

高压对氮化硼纳米管的几何结构、电子结构和光学性质的影响^{*}

何开华¹⁾ 郑广¹⁾ 吕涛¹⁾ 陈刚¹⁾ 姬广富^{2)†}

1) 中国地质大学数学与物理学院, 武汉 430074)

2) 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防重点实验室, 绵阳 621900)

(2005 年 11 月 29 日收到, 2005 年 12 月 12 日收到修改稿)

运用密度泛函理论平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA), 计算研究了纳米管 BN(5,5) 在不同压力条件下的几何结构、电子结构和光学性质. 在高压条件下管口形状发生了较大的变化. 与闪锌矿结构 BN 比较分析发现两种结构间存在一些性质上的差异. 首先, 在外压力作用下, BN(5,5) 纳米管的带隙随压力增大而减小, 变化率为 -0.01795eV/GPa , 而闪锌矿结构 BN 随压力增大而增大. 其次光吸收谱在压力条件下, 没有和闪锌矿结构 BN 一样发生“蓝移”, 相反在红外方向有所拓展, 但纳米管 BN(5,5) 电子的转移方向和立方 BN 相同, 与 BN(5,5) 相反. 通过分析电子态密度图, 纳米管 BN(5,5) 有较强的离子性, 随着压力的增大离子性减弱.

关键词: 氮化硼纳米管, 密度泛函理论(DFT), 电子结构

PACC: 7115B, 7120

1. 引言

纳米碳管自 1991 年^[1]被发现以来, 因具有一系列特殊的物理化学性能及其在应用领域的广阔前景, 一直是理论和实验工作者们研究的热点. 1992 年发现的非碳纳米管同样引起了人们的研究热潮, 尤其是由 III-V 族二元化合物所构成的非碳纳米管因具有很好的应用前景, 人们更是给予了特别多的关注. 1995 年, Zettl 等人^[2]首先在实验中观察到 BN 纳米管结构的存在, 随后又发展了多种制备 BN 纳米管的方法. 但在理论研究方面迄今报道不多, Rubio 等人^[3]用紧束缚近似(TB)方法计算研究了 BN 纳米管, 发现其电子结构和碳纳米管的非常类似, 即其亚层电子间既有 sp^2 杂化又有 sp^3 杂化, 通过计算电子能带结构证实各种 BN 纳米管均为半导体. Blasé 等人^[4]用局域密度近似(LDA)计算得到在较大直径时其带隙维持在 5.5eV , 不受管的直径和手型的影响, 比其他大多数管状半导体要高出约 2eV . Acdim 等人^[5]用 FP-LCAO 和 PW-PP 方法对比研究了锯齿型 BN 纳米管和扶手椅型 BN 纳米管的力学性

质和电子结构, 并与碳纳米管的性质作了比较. 最近 Wu 等人^[6]对 BN(8,0) 纳米管进行了氢吸附研究.

闪锌矿结构是环境条件下的稳定结构, 有关此结构的物理化学性质报道很多^[7-9], 其在物理性质上表现出与其他的半导体不一样的地方, 如 (1) 硬度要比其他半导体化合物的硬度高许多 (2) 带隙随压力的增大而增大, 其他硼化合物半导体的带隙随压力的增大而减小 (3) 在压力下, 电子的转移方向不同, 在 BN 中硼原子的电子向氮原子转移, 而在 BP 中, 磷原子的电子向硼原子转移. 以上几点性质在纳米管结构中是否依然存在, 还未曾见报道. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 计算研究了纳米管 BN(5,5) 在高压下的几何结构、电子结构和光学性质, 并与文献中有关闪锌矿结构 BN 的报道作了比较.

2. 计算方法和模型

本文的计算基于密度泛函理论的平面波基组的赝势(PWP)从头算法^[10], 此方法已成功运用在各类

^{*} 中国工程物理研究院自然科学基金(批准号 20030103)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cyfjkf@caep.ac.cn

材料的计算研究中^[11-15]. 选取小直径 BN(5,5) 纳米管作为研究对象,对其 $1 \times 1 \times 2$ 的超晶胞(每个超晶胞中有 20 个 B 原子,20 个 N 原子)进行几何优化,交换-关联能用广义梯度近似(GGA)^[16]来描述. 为确保计算速度并且能满足足够的精度,本文计算平面波截断能为 300eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[17]方案来选择 k 空间网格点,布里渊区 k 矢量取的是 $2 \times 2 \times 4$,保证了体系能量和构型在准完备基上的收敛. 原子间的相互作用收敛标准为 0.5eV/nm,能量的收敛标准为 2.0×10^{-5} eV/原子. 参与计算的价态电子为: N: $2s^2 2p^3$, B: $3s^2 3p^1$.

3. 结果与讨论

3.1. 纳米管 BN(5,5) 的几何结构

在无外力条件下,几何优化纳米管 BN(5,5)后

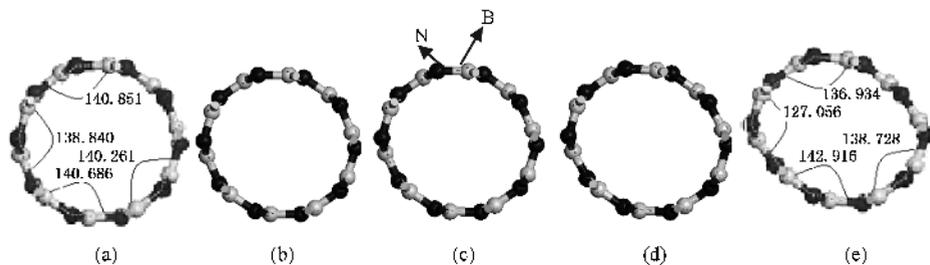


图1 BN(5,5) 纳米管在不同压力下的口径截面图 (a) (b) (c) (d) (e)分别是在 0,10,20,30,40GPa 时的截面图

3.2. 纳米管 BN(5,5) 的电子结构

图2给出了计算得到的纳米管 BN(5,5) 和闪锌矿结构 BN 的带隙随压力的变化关系. 显然, BN(5,5) 纳米管带隙随压力增大而减小, 闪锌矿结构的 BN 带隙随压力增大而增大, 这与文献[18]中报道一致. Rubio 等人^[3]用紧束缚近似方法(TB)计算了纳米管 BN(5,5) 在无外力条件下的带隙为 3.62eV, 本文的计算结果为沿 $\Gamma-Q$ 方向上的间接带隙为 4.325eV, Rubio^[3]已经指出利用 TB 近似计算所得带隙偏小, 在较小的直径时, 带隙较小且会随管径变化, 较大管径的 BN 纳米管的带隙会维持在 5.5eV, 考虑这些情况后认为本文的计算值可靠. 从计算不同压力下所得的 5 个带隙来看, 纳米管 BN(5,5) 带隙随压力的变化接近线性变化, 图 2(a) 中的直线为拟合线, 其斜率为 -0.01795 eV/GPa.

从能带图(见图3)来观察, 电子所处能级分为 3

得到的 B—N 键键长为 0.1437nm, 其直径为 0.69nm, 比纳米管 C(5,5) 直径要略大. 图1分别给出了静水压力在 0,10,20,30,40GPa 条件下几何优化得到的结构截面图. 由图1可见, 随着压力的增大, 管的形状发生了明显的变化. 在 10GPa 范围内, 管口还能保持较好的圆形, 在 20GPa 后, 管发生了扭曲, 表现为处在同一垂直于管轴截面上 B—N—B 之间的夹角发生了较大的变化, 图 1(c) 和 1(e) 中分别标出了在 0 和 40GPa 下的几何结构中 B—N—B 间的夹角, 可看出同一角度在压力下变化很大. 借助电子密度(图5)分析, 在 $P=0$ 时, 纳米管间没有发生相互作用, 而在压力的作用下, 管与管间隔减小, 进而有了相互作用, 正是因为此相互作用的牵制才会产生形变. 形状的改变必然导致六元环上键长发生变化, 并且同一环中 B—N 键键长也有一些差异(见表1), 表1中 ΔL 为同一结构中键长的最大差值, 可以看出, 随压力增大, 键长的差值也会增大. 但从总的来说, 同一键键长会随压力的增大而减小.

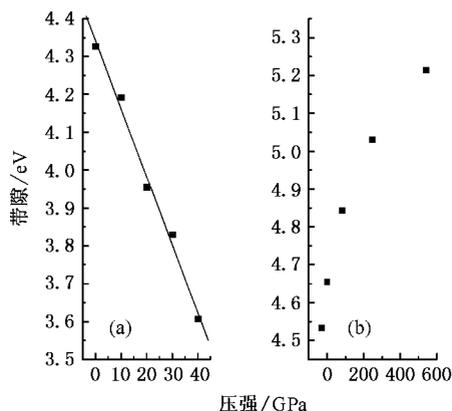
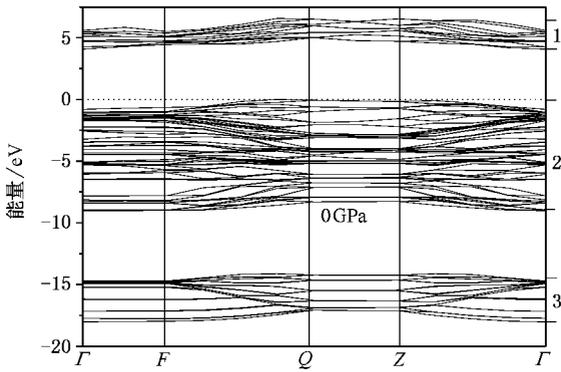


图2 BN(5,5) 纳米管结构(a)和闪锌矿结构 BN(b)带隙随压力变化关系

组, 分布于 $-17.94 \sim -6.527$ eV; 其中 $4.225 \sim 6.527$ eV (带1) 范围属导带, 是来自 B 的 $2p$ 轨道电子的贡献, 也有少量的 N 的 $2p$ 轨道电子; $-8.92 \sim 0$ eV (带

图3 纳米管BN(5,5)能带结构($P=0$)

2)范围主要来自N的2p轨道电子的贡献,也含有B的2s电子和2p电子,由此可以看出,2s轨道和2p轨道间的杂化主要发生在B的2s轨道和N的2p轨道间以及B的2s轨道和2p轨道间,此范围内能级最密集; -18.04 — -14.13 eV(带3)范围,主要来自N的2s轨道电子,也含少量B的2s轨道电子和2p轨道电子,特别是N的2s轨道电子都集中在这范围内,与B的2p轨道杂化,但与处在费米能级附近价带区域相比,电子密度已大大减小,此处杂化对管的性质影响不大.为作比较在本工作中也计算了纳米管C(5,5)在0GPa条件下的态密度(见图4(e)(f)),发现C原子的2s和2p轨道杂化发生在 -2.5 — -20 eV一个较大的范围内,在费米能级附近态密度

很小,可认为能级分为两组.从态密度图(图4(a)—(d))上还可看出,在外压力的作用下,导带电子向费米能级靠拢导致带隙变窄,主峰峰值都有所降低,主峰中的个别小峰峰值增大,也有些小峰消失.电子分布的能级范围更广,处在 -8.92 eV处的B和N原子的p轨道电子都拓展到了 -10 eV处,所以带2与带3间的带隙也在变小.在高压下或零压力下,费米能级处的态密度都很低,处在价带的电子很少跃迁到导带,这有利于形成稳定的结构,同时也反映出导电性差的特性.

表1中具体给出在不同压力时的B和N原子的Mulliken价态电子分布,纳米管BN(5,5)中,B原子失去电子带正电,即硼原子的电子向氮原子转移,这和文献[19]中报道的闪锌矿结构BN电子转移方向相同.在本工作中也尝试建构了纳米管BC(5,5)结构,计算结果表明在BP中磷原子的电子向硼原子转移(见表1),这和原子的电负性相关,N的电负性比B的要大,而B的电负性较P的要大.从B和N原子所带电荷量和电子密度图(图5)来看,线越密的地方电子密度越大,显然价态电子大部分都局限在N原子的周围,说明键的离子性较强,这与文献[4]所得结论一样.同种原子周围的电子排布不尽相同,特别是在压力的作用下尤为明显,并且B原子所带电荷量变化范围比N原子要大一些,如在

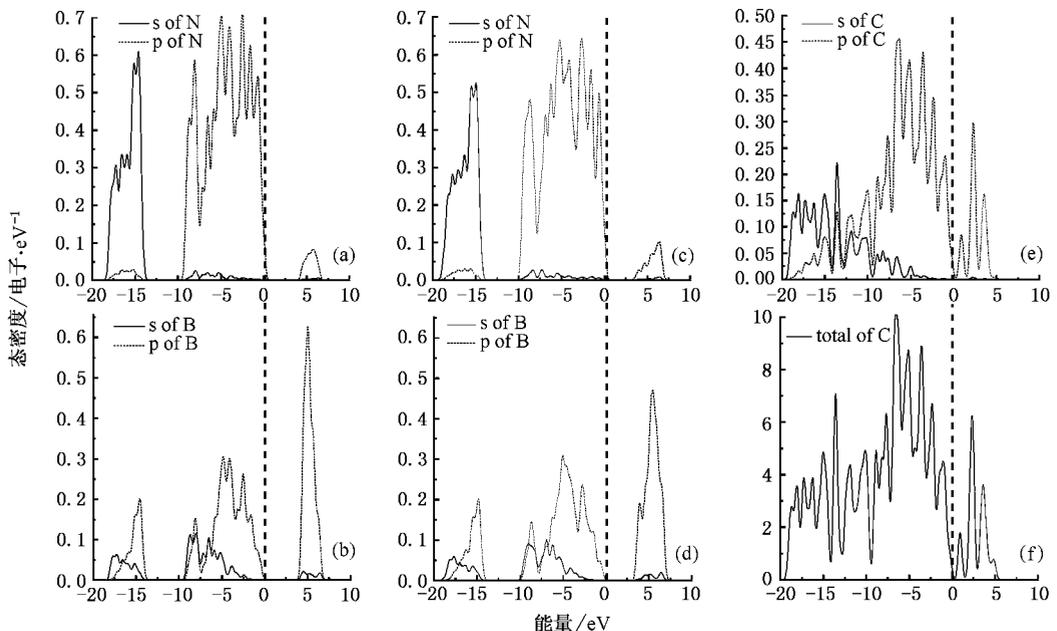


图4 纳米管BN(5,5)和C(5,5)的态密度图:(a)为0GPa下N原子的分波态密度;(b)为0GPa下B原子的分波态密度;(c)为40GPa下N原子的分波态密度;(d)为40GPa下B原子的分波态密度;(e)为0GPa下C原子的分波态密度;(f)为0GPa下C原子的总态密度.为作比较,取 $E_f=0$

40GPa时, B原子为 $0.81e-0.86e$, 而N原子为 $-0.83e-0.84e$. 从表1中原子所带电荷量还可

看出, 随着压力增大, 原子的得失电子能力减弱, 有利于向共价键转化.

表1 B—N/B—P键键长和密立根电荷分布

压强/GPa	键长/nm	$\Delta L/nm$	电荷/ e	
			B	N/P
0	B—N	0.143613—0.143902	0.86—0.87	-0.86—-0.87
	B—P		-0.40—-0.31	0.25—0.40
10		0.142957—0.143509	0.84—0.86	-0.85—-0.86
20		0.142110—0.142836	0.83—0.86	-0.84—-0.85
30		0.141532—0.142741	0.82—0.85	-0.83—-0.84
40		0.139926—0.141853	0.81—0.86	-0.83—-0.84

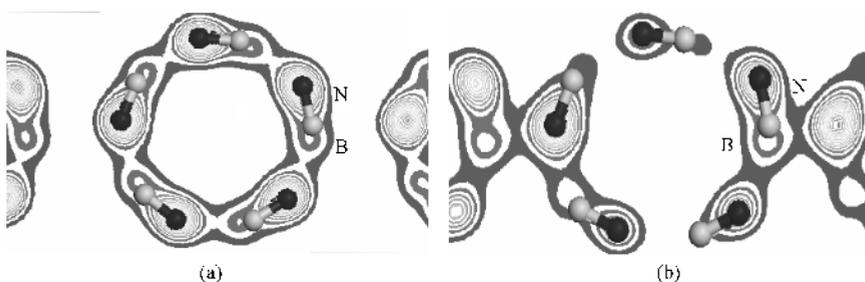


图5 纳米管BN(5,5)在0GPa(a)和40GPa(b)时的电子密度图

3.3. 纳米管BN(5,5)的吸收谱

从图6(a)看出, 在0GPa时, BN(5,5)纳米管的吸收谱有4个明显的吸收峰, 分别标记为A, B, C, D. 吸收峰均处在紫外范围内, 峰A的吸收强度最大, 峰值对应能量为6.5eV, 这一跃迁发生在带1与带2之间, 从分态密度图可以看出吸收能量发生跃迁的只能是N和B的p轨道电子. 峰B, 峰C, 峰D, 峰值对应能量为10eV, 13.1eV, 对应的能级跃迁可能在带1

和带2间, 也可能在带2和带3间, 跃迁的电子可能是处在带2的B和N的p轨道电子峰, 也可能是处在带3处的B的s轨道或p轨道电子; D峰值对应能量为19.8eV, 对应的电子跃迁在带1和带3之间产生, 跃迁电子为B的p轨道电子, 因其吸收强度最弱, 说明处在带3的电子直接到达导带的数目很少, 多数情况还是先跃迁到带2, 再由带2跃迁到带1. 图6(b)为闪锌矿结构BN在压力下的吸收谱线, 有4个明显的吸收峰, 分别标记为峰E, F, G, H. 吸收峰所处的位置也在紫外范围, 比BN(5,5)纳米管更靠近短波, 其吸收范围也窄很多.

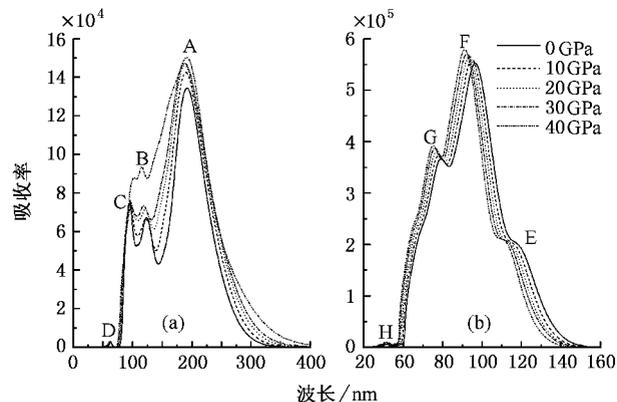


图6 BN(5,5)纳米管(a)和闪锌矿结构BN(b)在不同压力下的吸收谱

对比两种结构的吸收谱, 纳米管BN(5,5)在高压下没有像闪锌矿结构BN那样“蓝移”, 相反吸收边向红外方向有所拓展. 峰A, B和C的吸收系数随压强变大均表现出增大趋势. 总吸收峰的数目没有变化, 在强弱上有增大趋势. 但值得注意的是0GPa时吸收峰C强度要大于峰B的吸收强度, 在40GPa时, 峰B的吸收强度要大于峰C的吸收强度, 而在闪锌矿结构BN的吸收谱中峰E, F, G均表现出增大趋势. 我们认为是BN(5,5)结构形变引起了原子周围电子分布出现了较大的差异, 从而导致吸收峰的强度变异, 而对于闪锌矿结构BN, 其结构形状

并没有发生变化,只是晶格常数成比例地减小.

4. 结 论

本文采用密度泛函理论平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA),对扶手型纳米管 BN(5,5)的超晶胞结构在不同压力条件下进行几何优化,得到了稳定的纳米管 BN(5,5),进而研究了纳米管 BN(5,5)的电子结构和光学性质.在高压条件下由于管间相互作用的牵制管口形状发生了较大的变化.对比分析闪锌矿结构 BN 和纳米管 BN(5,5),发

现两种结构间存在一些性质上的差异:首先,在外压力作用下,BN(5,5)纳米管的带隙随压力增大而减小,其变化率为 -0.01795eV/GPa ;其次光吸收谱在压力条件下,没有和闪锌矿结构 BN 那样发生“蓝移”相反在红外方向有所拓展,吸收峰的强度也发生了一定程度的变化,但两种结构的电子的转移方向上相同,和 BP 纳米管结构的相反.通过电子密度图可以看出,价态电子很大程度上局限在 N 原子的周围,呈现出较强的离子性,并且随压力的增大离子性减弱.

-
- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K *et al* 1995 *Science* **269** 966
- [3] Rubio A *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [4] Blasé X, Rubio A, Louie S G *et al* 1994 *Euro-Phys. Lett.* **28** 335
- [5] Akdim B, Pachter R *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 245404
- [6] Wu X J, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8481
- [7] Kun K, Walter R L, Lambrecht, Segall B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16310
- [8] Zaoui A, F El Haj Hassan 2001 *J. Phys. : Condens. Matter.* **13** 253
- [9] F El Haj Hassan, Akbarzadeh H, Zoneter M 2004 *J. Phys. : Condens. Matter.* **16** 293
- [10] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 2717
- [11] Xue W D, Chen Z Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta Phys Sin.* **54** 857 (in Chinese) 薛卫东、陈召勇、杨春、李言荣 2005 物理学报 **54** 857]
- [12] Yang C, Li Y R, Xue W D *et al* 2003 *Acta Phys Sin.* **52** 2268 (in Chinese) [杨春、李言荣、薛卫东 2003 物理学报 **52** 2268]
- [13] Jia J F, Wu H S, Jiao H Jun 2004 *Acta Chim Sin.* **62** 1385 (in chinese) 贾建峰、武海顺、焦海军 2004 化学学报 **62** 1385]
- [14] Pang Z J, Zhang L T, Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 328 (in Chinese) 潘志军、张澜庭、吴建生 2005 物理学报 **54** 328]
- [15] Liang J W, Hu H F, Wei J W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) 梁君武、胡慧芳、韦建卫 2005 物理学报 **54** 2877]
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Monkhorst H J, Furthmuller J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Renata M, Zcwitch W, Chang K J, Marrin L C 1986 *Phys. Rev. B* **34** 1071
- [19] Zaoui A, F El Haj Hassan 2001 *J. Phys. : Condens. Matter.* **13** 253

Effect of high pressures on structural , electronic and optical properties of BN nanotube *

He Kai-Hua¹⁾ Zheng Guang¹⁾ Lü Tao¹⁾ Chen Gang¹⁾ Ji Guang-Fu²⁾

¹⁾ *College of Maths and Physics , China University of Geosciences , Wuhan 430074 , China)*

²⁾ *Lab for Shock Wave and Detonation Physics , CAEP , Mianyang 621900 , China)*

(Received 29 November 2005 ; revised manuscript received 12 December 2005)

Abstract

The structural , electronic and optical properties of BN(5 ,5) nanotube under high pressures were studied by means of quantum-mechanical calculations based on the density functional theory and pseudopotential method. It was found that the geometric structure has large distortion under pressures. Differences exist between BN(5 ,5) nanotube and zinc blende structure BN : firstly , the band gap of BN(5 ,5) nanotube increases with pressure with a slope of -0.01795eV/GPa ; secondly , the absorption spectrum does not “ blue shift ” , but stretches in the direction of infrared ; yet these two structures have same electronic transfer direction. The electron density map indicated that BN(5 ,5) has stronger ionicity , which weakens with pressure increasing.

Keywords : nanotube , density functional theory , electronic structure

PACC : 7115B , 7120

* Project supported by the Natural Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (CAEP) (Grant No. 20030103).

† E-mail : cyfjckf@caep.ac.cn