

氟化硼碳平面的第一性原理研究*

徐雷 戴振宏† 王森 刘兵 孙玉明 王伟田

(烟台大学光电信息科学技术学院, 烟台 264005)

(2014年1月4日收到; 2014年2月12日收到修改稿)

基于第一性原理的理论计算, 研究了不同氟化程度的 BC_3 , BC_5 , BC_7 的稳定结构和电子特征, 发现通过B原子替代C原子, F原子与平面结构的结合能力更强了, 氟化的硼碳结构比氢化的硼碳结构更加稳定. 研究发现: 当只有C原子与F原子成键时, 体系变成半导体, 而当B原子与F原子成键时, 即所有原子都与F原子成键, 体系变成导体. 通过不同程度的氟化, BC_3 发生半导体-金属的转变, BC_5 和 BC_7 发生金属-半导体-金属的转变. 理论分析表明, B原子的 p_z 轨道对电学性质变化有较大影响. 由于其丰富的电学特性, 此类氟化硼碳平面在纳米电子器件领域中具有潜在应用, 并且该结果对实验合成也有一定的指导意义.

关键词: 第一性原理, 硼碳平面, 电子性质**PACS:** 71.15.Mb, 31.15.A-, 72.80.Vp, 68.43.Bc**DOI:** 10.7498/aps.63.107102

1 引言

由于石墨烯具有众多的特性, 自其发现以来已经引起国内外学者的广泛关注^[1-4]. 其半金属的特性让我们看到石墨烯在纳米电子器件领域拥有广阔的应用前景^[5,6]. 探索新型复合材料的电磁学性质一直是研究者们关注的热点领域之一^[7-14]. 近年来, B原子常被用来作为掺杂原子替代石墨烯中的C原子, 形成硼碳平面. 人们也开始对氢化石墨烯^[15-17]和氟化石墨烯^[18,19]表现出更多的兴趣, 研究表明此类二维结构具有很多特殊性质, 如更高的机械强度和带电表面等. 特别是氟化石墨烯, 尽管其化学组分和原子结构不确定, 却吸引了更多的关注, 人们不断地寻找能量最低最稳定的结构. 通过对石墨烯进行不同程度和不同类型的氟化, 可以使石墨烯的电学性质产生丰富的变化, 从半金属到宽带隙半导体再到金属性质, 也会使其磁学性质发生改变^[20,21]. 此外, 基于密度泛函理论, 对不同结构氟化石墨烯带隙变化的研究也有报道^[22,23].

自发现以来, 对石墨烯的掺杂一直是研究的热点之一, 其中在碳纳米材料中B原子常作为替代原子^[24,25]取代C原子的位置以实现特殊功能. B和C在元素周期表中紧邻, B原子与C原子可以形成比较稳定的共价键, 对石墨烯进行B掺杂能改变其电子结构^[26]且在石墨烯中B原子替换C原子的反应过程没有中间势垒^[27], 最重要的是对其结构影响极小. 实验上已经合成了 BC_3 , BC_5 , BC_7 硼碳结构^[28](单个原胞内B原子与C原子的比例分别为1:3, 1:5, 1:7), 并以这三种硼碳平面为基础进行进一步研究^[29-31]. BC_3 具有半导体性质, BC_5 和 BC_7 则具有金属性. 为了获得更多的电学性质, 人们开始对硼碳平面进行氢化处理, 通过C+H(只在C原子上吸附H原子)结合和all+H(B原子和C原子全部吸附H原子)结合两种不同程度的氢化, 可以使 BC_3 发生半导体-半导体-金属的转变, BC_5 和 BC_7 发生金属-半导体-金属的转变, 丰富的电学性质变化使硼碳平面在电子器件领域有着潜在应用价值^[32]. 根据鲍林标度可知, F的电负性(3.98)远高于C(2.55), H(2.20)以及O(3.44)的电负性, 并且

* 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-09-0867)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn

大家对氟化石墨烯的兴趣更高于氢化石墨烯^[18]. 但是, 到目前为止作者尚未见有对氟化的 BC_x (x 为原胞内C原子数) 结构系统研究的报道. 为了进一步寻找更稳定的结构以实现这种特殊的电学性质变化, 并且能更好地指导实验合成, 本文对氟化的 BC_x 结构做了比较系统的研究.

基于第一性原理计算, 我们首先对三种不同的 BC_x 平面(BC_3 , BC_5 , BC_7) 分别进行不同程度的氟化, 研究多种可能存在的结构, 并比较找出稳定的纳米结构, 发现氟化的 BC_x 结构的形成能高于氟化石墨烯的形成能. 在此基础上, 系统研究了氟化 BC_x 平面的结构和电子性质, 对其导电性进行了分析. 结果表明, 氟化的硼碳平面具有丰富的电学性质, 在纳米电子器件领域有着广泛的应用价值.

2 计算方法

本文的全部计算采用基于密度泛函理论^[33,34] 的VASP软件包^[35] 完成, 已证实这种方法对于碳纳米材料的计算更加精确^[36]. 计算使用局域密度近似^[37] 的交换关联泛函以及投影缀加平面波^[38] 方法, 所涉及的真空层均设置为20 Å以消除层与层之间的影响. 计算中的截断能收敛和总能收敛分别设置为500 eV和 1×10^{-5} eV, 以保证足够精度. 保证所有结构都充分弛豫, 采用共轭梯度算法, 离子弛豫停止标准设置为0.01 eV/Å. 倒易空间的布里渊区积分采用Monkhorst-Pack格子, 结构弛豫时 k 点从 $4 \times 4 \times 1$ 逐步增加到 $11 \times 11 \times 1$, 计算发现 k 点取值足以保证收敛. 计算还考虑了自旋极化, 得到的所有结构的基态无磁性, 所以下面全部模型进行的是无磁计算.

3 数值计算结果及分析

对于硼碳平面, 我们考虑了C-F类型、B-F类型、all-F类型三种可能的氟化方式. C-F类型是指只有C原子与F原子成键, B-F类型是指只有B原子与F原子成键, 而all-F类型是指所有的B原子和C原子均与F原子成键, 其中F原子分别位于平面相邻原子的上下两侧, 如图1所示. 在下面的讨论中, 我们研究了三种不同的硼碳平面, 共九种模型.

3.1 氟化 BC_3 平面

图1(a)—(d)分别为 BC_3 平面、C-F类型、B-F类型和all-F类型的 BC_3 平面的结构示意图以及相应的能带图. 经过C-F类型和all-F类型的氟化, BC_3 平面的C—C键均被拉长, 从1.42 Å分别增加到1.55, 1.57 Å, 但在B-F类型的氟化结构中C—C键的键长减小到1.41 Å. B—C键的键长从1.56 Å (BC_3) 分别增加为1.61 Å (C-F类型), 1.64 Å (B-F类型) 以及1.72 Å (all-F类型). 并且在氟化的硼碳平面中, 原子出现了不同程度的起伏, 电子轨道出现 sp^3 杂化. C-F类型的 BC_3 平面中C原子垂直于硼碳平面的距离为0.19 Å, B原子基本上没有起伏. B-F类型的 BC_3 平面中C原子垂直于硼碳平面的距离为0.10 Å, B原子起伏为0.66 Å. 在all-F类型的 BC_3 平面中C原子起伏增加到0.27 Å, B原子起伏增加到0.42 Å.

为研究氟化的硼碳平面的稳定性, 我们定义形成能 ε_f 为^[16]

$$\varepsilon_f = (E_{BC} + (n_F/2)E_{F_2} - E_{\text{flour}})/n_F,$$

其中, E_{BC} 为 BC_3 平面的总能, E_{flour} 为氟化后的平面总能, E_{F_2} 为 F_2 分子总能, n_F 为原胞内F原子数. 通过计算得到C-F类型 BC_3 平面形成能为1.64 eV, B-F类型 BC_3 平面形成能为2.19 eV, all-F类型 BC_3 平面形成能为2.02 eV. B-F类型 BC_3 平面相对更稳定, 这三种结构的形成能都比氟化石墨烯的形成能高, 也就是 BC_3 氟化相对于石墨烯氟化更稳定, 实验上更能够稳定存在. 上述计算结果列于表1. 这里 d_{C-C} 为C—C键的键长, d_{B-C} 为B—C键的键长, δ_C 和 δ_B 分别为C原子起伏和B原子起伏, E_{sheet} 为平面总能, ε_f 为形成能, E_g 为带隙.

尽管B-F类型 BC_3 平面的形成能最高, 但实验上在吸附F原子时还可能存在其他不确定位置. 为了进一步探讨实验合成的可能情况, 我们把单个F原子放在硼碳平面的桥位(B位)或空位(H位)进行弛豫计算以及势垒的分析. 研究发现F原子不能稳定存在于B位, 其中, 在B原子与C原子之间的B位充分弛豫后F原子在B原子的顶位(T1位)而不是在C原子的顶位(T2位), H位F原子保持不动但形成能很低(0.12 eV). 图2给出了一个F原子移动势垒的定性示意图. 由图2可知, 在实验上B-F结构更容易出现.

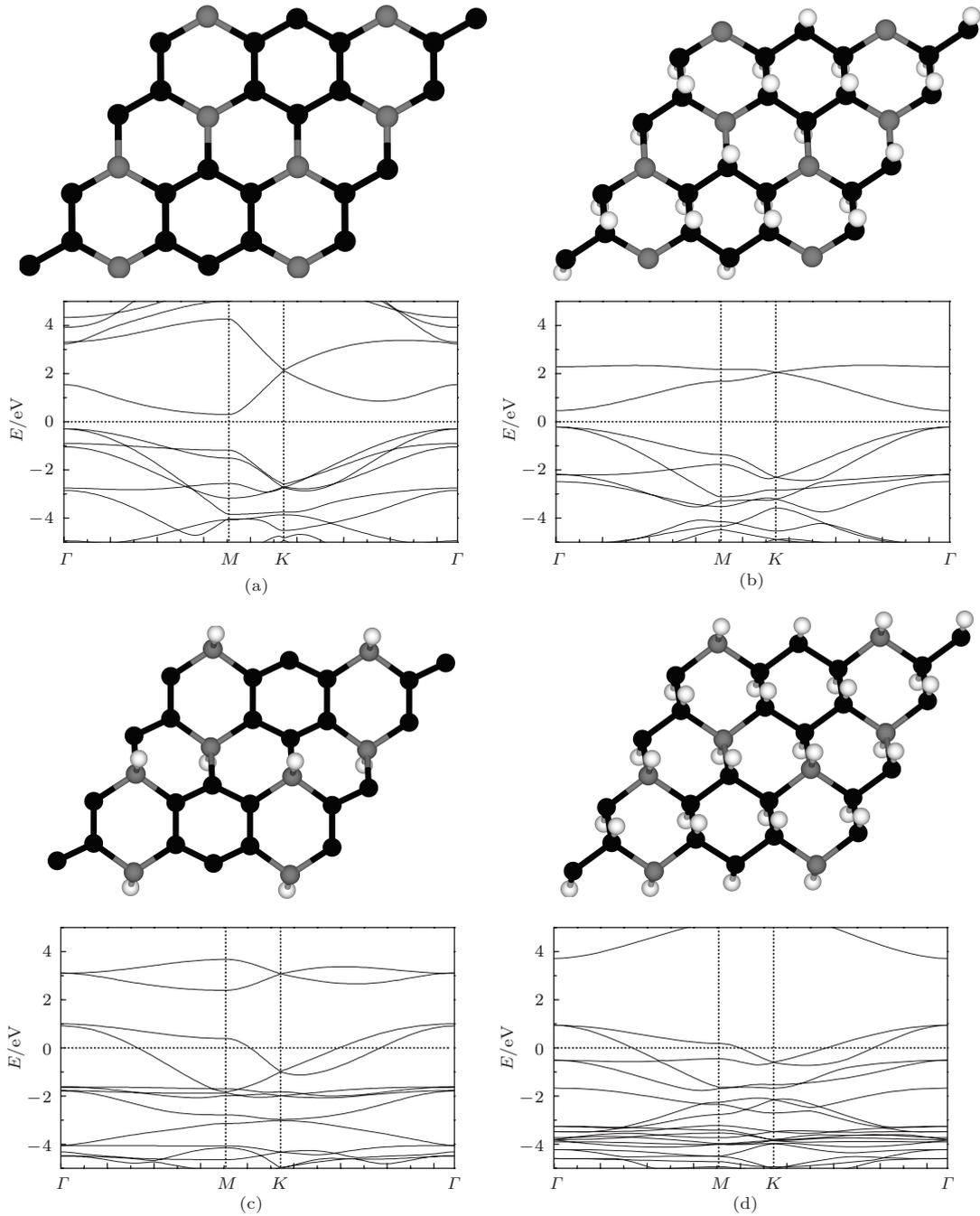


图1 BC₃平面和不同氟化类型的BC₃平面结构示意图及能带图(黑色小球代表C原子,灰色小球代表B原子,白色小球代表F原子)(a)BC₃平面;(b)C-F类型的BC₃平面;(c)B-F类型的BC₃平面;(d)all-F类型的BC₃平面

表1 石墨烯、氟化石墨烯、BC₃平面以及不同氟化类型的BC₃平面计算结果的比较

材料	$d_{C-C}/\text{\AA}$	$d_{B-C}/\text{\AA}$	$\delta_C/\text{\AA}$	$\delta_B/\text{\AA}$	$E_{\text{sheet}}/\text{eV}$	ε_f/eV	电学特性	E_g/eV
石墨烯	1.42	—	0.00	—	-80.73	—	半导体	0.00
氟化石墨烯	1.58	—	0.26	—	-101.42	1.61	半导体	3.09
BC ₃	1.42	1.56	0.00	0.00	-67.16	—	半导体	0.59
C-F类型BC ₃	1.55	1.61	0.19	0.01	-88.08	1.64	半导体	1.34
B-F类型BC ₃	1.41	1.64	0.10	0.66	-75.24	2.19	金属	—
all-F类型BC ₃	1.57	1.72	0.27	0.42	-98.13	2.02	金属	—

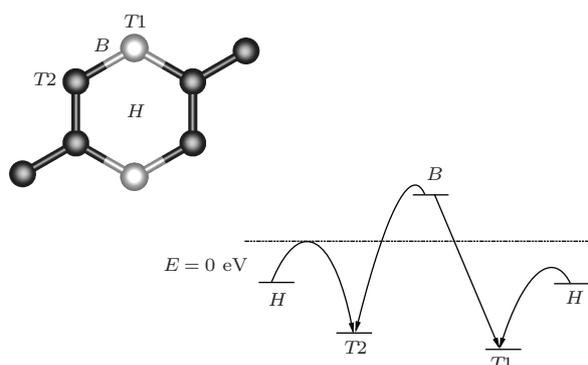


图2 不同位置的F原子移动势垒示意图

由能带计算可知BC₃平面为间接带隙半导体,带隙为0.59 eV,价带顶位于Γ点,导带底位于M点,并且价带顶具有σ键特征,导带底具有π键和π*键特征^[39]. C-F类型BC₃平面为直接带隙半导体,带隙变为1.34 eV,价带顶和导带底均位于Γ点,且导带底的π键和π*键消失. B-F类型和all-F类型的BC₃平面则呈金属特性.

通过分析可知,在B原子上吸附F原子的B-F类型和all-F类型两种结构均具有金属特性,只在C原子上吸附F原子的结构(C-F类型BC₃平面、氟化石墨烯)均具有半导体特性,由此推测金属性的出现跟B原子吸附F原子有直接关系.

在石墨烯中C原子之间形成sp²杂化p_z轨道是空的.而对于单个B原子,其只有三个p电子,在与其周围C原子成键后p_z轨道也是空的.在只有C原子吸附F原子时,C-F类型BC₃平面导带底主要由B原子的p_z轨道提供,如图3(a)所示,其余三个p电子与C原子之间形成σ键,费米能级落在σ键与p_z轨道之间,所以C-F类型BC₃平面具有半导体特性.为进一步分析成键情况,图4给出了C-F类型BC₃平面导带底的电荷密度分布,可以看出导带底的电荷主要局域在B原子上下,这与图3(a)所示结果一致.但是在B-F类型和all-F类型的BC₃平面中,虽然B原子的三个p电子都和C原子成键,但是由于F原子较强的电负性,使得B原子与F原子之间也成键,如图3(b), (c)所示.并且,B原子在吸附F原子后起伏更大,这也进一步说明B原子与F原子成键. B原子与F原子之间形成σ键,其对应的能级低于B原子与C原子之间形成的σ键对应的能级,这必然导致BC₃平面内B原子与C原子之间的成键被削弱,电子部分转移到B原子与F原子之间形成的σ键而使得B原子与C

原子之间形成的σ键没有填满,进而导致价带出现在费米能级以上,从而B-F类型和all-F类型的BC₃平面出现金属特性.氟化B原子后B—C键变长,这也进一步证明了上述电子转移的存在.

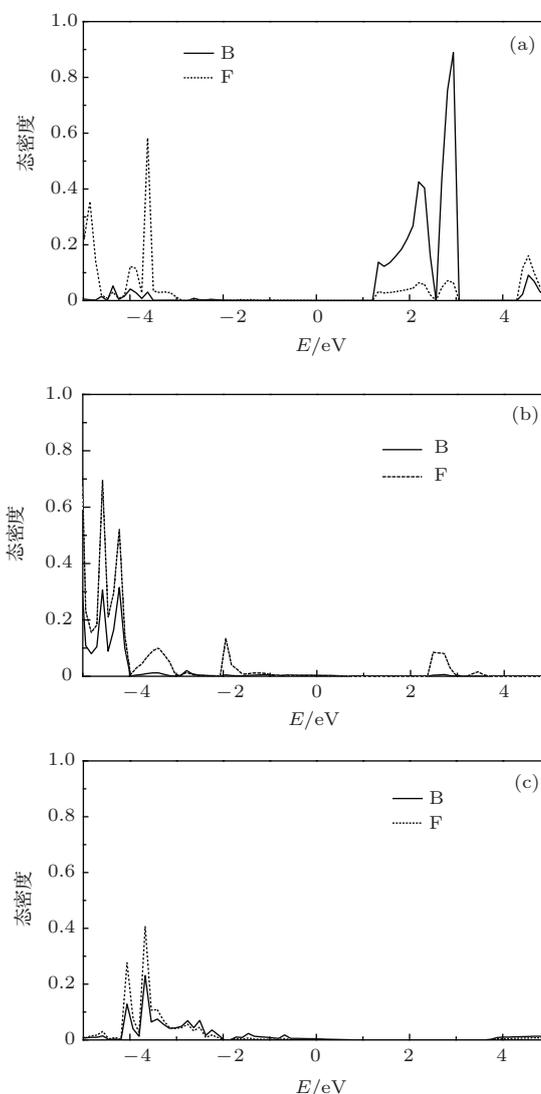


图3 在不同氟化类型的BC₃平面中,B原子和F原子的p_z轨道态密度 (a) C-F类型; (b) B-F类型; (c) all-F类型

3.2 氟化BC₅和BC₇平面

对于如图5和图6所示的BC₅和BC₇平面,我们也进行了类似的讨论.不同于BC₃平面,BC₅和BC₇平面具有金属特性,本文计算结果与其他文献的计算结果一致.通过C-F类型的氟化,BC₅和BC₇平面均变成半导体特性,带隙分别为1.66和1.75 eV,而通过B-F类型和all-F类型的氟化后两者均重新变为金属特性.

通过观察硼碳平面原子的起伏,不同氟化类型

导致的起伏不同, 大约在0.2—0.3 Å. 其中, C-F类型的氟化基本上不会导致F原子偏移; B-F类型的氟化导致邻近C原子略有起伏, 并且随着B原子比例的降低而减小, B-F类型的BC₃平面、BC₅平面、BC₇平面的C原子起伏分别为0.66, 0.39, 0.28 Å.

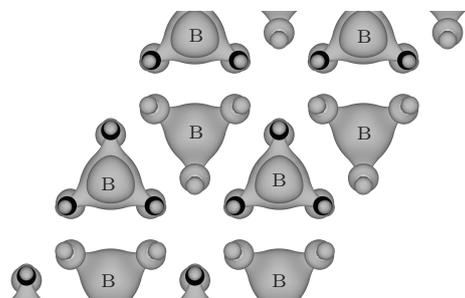


图4 C-F类型BC₃平面导带底的电荷密度分布图

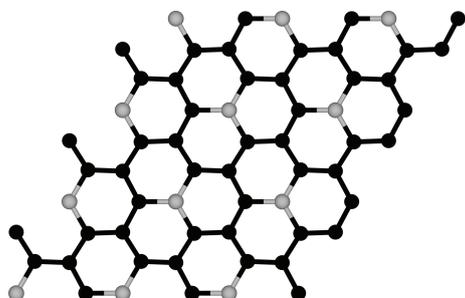


图5 BC₅平面结构示意图 黑色小球代表C原子, 灰色小球代表B原子

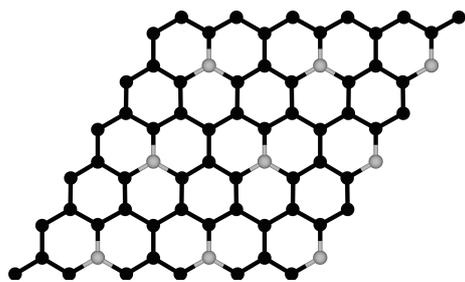


图6 BC₇平面结构示意图 黑色小球代表C原子, 灰色小球代表B原子

对于BC₅, C-F类型结构的形成能为1.72 eV, B-F类型结构的形成能为2.03 eV, all-F类型结构的形成能为1.42 eV. 对于BC₇, C-F类型结构的形成能为1.69 eV, B-F类型结构的形成能为2.08 eV, all-F类型结构的形成能为1.86 eV. 通过计算形成能可知, B-F类型结构依然是最稳定的氟化结构.

上述不同结构类型平面的电学性质列于表2.

表2 不同氟化类型平面的电学特性

结构	硼碳平面	氟化硼碳平面		
		C-F类型	B-F类型	all-F类型
BC ₃	半导体	半导体	金属	金属
BC ₅	金属	半导体	金属	金属
BC ₇	金属	半导体	金属	金属

4 结 论

通过第一性原理计算, 本文发现了可以稳定存在的氟化硼碳平面类型, 并且为以硼碳平面为基础的研究提供了一种新的思路. 通过控制B原子的掺杂浓度以及控制F原子以进行不同类型的氟化, 使得硼碳平面具有丰富的电学性质, 能够在半导体与金属之间以及直接带隙半导体与间接带隙半导体之间进行转化. 通过对其金属和半导体性质的分析可知, B原子的p_z轨道对硼碳平面电学性质的影响大. 本文结果可为实验上按需设计不同特性的纳米器件提供帮助, 同时表明硼碳平面在纳米器件领域有着潜在应用价值.

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] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, De Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [3] Yin W H, Han Q, Yang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese) [尹伟红, 韩勤, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [4] Liu Y, Yao J, Chen C, Miao L, Jiang J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 063601 (in Chinese) [刘源, 姚洁, 陈驰, 缪灵, 江建军 2013 物理学报 **62** 063601]
- [5] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [6] Castro Neto A H, Guinea F 2009 *Rev. Mod. Phys.* **91** 109
- [7] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [8] Zhang D L, Xu X G, Wang W, Zhang X, Yang H L, Wu Y, Ma C Z, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 112
- [9] Pan Z J, Zhang L T, Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5308 (in Chinese) [潘志军, 张澜庭, 吴建生 2005 物理学报 **54** 5308]
- [10] Chen Z J, Xiao H Y, Zu X T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5301 (in Chinese) [陈中钧, 肖海燕, 祖小涛 2005 物理学报 **54** 5301]

- [11] Yin D, Liu F Q, Fan X J 2005 *Chin. Phys. B* **14** 2287
- [12] Wei H Y, Xiong X L, Song H T, Luo S Z 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 097102
- [13] Liu D D, Zhang H 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 093601
- [14] Feng H J, Liu F M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 671
- [15] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [16] Sahin H, Ataca C, Ciraci S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205417
- [17] Topsakal M, Cahangirov S, Ciraci S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 091912
- [18] Boukhvalov D W 2010 *Physica E* **43** 199
- [19] Cheng S H, Zou K, Okino F, Gutierrez H R, Gupta A, Shen N, Eklund P C, Sofo J O, Zhu J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205435
- [20] Sahin H, Topsakal M, Ciraci S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115432
- [21] Charlier J C, Gonze X, Michenaud J P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16162
- [22] Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalalutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E, Snow E S 2010 *Nano Lett.* **10** 3001
- [23] 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
- [24] Panchakarla L S, Govindaraj A, Rao C N R 2007 *ACS Nano* **1** 494
- [25] Subrahmanyam K S, Panchakarla L S, Govindaraj A, Rao C N R 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4257
- [26] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 207101 (in Chinese) [王鼎, 张振华, 邓小清, 范志强 2013 物理学报 **62** 207101]
- [27] Pontes R B, Fazzio A, Dalpian G M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 033412
- [28] Magri R 1994 *Phys. Rev. B* **49** 2805
- [29] Xi C, Jun N 2013 *Phys. Rev. B* **88** 115430
- [30] Zhao Y C, Dai Z H, Sui P F, Zhang X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137301 (in Chinese) [赵银昌, 戴振宏, 隋鹏飞, 张晓玲 2013 物理学报 **62** 137301]
- [31] Ding Y, Wang Y L, Ni J, Shi L, Shi S Q, Li C R, Tang W H 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 190
- [32] Ding Y, Ni J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 18468
- [33] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [34] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [35] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [36] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [37] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [38] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [39] Miyamoto Y, Rubio A, Louie S G, Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 18360

First principles study of fluorinated boron-carbon sheets*

Xu Lei Dai Zhen-Hong[†] Wang Sen Liu Bing Sun Yu-Ming Wang Wei-Tian

(*Institute of Opto-electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai 264005, China*)

(Received 4 January 2014; revised manuscript received 12 February 2014)

Abstract

Based on the first principles, we investigate the structures and electronic properties of fluorinated BC₃, BC₅, and BC₇. Through the fluorination of BC structure, boron-carbon sheets are more stable than the hydrogenation. The results show that the system becomes semiconductor only on condition that the boron atoms can be bonded with the carbon atoms, whereas, the whole system will become the conductor when all atoms participate in the bonding. With the variation of fluorination degrees, semiconductor-metal transitions appear in the BC₃ compounds and metal-semiconductor-metal transitions appear in the BC₅ and BC₇ sheet. Theoretical analyses find that p_z orbital of boron atoms plays an important role in the electronic transition. Because of the rich electronic properties, this kind of fluorinated boron-carbon compound will become potential nanoelectronic materials and our results can play a role in guiding experiments.

Keywords: first principles, boron-carbon compounds, electronic properties

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A-, 72.80.Vp, 68.43.Bc

DOI: [10.7498/aps.63.107102](https://doi.org/10.7498/aps.63.107102)

* Project supported by the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-09-0867).

[†] Corresponding author. E-mail: zhdai@ytu.edu.cn