

弯曲BN纳米片的电子性质及其调制*

冯小勤† 贾建明 陈贵宾

(淮阴师范学院物理与电子电气工程学院, 淮安 223300)

(2013年10月11日收到; 2013年10月21日收到修改稿)

BN纳米片是具有一定宽度、无限长度的一维蜂窝构型单层带状氮化硼材料, 弯曲的BN纳米片因为 P_z 轨道旋转, 将表现出一定的独特的电子性质. 通过第一性原理计算, 利用MS(Material Studio)中的DMOL³(local density functional calculations on molecules)软件计算了Zigzag和Armchair型BN纳米片弯曲以后的能带结构. BN纳米带的带隙会随着弯曲角度的变化而改变, 以Armchair型BN纳米带的变化较为明显; 在弯曲的基础上再加入外电场, 却是Zigzag型BN纳米带的带隙变化更显著. 当电场加大到一定的值, 纳米带就会从半导体变为金属, 并且这一临界电场值的大小和纳米带的弯曲程度有关. 电场对带隙的调制还和纳米带的尺寸有关系, 电场对大尺度的纳米带的调控性更好, 从半导体转变为金属所需要的电场值要更小.

关键词: 第一性原理, 弯曲, 电场, 电子性质

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 31.15.A-, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.63.037101

1 引言

自1994年Rubio等^[1]首先从理论上提出了氮化硼纳米管存在的可能性, 并研究了其结构和性质后, 氮化硼纳米材料由于其自身的物理性质以及在纳米材料中的重要地位, 近年来成为研究的热点.

实验上, 已有很多关于氮化硼纳米材料的研究工作. Chopra等^[2]用电弧放电法, 首次合成了氮化硼纳米管. Golberg等^[3,4]对他们所制备的氮化硼纳米管中的单壁纳米管的手性进行统计, 尽管存在着椅型(Armchair)手性的单壁氮化硼纳米管, 但是82%的氮化硼纳米管为锯齿型(Zigzag)或者接近锯齿型. 理论上, Topsakal等^[5]用第一性原理计算分析了一维和二维的BN蜂窝结构的性质; Michel等^[6]研究了二维BN纳米片的弹道和压电效应; Okada^[7]研究了在BN纳米片有了空穴之后的原子结构和能量变化; 后来, Zheng等^[8]研究了BN纳米片和BN纳米管的斯塔克效应(Stark effect). 近期, 对无序的双层六角氮化硼量子薄膜

的研究实现了金属绝缘体的转变^[9], 对六角氮化硼加入局域电场研究了介电常数及其温度的变化^[10]; 通过第一性原理计算研究了立方氮化硼的电学和光学性质^[11], 六角氮化硼片能带结构的应变调控^[12]以及氮化硼纳米片的自旋调控^[13]. 然而, 要更全面了解BN纳米材料的结构和性质, 还需要依据实验结果, 面向未来实际应用中的需求, 利用第一性原理进行更深入的计算和讨论, 并最好找到实验上可以和理论结果进行比较的数据, 来证实理论结果的可靠性, 以便以后的分析研究.

2 理论和数值计算方法

2.1 第一性原理

第一性原理是指在绝热近似和单电子近似的基础上, 在计算中仅仅使用普朗克常数 $\hbar$ 、电子质量 m 和电量 e 这3个基本物理常数, 以及原子的核外电子排布, 而不借助任何可调节的经验参数, 通过自洽计算来求解薛定谔方程. 第一性原理因其不含可调节的经验参数, 能够通过求解薛定谔方程得

* 国家自然科学基金(批准号: 11174101)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2011411)和江苏省淮安市工业项目(批准号: HAG2011006)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fengxq2003@126.com

到材料的电子结构, 从而在材料科学中占有其他计算方法无法取代的地位.

2.2 密度泛函理论 (DFT)

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的. 密度泛函理论是将多电子问题简化为单电子问题的理论基础, 是分子、固体的电子结构和总能量计算的主要工具^[14,15]. 1964年 Hohenberg-Kohn 提出的非均匀电子气理论为密度泛函理论奠定了基础, 它的基本想法是: 原子、分子和固体的基态物理性质都可以用粒子密度函数来描述. 具体可以用以下两个定理来描述.

定理 1 粒子数密度函数 $\rho(r)$ 是一个决定系统基态物理性质的基本变量, 系统的基态能量是 $\rho(r)$ 的惟一泛函. 粒子数密度的定义为

$$\rho(r) = \langle \Phi | \hat{\Psi}^\dagger(r) \hat{\Psi}(r) | \Phi \rangle,$$

这里 Φ 是基态波函数.

定理 2 在粒子数不变的条件下能量泛函对密度函数变分求极小值就得到系统的基态能量, 对应的电荷密度为该体系的基态电荷密度.

2.3 数值计算方法

将密度泛函理论其应用到实际纳米体系问题的研究中时, 需要具体的数值模拟方法以及计算方案来实现. 纳米片的理论计算首先要解决的问题就是找到体系的最低能量结构. 基于第一原理的计算方法能够较精确地计算出不同结构的能量, 我们接

下来的第一原理计算工作是利用计算根据 MS 中的 DMOL³ 实现的.

3 弯曲对 BN 纳米片带隙的影响

氮化硼纳米片是无磁性的半导体结构, 我们首先考虑弯曲形变对其特性的影响, 分别对 Zigzag 和 Armchair 型 BNNRs 进行不同角度的弯曲, 通过总能计算分析其电子性质.

Armchair 和 Zigzag 型 BN 纳米片在建模时选取了不同的晶格参数, 边缘原子用氢原子 (H) 钝化. 我们把经过无任何限制优化后得到的 Armchair 和 Zigzag 型 BN 纳米片作为初始结构.

作为初步探索, 我们分别以两种 BN 纳米片中间的 B-N 链为轴, 对称地旋转中心轴两侧的纳米片, 先将纳米片弯曲成三个 (小、中、大) 不同的角度, 两侧的纳米片与水平面之间的夹角 θ 表示旋转的角度大小, 如图 1 所示 (以 Armchair 型 BN 纳米片为例). Armchair 型 BN 纳米片被建模为每个原胞中包含 13 个 B 原子、13 个 N 原子和边界上钝化的 4 个 H 原子, A 是小角度弯曲 ($\theta = 30^\circ$), B 是中角度弯曲 ($\theta = 50^\circ$), C 是大角度弯曲 ($\theta = 80^\circ$).

为了模拟实际中弯曲 BN 纳米片的情形, 在进行没有任何对称性限制的结构优化时, 我们把处于边界上的 B、N 原子和处于中心轴上的 B、N 原子的绝对坐标固定住, 结构优化后得出弯曲后的纳米片结构. 我们发现弯曲后的 BN 纳米片的稳定结构变得圆滑, 离中心轴较近的两侧原子有所远离, 而离

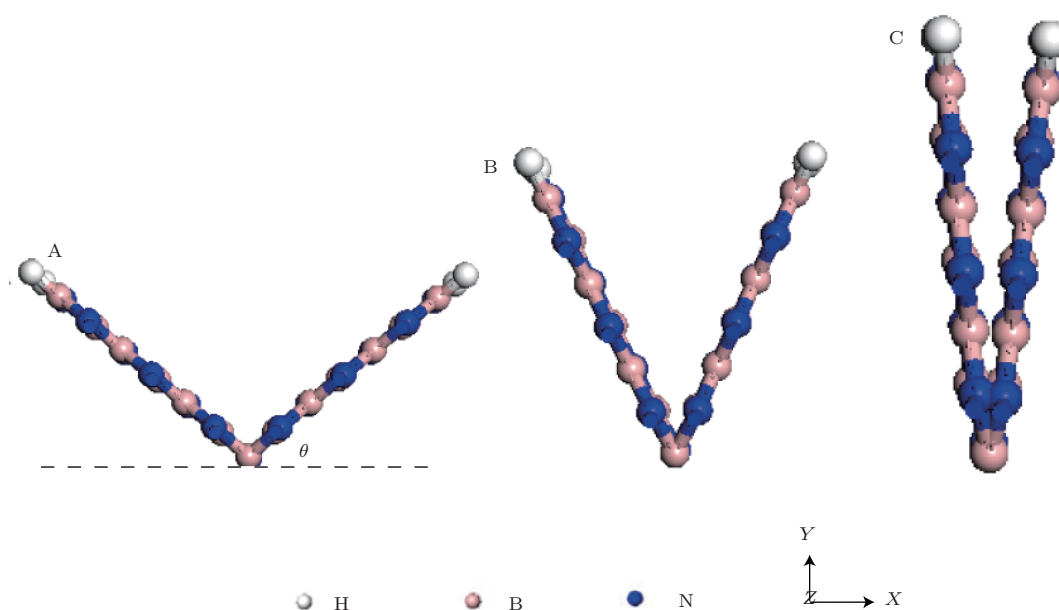


图 1 弯曲的 Armchair 型 BN 纳米片初始结构

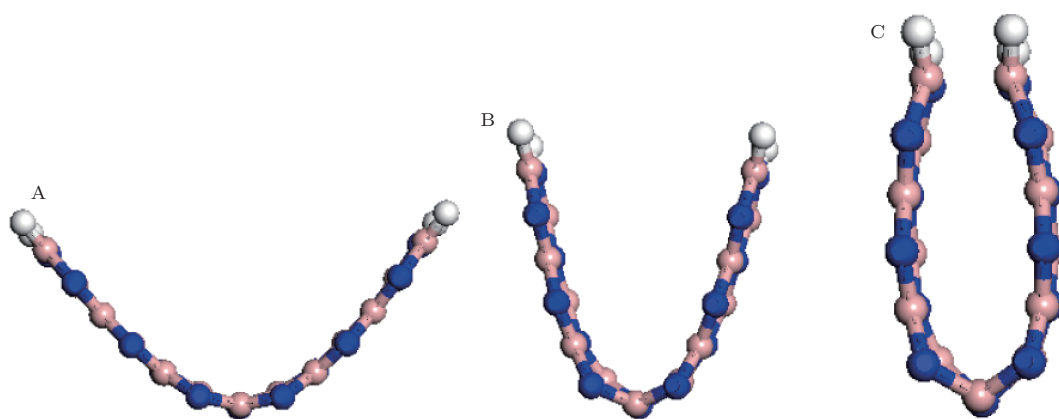


图2 弯曲的 Armchair 型 BN 纳米片结构

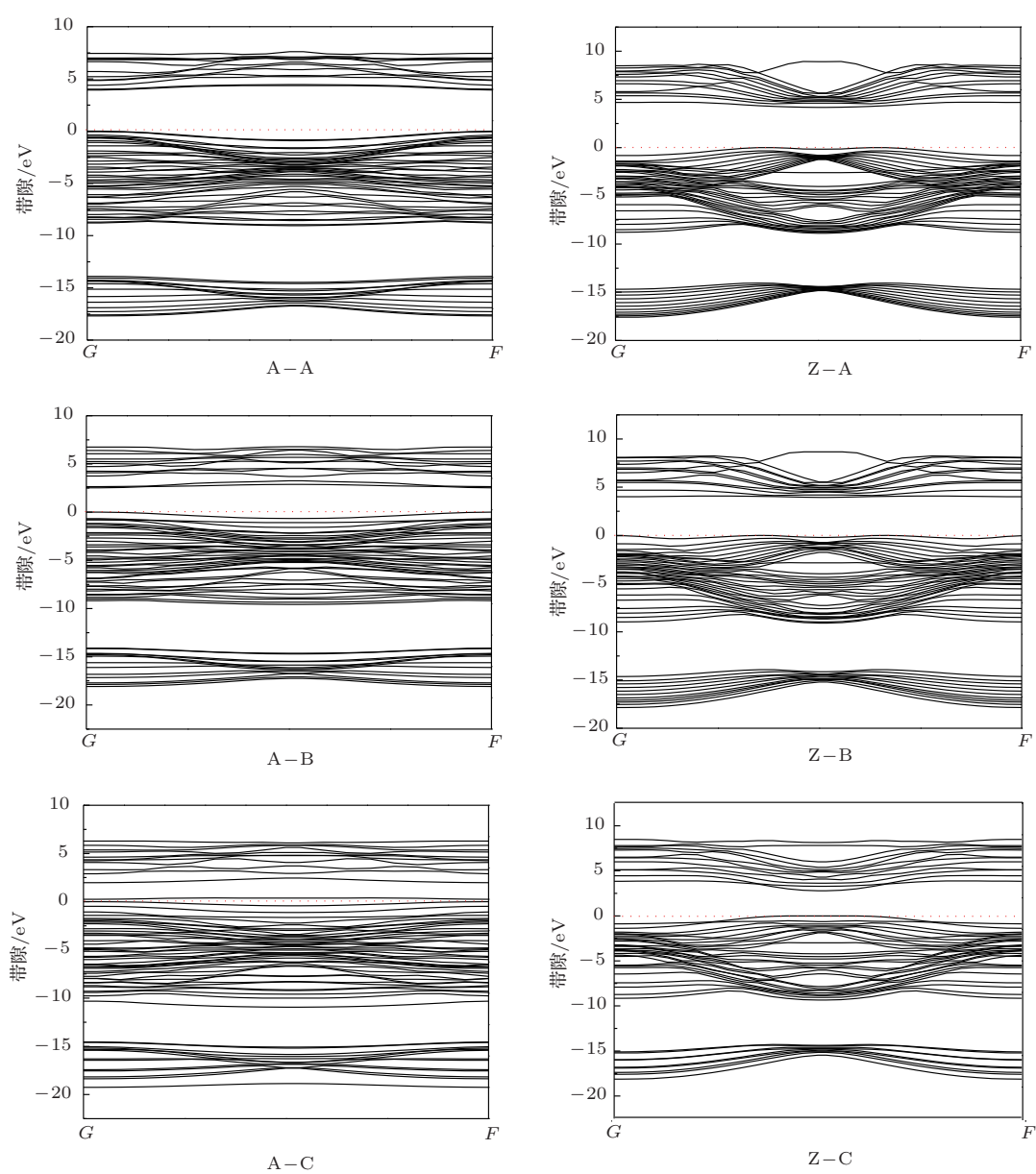


图3 弯曲 BN 纳米片的能带结构 (A-A, A-B, A-C 对应于 Armchair 型 BN 纳米片弯曲小、中、大三个不同角度的能带结构, Z-A, Z-B, Z-C 对应于 Zigzag 型 BN 纳米片弯曲小、中、大三个不同角度的能带结构, 图中红色虚线表示 Fermi 能级)

中心轴较远的两侧原子有所靠近;相应地,靠近中心轴的B—N键的键长从原来的1.45 Å拉长到1.56 Å,但是边缘B—H, N—H键长没有明显的变化.如图2所示.

不管是Armchair还是Zigzag型BN纳米片,从计算得出的能带结构上看(如图3所示),随着弯曲角度的变化,能隙值会有所改变.

从能带结构图中可以看出,两种类型纳米片的带隙随弯曲角度变化的幅度不一样,Armchair型纳米片的带隙从4.435 eV减小到2.286 eV,而Zigzag型变化却很小,仅是从4.245 eV变化到4.109 eV.

虽然Armchair型BN纳米片的带隙随着弯曲角度的增大会变得很小,但是没有改变其半导体的本质,这一结论不利于BN纳米片材料的实际应用.

4 电场对弯曲BN纳米片电子性质的调制

除了形变的方式外,电场也是人们用来调制材料特性的常用手段之一.基于上面的结论,我们进一步引入了垂直于BN纳米片的加外电场(为了讨论方便起见,规定沿Y正方向的电场为正向电场,反之,沿Y轴负方向的电场为反向电场,如图1所示),分别对Armchair和Zigzag型BN纳米片以上三种结构加入正向、反向不同大小的电场,进行结构优化以及总能计算,得出的带隙结果如表1所示.在本文中所加电场的单位都是原子单位a.u.(1 a.u. = 51.4 V/Å).

我们主要关注体系带隙的变化情况:从能带计算结果来看,弯曲后的纳米片外加电场之后带隙会发生很大的变化,随着电场绝对值的增大带隙减小,但是这种变化明显不同于第一部分的结果,即加入电场之后,Zigzag型纳米片的带隙变化较Armchair型纳米片要来得大,对于导电性,可以看出电场对Zigzag型纳米片更具有调控性,在大、中、小角度弯曲的情况下随着电场绝对值的增加,材料由半导体过渡到金属.这一结果可以使Zigzag型纳米片很好地应用到实际中,为了得出确切的结果,考虑其他因素对结果的影响,例如纳米片的长短.我们对不同尺度的Zigzag型纳米片在Y方向加入电场之后的性质作了详细的研究.

1) 电场对未弯曲的Zigzag型BN纳米片的作用.

首先,对于初始的Zigzag型BN纳米片选取不同尺度的两个结构A、B(分别包含19和11根zigzag

形BN原子链),如图4所示.然后,分别对这两个不同尺度的纳米片沿垂直纳米片所在平面方向(即Y方向)加入不同(方向、大小)的电场.计算结果表明,在电场从-0.04 a.u.变化到+0.04 a.u.的过程中,两种尺度纳米片的带隙随电场的变化基本保持不变.

2) 电场对弯曲Zigzag型BN纳米片的作用.

首先,对初始结构进行不同角度的弯曲,如图5所示(以结构B为例).

我们比较了弯曲纳米片的结构在外加电场前后的变化,如图6所示(以弯曲25°, 45°, 65°为例).对BN纳米片A、B沿Y方向加入不同大小的电场,图6给出的是加入正向电场之后的结构之一,图中给出的电场值是使结构从半导体变为金属所需的电场.

表1 两种类型的纳米片外加不同电场的带隙

	手性及弯曲 角度 $\theta/(^{\circ})$	未加电 场带/eV	电场/ a.u.	加电场 带隙/eV
Armchair	30	4.435	0.005	metal
			-0.005	0.082
			0.005	3.075
	50	3.157	-0.005	1.687
			0.01	H原子变形
			-0.01	H原子变形
	80	2.286	0.005	0.844
			-0.005	1.415
			0.01	0.027
			-0.01	0.027
			0.005	3.701
			-0.005	4.163
Zigzag	30	4.245	0.03	metal
			-0.03	0.245
			0.01	2.993
			-0.01	3.456
	50	4.327	0.005	0.653
			-0.005	0.163
			0.01	metal
			-0.01	metal
	80	4.109	0.005	metal
			-0.005	metal
			0.01	metal
			-0.01	metal

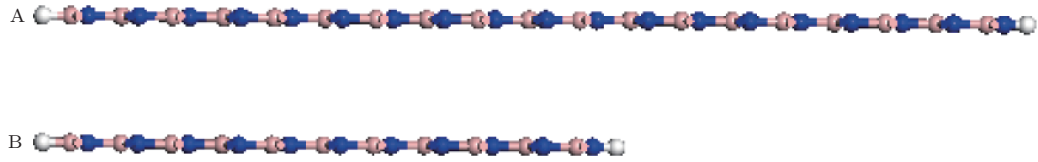


图4 不同尺度 Zigzag 型纳米片的初始结构

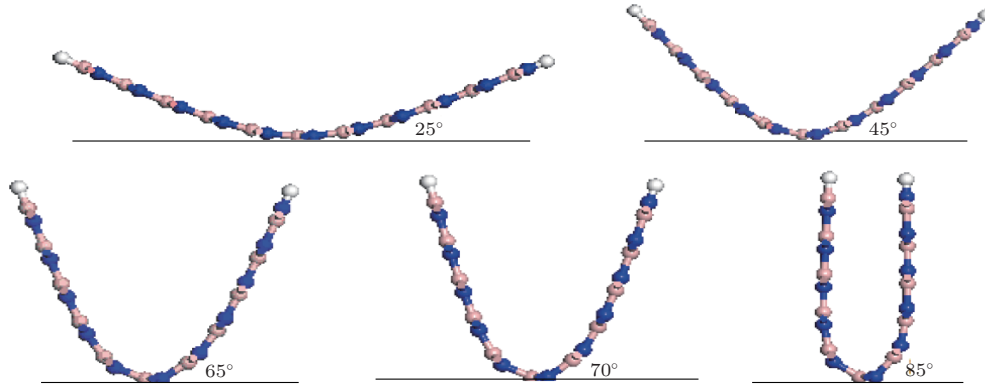


图5 Zigzag 型纳米片弯曲不同角度的结构

表2 结构 A, B 在不同弯曲角度、不同电场下的带隙

弯曲角度/(°)	结构 A							结构 B						
	$E = 0$	电场	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	$E = 0$	电场	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
25	4.082	带隙	3.347	2.422	0.408	metal	metal	4.218	带隙	3.864	3.374	2.286	1.170	metal
		电场	-0.005	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04		电场	-0.005	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04
		带隙	3.945	2.857	0.735	metal	metal		带隙	4.299	3.864	2.694	1.497	0.245
		带隙	3.945	2.857	0.735	metal	metal		带隙	4.299	3.864	2.694	1.497	0.245
45	4.136	电场	0.005	0.01	0.02			4.218	电场	0.005	0.01	0.02	0.03	
		带隙	2.776	1.116	metal				带隙	3.456	2.531	0.517	0.027	
		电场	-0.005	-0.01	-0.02				电场	-0.005	-0.01	-0.02	-0.03	
		带隙	3.102	1.388	metal				带隙	3.864	2.857	0.680	metal	
65	4.218	电场	0.005					4.218	电场	0.005	0.01	0.02		
		带隙	metal						带隙	3.102	1.796	metal		
		电场	-0.005						电场	-0.005	-0.01	-0.02		
		带隙	metal						带隙	3.184	1.714	0.109		
70	4.245	电场	0.005					4.245	电场	0.005	0.01	0.02		
		带隙	metal						带隙	3.048	1.687	metal		
		电场	-0.005						电场	-0.005	-0.01	-0.02		
		带隙	metal						带隙	2.966	1.442	0.109		
85	3.837	电场	0.005					3.946	电场	0.005	0.01	0.02		
		带隙	metal						带隙	2.694	1.061	0.000		
		电场	-0.005						电场	-0.005	-0.01	-0.02		
		带隙	metal						带隙	2.313	0.544	metal		

注: 电场 E 的单位是 a.u., 带隙的单位是 eV.

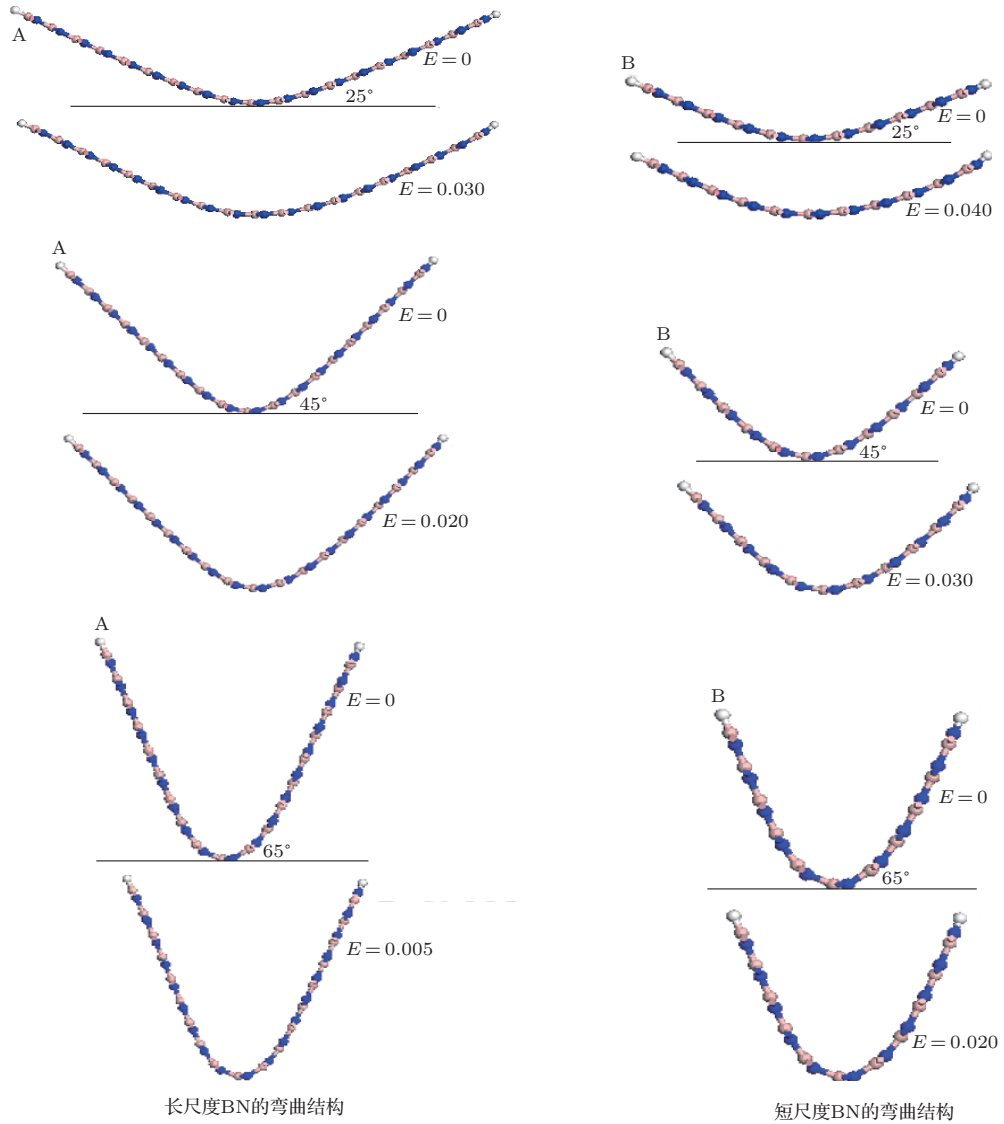


图6 纳米片 A, B 弯曲 25°, 45°, 65° 加入电场前后的结构图

从结构图可以看出, 与初始结构不同, 对于弯曲后的两种尺度的 Zigzag 型纳米片结构(包括 B—N 键键长、边界 B—H, N—H 键键长)在加入电场之后都没有发生明显变化. 然而, 对于我们关

注的带隙, 却有着令人惊喜的变化结果. 图 7 以结构 A 弯曲 25° 为例, 给出了加入电场前后的能带结构图, 出现了半导体到金属性的明显转变. 进一步的详细计算结果列于表 2.

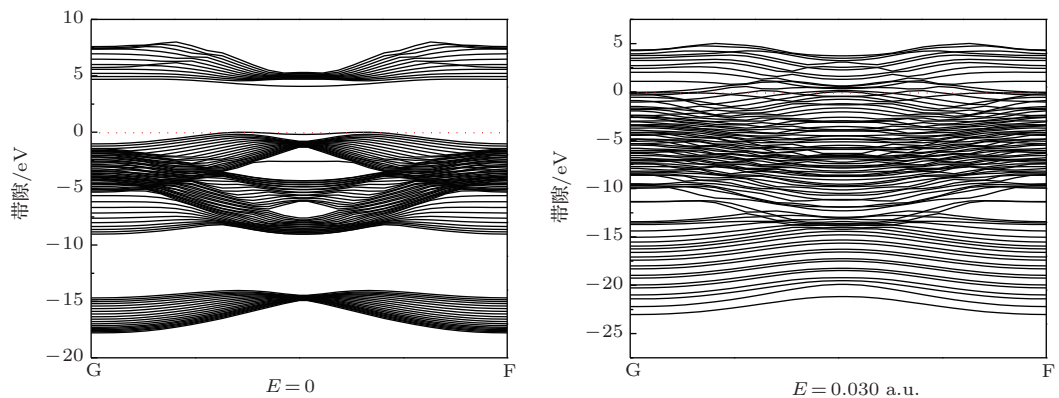


图7 Zigzag 型 BN 纳米片 A 弯曲 25° 的能带图

从研究的结果来看,除了第一部分得出的结论,值得说明的是,对于 Zigzag 型 BN 纳米片: 1) 不管是哪种尺度的 BN 纳米片,随着弯曲角度的变化带隙也会发生改变,但是改变的值很小; 2) 弯曲了的 Zigzag 型 BN 纳米片外加电场之后带隙会发生很大的变化,虽然与电场的方向也有一定的关系,但是总的规律是相似的: 不管弯曲的角度是多大,随着电场绝对值的增加带隙减小,都会出现从半导体到金属的变化,但是随着弯曲角度的增加,从半导体到金属的变化对应的电场值变小; 3) 对于弯曲相同角度的结构,显然宽尺度的纳米片的可控性大,即其从半导体过渡到金属所需要的电场绝对值较窄尺度的 BN 纳米片要来得小.

5 结果与讨论

以上我们研究了弯曲和外电场对两种类型 BN 纳米片电子性质的调制. 弯曲会导致 Armchair 型 BN 纳米片的带隙发生比较大的改变,但还是有带隙存在; zigzag 型 BN 纳米片的带隙几乎没有改变. 而在弯曲的纳米片上再加入 Y 方向的电场之后, Zigzag 型 BN 纳米片的带隙变化很大,当电场增大到一定的值时, Zigzag 型 BN 纳米片就会从半导体过渡到金属.

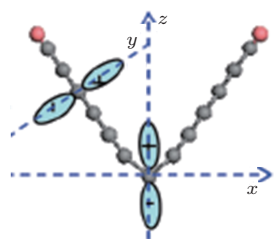


图8 P_z 轨道和 P_x 轨道

对于以上结果的分析,考虑平面的 BN 纳米片, σ 轨道和 π 轨道由于不同的对称性,它们之间没有相互作用,在费米能附近的是 π 或 π^* 占据态; 一旦弯曲以后, P_z 轨道旋转,引起 σ 轨道和 π 轨道杂化,从而引起电荷密度和电子态密度的变化,随着弯曲角度的变化, P_z 轨道和 P_x 轨道的比例变化,如图 8 所示. 电荷密度和电子态密度互不相同,所以不同的弯曲带隙是不一样的.

对于 Armchair 和 Zigzag 型 BN 纳米片,弯曲后 Zigzag 的带隙变化不大,而 Armchair 带隙变化较大,这是因为平面的 Armchair 型 BN 纳米片有着独特的局域化的边界态,在费米面 ($E_F = 0$) 附近存在着部分水平能带,反映在态密度 (DOS) 频谱上会有着显著的峰型谱线,弯曲以后,破坏了费米面 ($E_F = 0$) 水平能带的产生,导致了一旦弯曲带隙就会发生比较大的变化.

加入电场之后,电子的运动受到电场方向的位能和边界双重的限制,电场可以改变能带位置,进而影响能隙的大小. 若电场较强,电子的波函数分布较 BN 纳米片的宽度来得小,电子被电场的位能控制住,只受电场影响,如果电场足够大,就会出现从半导体变为金属的现象.

参考文献

- [1] Mihailovic D, Mrzel A 2001 *AIP Conference Proceeding* **591** 478
- [2] Chopra N G, Zettl A 1998 *Solid State Commun.* **105** 297
- [3] Golberg D, Bando Y, Kurashima K, Sato T 2000 *Solid State Commun.* **116** 1
- [4] Demczyk B G, Cumings J, Zettl A, Ritchie R O 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2772
- [5] Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [6] Michel K H, Verberck B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224301
- [7] Okada S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 161404
- [8] Zheng F W, Liu Z R, Wu J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085423
- [9] Xiao H P, Chen Y P, Yang K K, Wei X L, Sun L Z, Zhong J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 178101 (in Chinese) [肖华平, 陈元平, 杨凯科, 魏晓林, 孙立忠, 钟建新 2012 物理学报 **61** 178101]
- [10] Zhang T, Wu M Q, Zhang S R, Xiong J, Wang J M, Zhang D H, He F M, Li Z P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077701
- [11] Li Y B, Wang X, Dai T G, Yuan G Z, Yang H S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 074201 (in Chinese) [李宇波, 王骁, 戴庭舸, 袁广中, 杨杭生 2013 物理学报 **62** 074201]
- [12] 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]
- [13] Wang D J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057302 (in Chinese) [王道俊 2013 物理学报 **62** 057302]
- [14] Bachtold A, Strunk C, Salvetat J P 1999 *Nature* **397** 673
- [15] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **49** 393

Electronic properties and modulation of structurally bent BN nanoribbon^{*}

Feng Xiao-Qin[†] Jia Jian-Ming Chen Gui-Bin

(School of Physics and Electronic Electrical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

(Received 11 October 2013; revised manuscript received 21 October 2013)

Abstract

Boron nitride nanoribbon (BNNR) is a one-dimensional single layer nano-material with finite width and infinite length. Bent BNNR will show some unique electronic properties because of the rotation of Pz orbit. The software DMOL³ of Material Studio, based on the first principles, can be used to calculate the energy band, and the band gap will change with the bending angle; in the armchair BN nanoribbons the change is more obvious. Band gaps of zigzag BN nanoribbons may change more than those in armchair BN nanoribbons do if the external electric field is also added on the bent BN nanoribbons. When the electric field is increased to a certain value, nanoribbons will transit from semiconductor to metal, and it is important that the corresponding critical electric field value depends on the bending angle. The modulation of electric field on the band gap is also related with the size of nanoribbons; the wider the nanoribbon, the easier the modulation, and the smaller the critical electric field.

Keywords: first principles, bending, electric field, electronic properties

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 31.15.A-, 73.22.-f

DOI: [10.7498/aps.63.037101](https://doi.org/10.7498/aps.63.037101)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174101), the National Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2011411), and the Industrial Project of Huaian (Grant No. HAG2011006).

[†] Corresponding author. E-mail: fengxq2003@126.com