

# 二维 $BC_2N$ 薄片的结构稳定性和电子性质\*

高潭华<sup>1)</sup> 吴顺情<sup>2)</sup> 胡春华<sup>2)</sup> 朱梓忠<sup>2)3)†</sup>

1) (武夷学院电子工程系, 武夷山 354300)

2) (厦门大学物理系, 厦门 361005)

3) (厦门大学福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门 361005)

(2011年8月3日收到; 2011年9月29日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对二维  $BC_2N$  薄片的结构稳定性和电子性质进行了系统的研究. 计算了  $BC_2N$  化合物 16 种可能的二维单层结构. 对它们的能带结构分析发现, 对称性最高的构型与石墨烯一样是一种半金属, 而其他二维结构则为有不同带隙的半导体, 其中最稳定的构型是带隙值为 1.63 eV 的直接带隙半导体. 对最稳定构型的差分电荷密度分析和 Bader 分析发现: 在最稳定的构型中, C—C 键、C—N 键、C—B 键和 B—N 键主要以共价键的形式呈现, 也具有比较明显的离子性. 在应力作用下最稳定构型的单层  $BC_2N$  的带隙宽度会发生变化, 压缩时带隙变宽, 而拉伸时带隙变窄, 但仍然为直接带隙半导体.

**关键词:**  $BC_2N$ , 单层原子薄片, 电子结构, 从头计算

**PACS:** 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Nr

## 1. 引言

低维体系一直以来都受到研究者的很大关注, 因为材料在其维度降低后会呈现出许多新奇的物理和化学性质, 也会出现一些反常现象. 自 2004 年石墨烯(即单层石墨片)在实验上得到成功制备与表征以来, 国际上对石墨烯的理论和实验研究非常活跃. 石墨烯由 C 原子组成, 是通过  $sp^2$  杂化成键构成单一的六角形结构的单层原子薄片, 呈现出独特的电子性质和力学特性. 这些性质在传统的三维材料中从来没有被观察到过. 这些单原子层物质(以及类似结构的材料)因其具有各种新颖的物理性质<sup>[1-7]</sup>而引起人们的广泛关注, 其中二维单层六角氮化硼(h-BN)也十分引人注目. 研究表明, h-BN 在结构上与石墨一样, 晶格常数非常相近, 但它们的电子结构性质却存在很大的差异. h-BN 是一种典型的宽带隙半导体材料<sup>[8-11]</sup>, 而石墨烯则是半金属性质的. 如果在石墨烯中用 B 和 N 原子有序地替代 C 原子, 即可形成具有类石墨结构的新型二维材料(例如  $BC_2N$  薄片结构). 这些由 B, N, C 元素组成的包含有杂化键的二维结构新材料可能具有与石墨

烯和 h-BN 互补的性质, 从而丰富了类石墨二维结构的多样性, 同时相应的电子结构也可能有重要的应用. 实验上, 采用化学气相沉积法已经合成出 B-C-N 层状材料<sup>[12-14]</sup>, 但单层  $BC_2N$  的晶体结构还没有确定. 理论上, Nozaki 等<sup>[15]</sup>采用半经典的方法对单层  $BC_2N$  系统的结构稳定性进行了分析和研究, 得出最稳定的  $BC_2N$  二维结构是晶体结构中 C—C 键、B—N 键最多的结构. 本文拟采用成熟的第一性原理方法研究单层  $BC_2N$  系统的结构稳定性及其电子结构. 通过对体系的能带结构、电子态密度以及电荷密度的分析, 研究单层  $BC_2N$  薄片的最稳定结构以及相应的几何和电子结构性质.

## 2. 结构模型和计算方法

本文考虑了单原子层  $BC_2N$  的 16 种不同的原子排列方式所形成的二维晶体结构, 其几何结构如图 1 所示, 由 8 个原子组成不同的表面原胞也示于图 1. 在这些结构中, 构型 A 在所有的结构中具有最高的对称性. 由于这些结构的六角对称性, B, C, N 原子实际上也都形成了不同大小的蜂窝状结构.

本文的计算采用基于密度泛函理论的第一性

\* 国家自然科学基金(批准号:11004165)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

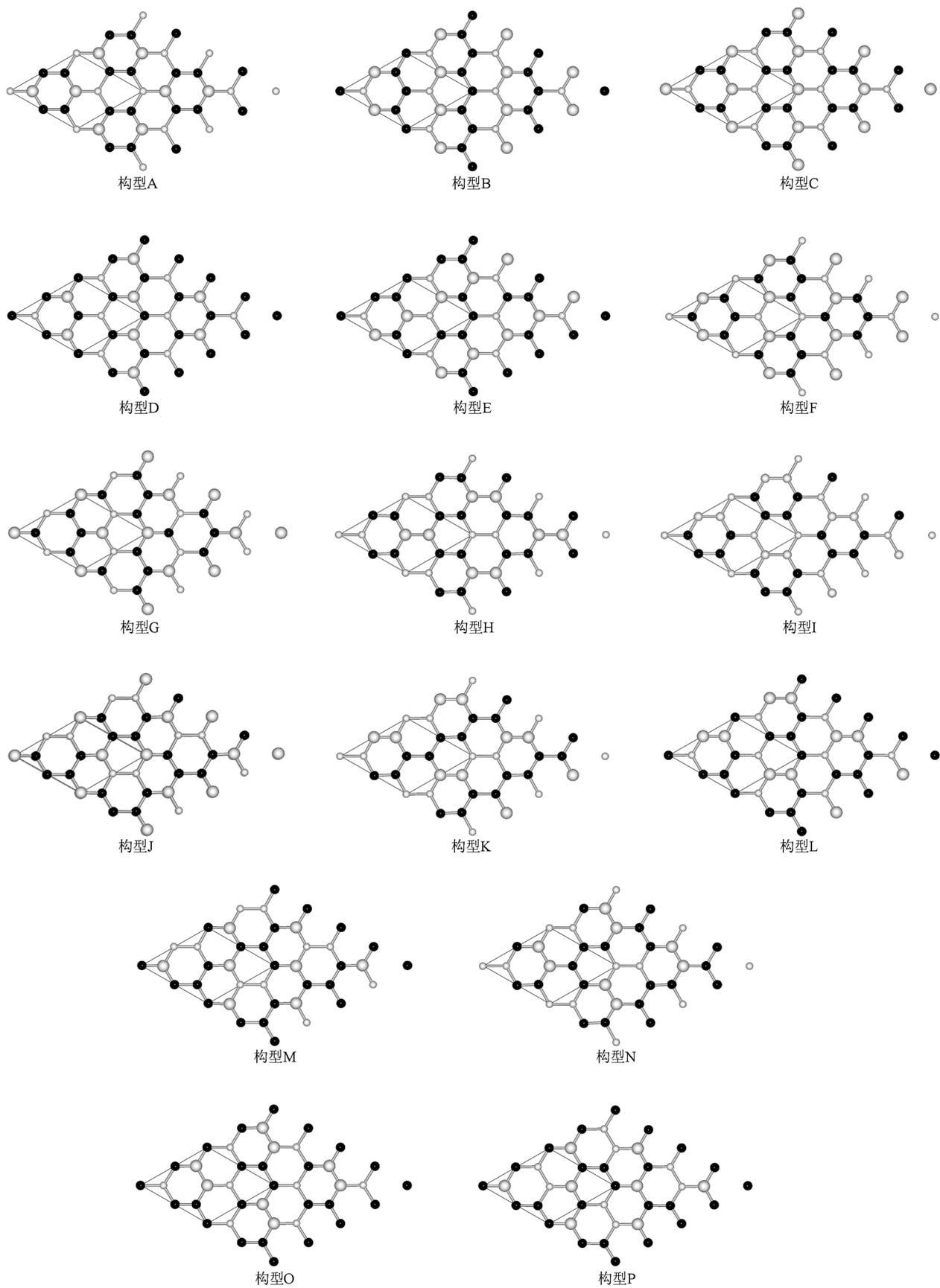


图1 单层 BC<sub>2</sub>N 的 16 种晶态结构模型 实心球代表 C 原子,空心大球代表 N 原子,空心小球代表 B 原子

原理方法,使用的是 VASP 程序包<sup>[16,17]</sup>. 该程序包采用平面波展开、投影缀加波势<sup>[18]</sup>以及广义梯度近似的交换关联势,采用的交换关联势的形式为 PW91<sup>[19]</sup>. 计算时的平面波截断能为 500 eV,系统总能量的收敛判据为  $10^{-6}$  eV. 布里渊区的积分采用 Monkhost-Pack 的特殊  $k$  点取样方法<sup>[20]</sup>,选取  $7 \times 7 \times 1$  的  $k$  网格点进行计算. 基于上述截断能及  $k$  网格的设置,采用超原胞和周期性边界条件进行计算. 单层原子薄片为  $x$ - $y$  平面,而超原胞的  $z$  方向取为 1.5 nm 厚的真空层,以消除原子薄片间的相互作用. 对于所讨论的每一种晶体结构,都进行了充分的原子位置的弛豫,使得各原子所受的 Hellmann-Feynman 力都小于 0.05 eV/nm. 计算中, B( $2s^22p$ ), C( $2s^22p^2$ ) 和 N( $2s^22p^3$ ) 的电子被看作价电子处理.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 最稳定的单层 BC<sub>2</sub>N 晶体结构及其电子性质

我们系统地计算了图 1 所示的 16 种 BC<sub>2</sub>N 二维晶体的晶格常数以及结合能,对应每个晶格常

数,原胞中的所有原子都进行了充分的弛豫. 表 1 列出了这 16 种晶体结构的平衡晶格常数  $a$  以及对应的结合能  $E_0$ . 在上述 16 种结构中,构型 B 的  $E_0$  为 -70.414 eV,亦即该结构(以下称为最稳定的结构)具有最大的结合能. 构型 B 的平衡晶格常数为 0.4998 nm,在这 16 种晶体结构中是最小的. 最稳定构型 B 中各原子位置及结构如图 2 所示,其中 C—C 键, B—N 键, C—N 键和 C—B 键的键长分别为 0.143, 0.145, 0.139 和 0.152 nm,意味着在这个结构中 C—N 键的作用最强,而 C—B 键的作用最弱.

在上述 16 种 BC<sub>2</sub>N 二维晶体结构中共存在 6 种化学键,即 B—B 键、C—C 键、N—N 键、C—N 键、C—B 键和 B—N 键. 表 1 同时列出了这 16 种晶体结构模型中各种化学键的数量,并按结合能进行了排列. 由表 1 的数据可以发现:包含 N—N 键或 B—B 键的晶体结构稳定性都很差,因为这种结构实际上对应着 B<sup>+</sup>—B<sup>+</sup>键或 N<sup>-</sup>—N<sup>-</sup>键的存在(有明显的库仑排斥作用). 而含 C—N 键或 C—C 键越多,结构就越稳定,且对称性高的晶体结构稳定性优于对称性低的晶体结构. 我们计算得到的最稳定的 BC<sub>2</sub>N 二维晶体结构是 C—C 键、B—N 键最多的晶体,这与 Nozaki 等<sup>[15]</sup>运用半经典方法得到的结果相一致.

表 1 计算得到的 16 种 BC<sub>2</sub>N 二维晶体结构模型中化学键数量  $N$ 、平衡晶格常数  $a$ 、结合能  $E_0$  以及禁带宽度  $E_g$

|      | $N(N-C)$ | $N(C-C)$ | $N(B-N)$ | $N(B-C)$ | $N(B-B)$ | $N(N-N)$ | $a$ /nm | $E_0$ /eV | $E_g$ /eV |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|-----------|-----------|
| 构型 B | 2        | 4        | 4        | 2        | 0        | 0        | 4.998   | -70.414   | 1.63      |
| 构型 E | 2        | 3        | 3        | 2        | 0        | 0        | 5.002   | -69.182   | 2.17      |
| 构型 A | 4        | 2        | 2        | 4        | 0        | 0        | 5.024   | -68.273   | 0.00      |
| 构型 F | 4        | 2        | 2        | 4        | 0        | 0        | 5.020   | -68.226   | 0.94      |
| 构型 G | 4        | 2        | 2        | 4        | 0        | 0        | 5.014   | -68.074   | 0.94      |
| 构型 C | 4        | 2        | 2        | 4        | 0        | 0        | 5.006   | -67.989   | 2.01      |
| 构型 I | 2        | 3        | 2        | 4        | 0        | 1        | 5.033   | -67.341   | 0.86      |
| 构型 L | 2        | 3        | 2        | 4        | 0        | 1        | 5.022   | -67.062   | 1.08      |
| 构型 J | 4        | 3        | 2        | 2        | 1        | 0        | 5.018   | -66.973   | 0.94      |
| 构型 M | 4        | 3        | 2        | 2        | 1        | 0        | 5.013   | -66.874   | 1.15      |
| 构型 K | 2        | 4        | 2        | 2        | 1        | 1        | 5.028   | -66.084   | 0.74      |
| 构型 O | 3        | 2        | 1        | 5        | 0        | 1        | 5.029   | -65.990   | 1.07      |
| 构型 P | 5        | 2        | 1        | 3        | 1        | 0        | 5.018   | -65.747   | 1.06      |
| 构型 D | 6        | 0        | 0        | 6        | 0        | 0        | 5.026   | -65.677   | 0.32      |
| 构型 N | 3        | 3        | 1        | 3        | 1        | 1        | 5.033   | -64.031   | 0.43      |
| 构型 H | 4        | 2        | 0        | 4        | 1        | 1        | 5.040   | -63.816   | 0.43      |

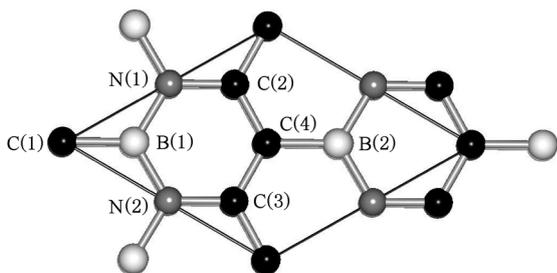


图 2 最稳定的单层 BC<sub>2</sub>N 结构(构型 B)

对 16 种结构优化后的晶体结构能带进行了计算,所得结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出,对称性最高的构型 A 具有与石墨烯类似的电子结构特性,是一种零带隙半导体,即半金属(semi-metal). 此外,除了构型 C 和构型 H 是能带为间接带隙的半导体外,其余结构均为具有不同带隙值的直接带隙的半导体. 具有较高对称性的晶体结构的导带底(CBM)和价带顶(VBM)的位置都位于  $\Gamma$  点,而其他晶体结构的 CBM 和 VBM 大多位于高对称性的  $K$  点或其附近.

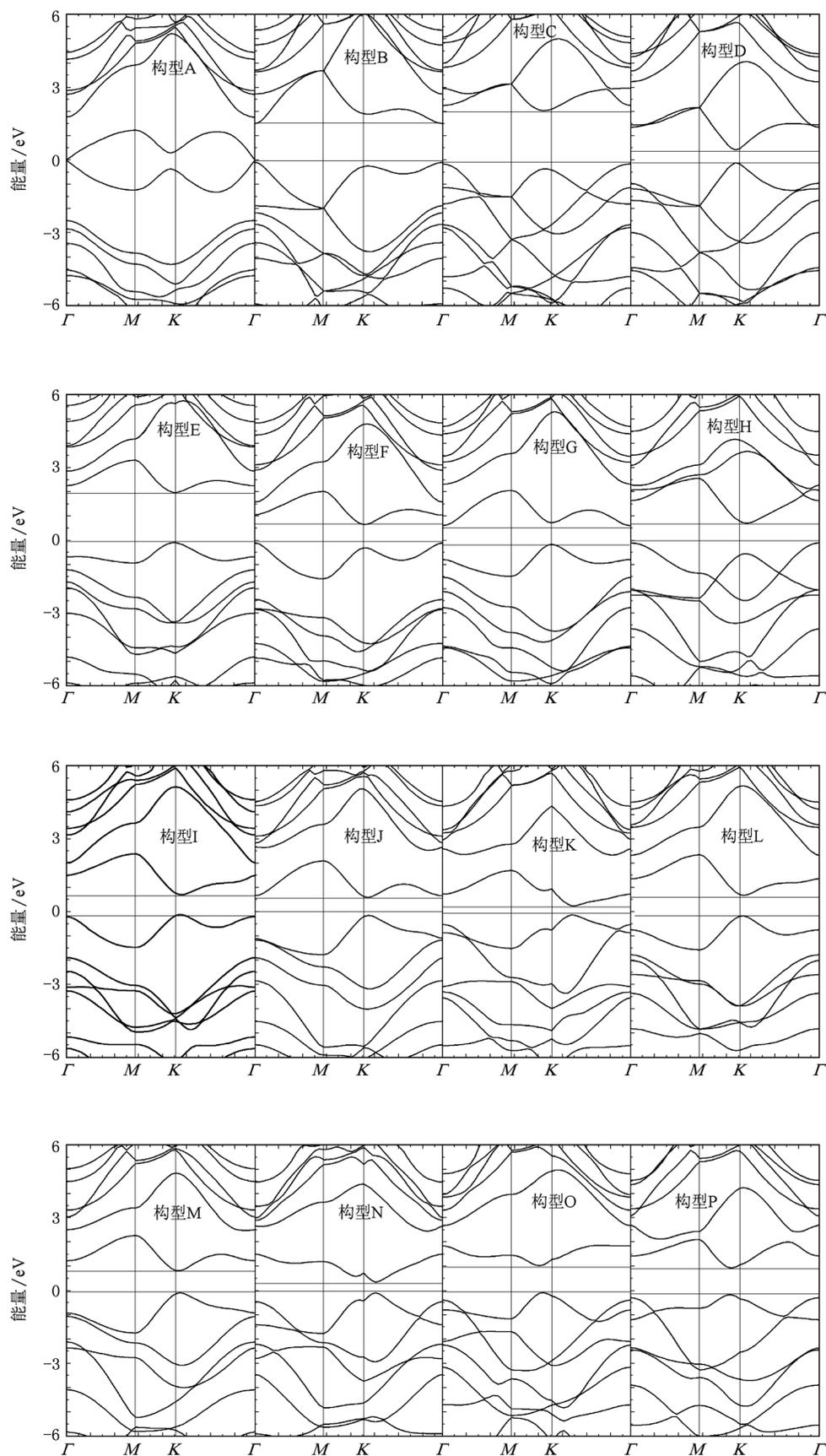


图3 16种晶体结构的能带结构 费米能级  $E_F$  为能量零点

对于最稳定的结构,其电子态密度和能带的计算结果如图 4 所示. 从图 4 可知,最稳定的单层  $BC_2N$  薄片是一种带隙宽度约为 1.63 eV 的直接带隙半导体,CBM 和 VBM 都处于  $\Gamma$  点上. 这与用其他方法计算得到的结果<sup>[21]</sup>一致. 从分波态密度图(图 5)可以看到,该能带结构中的 VBM 和 CBM 主要由 C,B,N 原子的  $p_z$  电子所贡献,其中 C(1)- $2p_z$  和 C(4)- $2p_z$  电子对 VBM 的贡献最大,而 C(2)- $2p_z$  和 C(3)- $2p_z$  电子对 CBM 的贡献最大. 相对于 C 原子的电子,B- $2p_z$  和 N- $2p_z$  电子对 CBM 和 VBM 也有贡献,只是相对要小一些. 因此,单层  $BC_2N$  的带隙宽度主要由各原子的  $p_z$  电子的相互作用所决定.

由差分电荷密度图可以比较清楚地了解材料中原子的成键特征<sup>[22]</sup>. 图 6 所示为最稳定结构的单层  $BC_2N$  薄片在原子层平面(图 6(a))和垂直于原子层平面且过 N 和 B 原子的平面(图 6(b))上的差分电荷密度分布. 从图 6 可以发现,各原子之间的电荷分布有明显的方向性,电荷主要聚集在各原子之间,形成了典型的共价键图像. 但是,由于 B,C 和 N 原子的电负性不同,体系的结合还表现出了一定的离子性. 从垂直于原子薄片方向的差分电荷密度分

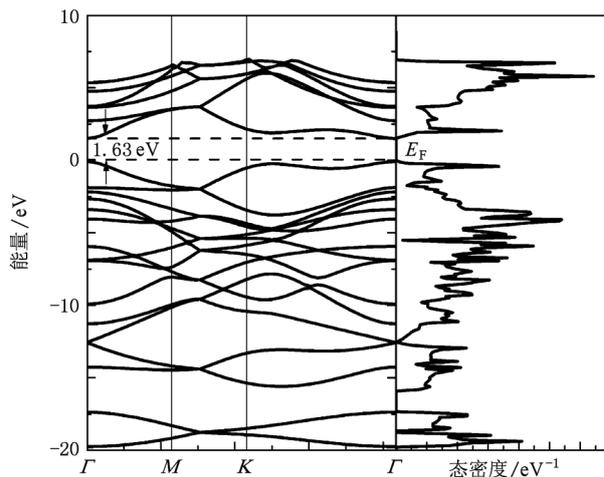


图 4 最稳定的单层  $BC_2N$  的能带结构和总态密度  $\Gamma$  点坐标为(0,0,0),M 点坐标为(1/2,0,0),K 点坐标为(2/3,1/3,0)

布情况(图 6(b))可以清楚地看到,原子间有得失电子情况(实线为得电子,虚线为失电子).

我们还对最稳定结构的单层  $BC_2N$  原子薄片进行了 Bader 电荷分析,结果列于表 2 中. 由表 2 可知,N 原子得到电子,B 原子失去电子,而 C 原子

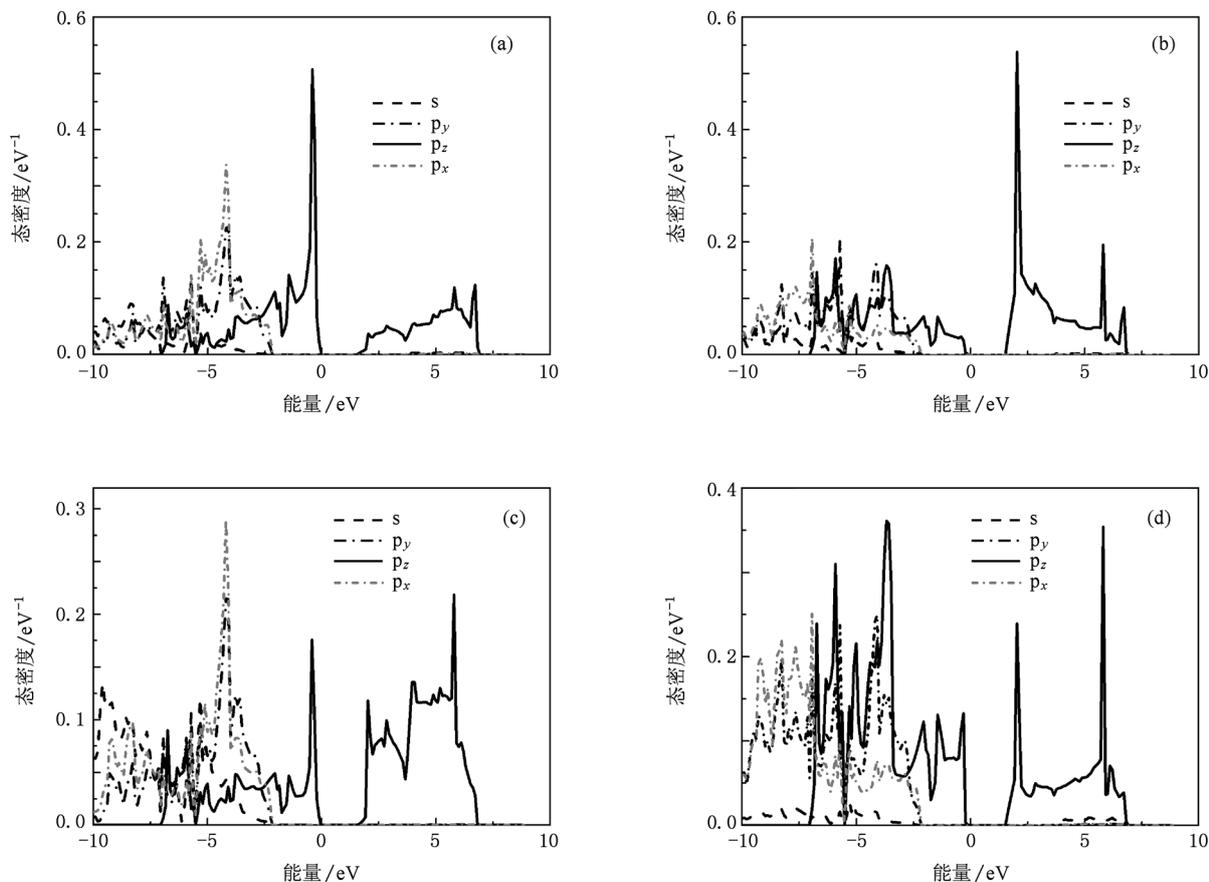


图 5 最稳定的单层  $BC_2N$  的原子分波态密度 (a)C(1),C(4);(b)C(2),C(3);(c)B(1),B(2);(d)N(1),N(2)

根据其周围的环境不同可分为两类,一类是 C 原子得到电子,另一类是 C 原子失去电子. 各原子得失电子的情况还可以通过图 7 非常直观地表示出来,图 7 中深色的原子球表示得电子,浅色的原子球表示失电子,原子球的半径大小则与得失电子数的多少成比例. 显然,在此构型中三种元素在得失电子方面是交替排列的,这样的排列方式在物理上才是稳定的.

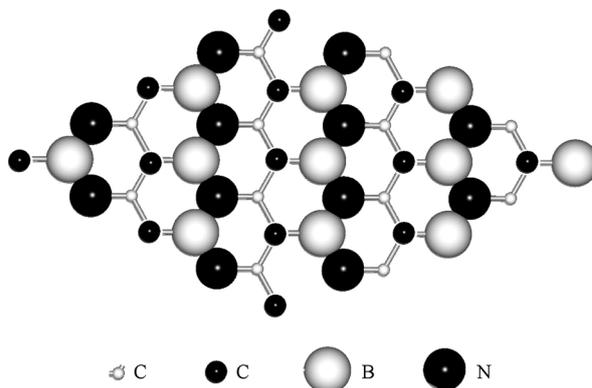


图 7 Bader 分析得出最稳定结构的单层 BC<sub>2</sub>N 中各原子的电荷转移情况

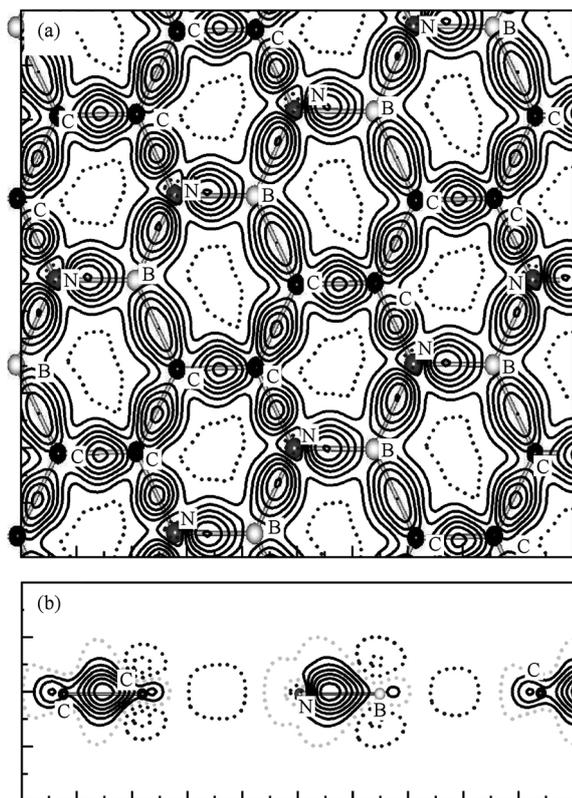


图 6 最稳定的单层 BC<sub>2</sub>N 的差分电荷密度分布 (a) BC<sub>2</sub>N 平面差分电荷密度分布, (b) 垂直于 BC<sub>2</sub>N 二维平面且过 N 和 B 原子的平面差分电荷密度分布

表 2 构型 B 中各原子的位置坐标(x,y,z)及 Bader 电荷分析结果

| 原子   | x      | y      | z | 电荷数  | 得失电荷数 |
|------|--------|--------|---|------|-------|
| B(1) | 1.2716 | 0.7342 | 0 | 0.98 | -2.02 |
| B(2) | 5.0201 | 2.8984 | 0 | 0.98 | -2.02 |
| C(1) | 7.4554 | 4.3044 | 0 | 4.75 | 0.75  |
| C(4) | 3.7069 | 2.1402 | 0 | 4.75 | 0.75  |
| C(2) | 2.4846 | 2.8773 | 0 | 3.47 | -0.53 |
| C(3) | 3.7341 | 0.7131 | 0 | 3.47 | -0.53 |
| N(1) | 1.2834 | 2.1838 | 0 | 6.80 | 1.80  |
| N(2) | 2.5329 | 0.0196 | 0 | 6.80 | 1.80  |

### 3.2. 应力作用下单层 BC<sub>2</sub>N 的带隙

为了研究外应力作用下材料的特性,我们通过改变晶格常数  $a$  来实现对单原子层 BC<sub>2</sub>N 薄片施加双轴应变. 计算表明,改变晶格常数  $a$  即改变了原子间的间距,使得原子间的相互作用发生改变,进而导致带隙  $E_g$  发生变化,结果如图 8 所示,图中箭头所指位置为平衡结构的带隙宽度. 研究表明,单层 BC<sub>2</sub>N 薄片在拉伸作用下带隙变窄,而在压缩作用下带隙变宽. 在本文所计算的应变范围内,随晶格常数  $a$  的变化,带隙  $E_g$  在 0.9—2.0 eV 之间呈现出线性变化的趋势. 而且,材料始终保持着直接带隙半导体的性质.

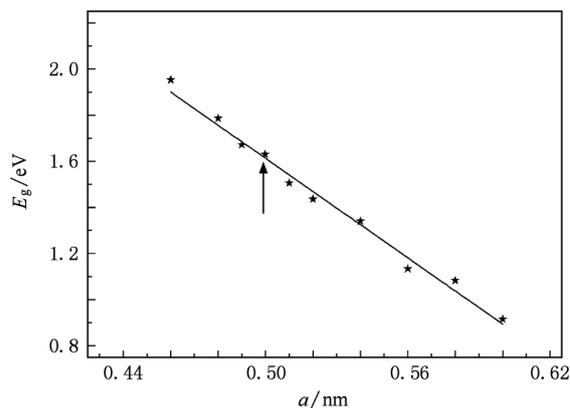


图 8 单层 BC<sub>2</sub>N 在应力作用下带隙  $E_g$  的变化

## 4. 结 论

采用第一性原理方法对二维 BC<sub>2</sub>N 单层原子薄

片的结构稳定性和电子性质进行了系统的研究. 对于 16 种可能的构型进行了能量计算, 得出最稳定的二维  $BC_2N$  的构型. 对 16 种构型平衡结构的能带计算表明, 对称性最高的  $BC_2N$  构型与石墨烯具有类似的能带性质, 也是半金属. 对能带和态密度的分析表明, 最稳定构型的单层  $BC_2N$  原子薄片是带隙为 1.63 eV 的直接带隙半导体, 其 CBM 和 VBM 的

贡献主要来自各原子的  $p_z$  电子. 对最稳定构型的差分电荷密度以及 Bader 电荷分析表明, 单层  $BC_2N$  原子薄片中原子间的成键主要以共价键为主, 同时也存在明显的离子键成分. 对单层  $BC_2N$  原子薄片施加双轴应力可以改变其带隙宽度, 在本文所计算的应变范围内, 拉伸时其带隙变窄, 压缩时其带隙变宽, 带隙的变化随晶格常数的改变呈线性关系.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [5] Zhang Y, Tan J W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [6] Lin Q B, Li A Y, Wen Y H, Zhu Z Z 2009 *Solid State Sci.* **11** 2142
- [7] Chen L Z, Wang X C, Wen Y H, Zhu Z Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2920 (in Chinese) [陈鲁倬、王晓春、文玉华、朱梓忠 2007 物理学报 **56** 2920]
- [8] Han W Q, Wu L J, Zhu Y M, Watanabe K, Taniguchi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223103
- [9] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gunko Y, Boland J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurti S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Coleman J N 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 563
- [10] Golberg D, Bando Y, Bourgeois L, Kurashima K, Sato T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1979
- [11] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, Honda S, Kuwahara H, Golberg D 2006 *J. Mater. Res.* **21** 2794
- [12] Ci L, Song L, Jin C H, Jariwala D, Wu D X, Li Y J, Rivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [13] Kaner R B, Kouvetakis J, Warble C E, Sattler M L, Bartlett N 1987 *Mater. Res. Bull.* **22** 399
- [14] Kouvetakis J, Sasaki T, Shen C, Hagiwara R, Lerner M, Krishnan K M, Bartlett N 1989 *Synth. Metals* **34** 1
- [15] Nozaki H, Itoh S 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 41
- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Vosko S H, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1760
- [22] Wu S Q 2009 *Ph. D. Dissertation* (Xiamen: Xiamen University) (in Chinese) [吴顺情 2009 博士学位论文(厦门: 厦门大学)]

## The structural stability and electronic properties of monolayer BC<sub>2</sub>N\*

Gao Tan-Hua<sup>1)</sup> Wu Shun-Qing<sup>2)</sup> Hu Chun-Hua<sup>2)</sup> Zhu Zi-Zhong<sup>2)3)†</sup>

1) (Department of Electronic Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

2) (Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

3) (Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 3 August 2011; revised manuscript received 29 September 2011)

### Abstract

The structural stability and the electronic properties of two-dimensional monolayer BC<sub>2</sub>N are studied by employing the first principles method based on the density functional theory. 16 polymorphic structures of monolayer BC<sub>2</sub>N are calculated. Analysis of the 16 band structures suggests that the structure with the highest symmetry is of a semimetal which is the same as graphene. All the other structures are of semiconductors with different band gaps, of which the most stable structure is of semiconductor with a direct gap of 1.63 eV. Based on the deformation charge density and the Bader analysis, the bonds C—C, C—N, C—B, and B—N in the most stable monolayer BC<sub>2</sub>N are mainly covalent, however, they present also significant ionic behaviors. Exerting a stress on the monolayer BC<sub>2</sub>N sheet changes the band gap, showing that the band gap increases during the compression while decreases during the stretch, and the system keeps a direct semiconductor.

**Keywords:** BC<sub>2</sub>N, monolayer atomic sheet, electronic structures, ab initio calculations

**PACS:** 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Nr

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004165).

† Corresponding author. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn