig. 1 Graphene supercell model: (a) pure graphene, (b) single atom doping, (c) diatomic doping



图 2 充分弯曲的单层石墨烯纳米梁

Fig. 2 Fully curved single-layer graphene nanoribbons

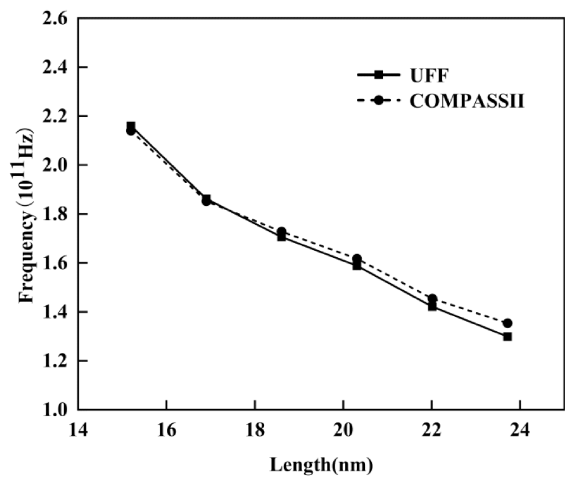


图 3 不同力场下纯石墨烯纳米梁的振动频率

Fig. 3 Vibration frequencies of pure graphene nanoribbons under different force fields

掺杂元素的存在会导致结构优化后的键长和键角发生变化, 纳米梁的结构也会发生变化. C-B、C-Be 之间形成的共价键的键长分别为 1.49 Å、1.62 Å, 均大于单层纯石墨烯纳米梁 C-C 键的键长. 因此, C-B 键、C-Be 键的键能均小于纯石墨烯纳米梁的 C-C 键的键能, 这表明硼(B)掺杂和铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁在弯曲时比单层

纯石墨烯纳米梁获得的形变能要小, 较小的形变能转变为较小的振动能, 且振动能与振动频率的平方成正比^[23]. 因此, 同等长度下, 纯石墨烯纳米梁、硼(B)掺杂石墨烯纳米梁、铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率依次降低. 我们可以看出, 掺杂元素对单层石墨烯纳米梁的振动频率有一定影响.

随后, 我们对由双原子掺杂石墨烯超胞(掺杂位置如图 1(c) 所示) 扩展得到纳米梁进行动力学模拟, 它们的振动频率如图 4(b) 所示. 从 4(b) 可以看出, 单层纯石墨烯纳米梁、硼-硼(B-B) 掺杂石墨烯纳米梁、铍-铍(Be-Be) 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率均呈现出与图 4(a) 相同的趋势, 即随纳米梁长度的增加而单调递减. 此外, 我们还发现相同长度下, 纯石墨烯纳米梁、硼-硼(B-B) 掺杂石墨烯纳米梁和铍-铍(Be-Be) 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率同样依次降低.

最后, 我们研究了单原子掺杂位置固定掺杂浓度变化对单层石墨烯纳米梁振动频率的影响. 基于图 1(b) (4×4×1 掺杂石墨烯超胞模型) 掺杂原子的位置, 构建不同掺杂浓度的超胞(4×4×1)、(8×4×1)、(12×4×1)、(16×4×1)、(32×4×1)、(48×4×1), 掺杂浓度分别为 3.125%、1.56%、1.04%、0.78%、0.39% 和 0.26%. 由此构建相同结构尺寸(长度为 20.31 nm, 宽度为 3.69 nm) 的掺杂石墨烯纳米梁. 由图 5 我们可以发现, 硼(B) 掺杂石墨烯纳米梁和铍(Be) 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率随着掺杂浓度

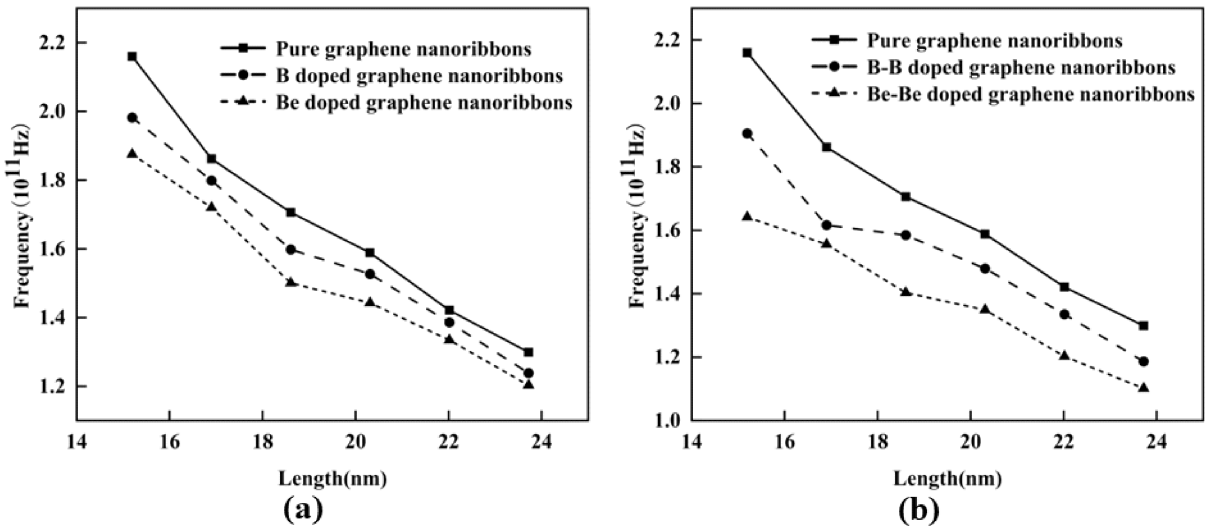


图4 掺杂石墨烯纳米梁的振动频率
Fig. 4 Vibration frequencies of doped graphene nanoribbons

的增加而降低,当掺杂浓度较小时,硼(B)掺杂石墨烯纳米梁与铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率差异较小,随着掺杂浓度的增加,两者之间振动频率的差异逐渐增大.当掺杂浓度为0.39%时,硼(B)掺杂石墨烯纳米梁和铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率的差值为 0.008×10^{11} Hz,而当掺杂浓度为3.125%时,两者之间振动频率的差值为 0.102×10^{11} Hz.当掺杂浓度由0.26%增加到3.125%时,硼(B)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率由 1.566×10^{11} Hz降低到 1.526×10^{11} Hz,降幅为2.55%,而铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率则由 1.565×10^{11} Hz降低到 1.442×10^{11} Hz,降幅为7.86%,说明铍(Be)掺杂对石墨烯纳米梁振动频率的影响要大于硼(B)掺杂对石墨烯纳米梁振动频率的影响,这取决于掺杂原子与碳原子间

的结构差异.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究了掺杂元素和掺杂浓度对单层石墨烯纳米梁振动特性的影响.研究表明,单层石墨烯纳米梁的振动频率随纳米梁长度的增加而减小,硼(B)掺杂、硼-硼(B-B)掺杂、铍(Be)掺杂和铍-铍(Be-Be)掺杂均会导致单层石墨烯纳米梁的振动频率降低.此外,随着硼(B)/铍(Be)掺杂浓度的增加,单层石墨烯纳米梁的振动频率逐渐降低.并且随着掺杂浓度的增加,硼(B)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率和铍(Be)掺杂石墨烯纳米梁的振动频率的差异逐渐增大.

参考文献:

[1] Poot M, van der Zant H S J. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 063111.
[2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321: 385.
[3] Cao K, Feng S, Han Y, et al. Elastic straining of free-standing monolayer graphene [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 284.
[4] Deng S, Berry V. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications [J]. *Mater. Today*, 2016, 19: 197.
[5] Rozhkov A V, Sboychakov A O, Rakhmanov A L,

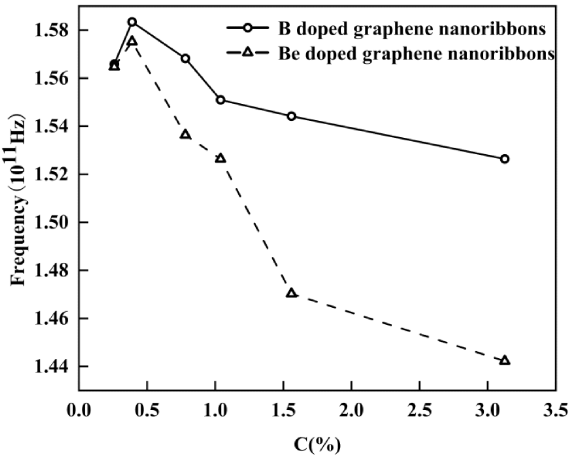


图5 纳米梁振动频率随掺杂浓度变化的曲线
Fig. 5 The curve of vibration frequency of nanoribbons changing with doping concentration

- et al.* Electronic properties of graphene – based bilayer systems [J]. *Phys. Rep.*, 2016, 648: 1.
- [6] Zhou X, Zhao C, Wu G, *et al.* DFT study on the electronic structure and optical properties of N, Al, and N – Al doped graphene [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 459: 354.
- [7] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, *et al.* The electronic properties of graphene [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81: 109.
- [8] Rani P, Dubey G S, Jindal V K. DFT study of optical properties of pure and doped graphene [J]. *Physica E*, 2014, 62: 28.
- [9] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nat. Photon.*, 2010, 4: 611.
- [10] Duan X, O'donnell K, Sun H, *et al.* Sulfur and nitrogen co – doped graphene for metal – free catalytic oxidation reactions [J]. *Small*, 2015, 11: 3036.
- [11] Lee S J, Theerthagiri J, Nithyadharseni P, *et al.* Heteroatom – doped graphene – based materials for sustainable energy applications: a review [J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021, 143: 110849.
- [12] Zheng X, Wu J, Cao X, *et al.* N –, P –, and S – doped graphene – like carbon catalysts derived from onium salts with enhanced oxygen chemisorption for Zn – air battery cathodes [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, 241: 442.
- [13] Lee E J, Zhi L, Burghard M, *et al.* Electrical properties and photoconductivity of stacked – graphene carbon nanotubes [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1854.
- [14] Zhuang M, Ou X, Dou Y, *et al.* Polymer – embedded fabrication of Co₂P nanoparticles encapsulated in N,P – doped graphene for hydrogen generation [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16: 4691.
- [15] He C, Liu Z, Peng H, *et al.* Room – temperature catalytic growth of hierarchical urchin – like MnO₂ spheres on graphene to achieve silver – doped nanocomposites with improved supercapacitor performance [J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 222: 1393.
- [16] Qu D, Zheng M, Du P, *et al.* Highly luminescent S, N co – doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 12272.
- [17] Guo H, Wang J. Effect of vacancy defects on the vibration frequency of graphene nanoribbons [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 764.
- [18] Gómez – Navarro C, Burghard M, Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8: 2045.
- [19] Tang S, Xu L, Dong K, *et al.* Curvature effect on graphene – based Co/Ni single – atom catalysts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, 615: 156357.
- [20] Arutt C N, Alles M L, Liao W, *et al.* The study of radiation effects in emerging micro and nano electro mechanical systems (M and NEMs) [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, 32: 013005.
- [21] Georgakaki D, Ziogos O G, Polatoglou H M. Vibrational and mechanical properties of Si/Ge nanowires as resonators: a molecular dynamics study [J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 2014, 211: 267.
- [22] Zhan H F, Gu Y T. A fundamental numerical and theoretical study for the vibrational properties of nanowires [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111: 124303.
- [23] Li Y, Wang J. Effect of oxide layer and size on the vibration frequency of silicon nanobeams [J]. *Mod. Phys. Lett. B*, 2021, 35: 2150308.