

氧、硫掺杂六方氮化硼单层的第一性原理计算*

张召富 周铁戈[†] 左旭

(南开大学信息学院, 天津 300071)

(2012年11月23日收到; 2012年12月24日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论和投影缀加平面波的第一性原理计算方法, 研究了六方氮化硼单层 (h-BN) 中的氮原子缺陷 (V_N)、氧原子取代氮原子 (O_N) 和硫原子取代氮原子 (S_N) 时的几何结构、磁性性质和电子结构. 研究发现, V_N 和 O_N 体系形变较小, 而 S_N 体系形变较大; h-BN 本身无磁矩, 但具有 N 缺陷或者掺杂后总磁矩都是 $1 \mu_B$; 同时给出了态密度和能带结构. 利用掺杂体系的局域对称性和分子轨道理论解释了相关结果, 尤其是杂质能级和磁矩的产生.

关键词: 六方 BN 单层, 第一性原理计算, 密度泛函理论, 分子轨道理论

PACS: 31.15.es, 68.65.-k, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.62.083102

1 引言

六方氮化硼单层 (h-BN)^[1,2]、氮化硼纳米管 (BNNTs)^[3,4]、石墨烯^[5,6]、碳纳米管^[7] (CNTs) 等都是低维纳米材料, 因其独特的结构和优良的力学、热学和光学性能, 在自旋电子学^[8]、纳米电子学等领域有重要的研究和应用价值. 不同于石墨烯和碳纳米管, h-BN 单层和 BN 纳米管在室温下为半导体或绝缘体, 具有高温抗氧化等独特性质. 这使得他们在某些应用领域优于石墨烯和碳纳米管. 通过吸附或者掺杂其他原子, 可以改变 BN 单层的几何结构、磁性性质和电子自旋等物理特性, 进一步拓宽其应用领域^[9].

作为新型材料, 掺杂低维体系和 III-V 族化合物近年来广受关注^[10-13]. 在 III-V 族化合物中, BN 更加受到青睐, BN 单层的性质及原子取代的理论研究与试验验证近年来受到了广泛关注. 1995 年, Nagashima 等^[14] 研究了 h-BN 吸附于金属表面是电子结构; 2006 年, 贾建峰和武海顺^[15] 采用第一性原理计算研究了 BN 纳米管含有 C 纳米管的结构与电学性质; 2006 年, Ooi 等^[16] 研究了六方 BN 的电子结构; 2007 年, Azevedo 等^[17] 采用数值

原子轨道展开价电子波函数研究了 h-BN 中 N 原子空位, B 原子空位, C 原子取代 N 和 C 原子取代 B 等情况, 给出了不同缺陷的稳定性和形成能等结果; 2009 年, Azevedo 等^[18] 在前人的基础上又给出了电子结构和磁性性质等结果, 解释了有缺陷的 BN 单层的表面态的形成原因, 并且指出能隙和功函数与不同缺陷的电子结构直接相关. 除此之外, Si 和 Xue^[19] 重点对具有 B 缺陷和 N 缺陷的 BN 单层的磁性进行了研究, 给出了态密度和磁矩等结果.

本文采用密度泛函理论 (DFT)^[20,21], 研究了氮化硼单层中氮原子缺陷 (V_N)、氧原子取代氮原子 (O_N) 和硫原子取代氮原子 (S_N) 等超胞体系的几何结构、磁性性质、电子结构. 特别是, 利用杂质原子的局域对称性, 结合分子轨道理论, 解释了杂质能级和磁性的产生.

2 理论模型与计算方法

VASP (vienna *ab-initio* simulation package)^[22] 是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包, 其可靠性已经得到了大量研究的验证^[23-26]. 本文采用 VASP 对掺杂体系的晶格结构、磁性性质、电子结构进行计算. 采用平面波展开价电子波函数, 采用投影缀加平面波 (PAW)^[27] 方法描述离子实与价

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB606405)、国家自然科学基金 (批准号: 10974099) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 65012031) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn

电子的相互作用. 计算中各原子的价电子组态分别为 B $2s^2 2p^1$, N $2s^2 2p^3$, O $2s^2 2p^4$, S $3s^2 3p^4$. 采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE)^[28] 的广义梯度近似 (GGA) 描述电子之间的交换关联. 经过收敛测试, 平面波截断动能设定为 400 eV.

计算氧元素和硫元素掺杂的同时, 为了进行对比, 计算了未掺杂 BN 单层和具有 N 缺陷时的情况. 计算分为两部分, 首先进行几何结构优化, 得到稳定的结构, 然后对优化后体系的磁性性质和电子结构进行高精度计算. 在几何结构的优化中, 采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网格, 当原子受力小于 0.02 eV/\AA 时停止晶格优化, 并发现采用 $5 \times 5 \times 1$ 的 k 点的优化结果与 $3 \times 3 \times 1$ 的几乎完全一致. 在计算磁性和电

子结构时候采用 $5 \times 5 \times 1$ 的 k 点网格, 能保证总能量收敛到 0.01 eV .

h-BN 的原胞包含 1 个 N 原子和 1 个 B 原子. 为了实现掺杂并且避免相邻超胞的相互影响, 采用 7×7 的超胞, 即由 49 个 N 原子和 49 个 B 原子组成的包括 98 个原子的 BN 超胞; 另外用杂质原子 (O 或 S) 替换一个 N 原子. 未掺杂的 h-BN 及掺杂后的六方 BN 的超胞结构如图 1 所示, 图 1(a) 是未掺杂的 h-BN; 图 1(b) 是具有 N 缺陷的 BN 单层; 图 1(c) 和 (d) 分别是 O 和 S 取代 BN 单层中的 N 原子后的结构示意图; 图 1(e) 和 (f) 是对应的侧视图, 可以直观反映出掺杂后 BN 单层的形变.

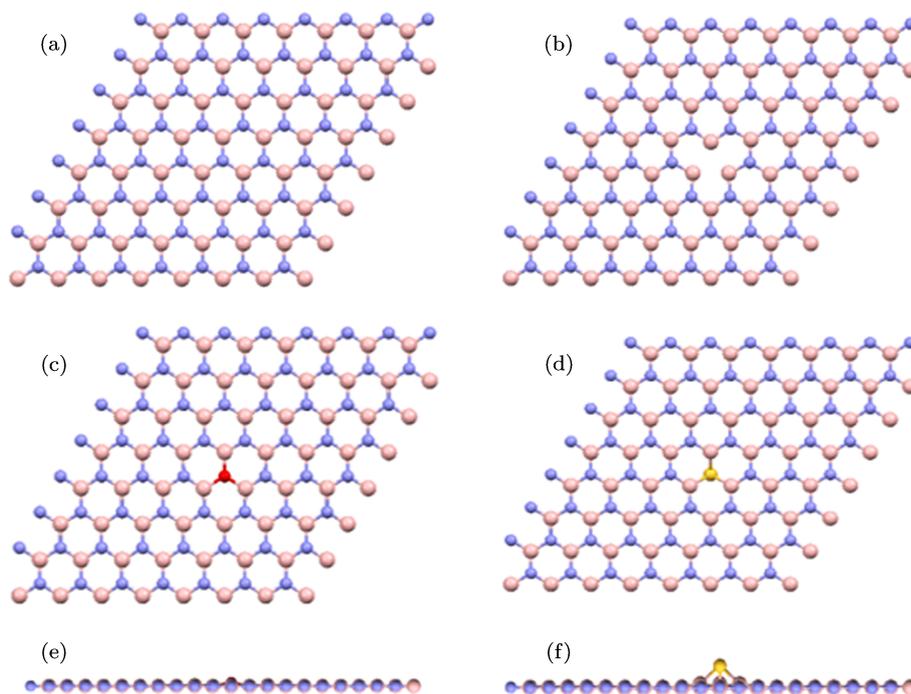


图 1 体系的几何结构 (a) 未掺杂; (b) N 缺陷; (c) O 掺杂顶视图; (d) S 掺杂顶视图; (e) O 掺杂侧视图; (f) S 掺杂侧视图

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构和成键能

经过 VASP 优化之后的 BN 单层的 B—N 键键长为 1.443 \AA , 与其他理论计算以及实验值 1.45 \AA ^[29] 相一致. O 和 S 掺杂 BN 单层在优化之后的相关晶格参数和成键能如表 1 所示.

表 1 中 h_B 是与掺杂原子最近邻的 B 原子距 BN 平面的距离, 反映了掺杂后 BN 单层的形变程度, d_{OB} 为掺杂原子与最近邻的 B 原子的键长, E_b 是成键能. 成键能的计算方法为:

$E_b = E_{BN,N} + E_O - E_{total}$. 其中, $E_{BN,N}$ 表示具有 N 缺陷的 BN 单层的总能量, E_O 表示独立的杂质原子的总能量, E_{total} 表示优化后的体系的总能量.

表 1 O, S 掺杂 BN 单层晶格参数和成键能

掺杂类型	$h_B/\text{\AA}$	$d_{OB}/\text{\AA}$	E_b/eV
O _N	-0.020	1.492	8.56
S _N	0.224	1.905	5.54

从图 1(e) 和 (f) 以及表 1 数据可以看出, S 掺杂的 BN 单层的几何形变较大, O 掺杂的 BN 单层几乎没有形变. 这是由于 S 的原子半径比 N 的原子半

径大, 掺杂后晶格畸变比较明显, 而 O 和 N 的原子半径相近, O 取代 N 之后对体系结构影响极小. 由于氧的电负性比硫的强, 且半径与氮的更接近, 所以掺杂后的 BN 单层形变小且成键能大.

3.2 磁性性质

3.2.1 体系的磁矩

表 2 给出了氧原子、硫原子掺杂 BN 单层超胞的总磁矩 (M) 以及杂质原子 (M_O)、与杂质原子最近邻的 B 原子 (M_B)、次近邻的 N 原子 (M_N)、再次近邻的 B 原子 ($M_{B'}$) 的局域磁矩. 为了进行对比, 同时给出了具有 N 缺陷的情况.

可以看出, 具有 N 缺陷、O 掺杂、S 掺杂的 BN 单层总磁矩均为 $1 \mu_B$, 其中 μ_B 为玻尔磁矩. 未掺杂的 BN 中, B 原子和 N 原子的价电子均成键, 无磁矩. 当用 O 或 S 取代时, 由于 N 原子有 5 个价电子而杂质原子具有 6 个价电子, 掺杂之后的体系中有一个电子剩余, 这个电子填充在 $3a_1$ 轨道, 因此磁矩为 $1 \mu_B$. 对于 N 缺陷的超胞体系, 当去掉一个 N 原子之后, 周围三个 B 原子会剩余三个未成键电子, 三个电子依次填充在 a'_1 和 a''_1 轨道上, 导致超胞总

磁矩也为 $1 \mu_B$. 这将在后面详细讨论.

从局域磁矩结果可以看出, 所有原子的局域磁矩都很小, 不到 $0.1 \mu_B$, 说明磁矩并不完全集中于原子上, 而是主要分布于杂质原子附近的空间. 另外与杂质原子最近邻的 B 原子上的磁矩为正, 次近邻的 N 原子上的磁矩为负, 而再次近邻的 B 原子上的磁矩又为正. 自旋密度图给出了同样的结果.

表 2 不同掺杂体系的磁矩

体系	M/μ_B	M_O/μ_B	M_B/μ_B	M_N/μ_B	$M_{B'}/\mu_B$
V_N	1.000	—	0.099	-0.004	0.030
O_N	1.000	0.065	0.058	-0.010	0.045
S_N	1.000	0.055	0.094	-0.004	0.027

3.2.2 自旋密度

从自旋密度图中可以直观看出体系的磁矩分布情况. 三种体系的自旋密度如图 2 所示. 其中图 2(a) 为具有 N 缺陷的 BN 单层的自旋密度, 图 2(b) 为对应的侧视图; 图 2(c) 是 O 掺杂时的自旋密度, 图 2(d) 是对应的侧视图; 图 2(e) 是 S 掺杂时的自旋密度, 图 2(f) 是对应的侧视图.

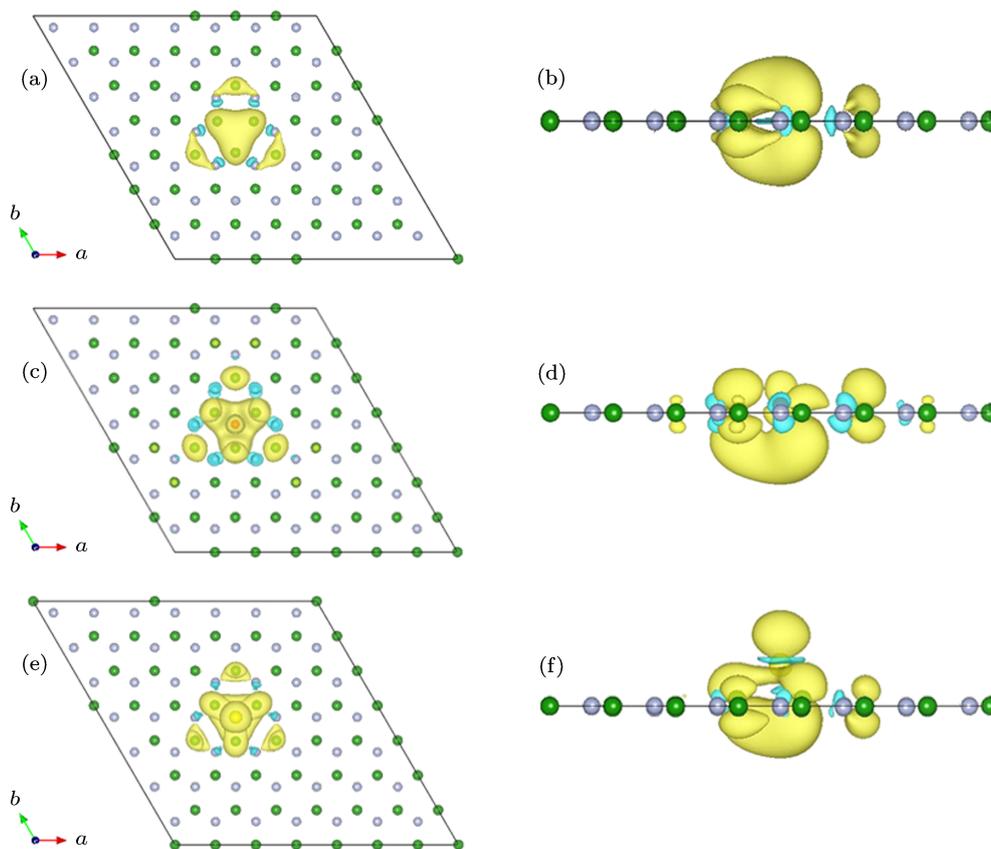


图 2 自旋密度 (a) 氮缺陷顶视图; (b) 氮缺陷侧视图; (c) 氧掺杂顶视图; (d) 氧掺杂侧视图; (e) 硫掺杂顶视图; (f) 硫掺杂侧视图

以 O 掺杂时的自旋密度图为例,可以看出磁矩主要分布于杂质原子附近的区域,并不完全集中于原子上,且掺杂的氧原子以及最近邻的三个 B 原子以及再次近邻的 B 原子上磁矩为正,而次近邻的 N 原子上磁矩为负.这与表 2 中局域磁矩数据一致.

3.3 电子结构

3.3.1 总态密度

图 3 给出了所研究体系的总态密度 (DOS),其中图 3(a) 为未掺杂的 BN 单层,图 3(b) 为具有 N 缺陷的情况,图 3(c) 为 O 掺杂的情况,图 3(d) 为 S 掺杂的情况.从图 3 中可以看出,N 缺陷以及掺杂体系中均产生了明显的杂质能级,而且杂质能级出现在禁带中,位置随着掺杂元素的不同而不同.对于

未掺杂的 h-BN,在费米能级处没有电子填充,是绝缘体,而且 DOS 完全对称,没有磁性;对于具有 N 缺陷的情况,在 -0.34 eV (自旋向上) 和 0.35 eV (自旋向下) 产生杂质能级,DOS 出现不对称,因此体系具有磁性,而且杂质能级很窄,说明局域性较强,这与前面给出的自旋密度图一致,因为自旋密度图中磁矩主要分布在杂质原子附近.对于 O 掺杂的情况,杂质能级更靠近导带,出现在 -0.22 eV (自旋向上) 和 0.23 eV (自旋向下);除了产生杂质能级,O 掺杂的 DOS 与未掺杂的情况更为接近,因为结构变化很小.S 掺杂情况的 DOS 与 N 缺陷情况相似,费米能级基本在导带和价带中间,杂质能级出现在 0.35 和 -0.35 eV,但两者的成因本质上并不相同,后面将用分子轨道理论对上述结果进行详细解释.

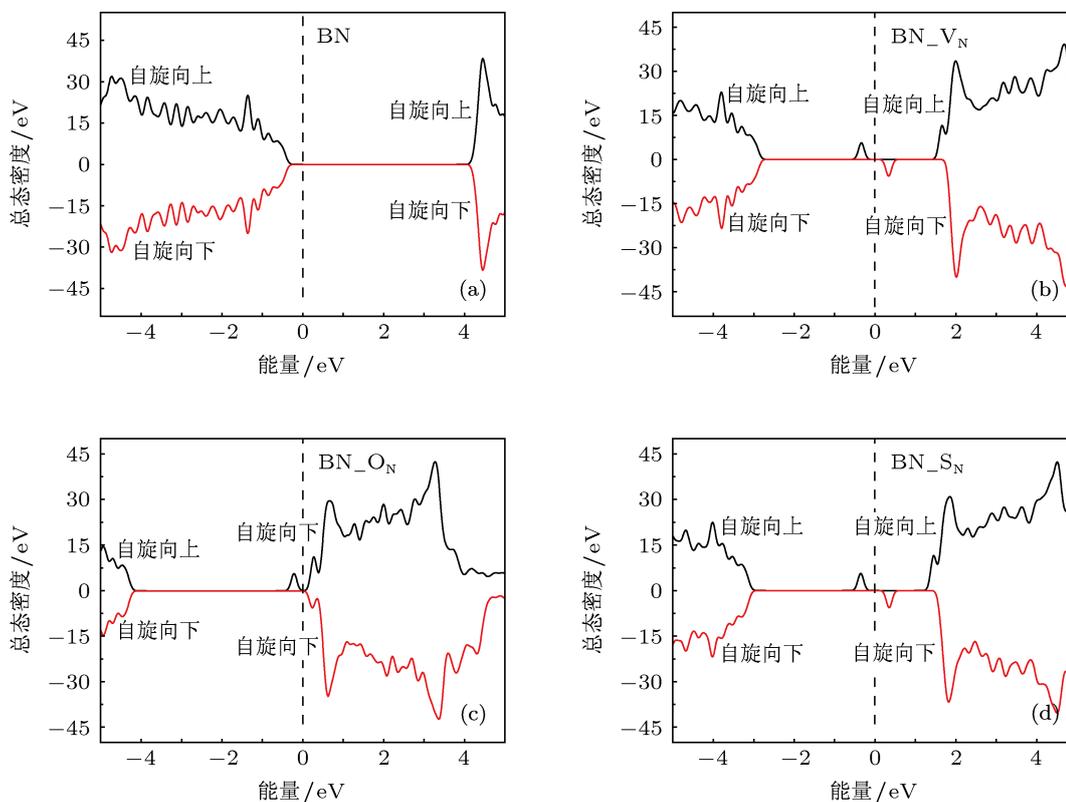


图 3 总态密度 (a) 未掺杂; (b) N 缺陷; (c) O 掺杂; (d) S 掺杂

3.3.2 分子轨道分析及能带结构

由于 O 和 S 掺杂之后的 BN 单层具有 C_{3V} 局域对称性,存在 A_1 , A_2 和 E 三个不可约表示. A_1 , A_2 是一维的,而 E 是二维的.下面我们以分子轨道理论分析杂质能级和磁矩的形成原因.图 4 是 O 掺杂 h-BN 单层的杂质分子轨道示意图.

氧原子周围三个 B 的三个 σ 悬挂键构成 A_1 和 E 两类不可约表示的基,通过对称匹配组合形成 a_1

和 e 两个轨道,其中 a_1 为一重简并, e 为二重简并.氧原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道构成不可约表示 A_1 的基,杂化后形成 2 个 a_1 轨道.而氧原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道构成不可约表示 E 的基,形成 1 个 e 轨道.同一类的三个 A_1 不可约表示的群原子轨道线性组合成三个 A_1 不可约表示的群分子轨道 ($1a_1$, $2a_1$ 和 $3a_1$),两对 E 不可约表示的群原子轨道线性组合成两对 E 不可约表示的群分子轨道 ($1e$ 和 $2e$).按能量高低

依次排列为 $1a_1, 1e, 2a_1, 3a_1, 2e$, 共 5 个能级. 由于 O 原子有 6 个价电子, 3 个 B 原子有 3 个未配对价电子, 9 个电子根据能量最低原理以及 Pauling 不相容原理排布, 排满 $1a_1, 1e, 2a_1$ 之后, 剩余的一个电子排布在 $3a_1$. $3a_1$ 位于禁带之中, 就是在总态密度中看到的杂质能级的位置, 这也同时解释了 O, S 掺杂的超胞总磁矩均为 $1 \mu_B$.

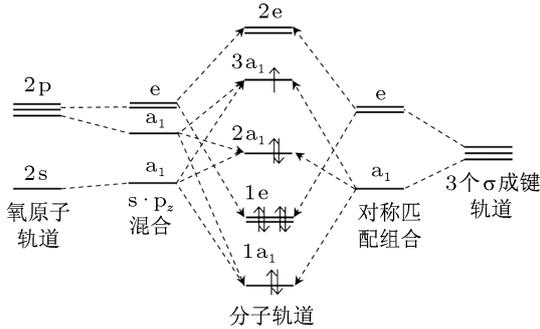


图 4 O 掺杂 BN 单层的杂质分子轨道示意图

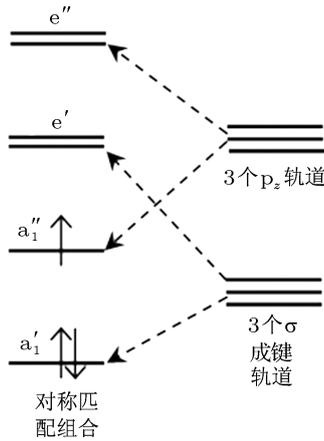


图 5 具有 N 缺陷时的分子轨道

存在 N 缺陷时, 局域对称性为 D_{3h} , 图 5 给出了分子轨道示意图. 3 个 B 的 3 个 σ 键构成 E' 和 A'_1 两类不可约表示的基, 通过对称匹配组合形成 e' 和 a'_1 两个轨道. 而此时由于体系缺少一个 N 原子, 相对于掺杂体系, 电子结构发生更大变化, 必须考虑 3 个 B 原子的 3 个 p_z 轨道. 与 3 个 σ 键类似, 3 个 p_z 轨道构成 E'' 和 A''_1 两类不可约表示的基, 通过对称匹配组合形成 e'' 和 a''_1 两个轨道. 以上 4 个轨道能量的排列顺序为: a'_1, a''_1, e', e'' . 体系中有 3 个未配对电子, 其中两个电子排布在 a'_1 能级上, 剩余的一个电子排布在 a''_1 能级上, a''_1 能级位于禁带之中, 这就解释了 DOS 中的杂质能级的产生, 同时也说明总磁矩是 $1 \mu_B$.

上面的分子轨道理论分析可以通过能带结构进一步证明. 图 6 是 O, S 掺杂 BN 单层以及 N 缺陷的 BN 单层体系的能带结构. 图 6(a) 和 (b) 中, 对于 O 和 S 掺杂的体系, 明确标注出了 $2e$ 能级和 $3a_1$ 能级的位置. $3a_1$ 能级相对平坦变化不大, 表明局域性很强, 与前面的讨论一致. 图 5 中的 $1a_1, 1e, 2a_1$ 这三个能级位于价带内, 在图 6 中未标出. 图 6(c) 中 N 缺陷的能级图明确标出了 a''_1 和 e' 这两个能级位置, a''_1 能级较为平坦, 局域磁矩很强, 同样与前面的讨论一致.

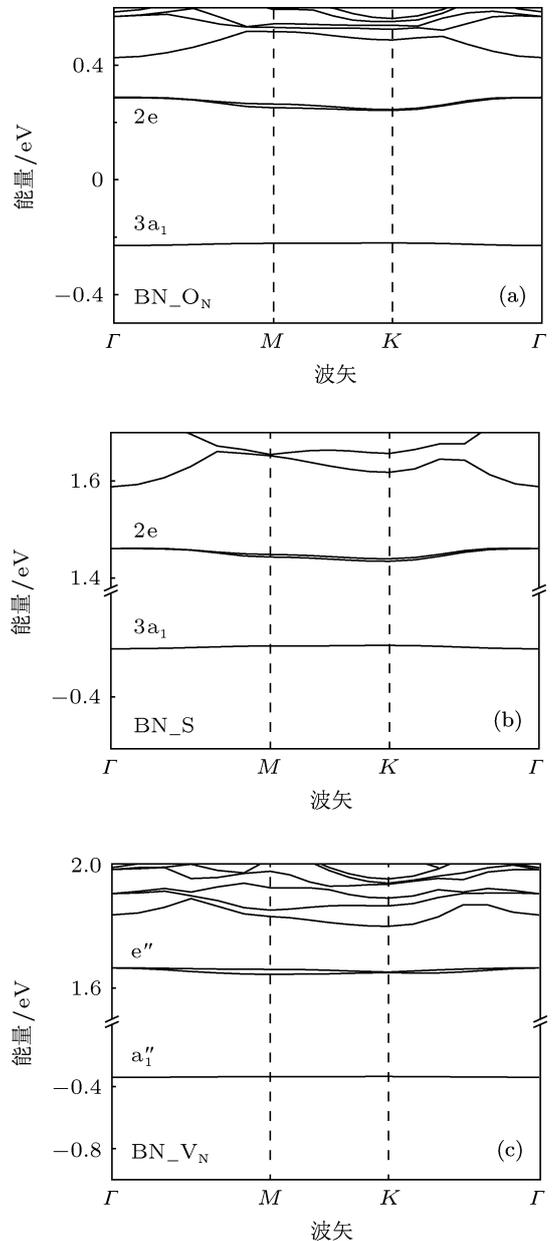


图 6 能带结构图 (a) O 掺杂; (b) S 掺杂; (c) N 缺陷

4 结论

采用第一性原理计算,研究了存在氮缺陷、氧取代氮、硫取代氮时 h-BN 的几何结构、磁性性质和电子结构. 研究表明,存在 N 缺陷和 O 掺杂时体系的几何形变相对较小, S 掺杂的体系的结构形变较大. 三种体系的总磁矩都为 $1 \mu_B$, 局域磁矩

和自旋密度图表明磁矩主要分布在缺陷附近的空位. 三种体系的态密度图中都存在明显的杂质能级. 利用分子轨道理论分析的结果表明,对于 O/S 掺杂情况,杂质分子轨道依次为 $1a_1, 1e, 2a_1, 3a_1, 2e$; 对于含有氮缺陷的体系,杂质分子轨道依次为 a'_1, a''_1, e', e'' . 给出的能带结构与分子轨道分析相一致,说明了相关分析的合理性.

- [1] Jin C H, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
- [2] Loiseau A, Willaime F, Demoncey N, Hug G, Pascard H 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4737
- [3] Blase X, Rubio A, Louie S G, Cohen M L 1994 *Europhys. Lett.* **28** 335
- [4] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [5] 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
- [6] Greber T e-J 2010 *Surf. Sci. Nanotech.* **8** 62
- [7] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [8] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [9] Jiménez I, Jankowski A F, Terminello L J, Sutherland D G J, Carlisle J A, Doll G L, Tong W M, Shuh D K, Himpsel F J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12025
- [10] Lu D, Yang Y R, Xiao Y, Zhang X Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 118101
- [11] Xiao Q, Qiu G Z, Hu Y H, Wang D Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2133 (in Chinese) [肖奇, 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐 2002 物理学报 **51** 2133]
- [12] Wang G C, Yuan J M 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 970 (in Chinese) [王贵春, 袁建民 2003 物理学报 **52** 970]
- [13] Lin Q B, Li R Q, Zeng Y Z, Zhu Z Z 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 873 (in Chinese) [林秋宝, 李仁全, 曾永志, 朱梓忠 2006 物理学报 **55** 873]
- [14] Nagashima A, Tejima N, Gamou Y, Kawai T, Oshirna C 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3918
- [15] Jia J F, Wu H S 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 1520 (in Chinese) [贾建峰, 武海顺 2006 物理化学学报 **22** 1520]
- [16] Ooi N, Rairkar A, Lindsley L, Adams J B 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** 97
- [17] Azevedo S, Kaschny J R, de Castilho C M C, de Brito Mota F 2007 *Nanotechnology* **18** 495707
- [18] Azevedo S, Kaschny J R, de Castilho C M C, de Brito Mota F 2009 *Eur. Phys. J. B* **67** 507
- [19] Si M S, Xue D S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 193409
- [20] Hohenberg P C, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [21] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Wu F M, Fang Y Z, Meng X Q 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 016801
- [24] Niu X L, Deng Y F, Li X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7317 (in Chinese) [牛雪莲, 邓玉福, 李雪 2009 物理学报 **58** 7317]
- [25] Zhou T G, Liu Z Q, Zuo X 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047503
- [26] Ji Z H, Zeng X H, Cen J P, Tan M Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1219 (in Chinese) [季正华, 曾祥华, 岑洁萍, 谭明秋 2010 物理学报 **59** 1219]
- [27] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Robertson J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2131

First-principles calculations of h-BN monolayers by doping with oxygen and sulfur*

Zhang Zhao-Fu Zhou Tie-Ge[†] Zuo Xu

(College of Information Technical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 23 November 2012; revised manuscript received 24 December 2012)

Abstract

Using first-principles calculations based on density functional theory and projector augmented wave method, we investigate the geometric structures, magnetic properties and electronic structures of h-BN monolayer with nitrogen vacancy (V_N), nitrogen substituted by oxygen (O_N) or sulfur (S_N). The results show that the h-BN monolayer with S_N presents a larger geometric distortion than with O_N and V_N . Although the pure h-BN is non-magnetic, all the systems with defects are magnetic with the magnetization value of $1 \mu_B$ per cell. Spin polarized density of states and energy band structures are presented. By using symmetrical analyses and molecular orbit theory, the formations of impurity energy levels and local magnetic moment are well explained.

Keywords: h-BN monolayer, first-principles calculation, density functional theory, molecular orbital theory

PACS: 31.15.es, 68.65.-k, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.62.083102

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606405), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974099), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 65012031).

[†] Corresponding author. E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn