

表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质*

高潭华¹⁾ 吴顺情²⁾ 张鹏²⁾ 朱梓忠^{2)3)†}

1) (武夷学院机电工程学院, 武夷山 354300)

2) (厦门大学物理系, 厦门 361005)

3) (福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门大学, 厦门 361005)

(2013年9月4日收到; 2013年9月29日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质. 考虑了表面氢化的双层BN可能存在的六种主要构型, 计算结果表明: AB-BN和AA-BN两种构型最为稳定. 进一步分析了氢化后的双层BN最稳定构型的能带和电子性质. AB-BN和AA-BN两种构型的原子薄片均为直接带隙半导体, GGA计算的带隙值分别为1.47 eV和1.32 eV. 因为GGA通常严重低估带隙值, 采用hybrid泛函计算得到带隙值分别为2.52 eV和2.34 eV. 在最稳定的AB-BN和AA-BN两种构型中, B-N键呈现共价键, 而B-H和N-H则具有明显的离子键的特点. 在双轴应变下氢化双层BN原子薄片可以被连续地调节带隙, 当晶格常数被压缩约8%时, 原子薄片由半导体性转变为金属性.

关键词: 氢化, 双层BN原子薄片, 电子结构, 第一原理计算

PACS: 68.43.-h, 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc **DOI:** 10.7498/aps.63.016801

1 引言

自从2004年在实验上获得由单层碳原子构成的石墨烯以来^[1-11], 由于石墨烯的许多不同寻常的特性, 一直被认为是很有前途的未来电子器件的基础材料. 但由于石墨烯是零带隙的半金属, 这成为它在电子学中应用的主要障碍, 如何打开带隙成为大家广泛研究的课题^[2-11]. 通过对石墨烯进行氢化或者氟化, 可以打开其带隙并获得具有有趣电子性质的新型二维材料: 石墨烷(graphane)^[6]和氟化石墨烯(fluorographene)^[8]. 理论上, Zhang等^[9]研究了双层石墨烯的表面氢化及其在外载下的结构和电子性质, 得到了双层石墨烯具有应变可控连续调节能隙的结论, 因此, 人们也开始关注其他具有类似结构的二维材料. 三维六角氮化硼(3D h-BN)具有类似于石墨的层状结构, 层内原子之间为sp²杂化, 有很强的共价键. 实验上, Han等人^[12]采用

化学溶液衍生法, 在单晶六角BN (h-BN)的基础上成功制备了单层BN片状结构材料. Meyer等^[13]和Zhi等^[14]也成功制备并检测了单层或多层的BN晶体材料. 尽管BN原子片与石墨烯有类似的几何结构, 但是h-BN、单原子层薄片BN以及双原子层BN都是宽带隙半导体, 禁带宽度在4.3—4.6 eV之间. BN原子薄片在实验上的成功获得, 引领科学家们进一步探索BN原子薄片在表面修饰后的性质: Zhou等^[15]采用第一性原理方法研究了氢化和氟化的单层BN, 发现了一些新奇的电子和磁学性质. 李金等^[16]研究了单轴大应变下单层六角氮化硼的结构变化. 谢剑锋等^[17]研究了应变对单层、双层和三层BN原子片能带结构的影响. 本文中, 我们采用第一性原理方法研究表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质, 通过对体系的能带结构、电子态密度以及差分电荷密度的分析, 研究了氢化双层BN原子薄片的稳定结构以及相应的成键性质和电子结构性质, 并讨论在双轴应变时氢化

* 国家自然科学基金(批准号: 11004165, 21233004)和福建省教育厅科技项目(批准号: JK2013054)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zzh@xmu.edu.cn

双层BN原子薄片带隙的变化规律. 试图发现双层BN原子薄片经表面修饰后出现的新的电子性质, 以探索二维材料在纳米器件方面潜在的应用前景.

2 计算方法与模型

我们的计算采用了基于密度泛函理论框架下的投影缀加波方法 (projector augmented wave, PAW) [18,19] 和 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 程序包 [20,21]. 交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 使用的是 Perdew-Wang 91 交换关联泛函 [22]. 平面波截断动能为 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了 Monkhorst-Pack 方法 [23] 产生的 $15 \times 15 \times 1$ 的以 Γ 为中心的特殊 k 网格点. 二维的双层BN位于 x - y 平面内, 在 z 方向上使用了至少为 1.5 Å 的真空层来消除两个双层BN薄片之间的相互作用. 在结构优化过程中, 各结构中的所有原子都进行了充分的弛豫, 使得超原胞内所有的原子在 x , y , z 方向上的 Hellmann-Feynman 力 [24] 均小于 0.05 eV/nm. 首先, 我们对单层BN的结构性质进行了计算, 得到了面内晶格常数为 0.251 nm, 层间距为 0.3663 nm, B-N 键长为 0.1449 nm 以及带隙 (直接带隙) 为 4.576 eV 的半导体特征, 这些结果与先前的理论研究和实验值是一致的 [12-15], 同时也检验了本方法的精确度.

3 结果与讨论

3.1 双层BN的结构

双层BN薄片的结构是基于六角BN(h-BN)的结构. 在这里, 有两种双层BN结构需要加以考虑, 一种为顶位式排列 (记为 H-type), 另一种为错位式排列 (记为 B-type). 顶位式排列有两种情况: 1) 所有的 B(或N) 原子都位于下层 B(或N) 原子的正上方, 记为 H-type i; 2) 所有的 B(或N) 原子都位于下层的 N(或B) 原子的正上方, 记为 H-type ii. 而错位式的排列分为三种情况: 1) 所有 N 原子都位于下层 N 原子的正上方, 而 B 原子则位于下层六角形中心的正上方, 记为 B-type i; 2) 所有 B 原子都位于下层 B 原子的正上方, 而 N 原子则位于下层六角形中心的正上方, 记为 B-type ii; 3) 上层内的所有 N(或B) 原子都位于下层 B(或N) 原子的正上方, 而 B(或N) 原子则位于下层六角形中心的正上方,

记为 B-type iii. 我们对以上五种构型的双层BN薄片进行了计算, 得到的优化后的晶格常数、B-N 键长、双层BN薄片的层间距以及结合能列于表 1 中. 五种构型的双层BN薄片都是平面结构, 而且其晶格常数和 B-N 键长都相同. 各种构型的层间距略有不同, 但都比 h-BN 体材料的层间距 (0.3663 nm) 大较多. 由于层间相互作用是很弱的范德瓦尔斯力作用, 所以各种构型的结合能相差很少. 可以看到, 顶位构型 H-type ii 具有最小的层间距和最大的结合能 (最稳定构型).

表 1 双层BN的构型及晶格常数 a , BN 键长 d 、层间距 D 、禁带宽度 E_g 和结合能 E_b .

构型	a/nm	$d_{\text{B-N}}/\text{nm}$	D/nm	E_g/eV	$ E_b /\text{eV}$
H-type i	0.2512	0.1450	0.4656	4.345	35.3565
H-type ii	0.2512	0.1450	0.4442	4.325	35.3570
B-type i	0.2512	0.1450	0.4637	4.307	35.3568
B-type ii	0.2512	0.1450	0.4800	4.300	35.3565
B-type iii	0.2512	0.1450	0.4800	4.306	35.3568

3.2 氢化双层BN的结构

由于上节中五种双层BN构型的结合能相差很小, 所以在氢化的过程中都要考虑到. 在本文中, 我们只考虑一种氢化的情况, 即双层BN的两个面上都只有 B 或 N 一种原子完全吸附了氢原子. 吸附 H 原子主要有以下六种构型: 对于顶位式 H-type i 的情况, 面上的所有 B(或N) 原子上都吸附一个 H 原子, 形成了 AA-B(或 AA-N) 构型; 对于 H-type ii 的情况, 在两个面上的 B 和 N 上都各吸附一个 H 原子, 形成了 AA-BN 构型. 对于错位式排列 B-type i 的情况, 分别在两个面的 B 原子上吸附一个 H 原子, 形成了 AB-B 构型; 对于 B-type ii 的情况, 则分别在两个面的 N 原子上吸附 H 原子, 形成了 AB-N 构型; 而对于 B-type iii 的情况, 则分别在两个面的 B 和 N 上各吸附一个 H 原子, 形成了 AB-BN 构型. 经过充分的结构弛豫, 得到了表面氢化的双层BN薄片的六种稳定的结构构型, 如图 1 所示. 相应地, 经过优化后的 6 种表面氢化的双层BN构型所对应的晶格常数、键长、结合能以及禁带宽度, 列于表 2 中.

如图 1 所示, 当面上的所有 B(或N) 原子都吸附了 H 原子后, BN 的双层间不再是范德瓦尔斯力的相互作用, 而是形成了很强的 B-N 键 (或 B-B 键、N-N 键), 原来平坦的原子面扭曲成之字形结构, 双

层BN 的层间距大大地减小. 从键长上看(参见表 2), H 吸附在 N 上的键长大约为 0.103 nm; 吸附在 B 上的键长大约为 0.120 nm; 这与自由状态下的二聚化物 NH 和 BH 的键长 0.103 nm 和 0.123 nm 相当^[13], 表明 H 可以强烈地与 BN 原子薄片成键. 由于 H 原子的吸附, 原来平面结构的 BN 中的 B 与 N 原子之间的 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化, 使得层间距大大地变小, 在层间形成了最短的 B-N 键(约 0.151 nm). B-B 键最长(约 0.176 nm), N-N 键则介于两都之间(0.154 nm). 因此, 氢化后的材料层间的 B-N 键结合最强, 层间的 B-N 键长比层内的 B-N 键长(约 0.159 nm)更短. AB-BN 构型的 BN 层间键长比 AA-BN 的更短, 说明 AB-BN 结构比 AA-BN 结构更为稳定一些.

从结合能可以看出(参见表 2), 六种构型的氢化双层 BN 体系中, 一面 B 原子上吸附 H 另一面 N 原子上吸附 H 的 AB-BN 和 AA-BN 两种构型的结合能最大(最为稳定); 两面都是 N 原子上吸 H 的 AB-N 和 AA-N 两种构型的稳定性次之; 两面都是

B 原子上吸 H 的 AB-B 和 AA-B 两种构型的稳定性最差. 定义氢化体系的形成能如下:

$$E_f = E_{\text{coh}}[2\text{H} - (\text{BN})_2] - \{E_{\text{coh}}[(\text{BN})_2] + E_{\text{coh}}(\text{H}_2)\},$$

其中, $E_{\text{coh}}[2\text{H} - (\text{BN})_2]$, $E_{\text{coh}}[(\text{BN})_2]$ 和 $E_{\text{coh}}(\text{H}_2)$ 分别是氢化双层 BN 薄片、未氢化双层 BN 薄片以及氢分子的结合能(H_2 结合能为 4.48 eV). 使用上述形成能公式, 当双层 BN 被氢化时, 对于构型 AB-N 的形成能计算值为 -0.415 eV/H, 对于 AA-N 构型的形成能为 -0.437 eV/H, 对于 AB-BN 构型的形成能为 -0.742 eV/H 以及 AA-BN 构型的形成能为 -0.714 eV/H, 这些结果表明这些构型的形成都是放出能量的(形成能小于零), 因此, 这些氢化双层 BN 在实验上应是可行的. 而对于构型 AB-B, 其形成能为 0.101 eV/H, 对于构型 AA-B 其形成能则为 0.115 eV/H, 对于这样的构型其氢化是不会发生的(形成能大于零).

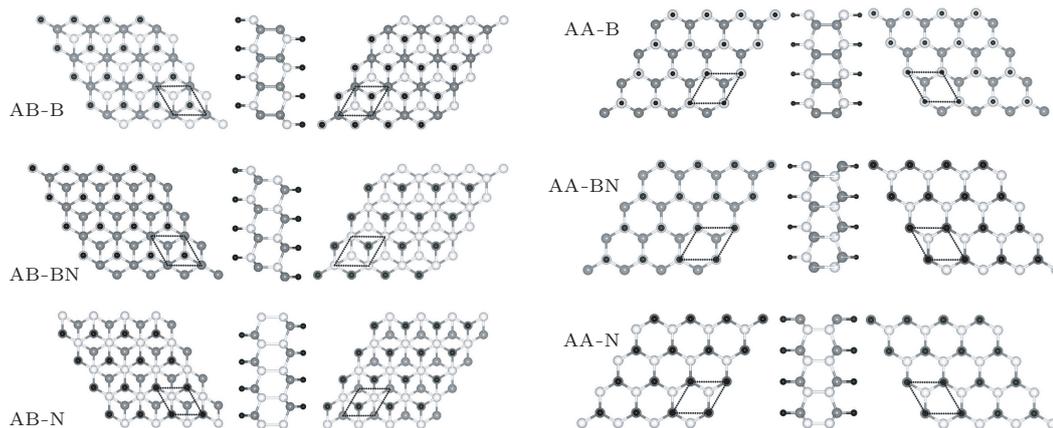


图 1 表面氢化的双层 BN 六种构型的平衡结构示意图(中间为侧视图, 左右分别为上下视图, 空心球代表 B 原子, 实心球代表 N 原子, 黑色小球代表氢原子.)

表 2 表面氢化的双层 BN 六种构型的平衡晶格常数 a , 层内 B-N 平均键长 $d_{\text{B-N}}$, 层间 B-N, N-N 或 B-B 键长, 结合能 $|E_b|$ 和带隙值 E_g

构型	晶格常数/nm	层内 B-N 层 间 B-N,		B-H 或 N-H 键长/nm	结合能 $ E_b $ /eV	带隙 E_g /eV	
		平均键长 $d_{\text{B-N}}$ /nm	N-N 或 B-B 键长/nm				
H-type	AA-B	0.257	0.157	0.156(N-N)	0.120(B-H)	39.606	4.88
	AA-BN	0.258	0.159	0.152(B-N)	0.103(N-H)0.120(B-H)	41.266	1.31
	AA-N	0.258	0.158	0.176(B-B)	0.104(B-H)	40.710	2.31
B-type	AB-B	0.257	0.157	0.154(N-N)	0.120(B-H)	39.634	4.97
	AB-BN	0.258	0.159	0.150(B-N)	0.103(N-H)0.120(B-H)	41.321	1.40
	AB-N	0.258	0.158	0.175(B-B)	0.104(N-H)	40.666	2.41

3.3 两种最稳定结构的电子性质

图2给出了AB-BN和AA-BN两种最稳定构型平衡时的能带结构和态密度分布. 可以看出, 两种构型的氢化双层BN原子薄片的能带和态密度分布基本类似, 均为直接带隙半导体, 导带底(CBM)和价带顶(VBM)的位置都位于 Γ 点, 并且带隙宽度也比较接近, 构型AB-BN的带隙略宽为1.47 eV, 而构型AA-BN的带隙为1.32 eV. 由于G-GA方法通常严重地低估禁带宽度, 所以我们采用hybrid functional方法进行了计算(在图2中用虚线画出), 得到的带隙宽度分别为2.52 eV(AB-BN)和2.34 eV(AA-BN).

图3给出了AB-BN和AA-BN两种最稳定构型平衡时体系中各原子的分波态密度, 两种构型相对应的各原子分波态密度的结构也基本类似. 能带结构中VBM的贡献主要来自于原胞中B和N原子的 p_x 和 p_y 电子, 其中 B_2 和 N_2 原子(图3(a))的 p_x 和 p_y 电子的贡献最大; 而CBM的贡献则主要来自原胞中B和N原子的 p_z 电子以及H原子的s电子, 其中, B_1 和 N_1 (图3(b))原子的 p_z 电子的贡献最大. B_1 和 N_1 , B_2 和 N_2 原子在原胞中的位置如图4所示.

为了了解材料中原子的成键特征, 图4给出了AB-BN和AA-BN两种最稳定结构的差分电荷密度的分布. 图中给出的平面垂直于双层BN, 而且6个原子几乎都处在该平面内. 显然, 各原子之间的电荷分布有明显的方向性, B-N之间的电荷主要聚

集在两个原子之间, 形成了典型的共价键的图像. 而H-B和H-N键的电荷则主要集中在H原子上, 说明H-B和H-N之间具有明显的离子键的特点(含部分共价性).

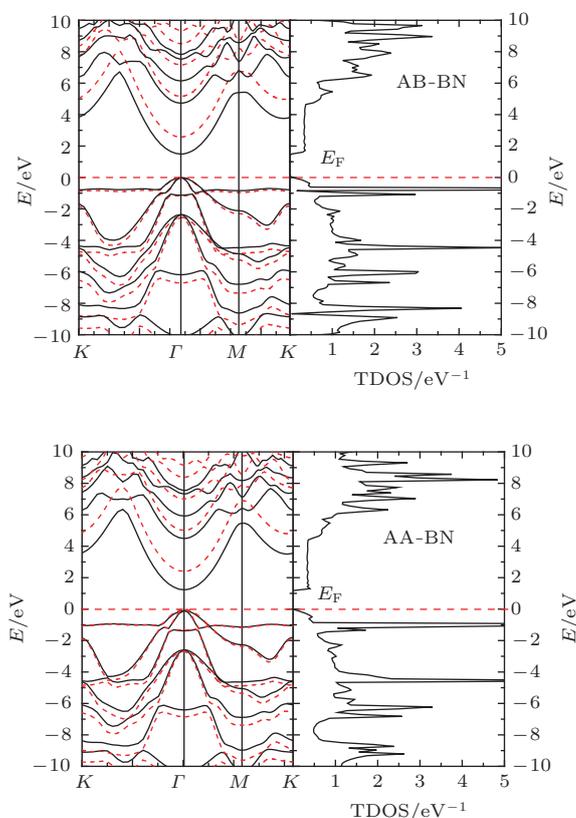


图2 表面氢化的双层BN两种最稳定构型的能带结构和总态密度(Γ 点坐标为(0, 0, 0), M 点坐标为(1/2, 0, 0), K 点坐标为(2/3, 1/3, 0); 虚线为hybrid泛函计算得到的能带结构)

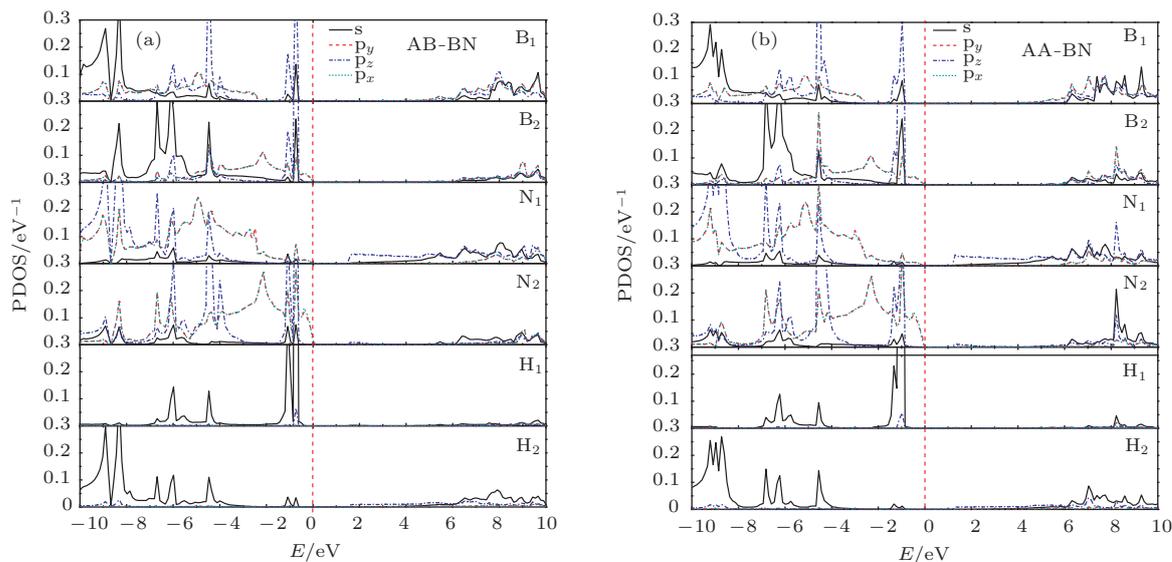


图3 AB-BN(a)和AA-BN(b)两种最稳定氢化双层BN构型的各原子的分波态密度

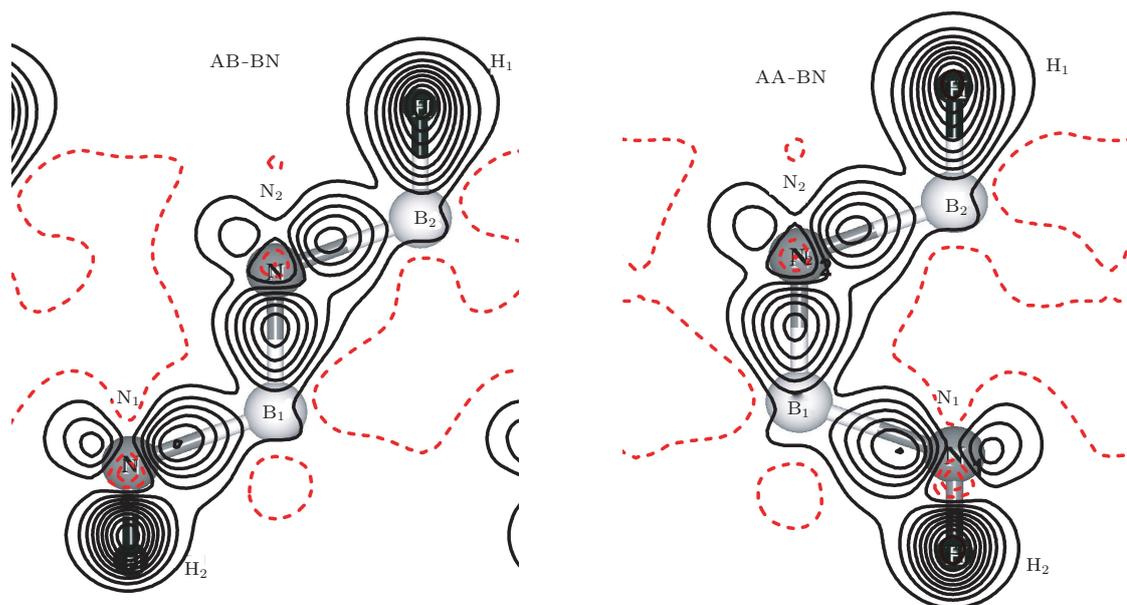


图4 两种最稳定构型的氢化双层BN的差分电荷密度分布

3.4 双轴应变下的氢化双层BN的带隙

为了讨论在外应力作用下的材料性质, 我们通过改变晶格常数 a 来模拟实现氢化双层BN原子薄片的双轴应变的情况(在保持原胞对称性的情况下, x - y 平面内的晶格常数发生变化, 而 z 方向自由). 对两种最稳构型的氢化双层BN原子片的计算表明, 拉伸使带隙变宽, 而压缩使带隙变窄, 在应变过程中能带结构保持为直接带隙. 但是当晶格常数的压缩达到约8%时, 两种稳定构型均发生了由半导体性向金属性的转变. 可见, 氢化双层BN薄片在双轴应变下可以连续地调控其带隙的宽度, 这一特性具有重要的潜在应用前景.

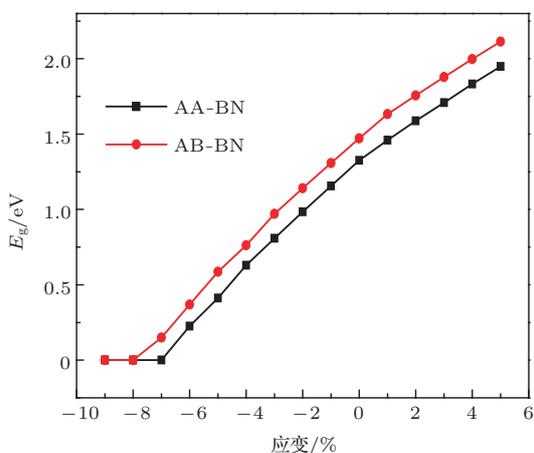


图5 氢化双层BN薄片在应力作用下带隙的变化

4 结 论

采用第一性原理方法对氢化双层BN原子薄片的结构稳定性和电子性质进行了系统的研究, 计算中考虑了6种最可能的结构构型. 对这6种构型的计算表明, AB-BN和AA-BN是最稳定的两种氢化双层BN构型. 这两种构型的能带和态密度的计算揭示了: 1) 这两种稳定结构的氢化双层BN原子薄片均为半导体, 构型AB-BN的带隙为1.47 eV, 而构型AA-BN的带隙是1.32 eV; 2) 价带顶的贡献主要来自于原胞中B和N原子的 p_x 和 p_y 电子, 而导带底的贡献则主要是原胞中B和N原子的 p_z 电子以及H原子的 s 电子. 对差分电荷密度的分析表明, 原子薄片中的B-N键是明显的共价性质, 而B-H键、N-H键则具有明显的离子键的成分. 对氢化双层BN施加双轴应力可以连续地调控其带隙宽度, 拉伸时带隙变宽, 压缩时带隙变窄, 当晶格常数被压缩约8%时, 原子薄片由半导体性转变为金属性.

参考文献

- [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, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197

- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [5] Chen Y L, Feng X B, Hou D D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 187301 (in Chinese)[陈英良, 冯小波, 侯德东 2013 物理学报 **62** 187301]
- [6] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [7] Sun J P, Miao Y M, Cao X C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036301 (in Chinese)[孙建平, 缪应蒙, 曹相春 2013 物理学报 **62** 036301]
- [8] Nair R R, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets V G, Britnell L, Blake P, Schedin F, Mayorov A S, Yuan S, Katsnelson M I, Cheng H M, Strupinski W, Bulusheva L G, Okotrub A V, Grigorieva I V, Grigorenko A N, Novoselov K S, Geim A K 2010 *Small* **6** 2877
- [9] Zhang Y, Hu C H, Wen Y H, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *New J. Phys.* **13** 063047
- [10] Xu X G, Xu G Ji, Cao J C, Zhang C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027201
- [11] Lin X, Wang H L, Pan H, Xu H Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047302
- [12] Han W Q, Wu L, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223103
- [13] Meyer J C Chuvilin A, Algara-Siller G Biskupek J Kaiser U 2009 *Nano Lett.* **9** 2683
- [14] Zhi C, Bando Y Tang C, Kuwahara H, Golberg D 2009 *Adv. Mater.* **21** 2889
- [15] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 0854421
- [16] Li J, Gui G, Sun L Z, Zhong J X 2011 *Acta Phys. Sin.* **59** 8820 (in Chinese)[李金, 桂贵, 孙立忠, 钟建新 2011 物理学报 **59** 8820]
- [17] Xie J F Cao J X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017302 (in Chinese)[谢剑锋, 曹觉先 2013 物理学报 **62** 017302]
- [18] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Kresse G Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride*

Gao Tan-Hua¹⁾ Wu Shun-Qing²⁾ Zhang Peng²⁾ Zhu Zi-Zhong^{2)3)†}

1) (*School of Electromechanical Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China*)

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

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

(Received 4 September 2013; revised manuscript received 29 September 2013)

Abstract

The structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride (BN) were studied by employing the first-principles calculations. Six major polymorphic structures of hydrogenated bilayer BN are considered. Calculated results show that, among them, the AB-BN and AA-BN structures are the most stable ones. The analysis on the energy bands and electronic properties of the two most stable structures are then performed. Structures of AB-BN and AA-BN are both semiconducting with direct band gaps, and the gaps are 1.47 eV and 1.32 eV, respectively, calculated using the GGA method. Since GGA usually severely underestimates the band gap, the hybrid density functional calculations are then conducted, which suggests that the band gaps are 2.52 eV and 2.34 eV for AB-BN and AA-BN structures, respectively. In the most stable structures of AB-BN and AA-BN, B-N bonds show mainly covalent characters, while B-H and N-H bonds exhibit clear ionic characteristics. Moreover, the band gap of hydrogenated bilayer BN atomic sheet can be continuously modulated by biaxial strains. When the lattice constant is compressed by around 8%, the electronic character of the atomic sheet changes from semiconducting into metallic.

Keywords: hydrogenation, bilayer BN atomic sheet, electronic structures, first-principles calculations

PACS: 68.43.-h, 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc

DOI: [10.7498/aps.63.016801](https://doi.org/10.7498/aps.63.016801)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004165, 21233004), and the Department of Education of Fujian Province (Grant No. JK2013054).

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