

## 无序双层六角氮化硼量子薄膜的电子性质\*

肖化平 陈元平<sup>†</sup> 杨凯科 魏晓林 孙立忠 钟建新

(湘潭大学材料与光电物理学院量子工程与微纳能源技术实验室, 湘潭 411105)

(2012年4月7日收到; 2012年5月7日收到修改稿)

基于安德森紧束缚模型, 本文研究了无序双层六角氮化硼量子薄膜的电子性质. 数值计算结果表明在双层都无序掺杂的情况下, 六角氮化硼量子薄膜的电子是局域的, 其表现为绝缘体性质; 而对于单层掺杂 (无论是氮原子还是硼原子) 的双层六角氮化硼量子薄膜, 在能谱的带尾出现了持续的迁移率边. 这就说明在单层掺杂的双层六角氮化硼量子薄膜中产生了金属绝缘体转变. 这一结果证实了有序-无序分区掺杂的理论模型, 为理解及调控双层六角氮化硼量子薄膜的电子性质提供了有益的理论指导.

**关键词:** 六角氮化硼量子薄膜, 电子性质, 金属—绝缘体转变

**PACS:** 81.05.Ea, 73.20.-r, 72.15.Rn

## 1 引言

石墨烯作为一种新型的纳米结构, 近年来对它的研究引起了人们广泛的关注<sup>[1-6]</sup>. 由于其奇特的几何结构和成键特性, 石墨烯具有众多优异的物理属性<sup>[7-11]</sup>. 例如, 费米能附近线性的电子色散关系<sup>[8]</sup>、反常的半整数倍量子霍尔效应<sup>[9]</sup>, 极高的电子迁移率和长的散射距离<sup>[10]</sup>, 和超高的热传导能力<sup>[11]</sup>. 这些新奇的性质使得石墨烯被认为能取代硅材料在未来纳米电子学中发挥重要的作用.

最近, 另外一种层状六角晶格纳米材料——六角氮化硼量子薄膜也在实验上得到了成功的制备<sup>[12-14]</sup>. 由于结构上的相似性, 六角氮化硼量子薄膜具有许多与石墨烯类似的物理性质, 例如高阻抗性、良好的热传导性和稳定性、耐高温性、耐腐蚀性等<sup>[15,16]</sup>, 同时, 由于六角氮化硼的离子成键方式, 其同样拥有许多与石墨烯完全不一样的物理属性<sup>[17-22]</sup>. 首先, 六角氮化硼量子薄膜是半导体材料, 并且可以通过改变薄膜的宽度和边缘类型进行调控<sup>[17]</sup>. 其次, 它可以在不需要施加任何外加

电场下表现本征的半金属特性<sup>[18]</sup>. 此外, 深紫外的发光性能也在六角氮化硼量子薄膜中得到了报道<sup>[19-21]</sup>. 这些出色的光电属性使得六角氮化硼量子薄膜成为了目前纳米材料研究的另一个焦点之一. 有关六角氮化硼量子薄膜的新研究将为其应用提供重要参考.

在实际制备或者应用中, 六角氮化硼量子薄膜里不可或缺地存在各种无序, 其中就包括表面吸附、掺杂、拓扑缺陷. 这些无序或缺陷将会导致电子局域, 进而影响六角氮化硼量子薄膜在器件应用中的使用性能. 因此对低维无序量子薄膜的研究就逐渐成为了一种重要的物理问题<sup>[23-25]</sup>. 最近, 钟建新等人<sup>[26,27]</sup>提出了有序无序的分离量子薄膜这一新模型. 在这样的体系中, 他们发现大的载流子密度和高的迁移率可以同时分区掺杂 (即实现有序—无序分离掺杂) 的量子薄膜中实现. 这些性质与传统的二维电子气系统完全不一致. 这一模型激起了人们对无序量子薄膜的研究兴趣. 然而到目前为止该理论模型在实际材料中的推广还不是很清楚.

本文将该模型推广至六角氮化硼量子薄膜, 研

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11074213, 51176161, 51006086, 11074211), 湖南省自然科学基金省市联合项目 (批准号: 10JJ9001), 湖南省高校创新平台开放基金项目 (批准号: 09K034) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0169) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenyp@xtu.edu.cn

究了无序双层六角氮化硼量子薄膜的电子性质. 我们讨论了不同无序强度下, 无序双层氮化硼量子薄膜和单层无序氮化硼量子薄膜的态密度与参与粒子数, 并探讨这些体系的金属—绝缘体性质. 此外, 为了进一步理解该体系的电子性质, 我们还计算了在只有硼和氮原子无序的情况下, 双层六角氮化硼量子薄膜的态密度与参与粒子数.

## 2 理论模型

图 1 中给出了我们的计算模型, 图 1(a) 表示双层六角氮化硼量子薄膜模型示意图. 层面内氮原子和硼原子交替排列, 有很强的共价键结合, 硼氮键长较短, 为 0.143 nm, 层面间的原子由很弱的范德华力结合, 面间距较大, 为 0.333 nm<sup>[17]</sup>.

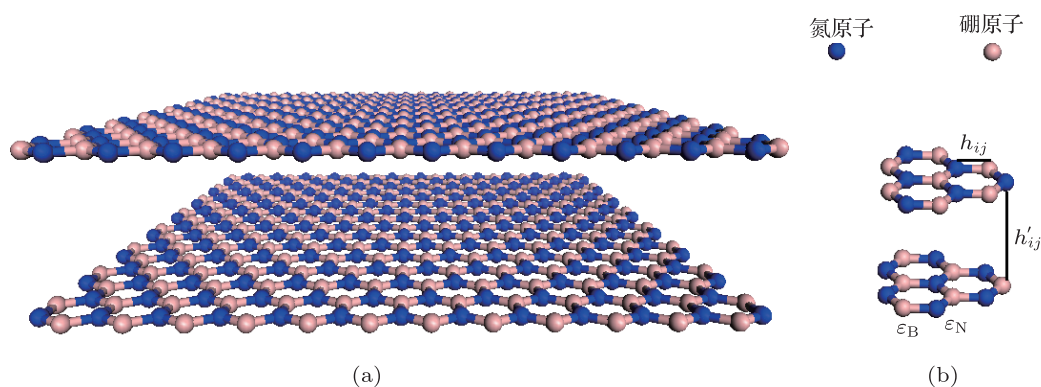


图 1 双层六角氮化硼量子薄膜模型示意图 (a) 为结构示意图; (b) 为格点能交叠积分的定义

我们采用安德森紧束缚哈密顿量进行计算, 其形式如下:

$$H = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j} h_{ij} |i\rangle \langle j| + \sum_{i \neq j} h'_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (1)$$

式中  $\varepsilon_i$  为第  $i$  格点的格点能, 我们取氮原子格点能:  $\varepsilon_N = 4.6 \text{ eV}$ , 硼原子格点能:  $\varepsilon_B = 0 \text{ eV}$ . 对于氮原子格点无序的情况,  $\varepsilon_N$  取  $[-W_1, W_1]$  范围内的随机数; 对于硼原子格点无序的情况,  $\varepsilon_B$  取  $[-W_2, W_2]$  范围内的随机数, 其中  $W_1$  ( $W_2$ ) 的大小反映了掺杂强度的强与弱.  $h_{ij}$  和  $h'_{ij}$  为原子间交迭积分值. 在同一层内, 对于最近邻的原子间的交迭积分, 我们一致取为  $-2.4 \text{ eV}$ ; 对于其他非最近邻原子间的交迭积分, 都取为  $0 \text{ eV}$ . 在层与层之间, 对于上下两层正好对应 (即  $x$  和  $y$  坐标均相同) 的原子, 其值取为  $0.3 \text{ eV}$ ; 对于其它情况, 我们不考虑其相互作用, 取为  $0 \text{ eV}$ <sup>[17]</sup>.

## 3 结果与讨论

图 2 给出了双层六角氮化硼量子薄膜在双层无序和单层无序时的态密度 (DOS) 和参与粒子数 ( $P(E)$ ), 其中  $P(E)$  定义为  $P(E)^{-1} =$

$\sum_n \varphi(E, \mathbf{r}_n)^4$ ,  $\varphi(E, \mathbf{r}_n)$  表示能量为  $E$  时的波函数,  $P(E)$  是用来描述体系局域化强弱的一个参数<sup>[24]</sup>.  $P(E) \propto N$  表示延展态,  $P(E) \propto N^0$  表示局域态,  $N$  是体系总的粒子数. 由图 2(a) 可以发现, 当掺杂强度  $W_1, W_2$  的值较小时, 在费米能 ( $E = 0$ ) 附近态密度迅速下降, 出现了一个低谷, 而在两边其值较大, 表现为延展态; 随着  $W_1, W_2$  取值的增大, 态密度的值越来越小, 在整个能谱范围内变得均匀分布, 参与粒子数的值也很快下降并趋向于 0, 体系的局域化程度越来越强. 在图 2(b) 中我们可以很清楚的看到与无序 (双层) 掺杂得到完全不同的结果: 当体系的掺杂强度  $W_1, W_2$  的值逐渐增大时, 在能量  $E_c \approx -5.2, 0, 4.7$  和  $9.8 \text{ eV}$  处,  $P(E)$  出现了跳变, 在能谱的带尾出现了很明显的迁移率边, 产生了局域态, 并且带尾区域的局域化程度逐渐增强; 而在能谱中央区域, 参与粒子数的值随掺杂强度  $W_1, W_2$  的增加不断减小, 局域化程度变得越来越强, 另外我们看到, 在能谱 ( $-5.2 \text{ eV} < E < 0, 4.7 \text{ eV} < E < 9.8 \text{ eV}$ ) 范围内, 态密度和参与粒子数图中还存在着两个稳定的部分, 与掺杂强度无关, 表现为延展态. 此外, 我们也研究了不同大小体系的态密度和参与粒子数的变化情况 ( $N = 220, 840, 1860, 3280$ ), 结果与上述一致.

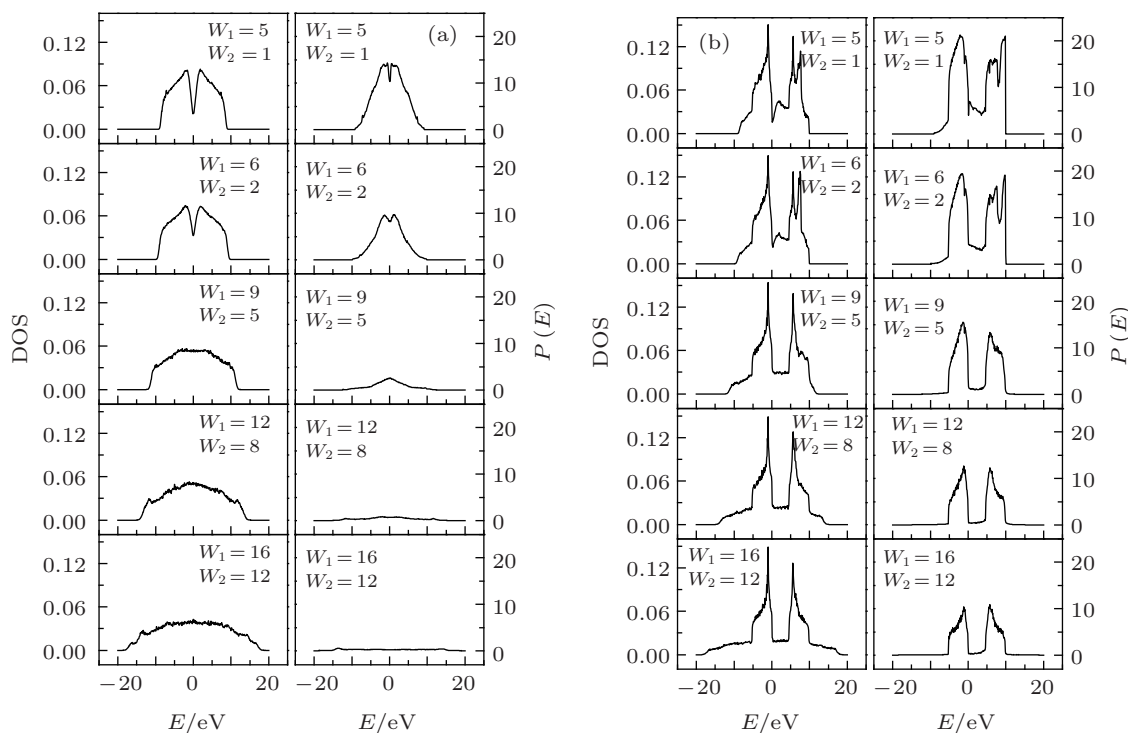


图2 (a) 双层无序下的不同无序强度双层六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 和参与粒子数  $P(E)$ ; (b) 单层无序下不同无序强度双层六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 和参与粒子数  $P(E)$  (体系大小  $N = 5100$ )

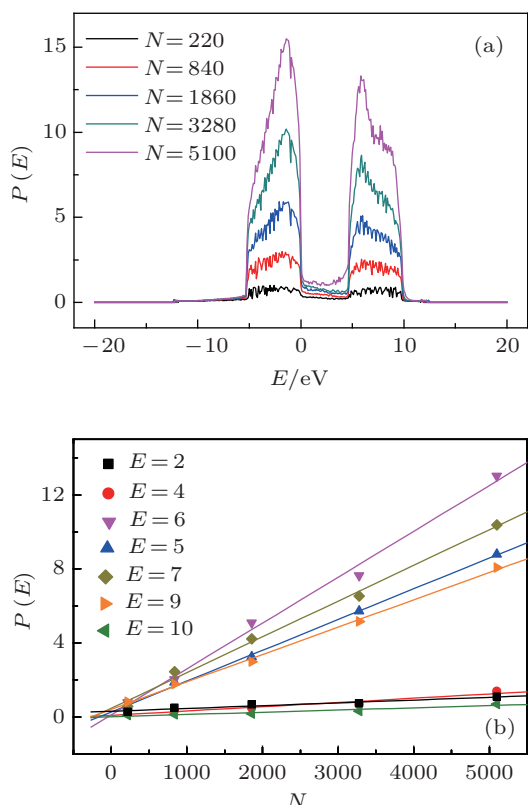


图3 (a) 参与粒子数  $P(E)$  与能量  $E$  的关系; (b) 不同能量值下参与粒子数  $P(E)$  与体系大小  $N$  的关系 (其中  $W_1 = 9, W_2 = 5$ )

层的哈密顿量可表示为  $H_{\text{sup}}^* = H_{\text{sup}} - \lambda$ , 下层有序层的哈密顿量可表示为  $H_{\text{sub}}^* = H_{\text{sub}} - \delta$ , 其中  $\lambda = H_{\text{sup-sub}}(H_{\text{sub}} - E)^{-1}H_{\text{sub-sup}}$ ,  $\delta = H_{\text{sub-sup}}(H_{\text{sup}} - E)^{-1}H_{\text{sup-sub}}$ ,  $H_{\text{sup}}$  和  $H_{\text{sub}}$  为初始的哈密顿量,  $H_{\text{sup-sub}}(H_{\text{sub-sup}})$  是描述上下两层相互作用的哈密顿量. 当能量  $E > 9.8 \text{ eV}$  和  $E < -5.2 \text{ eV}$  时,  $\lambda$  相对于  $H_{\text{sup}}$  很小, 在能量  $E$  远小于掺杂强度  $W_1, W_2$  情况下, 可得  $\delta = H_{\text{sub-sup}}H_{\text{sup}}^{-1}H_{\text{sup-sub}}$ , 导致  $W_1, W_2 \rightarrow \infty$  时,  $\delta \rightarrow 0$ , 因此在强无序掺杂时,  $P(E)$  很小, 产生带尾态, 出现了迁移率边.

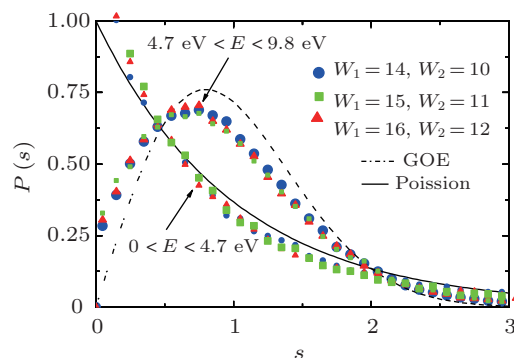


图4 不同无序强度双层六角氮化硼量子薄膜的能级间隔分布函数  $P(s)$  (其中体系大小  $N = 5100$ )

迁移率边出现的原因可如下解析: 上层掺杂

为了表征体系出现的金属与绝缘体性质, 我们

计算了不同大小体系的参与粒子数  $P(E)$ , 结果如图 3(a) 所示. 图中显示了在  $W_1 = 9, W_2 = 5$ , 体系原子数分别为  $N = 220, 840, 1860, 3280$  和  $5100$  情况下的计算结果. 从图可以看出, 在能谱  $-5.2 \text{ eV} < E < 0, 4.7 \text{ eV} < E < 9.8 \text{ eV}$  的范围内,  $P(E)$  随  $N$  的增加而增加, 而在能量  $0 < E < 4.7 \text{ eV}, E < -5.2 \text{ eV}$  或  $E > 9.8 \text{ eV}$  时,  $P(E)$  基本保持不变. 为了更直观的显示  $P(E)$  的变化, 在此做了更细致的探讨, 研究了能量取不同值时参与粒子数与体系大小的关系. 从图 3(b) 中可以看出当  $4.7 \text{ eV} < E < 9.8 \text{ eV}$  时,  $P(E) \propto N$ ;  $0 < E < 4.7 \text{ eV}$  时,  $P(E) \propto N^0$ . 这表明在  $-5.2 \text{ eV} < E < 0, 4.7 \text{ eV} < E < 9.8 \text{ eV}$  能量范围内, 体系表现延展态性质, 在  $0 < E < 4.7 \text{ eV}, E < -5.2 \text{ eV}$  和  $E > 9.8 \text{ eV}$  时, 体系是局域的, 说明能量  $E_c(-5.2, 0, 4.7$  和  $9.8)$  就是产生金属与绝缘体转变的临界值.

为进一步证明体系出现的金属与绝缘体转变性质, 还研究了不同无序强度的能级间隔分布函数  $P(s)$  的变化<sup>[28]</sup>. 对于金属体系, 其  $P(s)$  服从高斯分布:  $P(s) = \pi \exp(-\pi s^2/4)/2$ ; 而对于绝缘体, 其  $P(s)$  服从泊松分布:  $P(s) = \exp(-s)$ . 图 4 表明当能量  $4.7 \text{ eV} < E < 9.8 \text{ eV}$  时,  $P(s)$  可以较好的用高斯分布函数来描述; 当能量  $0 < E < 4.7 \text{ eV}$

时,  $P(s)$  基本上服从泊松分布函数. 这再一次说明  $E_c = 4.7 \text{ eV}$  就是产生金属与绝缘体转变时的临界能, 对于其他的临界能量  $E_c$ , 结果亦是如此.

为了更好的理解六角氮化硼量子薄膜体系的电子性质, 我们计算了在只有氮或硼原子格点无序的情况下, 氮化硼量子薄膜体系的态密度和参与粒子数. 图 5(a) 表示在双层氮原子无序的情况下计算所得的结果. 当  $W_1$  取值较小时, 在费米能附近态密度突然下降, 带边其值较大, 而随着  $W_1$  值的增加, 在能谱两边态密度的值逐渐下降, 参与粒子数的值也不断下降, 体系的局域化程度增强, 但是费米能附近, 存在着一个很小的峰, 表现为弱局域化性质. 图 5(b) 表示在单层氮原子无序的情况下计算所得结果, 从图可知在  $W_1$  值逐渐增大的过程中, 与单层氮、硼原子无序所计算得结果类似, 能谱的带尾也出现了迁移率边, 能谱中心  $P(E)$  的值随  $W_1$  值的增加不断减小, 也就是说体系的局域化程度变得越来越强. 由于硼原子的格点能小, 为  $0 \text{ eV}$ , 当  $W_1$  取值较小时, 无序程度较弱, 对体系的局域化程度影响较小, 当  $W_1$  取值增大时, 无序程度增加, 局域化也变强; 另外从图可以发现, 态密度和参与粒子数都存在着两个相对比较稳定的部分, 表现为延展态性质.

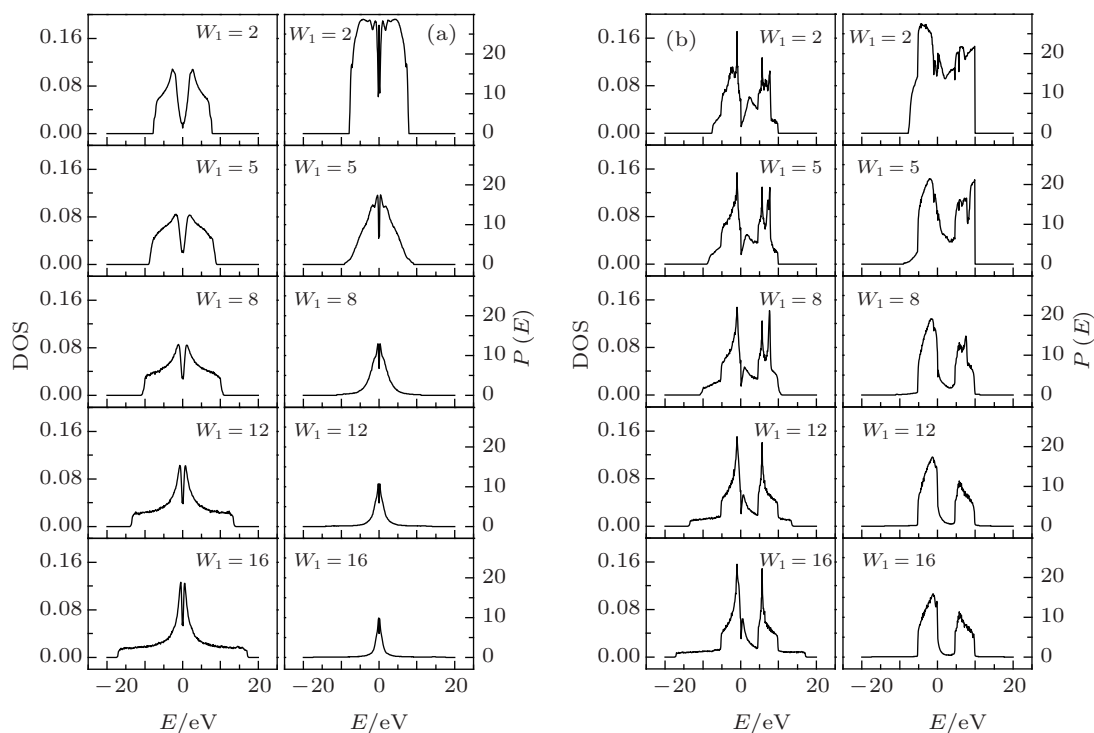


图 5 (a) 双层氮无序六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 和参与粒子数  $P(E)$ ; (b) 单层氮无序六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 和参与粒子数  $P(E)$  (体系大小  $N = 5100$ )

最后, 我们研究了在双层硼原子无序和单层硼原子无序的情况下双层六角氮化硼量子薄膜体系的电子性质. 图 6(a) 表示在双层硼原子无序的情况下氮化硼薄膜体系的态密度 DOS 和参与粒子数  $P(E)$ , 从图中很易发现在  $W_2$  的值较小时, 能谱中央出现空态, 产生了带隙, 而随  $W_2$  取值的增加, 带隙的宽度逐渐减小并最后消失; 在能谱范围内, 出现了延展态与局域态, 产生了迁移率边, 把延展态和局域态分隔开. 产生的原因主要是由于当  $W_2$  的值较小时, 体系的无序程度较小, 因而局域化程度较弱, 当  $W_2$  的值较大时, 局域化增强. 图 6(b) 表

示在单层硼原子无序的情况下计算所得的结果. 由图可以看出在  $W_2$  取值逐渐增大的过程中, 能谱带尾渐渐出现了很明显的迁移率边, 并且当  $W_2$  较小时, 能谱中心的态密度为 0, 也就是说在此能量范围内出现了空态, 没有粒子数占据, 然而当  $W_2$  的值较大时, 其值略有改变, 变成了局域态, 与上述图 5(b) 中单层氮原子无序类似; 主要是因为氮化硼是半导体材料, 中间出现空态与其能带结构有关, 空态相当于能带中的带隙, 基本上没有粒子填充, 所以态密度的值很小. 此外  $P(E)$  图中也存在两个稳定的部分, 随  $W_2$  值的增加基本保持不变.

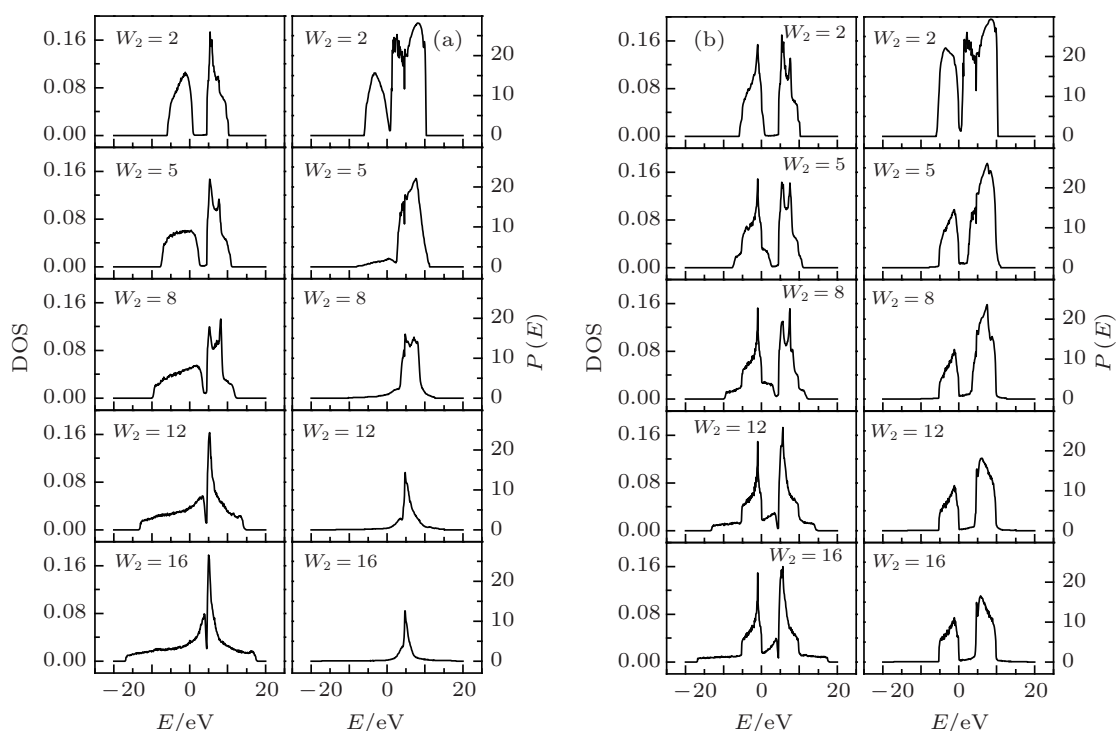


图 6 (a) 双层硼原子无序六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 与参与粒子数  $P(E)$ ; (b) 单层硼原子无序六角氮化硼量子薄膜的态密度 DOS 与参与粒子数  $P(E)$  (体系大小  $N = 5100$ )

## 4 结论

基于安德森紧束缚模型, 我们研究了在无序双层六角层氮化硼量子薄膜的电子性质, 计算了在不有序强度改变时, 体系的态密度和参与粒子数. 结果发现, 在单层无序的情况下, 随着无序强度的增加, 能谱的带尾出现了持续的迁移率边, 把局域态与延展态分隔开; 能谱中央存在着两个稳定的延展区, 并

与掺杂强度的大小无关; 产生了金属与绝缘体的转变. 但在双层无序的情况下, 随无序强度的增加, 电子为局域化的, 体系表现为绝缘态. 此外, 我们还讨论了在只有氮或硼原子无序下, 双层六角氮化硼量子薄膜的电子性质, 计算结果与单层和双层无序六角氮化硼量子薄膜的情况基本一致. 我们的结果将为六角氮化硼量子薄膜在纳米电子器件设计及其物理改性方面提供有益的理论指导.

- [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, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [3] Gunther S, Danhardt S, Wang B, Bocquet M L, Schmitt S, Winterlin J 2011 *Nano. Lett.* **11** 1895
- [4] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [5] Shi Z W, Yang R, Zhang L C, Wang Y, Liu D H, Shi D X, Wang E G, Zhang G Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 3061
- [6] Hu X H, Xu J M, Sun L T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047106 (in Chinese) [胡小会, 许俊敏, 孙立涛 2012 物理学报 **61** 047106]
- [7] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [8] Tworzydło J, Trauzettel B, Titov M, Rycerz A, Beenakker C W J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **96** 246802
- [9] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [10] 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** 19
- [11] Balandin A A 2011 *Nature Materials* **10** 569
- [12] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **123** 10451
- [13] Jin C H, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
- [14] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J 2004 *Science* **303** 217
- [15] Pauli T K, Bhattacharya P, Bose D N 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2648
- [16] Li C, Bando Y, Zhi C Y, Huang Y, Golberg D 2009 *Nanotechnology* **20** 385707
- [17] Li J, Gui G, Zhong J X 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 094311
- [18] Zheng F W, Zhou G, Liu Z R, Wu J, Duan W H, Gu B L, Zhang S B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205415
- [19] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [20] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, Taniguchi T 2007 *Science* **317** 932
- [21] Chen Z G, Zou J, Liu G, Li F, Wang Y, Wang L, Yuan X L, Sekiguchi T, Cheng H M, Lu G Q 2008 *ACS Nano*. **2** 2183
- [22] Michel K H, Verberck B 2009 *Phys. Status Solidi b* **246** 2802
- [23] Pereira J M, Vasilopoulos J P, Peeters F M 2007 *Nano Lett.* **7** 946
- [24] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [25] Li J, Gui G, Sun L Z, Zhong J X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8820 (in Chinese) [李金, 桂贵, 孙立志, 钟建新 2012 物理学报 **59** 8820]
- [26] Zhong J X, Stocks G M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 033410
- [27] Zhong J X, Stocks G M 2006 *Nano Lett.* **6** 128
- [28] Shklovskii B I, Shapiro B, Sears B R, Lambrianides P, Shore H B 1993 *Phys. Rev. B* **47** 11487

# Electronic properties of disordered bilayer hexagonal boron nitride quantum films\*

Xiao Hua-Ping Chen Yuan-Ping<sup>†</sup> Yang Kai-Ke Wei Xiao-Lin  
Sun Li-Zhong Zhong Jian-Xin

(Laboratory for Quantum Engineering and Micro-Nano Energy laboratory, Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics,  
Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 7 April 2012; revised manuscript received 7 May 2012)

## Abstract

Based on the Anderson tight-binding model, the electronic properties of disordered bilayer hexagonal boron nitride quantum films are investigated. Our numerical results show that the electrons in a disordered bilayer hexagonal boron nitride quantum film are localized, presenting an insulating property. However, for the monolayer disordered bilayer hexagonal boron nitride quantum film, the energy spectrum has persistent mobility edges which are independent of the disorder strength. This indicates that a metal-insulator transition occurs in the monolayer disorder structure. This is similar to the case in an order-disorder separated quantum film. The results could offer useful information for understanding and manipulating the electronic properties of bilayer hexagonal boron nitride quantum films.

**Keywords:** bilayer hexagonal boron nitride quantum films, electronic property, metal-insulator transition

**PACS:** 81.05.Ea, 73.20.-r, 72.15.Rn

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074213, 51176161, 51006086, 11074211), the Joint Funds of Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 10JJ9001), the Open Fund based on innovation platform of Hunan colleges and universities (Grant No. 09K034), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0169).

<sup>†</sup> E-mail: chenyp@xtu.edu.cn