

DOI: 10.53104/xdkxsts.2026.02.01.001

二維材料邊緣缺陷對電子結構演變的理論分析

趙凱¹

1. 河南工程學院，河南 鄭州 451191

摘要：二維材料因其原子級厚度、特殊晶格結構和可調電子性質，在電子器件、光電轉換、催化反應和新型功能材料等領域具有重要研究價值。邊緣缺陷作為二維材料中普遍存在的結構因素，不僅改變材料局部原子配位元和成鍵狀態，也會引起電子態分佈、能帶結構和電荷密度的重新調整。本文從理論分析角度出發，圍繞邊緣原子缺失、邊緣重構和化學修飾三類典型缺陷，探討其對二維材料電子結構演變的影響機制。研究認為，邊緣缺陷可通過破壞晶格週期性形成局域電子態，通過改變軌道耦合方式調節帶隙和邊緣態分佈，並通過電荷轉移與軌道雜化影響費米能級位置和載流子輸運行為。邊緣缺陷並非單純的結構損傷，而是具有可設計性的電子結構調控單元。對其作用機制的理論認識，有助於推動二維材料在缺陷工程、光電器件和催化功能化設計中的進一步應用。

關鍵字：二維材料；邊緣缺陷；電子結構；缺陷工程；理論分析

Theoretical Analysis of the Influence of Edge Defects on Electronic Structure Evolution in Two-Dimensional Materials

ZHAO Kai¹

1. Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, P. R. China

Correspondence to: ZHAO Kai; Email: z484653135kai@163.com

Abstract: Two-dimensional materials have attracted considerable research attention because of their atomic-scale thickness, unique lattice structures, and tunable electronic properties, showing potential applications in electronic devices, photoelectric conversion, catalytic reactions, and advanced functional materials. As common structural features in two-dimensional materials, edge defects not only alter local atomic coordination and bonding states, but also lead to the redistribution of electronic states, band structures, and charge density. From a theoretical perspective, this paper examines the influence of typical edge defects, including edge vacancies, edge reconstruction, and chemical modification, on the evolution of electronic structures in two-dimensional materials. The analysis suggests that edge defects can induce localized electronic states by breaking lattice periodicity, regulate band gaps and edge-state distributions by changing orbital coupling, and affect Fermi-level positions and carrier transport through charge transfer and orbital hybridization. Edge defects should not be regarded merely as structural damage, but as designable units for electronic structure regulation. A deeper theoretical understanding of their mechanisms may provide useful insights for defect engineering, photoelectric devices, and catalytic functionalization of two-dimensional materials.

Key words: two-dimensional materials; edge defects; electronic structure; defect engineering; theoretical

通信作者：z484653135kai@163.com

引用格式：趙凱. 二維材料邊緣缺陷對電子結構演變的理論分析[J]. 現代科學探索, 2(1): 1-6.

analysis

引言

二維材料因為高度各向異性、原子級厚度和量子限制效應，在基礎物理研究和應用技術中受到廣泛關注^[1]。這些材料在電子遷移率、載流子濃度和熱導率上表現優異，在光學、磁學和催化反應中也有獨特功能。石墨烯零帶隙、高電子遷移率，適合高速電子器件。過渡金屬二硫化物可調帶隙，光吸收強，常用於光電子器件和光催化。黑磷、六方氮化硼等二維晶體的能帶結構和光學回應各異，也引起科研和工程關注。

實際製備過程中難免會出現各種缺陷，尤其是邊緣缺陷。這些缺陷可能來自原子缺失、晶格錯位、邊緣重構或環境化學修飾。邊緣缺陷改變局部原子排列對稱性，也會導致電子態重新分佈和局域化，對整體電子結構影響明顯^[2]。與體內缺陷相比，邊緣缺陷原子不飽和鍵多，局部低對稱性明顯，對載流子行為、能帶形態和局域磁性影響更大。這種調控可能降低材料性能，例如增加散射、降低遷移率，也可能帶來新功能，如帶隙調節、局域磁性甚至拓撲電子態^[3]。

近年的理論研究和計算類比顯示，邊緣缺陷可產生新的局域電子態、改變能帶寬度、影響電子有效品質，甚至在特定條件下誘導磁性或自旋極化。這些變化不僅取決於缺陷類型、位置和密度，還受邊緣化學環境、原子重構和鄰近晶格應力影響。因此，理解邊緣缺陷對電子結構的調控機制，對二維材料性能優化、功能化設計和缺陷工程具有重要價值。本文將基於現有理論，分析邊緣缺陷類型、局域態形成、能帶重排和電子密度調整，為缺陷調控策略提供理論依據。

1 邊緣缺陷類型與電子結構影響

1.1 邊緣缺陷類型與電子結構影響

二維材料邊緣不同於內部晶格。邊緣原子配位元低，化學鍵未飽和，局部對稱性低。邊緣不是

簡單的晶格終止，而是電子結構變化關鍵區域。當邊緣出現原子缺失、重構或外來基團吸附時，週期性勢場被打破，電子態密度、能帶邊緣和載流子輸運會變化。邊緣缺陷影響有兩面：它增加電子散射，降低遷移率，也可能引入局域態、調節帶隙、誘導磁性或催化活性。因此，分析邊緣缺陷應關注缺陷如何改變原子構型，並進一步引起電子結構變化。

1.1 缺失原子與局域態形成

邊緣原子缺失是常見缺陷。二維材料厚度接近原子尺度，邊緣原子對整體電子結構貢獻大。邊緣缺失單個或多個原子時，晶格排列被破壞，周圍原子成鍵狀態改變，未配對電子或懸掛鍵在缺陷附近形成局域化電子態。局域態通常局限在缺陷周圍，能級可能在價帶頂、導帶底或禁帶區域，改變電子躍遷條件。

缺失原子引起局域勢場擾動。完整晶格中電子運動依賴週期勢場，缺陷出現破壞週期性，使電子在缺陷附近散射或束縛。缺陷態在費米能級附近時，直接影響導電性。石墨烯高遷移率，邊緣缺失增加散射，使電子輸運不再理想。過渡金屬二硫化物或黑磷等半導體，邊緣缺陷可能縮小帶隙或形成陷阱態，影響電子和空穴複合。缺失原子還可能改變局部自旋分佈。部分二維材料完整晶格無磁性，但邊緣缺陷未配對電子可形成局域磁矩。鋸齒型邊緣或特定軌道材料，缺失原子增強邊緣態自旋極化，改變磁學回應^[4]。

1.2 邊緣重構與能帶調控

邊緣通常有高表面能。邊緣原子為降低能量，會調整位置，形成新鍵合方式，這叫邊緣重構。重構不同於缺失原子，不一定減少原子數，而是改變原子排列和成鍵，使局部結構穩定。常見重構包括鍵長收縮、鍵角改變、五元環和七元環形成及不同邊緣構型轉換。這些變化影響軌道重疊方式，引起能帶重新排列^[5]。

邊緣重構首先體現在能帶邊緣位置變化。導帶底和價帶頂通常由特定軌道貢獻，邊緣原子配位變化改變軌道雜化。重構可能增強軌道耦合，

頻寬增加，也可能削弱耦合，使電子態局域化。半導體材料中，帶隙增大或減小；金屬邊緣，費米能級態密度增強。邊緣重構還可能改變邊緣態分佈。不同邊緣取向對應不同電子態特徵，鋸齒型和扶手椅型邊緣電子結構不同。重構後，原邊緣態可能被削弱、分裂或重新分佈，改變導電通道。在納米帶中，邊緣重構對輸運影響更明顯。局部應變也可能影響電子能級，強自旋軌道耦合材料，重構可影響自旋相關能帶分裂^[5]。

1.3 化學修飾與電子密度分佈

邊緣缺陷有懸掛鍵和高反應活性，容易與環境原子、分子或基團作用。氫、氧、氮、硫及羥基、羧基可吸附邊緣，改變缺陷電子密度。化學修飾可鈍化缺陷，降低輸運干擾，也可通過電荷轉移引入新電子態，改變導電性和光學回應^[6]。鈍化懸掛鍵減少缺陷態，降低非輻射複合，提高載流子壽命和器件穩定性。某些吸附原子或基團給電子或吸電子，會導致邊緣電子富集或虧損，改變費米能級和載流子類型。化學修飾還可改變電子空間分佈，形成新的雜化態或表面電荷極化，影響輸運、光吸收和催化行為^[6]。

1.4 缺陷耦合效應

實際材料中，邊緣缺陷常多種同時存在。原子缺失可引發邊緣重構，重構又影響化學吸附。化學修飾可穩定缺陷或改變電子結構。因此，電子結構變化由缺陷、重構和化學環境共同控制。缺陷效應不單純有利或有害，取決於應用目標。提高遷移率時，過多缺陷不利；提高催化活性時，適當缺陷有利。

2 理論分析方法概述

二維材料邊緣缺陷影響電子結構有明顯多尺度特徵。一方面，邊緣缺陷表現為局部原子構型改變，如原子缺失、鍵長變化、邊緣重構和外來基團吸附。另一方面，這些結構變化影響電子態密度、能帶邊緣、費米能級位置和載流子輸運。因此，分析不能只停留在結構描述層面，需要聯繫原子結構、電子態分佈和材料宏觀性能。現有研究中，密度泛函理論、緊束縛模型和分子動力學類比是常用方法。三者側重點不同，但可以一起構成完整分析框架。

密度泛函理論是研究二維材料缺陷電子結構的重要方法。它從原子尺度出發，可以計算不同缺陷構型下的總能量、電子態密度、能帶結構和電荷分佈。對於邊緣缺陷，DFT 可以較清楚地顯示缺陷附近電子雲如何重新分佈。例如，邊緣原子缺失時，懸掛鍵可能在禁帶中引入缺陷能級；邊緣氧化或氫化時，電負性差異會導致電荷轉移，改變費米能級。這些變化難以用經驗判斷，而 DFT 可以提供清晰解釋。

DFT 還能判斷缺陷結構是否穩定，並比較不同缺陷對電子結構的影響。例如，鋸齒型邊緣和扶手椅型邊緣在電子態分佈上不同；單空位、雙空位或複雜重構對帶隙影響也不同。計算缺陷形成能可判斷缺陷熱力學穩定性；分析態密度和局域態可看缺陷是否在費米能級附近引入電子態；電荷密度差分分析可看缺陷區域電子積累或耗散情況。這些結果有助理解邊緣缺陷從“結構擾動”到“電子結構變化”的過程。

DFT 也有局限。計算量大，適合小模型，對大尺寸樣品、複雜缺陷分佈和長時間演化描述不足。不同泛函對帶隙結果有差異，半導體二維材料中可能低估帶隙。因此，使用 DFT 時不能只看計算結果，需要結合材料類型和物理意義。本文中，DFT 適合揭示缺陷電子結構變化機制，不是唯一解釋工具。

緊束縛模型適理解邊緣缺陷對能帶結構影響。相比 DFT，緊束縛模型不追求原子和電子作用的高精度計算，而是通過軌道間躍遷解釋電子運動規律。二維材料電子結構與晶格對稱性、邊緣取向和軌道耦合密切相關。邊緣缺陷破壞週期性，也改變局部軌道相互作用，緊束縛模型可直觀解釋邊緣態生成、帶隙變化和局域化現象。

緊束縛模型特別適合規律性問題。例如，二維納米帶寬度、邊緣形貌和缺陷分佈會影響能帶結構。緊束縛模型可比較不同邊緣構型下電子態變化趨勢，分析缺陷如何改變躍遷路徑和能級分裂。石墨烯等典型晶格材料，模型可顯示邊緣態與晶格取向關係。過渡金屬二硫化物多軌道體系，擴展後模型可解釋金屬和硫軌道耦合變化。緊束縛模型雖簡化電子相互作用，但可清楚解釋電子結構演變。

緊束縛模型計算效率高，適合大尺寸體系和缺陷分佈分析。實際材料中，邊緣缺陷不是孤立存在，通常按一定密度分佈。如果只用第一性原理計算，成本高。緊束縛模型可在較大尺度考察缺陷密度、缺陷間距和邊緣無序對輸運的影響。這樣可分析單個缺陷和多個缺陷協同作用下電子態演變規律。

分子動力學類比用於分析邊緣缺陷動態演化。二維材料邊緣不是靜止的，在溫度、應力、化學環境或加工條件下，邊緣原子可能遷移、重構或吸附原子。DFT 和緊束縛模型關注穩定構型，MD 補充構型形成和演化資訊。邊緣缺陷的電子結構變化依賴構型，構型受熱運動和環境影響。

MD 可觀察邊緣原子運動趨勢，判斷缺陷是否容易重構，分析拉伸或彎曲對穩定性影響。熱激發下，懸掛鍵可能重新成鍵，形成穩定環狀結構。應變下，鍵長和鍵角變化，進一步影響電子態。MD 不直接給精細電子結構，但提供接近實際條件的構型，供 DFT 和緊束縛分析。

實際研究中，這些方法通常結合使用。合理路徑：先用 MD 或結構優化獲得穩定缺陷構型；用 DFT 計算能帶、態密度和電荷分佈；再用緊束縛模型解釋物理機制，分析缺陷分佈對電子輸運影響。這樣既保留第一性原理精度，也清楚展示物理規律，還能兼顧實際缺陷複雜分佈。

邊緣缺陷電子結構演變的理論分析，是從結構穩定性到電子態變化，再到材料性能調控的連續過程。DFT 揭示缺陷電子結構細節，緊束縛解釋能帶變化物理機制，MD 補充缺陷形成和演化動態。三者互補，有助建立“缺陷類型—局部原子構型—電子結構回應—材料性能變化”的理論聯繫。

3 邊緣缺陷調控的理論啟示

理論研究顯示，邊緣缺陷不僅是二維材料中常見的結構現象，也可以用來調控電子結構和功能性能。通過控制缺陷類型、缺陷密度、分佈和化學環境，可以在原子尺度上調節材料能帶結構、電子態局域化和載流子輸運。不同缺陷有不同電子效應。單原子缺失或空位缺陷容

易形成局域態，可能增加費米能級附近態密度。邊緣重構可以調整帶隙寬度和重排邊緣態。化學修飾通過電荷轉移和軌道雜化進一步調節電子分佈。這些發現為缺陷工程提供方向。缺陷不僅限制材料性能，也可以成為可設計的功能元素^[7]。

在電子器件設計中，調控邊緣缺陷可以優化二維半導體材料的導電性和光學回應。通過精確控制缺陷密度，研究者可以定量調節局域態，保證電子輸運連續，同時引入足夠的局域能級用於光吸收或光生載流子捕獲。這對場效應電晶體、光電探测器和光催化器件很重要。例如，在過渡金屬二硫化物納米帶中，通過邊緣引入規律性單空位或雙空位缺陷，可調節禁帶寬度，提高特定波長光吸收效率。邊緣缺陷的空間分佈和排列方式還會影響載流子遷移率的方向異性，為電子器件定向導電提供理論依據。

在催化和光電應用中，邊緣缺陷調控可增加活性位元點密度和電子轉移效率。計算顯示，邊緣缺陷引入的未配對電子和局域軌道增強分子吸附，使電催化或光催化活性提高。例如，氧化修飾邊緣增強水分子或氧分子吸附，改變電子雲分佈，使電子轉移路徑短，提高催化效率。調控缺陷類型和化學修飾方式，可以控制催化活性位點佈置，為高效催化體系設計提供理論指導。

邊緣缺陷調控也可能影響材料磁性和自旋電子學性能。部分二維材料在缺陷調控下可能產生局域磁矩或自旋極化態，在自旋閥器件、磁性存儲和量子資訊領域有潛在應用。例如，在鋸齒型石墨烯邊緣中，適度引入邊緣空位和化學修飾可穩定局域自旋態，實現邊緣磁性調控。分析顯示，這種調控不僅取決於缺陷存在，還受缺陷排列、邊緣取向和化學環境的綜合影響。

理論分析還強調多尺度和多參數協同調控的重要性。單一缺陷類型可以改變局部電子結構，但實際材料中缺陷通常多樣且動態。研究表明，通過聯合控制缺陷類型、邊緣重構模式和化學修飾，可形成可預測電子結構演變規律。這為實驗製備提供方向。理論模型可預測哪些缺陷類型和化學環境組合有利於目標性能，從

而指導缺陷工程的精准化和可重複製備。

邊緣缺陷不僅是二維材料性能優化的關鍵變數，也是設計功能化材料的理論基礎。通過理論分析和模擬，研究者可在原子尺度預測缺陷對電子結構的調控效果，明確能帶調節、局域態控制、載流子遷移率優化和自旋特性調控的可行性。這些理論啟示豐富了二維材料物理理解，也為高性能電子器件、光電器件和催化體系設計提供可操作指導。未來研究可結合實驗驗證，建立從缺陷設計到功能性能的完整閉環，為缺陷工程和二維材料功能化開闢應用前景。

4 結論

二維材料邊緣缺陷對電子結構演變影響明顯。邊緣區域原子配位元不飽和，局部對稱性低，電子態分佈不均。當原子缺失、邊緣重構或化學修飾出現時，材料週期性勢場被破壞，電子結構發生變化。理論分析表明，邊緣缺陷對電子結構影響主要有三個方面：一是缺陷附近形成局域電子態，使電子在邊緣區域聚集；二是邊緣重構改變軌道耦合方式，影響能帶寬度、帶隙和邊緣態分佈；三是化學修飾通過電荷轉移和軌道雜化改變電子密度，影響導電性、光學回應和表面反應活性。

從深層次看，邊緣缺陷不僅是結構損傷，也可以調控材料性能。傳統認為缺陷降低材料品質和器件穩定性，因為它增加散射，形成複合中心，降低遷移率。但缺陷工程研究表明，適當缺陷可引入新電子態，調節費米能級，改變帶隙，甚至誘導局域磁矩和催化活性位點。邊

緣缺陷既可能降低性能，也可能賦予材料新功能。關鍵不是消除缺陷，而是理解缺陷作用機制，並通過控制缺陷類型、密度和化學環境實現性能優化。

電子結構演變不是單一因素作用結果，而是局部結構、電子態和外部環境共同作用。原子缺失引發懸掛鍵和局域態，邊緣重構重新分配軌道，化學修飾穩定缺陷或改變電荷分佈。它們之間相互耦合。例如，缺失原子提高邊緣化學活性，使吸附或修飾更容易；化學修飾可鈍化缺陷態或通過電荷轉移改變電子結構。因此，研究邊緣缺陷不能只關注孤立缺陷，要考慮動態演化和多因素協同作用。

邊緣缺陷調控為二維材料在電子器件、光電器件、自旋電子學和催化領域的功能化設計提供理論基礎。在電子器件中，缺陷影響載流子輸運和能帶結構，決定導電穩定性。在光電器件中，缺陷態影響光吸收、載流子分離和複合。在催化體系中，邊緣缺陷提供更多活性位元點，改善電子轉移效率。在自旋相關材料中，特定邊緣構型和缺陷分佈可誘導局域磁性。因此，邊緣缺陷既是理解二維材料微觀電子結構的重要切入點，也對功能應用具有調控意義。

二維材料邊緣缺陷影響呈多層次、可調控和應用導向。分析缺失原子、邊緣重構和化學修飾，可更清楚理解缺陷如何改變局域電子態、能帶和電子密度。邊緣缺陷不應只看作不利因素，而是具有調控潛力的結構單元。實現精準缺陷設計和控制，二維材料將在高性能電子器件、光電轉換、催化反應和量子功能材料中展現應用價值。

參考文獻：

- [1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [2] Yazyev O V, Chen Y P. Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 755-767.
- [3] 趙昕. 石墨烯衍生物及其複合材料的製備與性能研究[D]. 上海: 東華大學, 2013.
- [4] Li Y, Zhou Z, Zhang S, Chen Z. MoS₂ nanoribbons: High stability and unusual electronic and magnetic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(49): 16739-16744.
- [5] Ataca C, Şahin H, Aktürk E, Ciraci S. Mechanical and electronic properties of MoS₂ nanoribbons and their

defects[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(10): 3934-3941.

[6] Bhatt M D, Lee J S, Lee G, et al. Various defects in graphene: A review[J]. RSC Advances, 2022, 12(33): 21520-21547.

[7] 葉劍波. MoS₂/石墨烯複合納米材料的製備及其電化學應用研究[D]. 浙江: 浙江大學, 2017.

版權聲明

© 2026 作者版權所有。本文依據“知識共用署名 4.0 國際授權合約”（CC BY 4.0）以開放獲取方式發佈。該許可允許使用者在任何媒介中自由使用、複製、傳播與改編文章（含商業用途），惟須明確署名原作者及出處，並注明所作修改（如有）。完整協議詳見：<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.zh-hans>

出版聲明

所有出版物中的陳述、觀點及資料僅代表作者及供稿者個人立場，與 Brilliance Publishing Limited 及/或編輯人員無關。Brilliance Publishing Limited 及/或編輯人員對因內容所提及的任何理念、方法、說明或產品所導致的人身或財產損害概不負責。