# 在非晶石墨烯中分离形态和电导率

Nicolas Gastellu,<sup>†</sup> Ata Madanchi,<sup>‡</sup> and Lena Simine\*,<sup>†,‡</sup>

†Department of Chemistry, McGill University, Montréal, Québec, Canada ‡Department of Physics, McGill University, Montréal, Québec, Canada

E-mail: lena.simine@mcgill.ca

#### 摘要

非晶石墨烯或非晶单层碳 (AMC) 是一类展现出电子导电性对形态惊人敏感性的碳薄膜。我们结合深 度学习增强的模拟技术与渗流理论来分析三种形态上不同的介观尺度 AMCs。我们的方法避免了将周期 边界条件应用于这些本质上无序系统的陷阱,或者将晶体包含等同于导电位点。我们重现了之前报道的 电荷导电性对形态的依赖关系,并探索部分形态描述符在见证导电性质方面的局限性。最后,我们在电子 能谱上进行导电网络的结晶度分析,并表明它们从带边上的晶畴局部化转变为费米能量周围的缺陷局部 化,从而通过栅压实现控制的可能性。

## **TOC** Graphic



理解微观结构在决定材料宏观性质中的作用是化学、物理和分子工程领域的一个重要总体目标。特 别感兴趣的是建立被归类为"非晶态"的材料的结构-功能关系。尽管形容词"非晶态"可能暗示其结 构只是原子的随机排列,但众所周知,实际非晶态材料的性质敏感地依赖于制备途径(沉积速率、基底 温度等),这表明在原子水平上存在构型可调性。这些材料丰富的化学和构象景观对理论和实验提出了 许多挑战,并推动了<sup>1</sup>中的创新。

非晶材料中固有的无序很难通过实验控制和表征,也难以在模拟中复制<sup>1</sup>。非晶石墨烯或非晶单层 碳 (AMC)最近作为研究非晶材料结构-功能关系的独特合适模型系统出现<sup>2</sup>。得益于可以通过显微镜 可视化的二维构型以及相对容易计算建模的共轭碳组成,可以精确建立模拟与实验之间的对应关系。近 年来,关于无序对 AMC 电子<sup>3-5</sup>、热<sup>6,7</sup>、结构<sup>8-10</sup>和机械性质<sup>11</sup>的影响的研究兴趣显著增加。然而, 正是 Tian 等。提出的新型合成方案将 AMCs 转变为了沿形态轴特征明确的一类非晶材料<sup>12</sup>。



图 1: 由 MAP 生成的 AMCs 为了突出 AMC 样品的拓扑组成,五边形用红色高亮显示,孤立的六边 形用深绿色表示,结晶性六边形用青绿色表示(参见支持信息 S2 节以获取孤立和结晶性六边形的技术 定义),七元环和八元环用深蓝色表示,九元环和十元环用灰色表示,四边形用天蓝色表示,三角形用 粉色表示。(a) sAMC-500 集合的示例结构。(b) sAMC-q400 集合的示例结构。(c) sAMC-300 集合的 示例结构。比例尺: 主图的比例为 5 nm,插图的比例为 1.5 nm,这对应于整个结构的放大区域。

我们这里关注的是 AMC 中的电导率,这一特性显示出对形态的显著敏感性。据报道, AMC 薄膜 合成条件的小变化导致了片状电导率的巨大亿倍增加<sup>12</sup>。建立形态和电导率之间的数学关系是了解这 种不稳定性的一种方法。然而,从计算的角度来看,在这些系统中建模载流子输运极其具有挑战性,因 为需要在介观尺度上分析精确的原子级 AMC 结构,即实验测量的尺度。由于 AMC 是一种共价键合的 共轭碳网络,不能有意义地分解,因此一个好的模型必须生成并分析高质量的原子分辨的介观样本。通 过将计算结果锚定在实验数据中,本文旨在利用增强模拟方法<sup>13-15</sup>揭示 AMCs 中的形态-电导率关系, 从而证明计算建模可以在非晶材料研究中成为一个有用的工具。

为了我们的分析,我们生成了三个在形态上不同的介观 AMC 集合:两个用于直接与实验报告的数据进行比较,另一个用于展示目前接受的 AMC 形态分类方法中存在的模糊性。三种形态类别的样本如图 1所示。每个介观 AMC 的尺寸约为 40 纳米 × 40 纳米,并使用基于生成式机器学习的采样方法生成:形态自回归协议 (MAP)<sup>13,14</sup>。这种方法利用了无定形材料特有的衰减结构相关性,通过从较小样本 (相关长度量级)推断来采样大规模构象。本研究中的训练样本是由由 C-GAP-17 势能驱动的蒙特卡罗键交换协议产生的<sup>15</sup>。为了将计算预测误差降低到可接受水平,每个集合生成了超过 200 个样本。关于数据集生成和 MAP 实现的技术细节,请参阅支持信息中的第 S1 节。

为了对形态进行分类,我们使用 Tian 等。中相同的描述符:(i) 平均每个样本集的成对相关函数 g(r)(见图 2a);(ii)短程和中程有序参数,定义如下 ρ<sub>sites</sub> 和 log η<sub>MRO</sub>,(iii)不同类型碳环的分布,以 及(iv)晶体夹杂物的面积分布。有序参数 ρ<sub>sites</sub> 是给定结构中每单位面积未变形碳原子连接群的数量。 如果一个碳原子与其最近邻形成的键长和键角偏离原始石墨烯中的值小于 10%,则认为该碳原子未变 形。因此,这个有序参数衡量了 AMC 样品中的短程有序性持续情况。中程序参量 log η<sub>MRO</sub> 序参量与 4 Å 和 12 Å 之间的中程距离的成对相关函数的积分有关。关于所有四个描述符的技术细节,请参见支 持信息中的第 S2 节。我们集合的键长和键角分布的讨论也可在其中的第 S3 节找到。

我们从最无序的集合开始进行形态分析,参见图 1a 样本可视化,并且图 2a 中的绿线为快速衰减配 对相关性的证据(请注意,与 Ref 12 不同,我们将配对相关函数归一化为  $g(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} 1$ )。如图 2b 所示, 该集合对应的绿色点集位于  $\log \eta_{MRO} = \rho_{sites}$ 的图表的左上角——接近 Tian 报道的 AMC-500 集合的 位置(见等。<sup>12</sup>),其环状分布如图 2c 所示(绿色部分)也与实验中的 AMC-500 集合相近。由于其形态 度量与来自参考文献 12 的 AMC-500 相似,我们将它称为"模拟的 AMC-500",或简称为 sAMC-500。

接下来我们将讨论的集合是最类似石墨烯的集合,如图 1c 所示。它更加有序,因为包含了大量的 几乎完美的六角形排列(类石墨烯的六角形图案在图 1a-c 中用浅绿色突出显示)。这个集合显示出接近 Tian 等。<sup>12</sup> 中 AMC-300 样品的环统计,并且它出现在  $\log \eta_{MRO} = \rho_{sites}$  空间的相似区域中。因此,我 们将这个集合称为"模拟 AMC-300",或 sAMC-300。

第三个集合,如图 1b 所示,分类起来有点困难。与 Tian 等。的 AMC-400 类似,我们第三组结构 表现出的无序度大于 sAMC-300 样品中的无序度,但小于 sAMC-500 中观察到的无序度(见图 1a-c) 以及相关性衰减介于两者之间的现象(见图 2a)。它位于类似于 AMC-400 的位置,在(log η<sub>MRO</sub>, ρ<sub>sites</sub>) 空间中。然而,环统计(紫色的图 2c)显示了晶态六边形(6-c)与非晶态六边形(6-i)之间的平衡情况 与实验生成的 AMC-400 样品相反(见 Ref. 12 中的图 2h):在我们的模拟结构中,晶态六边形 6-c 比



图 2: 无序 AMC 的特征化 (a) 纯净石墨烯(蓝色)、sAMC-500(绿色)、sAMC-q400(紫色)和 sAMC-300 (橙色)的集合平均配对相关函数。作为参考,也显示了原始石墨烯(蓝色)的配对相关函数 g(r)。(b)在  $(\log \eta_{MRO}, \rho_{sites})$ 空间中三个集合的所有结构的散点图。绿色、紫色和橙色星标分别标记了 sAMC-500、sAMC-q400 和 sAMC-300 集合平均的位置。作为参考,显示了一个 40 nm×40 nm 石墨烯碎片的位置为 蓝色星标。在这个空间中,sAMC-300 比高度无序的 sAMC-500 更接近石墨烯。(c) 生成的 AMC 集合中 的碳环尺寸分布。晶体和孤立六边形分别表示为 6-c 和 6-i。(d) sAMC-500 (顶部,绿色)、sAMC-q400 (中部,紫色)和 sAMC-300 (底部,橙色) 结构中晶粒 (即晶体六边形簇)尺寸的分布,以对数尺度 绘制。

非晶态 6-i 六边形更为常见,而在实验样品中情况则相反。由于这种不匹配,我们将这个模拟集合称为 sAMC-q400 (即"准-400")。该集合强调了基于在 (log η<sub>MRO</sub>,ρ<sub>sites</sub>) 空间中的位置对形态进行非唯一分 类的可能性。

人们普遍认为,非晶态材料中缺乏周期性导致电子状态在空间上局域化<sup>16-18</sup>。这种现象阻止了载 流子在整个材料中的相干传输。相反,在无定形相中,电荷传输是在可变范围跳跃(VRH)图景下建模 的,在此图景中,载流子通过与分子振动浴交换能量在局域化位点之间不相干地传输<sup>19</sup>。尽管高结晶度 AMC 样品在参考文献 12 中的电导率提高了数十亿倍,这可能让人怀疑相干带传输机制可能会占主导 地位,但传输测量表明它们的电阻-温度关系遵循二维莫特定律<sup>2,12,19</sup>,这是具有缓慢变化态密度(DOS) 系统的 VRH 典型特征<sup>19-21</sup>。这强烈证明了即使在如此有序的 AMC 中, VRH 图景仍然有效。

在 VRH 图景中, 跳跃位点通常被认为是电子哈密顿量<sup>21</sup> 的局域本征态。由于 AMCs 是 *sp*<sup>2</sup> 杂化 的共轭碳系统<sup>2</sup>,可以安全地假设只有  $\pi$  网络电子对导电有贡献。因此,我们使用全原子紧束缚哈密顿 量  $\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij}(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| + |\varphi_j\rangle\langle\varphi_i|)$ 来建模中观 AMC 碎片的电子结构,其中  $|\varphi_i\rangle$ 表示位于 AMC 样 品中第 *i* 个碳上的 2*p<sub>z</sub>* 轨道。求和是在所有最近邻对  $\langle i, j \rangle$  上进行的,跳跃元素 *t<sub>ij</sub>* 的半经验参数化从先 前的工作<sup>22,23</sup> 中获得,详见支持信息部分 S4 的详细内容。

我们使用 40 nm × 40 nm 原子级别解析的样本,因此不需要依赖粗粒化、应用周期性边界条件、仅

建模部分解析结构或任何其他常见的简化方法。由于哈密顿矩阵的巨大尺寸和我们在集合中大量的样本使得使用标准数值例程来完全解析特征谱变得不可能,但这对于这个问题来说并不是必要的。因为 热激活电导率预计由相对较窄的热可访问状态带介导,我们使用 Lanczos 算法<sup>24</sup> 对每个哈密顿量进行 部分对角化,该算法非常适合紧束缚哈密顿量的稀疏结构(支持信息 S5 节)。这样我们就获得了能量位 于化学势  $\mu$  之上  $4k_{\rm B}T$  范围内的分子轨道 (MOs) 子集,在不同门控条件下室温 (T = 300 K)下的情况。我们关注三种情况: (i) 无栅极情况下,  $\mu = \epsilon_F$ ,即样品在半填充状态下的费米能级; (ii) 强负栅极电压 施加的情况下,  $\mu = \epsilon_0$ ,即  $\mu$  的最小特征值;以及 (iii) 强正栅极电压施加的情况下, $\mu = \epsilon_N - 4k_{\rm B}T$ , 其中  $\epsilon_N$  是  $\mu$  的最大特征值。

预计从这样低水平的理论获得的解决方案可能具有一定程度的人为因素。在这种情况下,我们注意 到我们所得到的一些本征态以一种我们不期望的方式去局域化了,这无法抵抗由于我们在计算中未包 括但在实际系统中确实存在的因素导致的退相干和定位效应。在我们的模型中未包含的一些因素是电 子-电子相互作用、电子-声子相互作用以及与基底的相互作用,还有 AMC 层预计会在环境条件下经历 的如波纹或弯曲等畸变<sup>25,26</sup>,这些都会破坏 *sp*<sup>2</sup> 共轭的程度并导致电荷局域化<sup>27</sup>。在我们的案例中,我 们视为病理性的去局域化的本征态/分子轨道 (MOs) 通常具有几个相隔数十纳米的高电子密度区—— 几乎是整个 AMC 结构的长度 (参见支持信息中的图 S3 和 S4)。这种行为在接近 *ε<sub>F</sub>* 处发现的 MOs 中 更为常见,而边缘状态则倾向于局域化,只有极少数例外。为了建模电荷的 VRH,我们选择构建一个 传导空间,在这个空间中我们将病理性的 MOs 人为地局部化为多个不相连的电荷跳跃位点。

为了构建 VRH 网络的态空间,我们开发了一种基于 k-means 聚类的方法,用于从每个 AMC 片段支 持的 MO 中提取跳跃位点(参见 Supporting Information 的 S7 部分)。这种方法将每个 (n<sup>th</sup>) MO  $|\psi_n\rangle$  分 割成一组  $m_n$  局域态 { $|s_{n,i}\rangle$ }<sub>i=1,...,m<sub>n</sub></sub>,从中可以提取位点位置 { $R_{n,i}$ }<sub>i=1,...,m<sub>n</sub></sub>和去局域化半径 { $a_{n,i}$ }<sub>i=1...,m<sub>n</sub></sub>。 已经局域化的 MO 将在此过程中保持不变。作为电子结构建模中数值伪影的最后一项校正机制,那些有 效面积  $\pi a_{n,i}^2$  超过集合中发现的最大晶体包含物面积的偶发点(图 2d) 被认为是在数值上人为生成的, 并从我们的计算中移除。我们在表 1中列出了三个 AMC 集合中允许的最大站点半径  $a_{max}$ 。我们注意 到,参考 12 报告的实验晶粒尺寸比我们从模拟结构中获得的小得多。这可能是由于田等处理的 AMC 显微镜图像尺寸要小得多(~5 纳米 × 5 纳米),而我们分析中使用的 sAMC 样本尺寸则为(~40 纳 米 × 40 纳米)。

构建了 VRH 空间后,我们应用渗流理论来估计 AMC 电导。渗流理论已被成功地用作分析框架, 以估计各种类型的无序半导体的 VRH 电导,这些半导体的状态密度 (DOS) 具有简单的闭合形式表达 (例如,高斯分布)<sup>20,28–36</sup>。实际上,基于渗流的方法很有吸引力,因为它们不会遇到与通常用于 VRH 模拟的技术相关的稳定或收敛问题,比如传输主方程的求解<sup>37,38</sup>,或者跳跃轨迹的蒙特卡罗采样<sup>39,40</sup>。 鉴于我们考虑的三种形态类别的 DOS 分布无法通过分析方法获得,我们开发了一种渗流理论的数值实

现方法,该方法给出了电荷导电性的集合平均估计。

我们使用修改后的米勒-阿布拉姆斯表达式定义了位点 *i* 和 *j* 之间的跃迁率  $\omega_{ij}$ ,以适应可变的位点 半径: $\omega_{ij} \sim e^{-\xi_{ij}}$ ,其中无量纲量  $\xi_{ij}$ 可以被视为位点 *i* 和 *j* 之间的一个有效距离,并且依赖于这些位 点的位置、能量和半径(参见支持信息中的方程 (S5) 以获取  $\omega_{ij}$ )。每个结构都允许在距离  $\xi_c$  处,一组 满足  $\xi_{ij} \leq \xi_c$ 的位点通过连接其右侧边缘到左侧边缘而渗透样品。AMC 片段固有的随机性及其有限尺 寸将导致  $\xi_c$  在不同片段之间波动。遵循类似于 Rodin 和 Fogler<sup>35</sup> 所采用的方法,我们对每个集合的电 导率  $\sigma$  进行如下估计:

$$\label{eq:G} G = \frac{q_e^2 \omega_0}{k_{\rm B} T} \int \mathrm{d}\xi e^{-\xi} P(\xi) \,,$$

其中,  $P(\xi)$  是在给定集合中通过遵守  $\xi_{ij} \leq \xi$  的位点形成渗透簇的概率,  $\omega_0 = 1$  fs<sup>-1</sup> 是逃逸频率,  $q_e$  是基本电荷,  $k_B$  是玻尔兹曼常数, 而 T = 300 K 表示温度。参见支持信息的第 S8 节以获取技术 细节。

接下来,我们总结并讨论我们的建模结果。首先,我们在实验上重现了参考文献 12 中报道的 sAMC-500 和 sAMC-300 集合的导电性。然后,我们讨论了预测的 sAMC-q400 集合相对于参考文献 12 中实 验特征化的 AMC-400 的导电性的偏差。我们的结果表明,在与之前的断言(例如参考文献 12 中的图 4a)相矛盾的情况下,不存在从 (log η<sub>MRO</sub>, ρ<sub>sites</sub>) 空间到导电性之间的独特映射。最后,我们讨论了通 过施加栅极电压来控制 AMCs 导电性的可能性,并在不改变 AMC 样品的前提下修改电荷传输路径的 特性。

我们在 T = 300 K 下进行了电导计算,条件是不同的门控情况。结果绘制在图 3a 中,并且总结列 于表 1中。首先,我们关注的是未门控情况下靠近 AMC 费米能级 ( $\epsilon_F$ )的状态所承载的电荷传输,如 图 3a 中间一组数据点所示。我们可以直接与实验数据比较的两个集合是用橙色显示的 sAMC-300 和用 绿色显示的 sAMC-500。在我们的计算中观察到这两个之间的电导差距为 5 个数量级,这与参考文献中 的观察结果很好地匹配。12,见图 3d 中<sup>1</sup>。

特别值得关注的是 sAMC-q400 集合的高电导率,它与相对其他 AMCs 而言具有较高电导率的 sAMC-300 相当。sAMC-q400 集合在 (log η<sub>MRO</sub>, ρ<sub>sites</sub>) 空间中接近实验中的 AMC-400 集合,其中心 点接近 (-1.3, 0.3),而实验情况下的中心点约为 (-1.25, 0.35)。然而, AMC-400 已被实验证明和理论上证 明是一个完美的绝缘体。之前的建模方法分配了一个从 (log η<sub>MRO</sub>, ρ<sub>sites</sub>) 空间到电导率的平滑映射,在 这个特定区域的 (log η<sub>MRO</sub>, ρ<sub>sites</sub>) 空间中值趋于零,因此难以解释 AMC-400 和 sAMC-q400 行为之间的 显著差异。另一方面,我们的结果表明, AMC 中的形态-电导关系比之前认为的更为复杂。sAMC-q400

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>请注意,参考文献 12 中图 3d 所示的所有数据均在室温<sup>41</sup> 下采集。因此其横坐标对应的是 AMC 薄膜生长过程中的衬底温度,这控制了薄膜的无序程度,而不是电阻率测量过程中薄膜的温度。



图 3: 电子电导率及 AMC 中导电路径的形态结构 (a) 三个 sAMC 集合在不同栅极电压下的电导 G。 误差棒被省略是因为它们太小而无法看见(参见表 1)。(b)-(d) 电子跃迁位点的结晶度  $\chi$ , 绘图显示 了 AMC 样品在三种门控机制下的晶体质子分数  $\phi_c$ : (b)  $\mu = \epsilon_0$ , 即电子哈密顿量的最小特征值; (c)  $\mu = \epsilon_N - 4k_BT$ , 其中  $\epsilon_N$  是电子哈密顿量的最大特征值; 以及 (d)  $\mu = \epsilon_F$ 。来自 sAMC-500 样本的位点 显示为绿色,来自 sAMC-q400 样本的位点显示为紫色,而来自 sAMC-300 样本的位点显示为橙色。聚 类在对角线上方较高的位点位于结晶区域,而那些聚类在对角线下方的位点则显示出对缺陷的偏好。

表 1: 模拟 AMC 集合所展现的输运性质和结构特征的总结。对于每个集合, $a_{max}$  是最大结晶包含物 的有效半径(图 2d)以及在渗流计算中使用的离域化半径截止值;  $p_{6-c}$  是结晶六边形的百分比(基于 图 2c);  $G(\mu = E)$  表示当门控将每个结构的化学势  $\mu$  设定为能量 E 时的电导率。

	sAMC-500	sAMC-q400	sAMC-300
$a_{max}$ [Å]	18.03	136.47	199.33
$p_{6c} \ [\%]$	13.64	48.11	66.41
$G(\mu = \epsilon_0)$ [S]	$(2.99 \pm 2.43) \cdot 10^{-13}$	$(3.64 \pm 1.60) \cdot 10^{-10}$	$(1.72 \pm 1.20) \cdot 10^{-8}$
$G(\mu = \epsilon_F)$ [S]	$(1.24 \pm 0.11) \cdot 10^{-10}$	$(2.51 \pm 0.40) \cdot 10^{-5}$	$(1.30 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$
$G(\mu = \epsilon_N - 4k_{\rm B}T)$ [S]	$(4.11 \pm 4.03) \cdot 10^{-27}$	$(1.27 \pm 1.26) \cdot 10^{-11}$	$(5.00 \pm 3.32) \cdot 10^{-8}$

和 AMC-400 之间的形态差异可以在环分布统计中看到(图 2c)。

最后,我们讨论了在 AMCs 中将电导率与形态弱解耦的可能性。这个想法背后的原理是光谱不同 区域的分子轨道倾向于具有不同的形态特征。我们之前讨论过在无定形石墨烯纳米片<sup>42</sup> 的频谱中间出 现边缘态以及 MOs 向"带"边缘的体定位现象。在 AMCs 的介观样品中也观察到了类似的行为,通过 施加栅极电压,实际上我们在修改导电 VRH 网络的形态特征的同时保持整体原子形态固定。

我们注意到,在我们的简化模型中施加栅极电压的效果只反映了在不同条件下承载电流的 MOs 的 特性——例如接触电阻的变化被忽略了。在这种理想化的假设下,我们观察到电导率对栅压有很强的 依赖性,并且更无序的 AMCs 显示出更大的敏感度。为了理解这种效应的来源,我们需要量化导电网 络在施加栅极电压时经历的形态变化,即结构变形。

形态与电导之间的联系可以通过仅关注那些电子状态主导电荷传输的 AMC 样品区域的结构来澄

清。为此,我们将给定 VRH 状态  $|\psi\rangle$  的结晶度  $\chi$  定义如下:

$$\chi(|\psi\rangle) = \sum_{j \in \mathcal{C}} |\langle \varphi_j |\psi\rangle|^2 , \qquad (1)$$

其中 C 对应于晶体质子的集合——即,属于晶态六边形(先前称为 6-c)的原子。换句话说, $\chi(|\psi\rangle)$  对应于位于给定 AMC 样品结晶区域的  $|\psi\rangle$  的聚集密度。

图 3b-d 展示了每个属于渗流簇的 VRH 点的结晶度与相关 AMC 样品中结晶原子分数  $\phi_c$  的关系。 首先关注图 3b-c 所示的栅控区域,我们发现位于带边(即远离  $\epsilon_F$ )的导电点倾向于优先定位在结晶包 含物上,因为它们通常位于对角线之上,并因此满足  $\chi > \phi_c$  条件,这意味着它们比结构中的其余部分 更具有结晶性。从这一点我们可以推断,在这些区域中,电荷传输主要通过从一个结晶位点跳跃到另一 个来进行的,这为一种直观且常见的建模假设提供了一部分解释。

当我们将图 3d 中未加门控的情况进行比较时,情况发生了变化。在那里,我们发现与带边的状态 不同,中频谱本征态产生的 VRH 位点主要满足  $\chi < \phi_c$  (图 3d),即在所有三个集合中的缺陷上优先出 现。因此,在未加门控的区域,电荷跃迁主要发生在 AMC 的无序区域内。根据 VRH 框架,传导网络 偏向于无序区域,使缺陷的趋势与电子状态的局域化相竞争。这两种性质之间的相互作用导致了预测的 导电趋势,并源于位点间跃迁率  $\omega_{ij}$  对位点半径和位点-位点距离的依赖性(支持信息中的方程式 (S5) 和 (S6))。例如,我们的计算表明,尽管总体上 sAMC-q400 比 sAMC-300 更为无序,但其未加门控导 电性接近于 sAMC-300。这是因为它在两个竞争效应之间找到了平衡:包含更广泛的无序区域以增加跃 迁位点的密度相对于 sAMC-300,同时保持足够的结构有序度以产生具有相对较大半径的位点。

图 3 还突出了不同 sAMC 集合中导电位点的结晶度分布对比,尤其是在强门控区域(图 3b-c)。在 这方面,有序集 sAMC-300(图 3b-c 中的橙色点)和 sAMC-q400(紫色)在定性上非常相似:它们的低 能和高能导电位点集中在图 3b-c 的顶部——表明其高度结晶的特性——而 sAMC-500(绿色)的极端 能量位点则遵循一个更为均匀的结晶度分布。我们在支持信息的第 S9 节中详细讨论了我们三个集合导 电位点结晶度分布的这种定性差异,但在这里简要评论一下。首先,我们注意到结构导电位点的结晶度 受到其起源能级本征态的结晶度的强烈影响(参见支持信息中的图 S5)。从 sAMC-500 开始,它的结构 类似于连续随机网络(CRN),在统计上是均匀<sup>43</sup>。因此,由 sAMC-500 结构支撑的分子轨道将倾向于 均匀采样一组多样化的局部原子环境<sup>44,45</sup>。这些分子轨道因此表现出相应的多样化结晶度值(参见支持 信息中的图 S5),这进而导致了它们相应跃迁位点的结晶度分布更为均匀(图 3b-c)。相反,sAMC-300 和 sAMC-q400 结构具有扩展的晶体域,并普遍遵循  $\phi_c > 0.5$ 。因此这两个集合更类似于有缺陷的石墨 烯而不是 CRN。已知带有缺陷的半导体在  $\epsilon_F$  附近表现出局部化状态,而处于占据和虚拟基态深部的状 态将保持高度结晶特性<sup>21,46</sup>。这完全符合我们在图 S5 中观察到的情况,因此解释了它们跃迁位点的高

度结晶性。

在我们的简化假设下, AMCs 中的栅极电压调制电荷传输归因于电子能谱中传导态的蜕变。这种现成且可逆的调节性——连同其固有的无序键合网络<sup>7</sup> 所导致的低热导率——使其成为潜在有吸引力的 热电应用候选材料。这一观察可能在有效策略发明之前一直停留在概念层面,这些策略旨在将 AMCs 中的电导率提高到热电材料所需的水平, 即~10 S cm<sup>-147</sup>。在过去, 氮掺杂已被证明可以将 AMC 的 电导率提升一个数量级<sup>48</sup>,并为这一领域的未来发展树立了先例。

在这项工作中,我们结合了增强的深度学习模拟技术与渗流理论来建模三种形态各异的介观 AMC 中的电荷传导。我们通过开发基于 Lanczos 算法的自定义部分对角化程序克服了在共价键合网络中建 模电子导电性的挑战,并根据 AMC 系统的特殊性调整了电荷导电性的渗流理论计算。我们的协议值得 注意之处在于它避免了将周期性边界条件应用于非周期性无定形结构(一种常见的做法)或对传输机 制进行过度简化假设可能导致的伪影。我们重现了报道中的电荷传导与形态之间的依赖关系,并讨论 了不完全/部分形态测量和导电性之间的模糊关系。通过对接地点进行结晶度分析,我们展示了它们如 何响应栅极电压而从在带边上的晶粒上局域化转变为在费米能级周围的缺陷上局域化。受此观察的启 发,我们探讨了通过施加栅极电压来解耦 AMC 形态与电子导电性的可能性,并评论了无定形导体中热 电可调谐性的潜力。

#### Supporting Information Available

以下文件可免费获取。

 支持信息:我们方法的详细描述,包括(i)使用 MAP 建模 AMCs,(ii)表征 AMC 形态,(iii) 电子结构计算,(iv)定义 VRH 位点,以及(v)从数值渗流理论计算 AMC 电导;讨论我们在模 拟结构中键长和键角分布的情况;比较我们用于对大型紧束缚哈密顿量进行对角化的精确基准 方法;讨论我们 sAMC 结构能量谱中不同紧束缚本征态的结晶度分布。包含本工作中使用的代 码的存储库也一并提供。(PDF)。

#### Acknowledgement

我们感谢 Zakariya El-Machachi 和 Volker Deringer 分享他们发表在 Ref. 15 中的无定形石墨烯数 据集,以及 Alessandro Troisi 关于电荷传导计算收敛问题的帮助建议。衷心感谢加拿大国家研究理事会 的 NSERC 探索基金、IVADO 及 AI4Design 项目提供的资金支持。计算是在由加拿大创新基金会 (CFI) 资助的 Calcul Quebec 超级计算机 (Narval) 上进行的。

### References

- Madanchi, A.; Azek, E.; Zongo, K.; Béland, L. K.; Mousseau, N.; Simine, L. Is the Future of Materials Amorphous? Challenges and Opportunities in Simulations of Amorphous Materials. 2024; https://arxiv.org/abs/2410.05035.
- (2) Toh, C.-T.; Zhang, H.; Lin, J.; Mayorov, A. S.; Wang, Y.-P.; Orofeo, C. M.; Ferry, D. B.; Andersen, H.; Kakenov, N.; Guo, Z. et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature* 2020, *577*, 199–203.
- (3) Kapko, V.; Drabold, D.; Thorpe, M. Electronic structure of a realistic model of amorphous graphene. *physica status solidi* (b) **2010**, 247, 1197–1200.
- (4) Van Tuan, D.; Kumar, A.; Roche, S.; Ortmann, F.; Thorpe, M.; Ordejon, P. Insulating behavior of an amorphous graphene membrane. *Physical Review B* 2012, *86*, 121408.
- (5) Lherbier, A.; Roche, S.; Restrepo, O. A.; Niquet, Y.-M.; Delcorte, A.; Charlier, J.-C. Highly defective graphene: A key prototype of two-dimensional Anderson insulators. *Nano Research* **2013**, *6*, 326–334.
- (6) Zhu, T.; Ertekin, E. Phonons, localization, and thermal conductivity of diamond nanothreads and amorphous graphene. *Nano letters* 2016, 16, 4763–4772.
- (7) Antidormi, A.; Colombo, L.; Roche, S. Thermal transport in amorphous graphene with varying structural quality. 2D Materials 2020, 8, 015028.
- (8) Kumar, A.; Wilson, M.; Thorpe, M. Amorphous graphene: a realization of Zachariasen' s glass. Journal of Physics: Condensed Matter 2012, 24, 485003.
- (9) Zhang, Y.-T.; Wang, Y.-P.; Zhang, X.; Zhang, Y.-Y.; Du, S.; Pantelides, S. T. Structure of amorphous two-dimensional materials: elemental monolayer amorphous carbon versus binary monolayer amorphous boron nitride. *Nano Letters* **2022**, *22*, 8018–8024.
- (10) Chen, D.; Zheng, Y.; Liu, L.; Zhang, G.; Chen, M.; Jiao, Y.; Zhuang, H. Stone–wales defects preserve hyperuniformity in amorphous two-dimensional networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, *118*, e2016862118.

- (11) Felix, L. C.; Tromer, R. M.; Autreto, P. A.; Ribeiro Junior, L. A.; Galvao, D. S. On the mechanical properties and thermal stability of a recently synthesized monolayer amorphous carbon. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 14855–14860.
- (12) Tian, H.; Ma, Y.; Li, Z.; Cheng, M.; Ning, S.; Han, E.; Xu, M.; Zhang, P.-F.; Zhao, K.; Li, R. et al. Disorder-tuned conductivity in amorphous monolayer carbon. *Nature* **2023**, *615*, 56–61.
- (13) Kilgour, M.; Gastellu, N.; Hui, D. Y.; Bengio, Y.; Simine, L. Generating multiscale amorphous molecular structures using deep learning: a study in 2D. The Journal of Physical Chemistry Letters 2020, 11, 8532–8537.
- (14) Madanchi, A.; Kilgour, M.; Zysk, F.; Kühne, T. D.; Simine, L. Simulations of disordered matter in 3D with the morphological autoregressive protocol (MAP) and convolutional neural networks. *The Journal of Chemical Physics* **2024**, *160*, 024101.
- (15) Deringer, V. L.; Csányi, G. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon. *Physical Review B* 2017, 95, 094203.
- (16) Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical review* 1958, 109, 1492.
- (17) Thouless, D. J. Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Physics Reports* 1974, 13, 93–142.
- (18) Lee, P. A.; Ramakrishnan, T. V. Disordered electronic systems. *Reviews of modern physics* 1985, 57, 287.
- (19) Mott, N. F.; Davis, E. A. Electronic processes in non-crystalline materials; Oxford University Press Oxford, 1971; Vol. 14.
- (20) Ambegaokar, V.; Halperin, B.; Langer, J. Hopping conductivity in disordered systems. *Physical review B* 1971, 4, 2612.
- (21) Shklovskii, B. I.; Efros, A. L. Electronic properties of doped semiconductors; Springer Science & Business Media, 1984; Vol. 45.
- (22) Sterpone, F.; Rossky, P. J. Molecular modeling and simulation of conjugated polymer oligomers: Ground and excited state chain dynamics of PPV in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry B* 2008, 112, 4983–4993.

- (23) Jailaubekov, A. E.; Willard, A. P.; Tritsch, J. R.; Chan, W.-L.; Sai, N.; Gearba, R.; Kaake, L. G.; Williams, K. J.; Leung, K.; Rossky, P. J. et al. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. *Nature materials* **2013**, *12*, 66–73.
- (24) Golub, G. H.; Van Loan, C. F. Matrix Computations, 3rd ed.; JHU press, 1996; pp 470–499.
- (25) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007, 446, 60–63.
- (26) Ma, J.; Alfè, D.; Michaelides, A.; Wang, E. Stone-Wales defects in graphene and other planar sp 2-bonded materials. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 2009, 80, 033407.
- (27) Krasavin, S.; Osipov, V. Electrical resistivity of polycrystalline graphene: Effect of grainboundary-induced strain fields. *Scientific Reports* 2022, 12, 14553.
- (28) Shklovskii, B.; Efros, A. Impurity band and conductivity of compensated semiconductors. Soviet physics JETP 1971, 33, 468–474.
- (29) Pike, G.; Seager, C. Percolation and conductivity: A computer study. I. *Physical review B* 1974, 10, 1421.
- (30) Grünewald, M.; Thomas, P. A hopping model for activated charge transport in amorphous silicon. physica status solidi (b) 1979, 94, 125–133.
- (31) Vissenberg, M.; Matters, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B* 1998, 57, 12964.
- (32) Baranovskii, S.; Zvyagin, I.; Cordes, H.; Yamasaki, S.; Thomas, P. Percolation approach to hopping transport in organic disordered solids. *physica status solidi* (b) 2002, 230, 281–288.
- (33) Rubel, O.; Baranovskii, S.; Thomas, P.; Yamasaki, S. Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids. *Physical Review B* 2004, 69, 014206.
- (34) Zvyagin, I. A percolation approach to the temperature and charge carrier concentration dependence of the hopping conductivity in organic materials. *physica status solidi c* 2008, 5, 725–729.

- (35) Rodin, A.; Fogler, M. Hopping transport in systems of finite thickness or length. *Physical Review B* 2011, 84, 125447.
- (36) Nenashev, A.; Jansson, F.; Oelerich, J.; Huemmer, D.; Dvurechenskii, A.; Gebhard, F.; Baranovskii, S. Advanced percolation solution for hopping conductivity. *Physical Review B* 2013, *87*, 235204.
- (37) Yu, Z.; Smith, D.; Saxena, A.; Martin, R.; Bishop, A. Molecular geometry fluctuations and fielddependent mobility in conjugated polymers. *Physical Review B* 2001, 63, 085202.
- (38) Pasveer, W.; Bobbert, P.; Huinink, H.; Michels, M. Scaling of current distributions in variablerange hopping transport on two-and three-dimensional lattices. *Physical Review B* 2005, 72, 174204.
- (39) Bässler, H. Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo simulation study. Physica Status Solidi B (Basic Research);(Germany) 1993, 175, 15–56.
- (40) Willson, J. T.; Liu, W.; Balzer, D.; Kassal, I. Jumping kinetic Monte Carlo: Fast and accurate simulations of partially delocalized charge transport in organic semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 3757–3764.
- (41) Liu, L. Private electronic correspondence, 2024-04-26.
- (42) Gastellu, N.; Kilgour, M.; Simine, L. Electronic conduction through monolayer amorphous carbon nanojunctions. The Journal of Physical Chemistry Letters 2022, 13, 339–344.
- (43) Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society 1932, 54, 3841–3851.
- (44) Dong, J.; Drabold, D. Atomistic structure of band-tail states in amorphous silicon. *Physical review letters* 1998, *80*, 1928.
- (45) Ludlam, J.; Taraskin, S.; Elliott, S.; Drabold, D. Universal features of localized eigenstates in disordered systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2005, 17, L321.
- (46) Mott, N. F.; Davis, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*; OUP Oxford, 2012.

- (47) Liu, J.; van der Zee, B.; Alessandri, R.; Sami, S.; Dong, J.; Nugraha, M. I.; Barker, A. J.; Rousseva, S.; Qiu, L.; Qiu, X. et al. N-type organic thermoelectrics: demonstration of ZT> 0.3. *Nature communications* 2020, 11, 5694.
- (48) Zhao, J.; Zhu, G.; Huang, W.; He, Z.; Feng, X.; Ma, Y.; Dong, X.; Fan, Q.; Wang, L.; Hu, Z. et al. Synthesis of large-scale undoped and nitrogen-doped amorphous graphene on MgO substrate by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 19679–19683.