

六角氮化硼片能带结构的应变调控*

谢剑锋 曹觉先†

(湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(2012年5月22日收到; 2012年8月9日收到修改稿)

采用第一性原理研究了应变对单层、双层和三层 BN 片能带结构的影响. 研究表明, 随着张应变的增大, BN 片的带隙线性变小, 且变化的斜率与层数以及多层 BN 片的堆垛方式无关.

关键词: 第一性原理, 六角氮化硼, 带隙调制, 应变

PACS: 73.22.-f, 73.61.Ey, 74.20.Pq

DOI: 10.7498/aps.62.017302

1 引言

随着科学技术日新月异, 人们的研究领域已经进入微观, 低维纳米体系成为了当前的研究热点. 低维纳米体系由于量子效应, 表现出和宏观块体材料不同的物理特性, 为新材料的发展打开了广阔前景. 富勒烯 (C_{60})^[1]、碳纳米管 (CNT)^[2,3] 等成功合成制备, 极大地激发了对低维纳米体系的研究热情. 特别是二维结构石墨烯^[4] 的成功制备, 更是拓展了人们的研究宽度. 低维纳米材料的深入研究为人们解决能源、环境污染等问题提供了方向. 随着能源问题的日益凸显, 太阳能作为一种绿色可再生能源受到了极大的关注, 光催化材料也应运而生. 自从 Fujishima 和 Honda^[5] 开创光照使水在 TiO_2 表面分解成氢气和氧气的实验以来, 寻找高效率的光催化材料是当前材料研究领域的热点问题. 在光照下, 光催化材料中的电子在吸收光子之后从价带跃迁至导带形成电子-空穴对, 电子-空穴对在电场的作用下迁移至半导体表面, 在表面的空穴具有很强的得电子能力表现出强氧化性, 获得吸附在半导体表面物质的电子使吸附物质氧化. 理想的光催化半导体材料其带隙应该在 1.8—2.3 eV^[6,7] 之间, 因为这个能量范围刚好是太阳光能量最集中的波段. 带隙过大或者过小的半导体只能吸收光谱中紫外或红外部分的能量, 因而光利用率较低. TiO_2 是一种

优良的光催化材料, 然而其带隙在 3.0—3.3 eV 之间, 只能吸收可见光的紫外部分, 因而光能利用率只有 3% 左右. 为使 TiO_2 在可见光波段具有光催化活性, 已提出了多种改性的方法来拓展 TiO_2 的光响应范围, 这些方法包括染料表面敏化^[8,9]、金属离子掺杂^[10,11]、非金属离子掺杂^[12]、金属-非金属共掺^[13,14] 等方法. 值得注意的是这些方法虽然或多或少地提高了太阳能的利用率, 但是对可见光的能量转换效率还是偏低的. 其关键问题是电子-空穴对会在这些引入的缺陷或杂质附近复合, 从而抑制了光催化效率. 因此人们渴望找到具有合适带隙纯的半导体. 一些新的 TiO_2 相具有小的带隙, 但是这些相在常温常压下极不稳定. 与 TiO_2 不同, Cu_2O ^[15] 有着非常适合的带隙宽度 (2.0—2.2 eV), 但是 Cu_2O 不稳定, 遇水而潮解. 所以时至今日寻找稳定高效的光催化剂仍然是一个巨大的挑战^[16,17].

六角氮化硼与石墨烯具有非常类似的结构特征和成键性质, 因此在石墨烯被制备之后, 同样采用微机械剥离法成功制备了单层六角氮化硼纳米片^[18], 随后陆续又通过其他方法也成功地制备了单层或多层六角氮化硼晶体^[19–21]. 与石墨烯类似, BN 片中原子间形成 sp^2 杂化, 每个原子在平面内与其最邻近三个相异原子形成三个 σ 键, 垂直平面内形成 π 键. 因此二维六角氮化硼片具有极强的稳定性和抗腐蚀性. 令人遗憾的是 BN 片具有较宽的带隙, 从而限制了其在光催化领域的应用. 通

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074212) 和湖南省教育厅青年项目 (批准号: 10B104) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jxcao@xtu.edu.cn

过第一性原理研究, 我们指出利用界面或表面不连续界面势场诱导的静电场可有效地降低 BN 片带隙^[22,23]. 同时从制备工艺上来看, 半导体薄膜作为器件的一部分生长在衬底上或者与电极相接时, 由于晶格失配必然存在应变, 所以有必要研究应变对 BN 片带隙的影响. 因此, 本文的目的是考察应变对多层 BN 片的能带结构的影响规律.

2 计算方法与模型

本文使用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法 VASP^[24] 软件包进行模拟计算. 计算使用投影缀加波赝势 (PAW)^[25], 局域密度近似交换关联能 (LDA). 能量收敛标准设置为 1×10^{-6} eV, 离子弛豫收敛标准为受力小于 0.01 eV/nm. 平面波截断能设为 500 eV, 布里渊区 K 点采用 $21 \times 21 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack^[26] 方法产生的 K 点网格. 为消除赝元胞 BN 层间相互作用, 本文选取真空厚度为 15 Å.

单层 BN 片具有类似于石墨烯的六边形蜂窝状结构, 对称性为 D_{3H}-1, 其晶格常数 $a = b = 2.49$ nm, a, b 之间的夹角为 120° . 双层 BN 片由两个单层 BN 片按照一定规律堆垛而成, 根据其堆垛规则, 存在五种可能的结构, 其中包含 3 种 AB 堆垛和 2 种 AA 堆垛, 如图 1 所示. 所谓 AB 堆垛可以看成第上层 BN 片由下层沿晶格方向平移 $1/3$ 个晶格单位而构成, 如图 1(a) 所示. 在这种结构中下层的 B 原子正上方为上层原子的 N 原子, 而上层原子的 B 原子位于下层 BN 片六边形环的中间. 如果将图 1(a) 结构中上层 BN 片中的 B 原子和 N 原子位置交换, 则构成 AB' 结构, 如图 1(c) 所示; 而如果把图 1(a) 结构中下层 BN 片的 B, N 原子位置互换, 则构成 AB'' 结构, 如图 1(d) 所示. 而 AA 堆垛不同, 是直接

将两层 BN 片简单地堆垛一起, 如图 1(e) 所示; 但如果将图 1(e) 结构中上层 BN 片的 B 和 N 原子互换则构成 AA' 堆垛, 如图 1(b). 在 AA' 堆垛中下层 BN 片的 B/N 原子上方为 N/B 原子. 三层 BN 片与双层 BN 片类似, 按照类似的堆垛规则, 穷举了其所有结构, 接下来对其稳定性进行考察.

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性计算

首先考察了各种堆垛方式多层 BN 片的稳定性. 根据其结合能, 得到了六种最可能的结构如图 2 所示. 其能量在表 1 中给出. 其中 E_{diff} 表示相对最稳定结构的能量差, 而 E_b 表示层间相互作用能 $E_b = (E_{\text{tot}} - nE_s)/(n - 1)$, 式中 E_{tot} 为该种结构的结合能, 而 E_s 为单个 BN 片的结合能, n 表示 BN 片的层数. 从 E_{diff} 来看, 这些结构总能相差仅仅几个毫电子伏, 这个数值处在本文的计算精度范围内, 因此这些多层 BN 片结构都是可能存在的. 而多层 BN 片间的相互作用能约为 55 meV, 表现为较弱的范德瓦尔斯相互作用.

表 1 多层 BN 片的结合能 E_{tot} , 相对能量差 E_{diff} , 层间相互作用 E_b 和带隙 E_g

结构	E_{tot}/eV	$E_{\text{diff}}/\text{meV}$	E_b/meV	E_g/eV
单层	-19.25	—	—	4.6
AB	-38.58	—	-84	4.4
AA	-38.58	2	-82	4.4
ABC	-57.87	—	-55.8	4.1
ABA	-57.87	0.4	-55.6	4.3
AAA	-57.86	2.6	-54.5	4.2

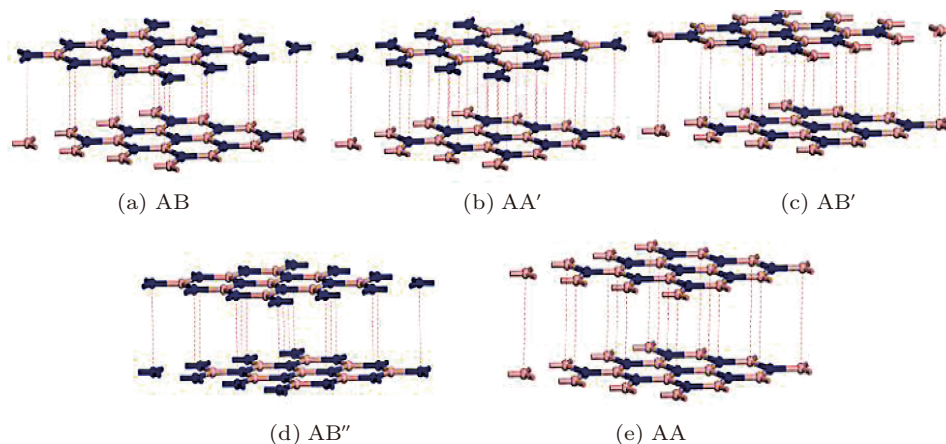


图 1 双层 BN 片的五种堆垛结构

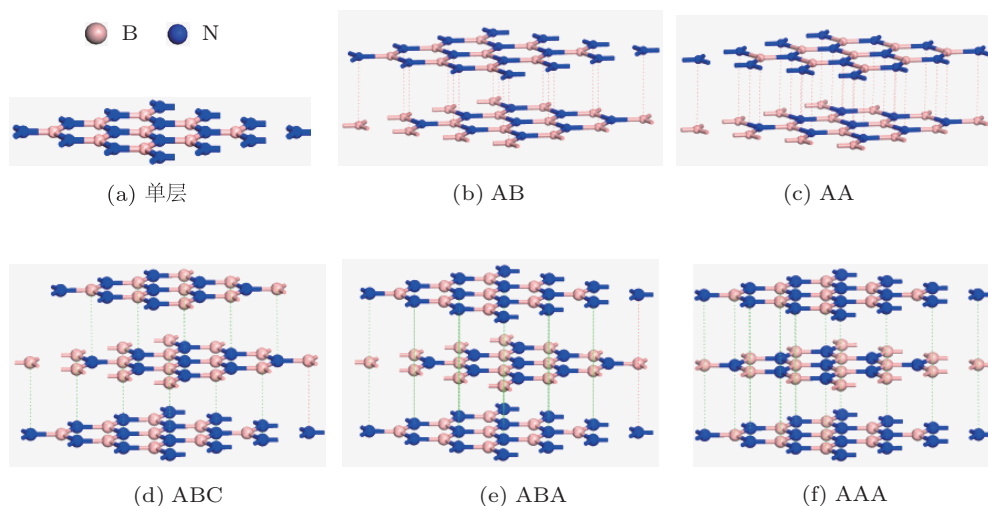


图2 多层BN片的结构示意图

3.2 多层BN片的电子结构

图3给出各种多层BN片的能带结构,其带隙列于表1中.从中可以看出,单层BN的带隙为4.6 eV;双层BN片的带隙为4.3 eV;而三层BN片的带隙与其堆垛结构有一定的关系,其值在4.1 eV到4.3 eV之间变化.这表明随着BN片层数的增加,带隙逐渐变小,其主要是由于片层之间的相互作用导致每层的 P_z 轨道形成成键态和反键态而

导致的.此外还发现,对于各种多层的BN片,其价带顶均位于 K 点.这主要是由BN片中的 $N-P_z$ 构成,而由于层间相互作用,对于双层和三层的BN片而言,其 $N-P_z$ 轨道相互作用而发生分裂,也就是形成所谓的成键态和反键态.与单层BN片类似,导带底则由 $B-P_z$ 构成;与单层BN片不同的是,双层和三层BN片的导带底位于 M 点而非 K 点,这意味着多层BN片是间接带隙半导体而非直接半导体.

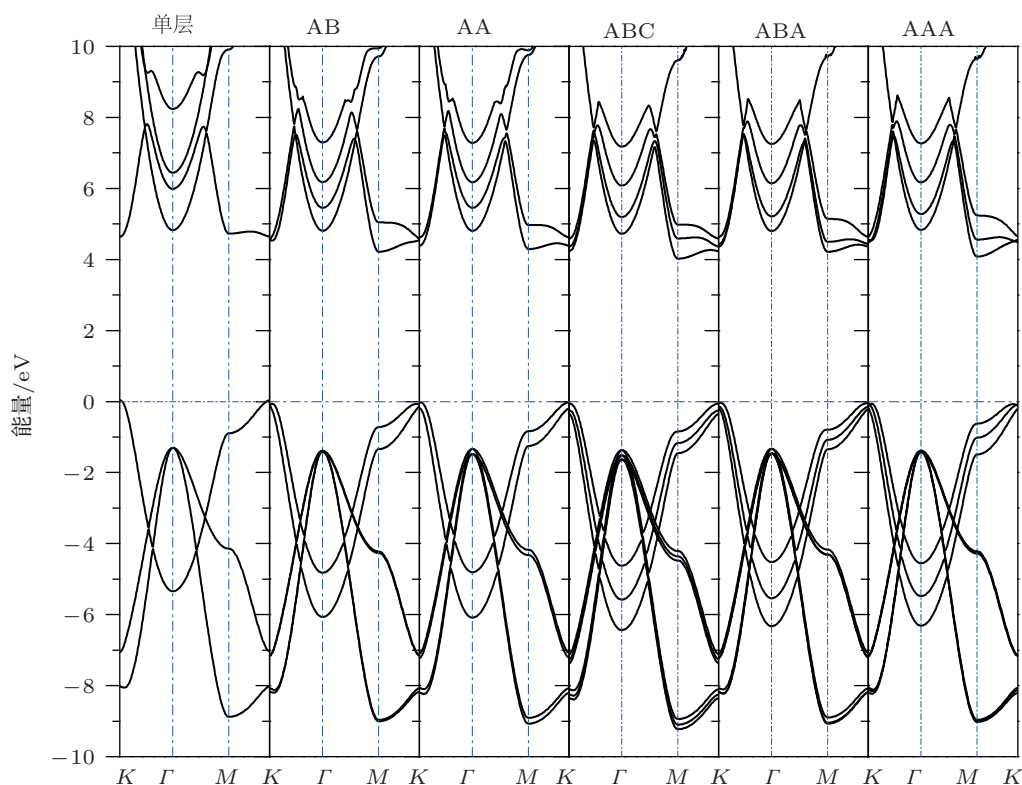


图3 平衡状态各结构的能带图

3.3 应变对多层 BN 片电子结构的影响

为了对比, 首先给出了单层 BN 片能带结构随应变的关系及最高占据态和最低非占据态的位置, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看出, 随着张应变的增大, 导带逐渐向费米面移动, 带隙逐渐变小. 此外, 在图 4(b) 和 4(c) 中分别给出了价带顶和导带底的电荷密度分布. 可以发现 BN 片的价带底和导带底分别由 $N-P_z$ 和 $B-P_z$ 构成. 随着张应变的增大, $B-N$ 键逐渐增长, 这导致局域在 N 原子上的 $N-P_z$ 轨道与局域在 B 原子上的 $B-P_z$ 之间的相互作用变

弱, 从而导致带隙变窄. 给出了多层 BN 片的带隙随应变的变化关系, 如图 5 所示. 可以看出, 随着张应变的增大, 多层 BN 片的带隙线性减小, 其斜率与单层 BN 片变化斜率相同. 这是因为多层 BN 片的能带结构由单层内 BN 原子间的相互作用决定, 而层间原子是范德瓦尔斯相互作用, 其对多层 BN 片能带结构影响非常弱. 更进一步, 从图 5 中还可以发现, 当张应变达到 12% 时, 各种 BN 片的带隙减小 1 eV 左右. 这表明应变可以作为调控 BN 片能带结构的有效手段.

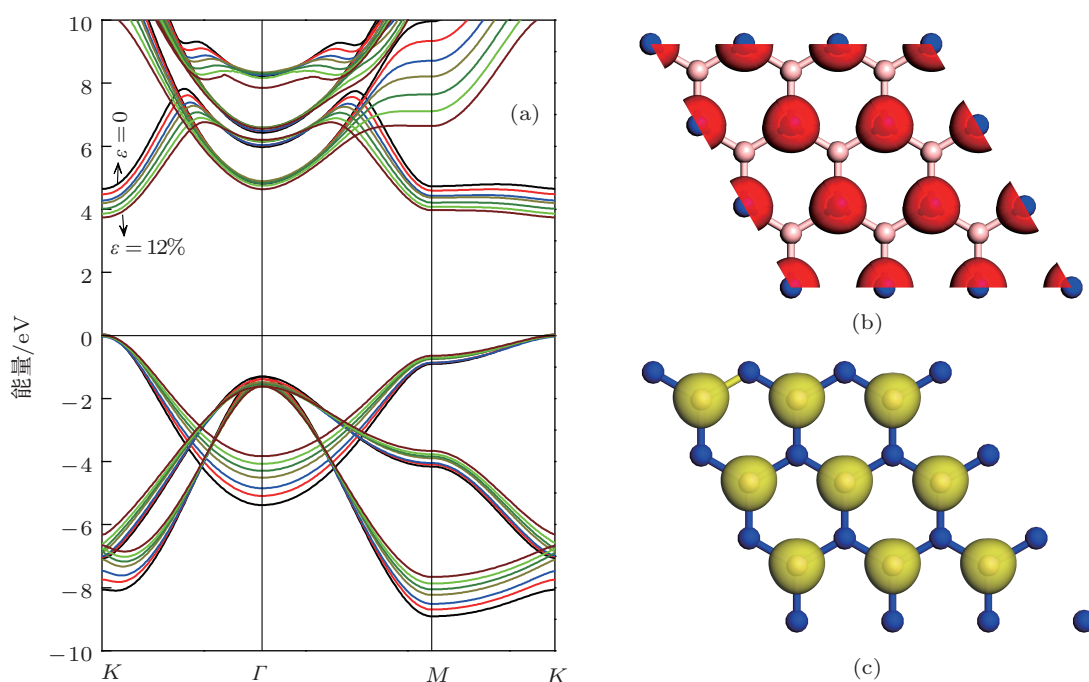


图 4 (a) 单层 BN 能带随应变变化图; (b) 最高占据态; (c) 最低非占据态

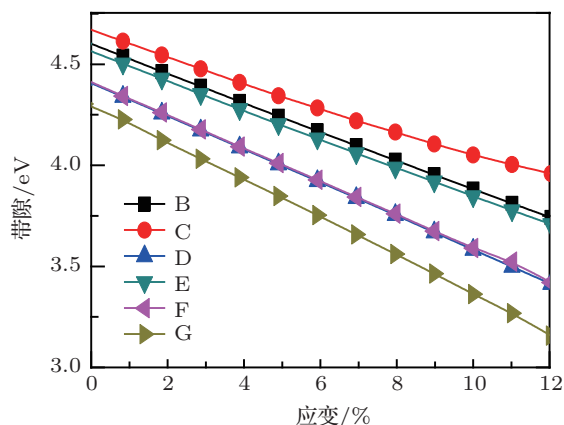


图 5 多层 BN 片的带隙随应变变化曲线

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对单层、双层、三层 BN 片体系能带结构进行了研究. 根据 BN 片堆垛方式, 探讨了多层 BN 片各种可能的稳定结构. 能带计算表明, 单层 BN 片为直接带隙半导体, 带隙为 4.5 eV, 且价带顶和导带底均在 K 点. 而多层 BN 片的价带顶在 K 点而导带底在 M 点, 表现为间接带隙半导体. 相对于单层 BN 而言, 由于层间相互作用, 多层 BN 的带隙宽度略微减小. 随着张应变的增大, 多层 BN 片的带隙线性减小, 且变化的斜率与多层 BN 片的层数和堆垛方式无关. 这主要是由于多层 BN 片的能带结构主要是

由单层内 B 原子与 N 原子的相互作用决定,随着张应变的增大,层内 B—N 键变长,层内 B- P_z 和 N- P_z 轨道的相互作用变弱,从而导致了随应变增大带隙

线性变小. 此外,当张应变达到 12%时,各种 BN 片的带隙减小 1 eV 左右,这表明应变可以作为调控 BN 片能带结构的有效手段.

-
- [1] Curl R F 1997 *Rev. Mod. Phys.* **69** 691
 - [2] Ren Z, Huang Z, Xu J, Wang J, Bush P, Siegal M, Provencio P 1998 *Science* **282** 1105
 - [3] Mattsson A E, Schultz P A, Desjarlais M P, Mattsson T R, Leung K 2005 *Model. Simul. Mate. SC.* **13** 1
 - [4] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
 - [5] Fujishima A 1972 *Nature* **238** 37
 - [6] Mak K F, Shan J, Heinz T F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 046401
 - [7] Zhu W, Qiu X, Iancu V, Chen X Q, Pan H, Wang W, Dimitrijevic N M, Rajh T, Meyer H M, Paranthaman M P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 226401
 - [8] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华, 戴松元, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
 - [9] Ding Z, Lu G, Greenfield P 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 4815
 - [10] Zhang Z D, Hou Q Y, Li C, Zhao C W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117102 (in Chinese) [张振铎, 侯清玉, 李聪, 赵春旺 2012 物理学报 **61** 117102]
 - [11] O'regan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
 - [12] Shah S, Li W, Huang C P, Jung O, Ni C 2002 *P. Natl. Acad. Sci. USA.* **99** 6482
 - [13] Peng L P, Xia Z C, Yang C Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127104 (in Chinese) [彭丽萍, 夏正才, 杨昌权 2012 物理学报 **61** 127104]
 - [14] Li C, Hou Q Y, Zhang Z D, Zhao C W, Zhang B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167103 (in Chinese) [李聪, 侯清玉, 张振铎, 赵春旺, 张冰 2012 物理学报 **61** 167103]
 - [15] Hara M, Kondo T, Komoda M, Ikeda S, Kondo J N, Domen K, Shinohara K, Tanaka A 1998 *Chem. Commun.* **3** 357
 - [16] Wang P, Liu Z, Lin F, Zhou G, Wu J, Duan W, Gu B L, Zhang S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 193103
 - [17] Pan C C, Wu J 2006 *Mater. Chem. Phys.* **100** 102
 - [18] Novoselov K, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim A 2005 *P. Natl. Acad. Sci. USA.* **102** 10451
 - [19] Meyer J C, Chuvilin A, Algara-Siller G, Biskupek J, Kaiser U 2009 *Nano. Lett.* **9** 2683
 - [20] Gao R, Yin L, Wang C, Qi Y, Lun N, Zhang L, Liu Y X, Kang L, Wang X 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15160
 - [21] Han W Q, Wu L, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223103
 - [22] Thiel S, Hammerl G, Schmehl A, Schneider C W, Mannhart J 2006 *Science* **313** 1942
 - [23] Hwang H Y 2006 *Science* **313** 1895
 - [24] Caviglia A, Gariglio S, Reyren N, Jaccard D, Schneider T, Gabay M, Thiel S, Hammerl G, Mannhart J, Triscone J M 2008 *Nature* **456** 624
 - [25] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
 - [26] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12947

Modulation of the band structure of layered BN film with stain ^{*}

Xie Jian-Feng Cao Jue-Xian[†]

(*Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

(Received 22 May 2012; revised manuscript received 9 August 2012)

Abstract

With the density of function with pseudopotential and plane-wave method, we study the strain effect on band structure of multi-layered BN film. It is found that the band gap of BN film decreases linearly with the increase of tensile strain, and the slope of the band gap-strain curve is independent of the BN stacking and the number of the BN layers, indicating that the band structure of BN film is determined by the interlayer interaction rather than the intralayer interaction.

Keywords: first-principles, hexagonal boron nitride, modulating band gap, strain

PACS: 73.22.-f, 73.61.Ey, 74.20.Pq

DOI: 10.7498/aps.62.017302

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074212), and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 10B104).

[†] Corresponding author. E-mail: jxcao@xtu.edu.cn