

# 含空位二维六角氮化硼电子和磁性质的 密度泛函研究\*

魏哲<sup>1)</sup> 袁健美<sup>2)†</sup> 李顺辉<sup>1)</sup> 廖建<sup>1)</sup> 毛宇亮<sup>1)‡</sup>

1) (湘潭大学材料与光电物理学院, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学数学与计算科学学院, 科学与工程计算与数值仿真湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2013年6月11日收到; 2013年7月15日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了含 B 原子空位 ( $V_B$ ), N 原子空位 ( $V_N$ ), 以及含 B—N 键空位 ( $V_{B+N}$ ) 缺陷的二维氮化硼 (h-BN) 的电子和磁性质. 在微观结构上,  $V_B$  体系表现为在空位附近的 N 原子重构为等腰三角形,  $V_N$  体系靠近空穴的 B 原子形成等边三角形,  $V_{B+N}$  体系靠近空穴处的 B 和 N 原子在 h-BN 平面上重构为梯形. 三种空位缺陷都使 h-BN 的带隙类型从直接带隙转变为间接带隙.  $V_B$  体系的总磁矩为  $1.0 \mu_B$ , 磁矩全部由 N 原子贡献. 其中空穴周围的三个 N 原子磁矩方向不完全一致, 存在着铁磁性和反铁磁性两种耦合方式. 对于  $V_N$  体系, 整个晶胞内的总磁矩也为  $1.0 \mu_B$ , 磁矩在空穴周围区域呈现一定的分布.

**关键词:** 二维 h-BN, 空位, 电子结构, 磁性

**PACS:** 31.15.A—, 73.22.—f, 75.75.—c

**DOI:** 10.7498/aps.62.203101

## 1 引言

二维六角氮化硼 (h-BN) 作为一种与石墨烯类似的单原子层六角蜂窝状材料, 它由等量的 III 族元素 B 原子与 V 族元素 N 原子组成. 2005 年, 它首次由 Novoselov 等<sup>[1]</sup> 采用微机械分离方法成功制备. 目前在实验上还成功制备出了依附在一定衬底上的单层或多层的二维 h-BN, 以及不需要衬底支撑的二维 h-BN<sup>[2–4]</sup>. 与石墨烯呈现的半金属性质<sup>[5]</sup> 不同的是, 二维 h-BN 是一种宽带隙的半导体, 具有良好的热和化学稳定性<sup>[6]</sup>. Topsakal 等<sup>[7]</sup> 采用第一性原理计算方法对单层二维 h-BN 的几何结构和电子性质进行了研究. 发现由于 B 和 N 原子之间电负性的差异, 在二维 h-BN 中电子会从 B 原子转移到 N 原子上. 因此, 与石墨烯中 C—C 间的共价键不同,

B 与 N 原子间形成的键具有显著的离子性特点. 二维 h-BN 的电子结构中, 由于成键态  $N-p_z$  轨道和反键态  $B-p_z$  轨道之间的组合, 使其具有 4.64 eV 的直接带隙.

在制备二维 h-BN 材料时不可避免地会引入空位缺陷. 目前实验和理论计算都报道了关于二维 h-BN 上空位缺陷<sup>[8–12]</sup>. Jin 等<sup>[4]</sup> 在高分辨率透射电子显微镜下直接观察到了二维 h-BN 上的各种空位. 采用第一性原理计算方法, Si 和 Xue<sup>[8]</sup> 研究发现 B 和 N 原子的空位缺陷都会使得体系发生明显的自旋极化, 但是在结构上仍然维持严格的二维平面结构. 他们的结果显示含 B 原子空位 ( $V_B$ ) 的体系总磁矩为  $3.0 \mu_B$ , 能带结构上表明  $V_B$  体系是半金属材料, 而含 N 原子空位 ( $V_N$ ) 体系是一种窄带隙的半导体. 但是, 最近 Huang 等<sup>[12]</sup> 的研究指出,  $V_B$  体系总磁矩的大小是  $1 \mu_B$ , 由空位缺陷引起的新的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11004166, 11101346, 11374251)、湖南省教育厅科学研究基金 (批准号: 11B126, 12K046, YB2011B029)、湖南省自然科学基金 (批准号: 12JJ9002)、信息光子学与光通信国家重点实验室 (北京邮电大学) 开放基金和国家级大学生创新创业训练计划 (批准号: 201210530002, 201210530013) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: ylmiao@xtu.edu.cn

能级可以用  $a^\pi$ ,  $a^\delta$ ,  $e^\pi$  和  $e^\delta$  来表示. 在  $V_B$  体系的能带结构中,  $a^\pi$ ,  $a^\delta$ ,  $e^\pi$  能级都进入了价带中, 而  $e^\delta$  能级位于最高占据轨道的上方并分裂为  $b_1^\delta$  和  $b_2^\delta$ . 由于自旋的交换分裂,  $b_2^\delta$  的上自旋能级会降低到价带中, 最后会在价带的上方出现三条未占据的能级. 根据这一能带模型, 显然  $V_B$  体系并非是非金属. 与  $V_B$  体系不同的是, 在  $V_N$  的能带结构中  $a^\pi$  和  $e^\delta$  都位于能带的带隙中. 其中  $e^\delta$  靠近导带底, 而  $a^\pi$  的上自旋能带是占据态, 下自旋能带是非占据态. 可见, 含空位二维 h-BN 的电子和磁性质的研究受到高度关注 [13-15]. 有关含空位二维 h-BN 的能带结构和磁矩性质研究还存在争议, 需要进一步研究加以阐明. 本文运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法 [16,17], 详细研究了含 B 原子空位、N 原子空位以及含 B—N 键空位 ( $V_{B+N}$ ) 的二维 h-BN 的电子和磁性质.

## 2 理论计算方法与模型

运用基于密度泛函理论的第一性原理计算

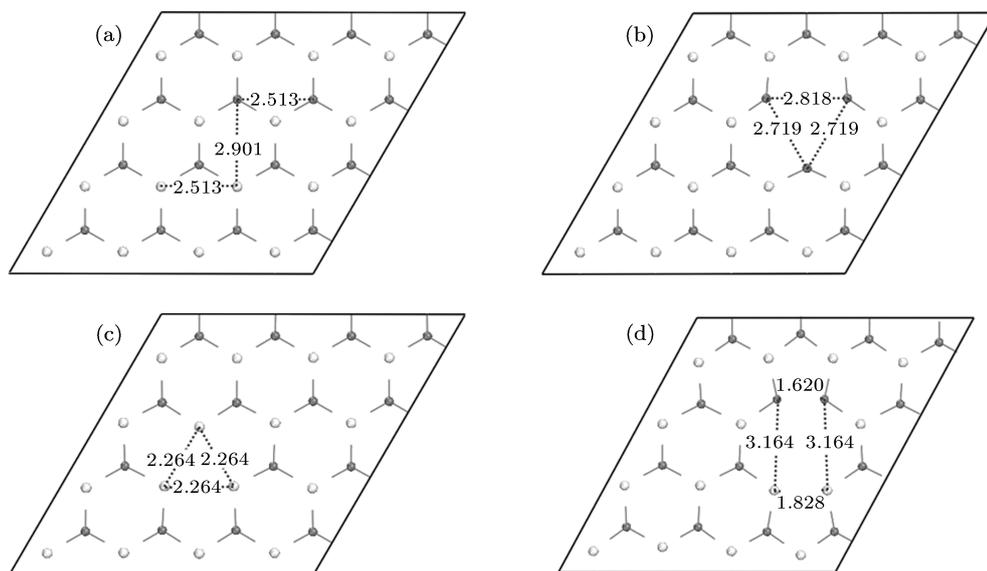


图 1 纯的以及有空位缺陷的二维 h-BN 弛豫后模型图, 其中黑色原子表示 N 原子, 白色原子表示 B 原子 (a) 纯二维 h-BN; (b)  $V_B$  体系; (c)  $V_N$  体系; (d)  $V_{B+N}$  体系

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 空位缺陷对二维 h-BN 结构的影响

对所有体系结构优化的结果显示, 空位缺陷只会导致体系中的 B 或 N 原子在 h-BN 平面方向上进行重构. 重构后所有的原子仍然在同一平面而不

方法 [18-20], 所用的计算软件包为 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) [21]. 价电子与离子实间的相互作用由投影缀加波 (PAW) [18] 赝势呈现. 交换 - 关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22-24]. 计算时采用的平面波截断能为 550 eV. 布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法 [25], 积分网格为  $9 \times 9 \times 1$ . 收敛标准为能量小于  $10^{-6}$  eV, 且作用在每个原子上的 Hellman-Feynman 力小于 0.1 eV/nm. 为了消除二维 h-BN 层与层之间的相互作用, 在垂直于二维 h-BN 平面方向选取了 2 nm 的真空层. 单层的二维 h-BN, 其原胞内含有两个原子 (一个 B 和一个 N 原子), 原胞的晶格常数为  $a = b = 2.512 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . 本文通过建立  $4 \times 4$  的超元胞 (见图 1(a)), 考虑了三种不同的空位缺陷, 即  $V_B$ ,  $V_N$  和  $V_{B+N}$  空位缺陷. 优化后的结构分别如图 1(b)–(d) 所示. 研究中我们对  $V_B$  和  $V_N$  体系都进行了自旋极化的计算, 还考虑了在空穴附近相邻原子自旋取向相反的情况. 最后通过总能比较来判定各体系的原子自旋取向的基态.

会出现纵弯曲或褶皱的现象. 图 1 示意了弛豫后空穴附近原子的位置变化情况. 对于  $V_B$  体系, 结果显示在空位附近的 N 原子会相互远离并重构成一个等腰三角形. 相邻两个 N 原子的距离 ( $d_{N-N}$ ) 由原来的 2.51 Å 增加到 2.82 或 2.72 Å. 相邻两个 N 原子的距离不完全一致是由于三个 N 原子的自旋取向

不一致而造成的. 晶格常数的计算结果表明, B 原子的空位缺陷会降低体系的对称性, 使得在 h-BN 平面方向的晶格常数不一致. 从表 1 的数据可见  $V_B$  体系的晶格常数由原来的 10.05 Å 分别增加为 10.06 和 10.11 Å, 晶格常数  $a$  与  $b$  方向间的夹角  $\gamma$  也有所增加. 对于  $V_N$  体系, 研究结果显示靠近空穴的 B 原子会相互靠近并保持为等边三角形, 两个相邻 B 原子之间的距离  $d_{B-B}$  减小到 2.26 Å. 表 1 的数据显示  $V_N$  体系的晶胞没有发生扭曲, 对称性不改变. 但是由于空穴附近 B 原子的相互靠近, 使得晶格常数减小为 9.96 Å, 相应的平均 B—N 键长也有所减小. 对于  $V_{B+N}$  体系, 靠近空穴处的 B 和 N 原子在 h-BN 平面上重构为一个梯形, 如图 1(c) 所示. 空穴处相邻两个 N 原子的距离  $d_{N-N}$  为 1.62 Å, 相邻两个 B 原子的距离  $d_{B-B}$  为 1.83 Å, 而 B 原子和 N 原子的距离由原来的 2.90 Å 增加为 3.16 Å. 表 1 的数据还表明,  $V_{B+N}$  体系的晶胞发生了较大的扭曲, 空穴对纯 h-BN 的对称性造成了较大的破坏, 使得 h-BN 平面方向上的晶格常数分别改变为 10.03 和 9.54 Å,  $a$  与  $b$  方向间的夹角减小到了 118.40°. 以上的计算结果与 Huang 等<sup>[12]</sup> 的研究结论基本一致, 但是由于计算方法和所使用软件的不同, 数据上与他们的报道略有差异. Si 和 Xue<sup>[8]</sup> 以及 Zhou 等<sup>[26]</sup> 运用密度泛函理论计算研究  $V_B$  体系时, 得出空穴周围所有近邻 N 原子之间的距离  $d_{N-N}$  完全相同 (两篇文献计算的数据分别为 2.62 和 2.63 Å). 得出这一不同结论的原因是因为在他们的计算中都没有考虑到  $V_B$  体系空穴附近相邻 N 原子自旋取向不一致的情况. 对于  $V_B$  体系, 本文的计算结果显示当空穴附近一个 N 原子和与其邻近的两个 N 原子的自旋取向相反时, 体系的总能会更低. 也就是说  $V_B$  体系在结构的重构时, 空穴附近 N 原子间实际上是以铁磁和反铁磁性的两种方式进行耦合的.

表 1 具有空位缺陷以及纯的二维 h-BN 体系的晶格与平均 B—N 键长

模型	晶格/Å	$d_{B-N}/\text{Å}$	$\alpha/(\text{°})$	$\beta/(\text{°})$	$\gamma/(\text{°})$
纯 h-BN	$a = 10.05, b = 10.05$	1.45	90.00	90.00	120.00
$V_B$	$a = 10.06, b = 10.11$	1.45	90.00	90.00	120.17
$V_N$	$a = 9.96, b = 9.96$	1.45	90.00	90.00	120.00
$V_{B+N}$	$a = 10.03, b = 9.54$	1.45	90.00	90.00	118.40

### 3.2 空位缺陷对二维 h-BN 电子结构的影响

在稳定的具有空位缺陷的二维 h-BN 结构基础

上, 我们进一步研究了它们的电子结构. 表 2 数据显示, 空位缺陷的存在会明显降低二维 h-BN 的能带带隙的大小, 同时从原来体系的直接带隙半导体转变为间接带隙的半导体. 表 2 也分别给出了各体系自旋向上和自旋向下能带结构所对应的带隙宽度. 数据表明单空位缺陷 ( $V_B$  和  $V_N$ ) 会导致体系发生自旋极化, 使得上自旋能带带隙大小与下自旋能带带隙大小不一致, 而双空位缺陷 ( $V_{B+N}$ ) 的体系仍然是非自旋极化的. 图 2 给出了纯的二维 h-BN 以及含不同空位缺陷体系对应的能带和总态密度图. 对于纯的二维 h-BN (图 2(a)), 体系是一种直接带隙的半导体, 对应的带隙大小为 4.672 eV, 价带顶和导带底都位于布里渊区的  $K$  处. 从对应的态密度可以看出, 纯的二维 h-BN 的价带上边缘能带主要是由 N 原子的  $p_z$  轨道形成的, 而导带的下边缘能带主要由 B 原子的  $p_z$  轨道组成. 这一计算结果与已有文献报道一致<sup>[7]</sup>.

表 2 纯的以及含空位缺陷的二维 h-BN 体系的电子结构和磁矩, SC 表示半导体,  $E_g$  表示总能隙,  $E_{g\uparrow}$  表示上自旋能隙,  $E_{g\downarrow}$  表示下自旋能隙,  $\mu$  为磁矩

模型	能带结构类型	带隙类型	$E_g/\text{eV}$	$E_{g\uparrow}/\text{eV}$	$E_{g\downarrow}/\text{eV}$	$\mu/\mu_B$
纯 h-BN	SC	直接	4.672	4.672	4.672	0
$V_B$	SC	间接	0.248	0.380	0.248	1.00
$V_N$	SC	间接	0.500	1.688	3.273	1.00
$V_{B+N}$	SC	间接	3.044	3.044	3.044	0

图 2(b) 给出了  $V_B$  体系的能带结构, 从图中可见, 在自旋向上和自旋向下的能带结构中都有新的能带出现在费米能级附近, 并出现了比较明显的自旋极化. 这些能带的位置分别位于自旋向上的能带结构中 -0.440, 0.414 eV 处和自旋向下的能带结构中 -0.250, 0.414, 1.173 eV 处. 这些新能级的出现使得  $V_B$  体系变成了窄带隙的半导体, 带隙大小为 0.248 eV. 价带顶位于下自旋态对应布里渊区的  $K$  点处, 而导带底位于下自旋态布里渊区的  $M$  点位置. 带隙的类型转变为间接带隙. 费米能级上方的三条带距离费米能级很近, 说明这种体系与杂质原子相互作用时, 很容易得到三个电子. 对应的部分态密度图 3(b) 显示  $V_B$  体系出现在上自旋能带结构中 -0.440 eV 位置处的能带主要源自于空位周围 N 原子的  $p_z$  轨道, 而处于 0.414 eV 处的能带主要由空穴邻近 N 原子的  $p_x$  轨道贡献. 下自旋能带结构中 -0.250, 0.414 和 1.173 eV 处的能带分别由 N 原子的  $p_z, p_x$  和  $p_y$  轨道贡献.

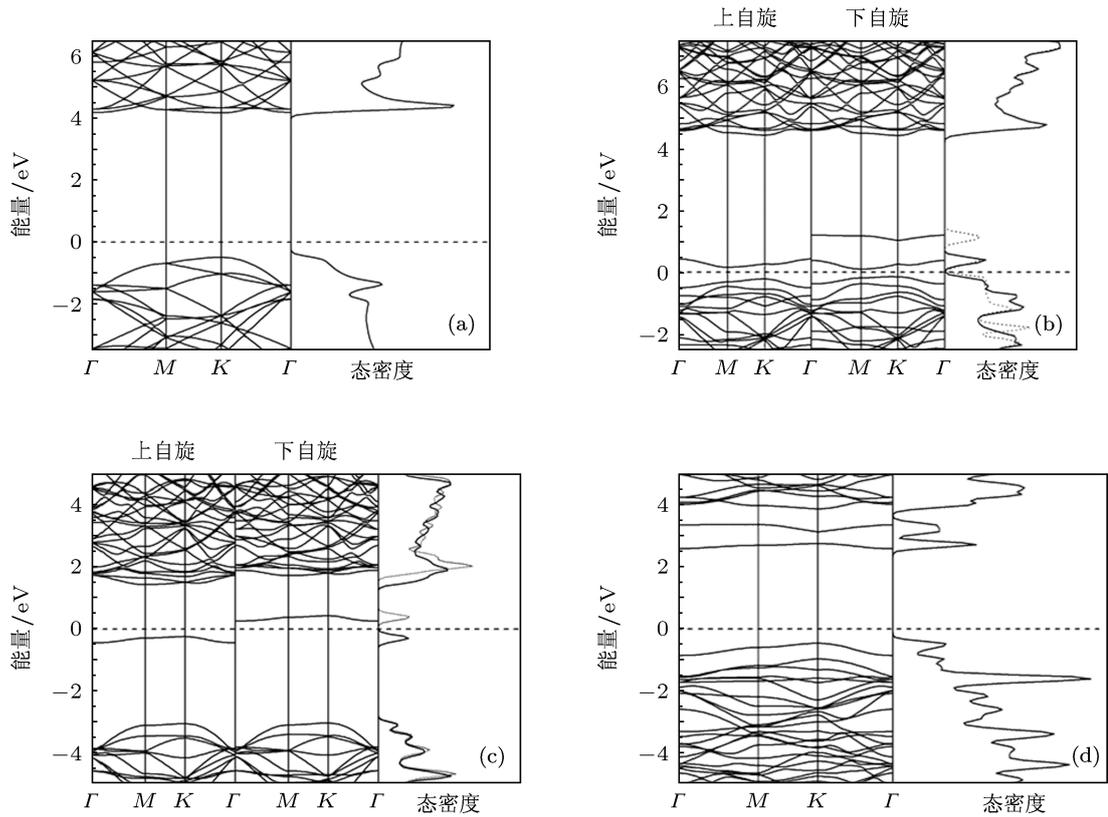


图2 能带结构和对应的总态密度 (a) 纯的二维 h-BN; (b)  $V_B$  体系; (c)  $V_N$  体系; (d)  $V_{B+N}$  体系; 虚线表示费米面; (b), (c) DOS 图中实线表示上自旋的态密度, 点线表示下自旋的态密度

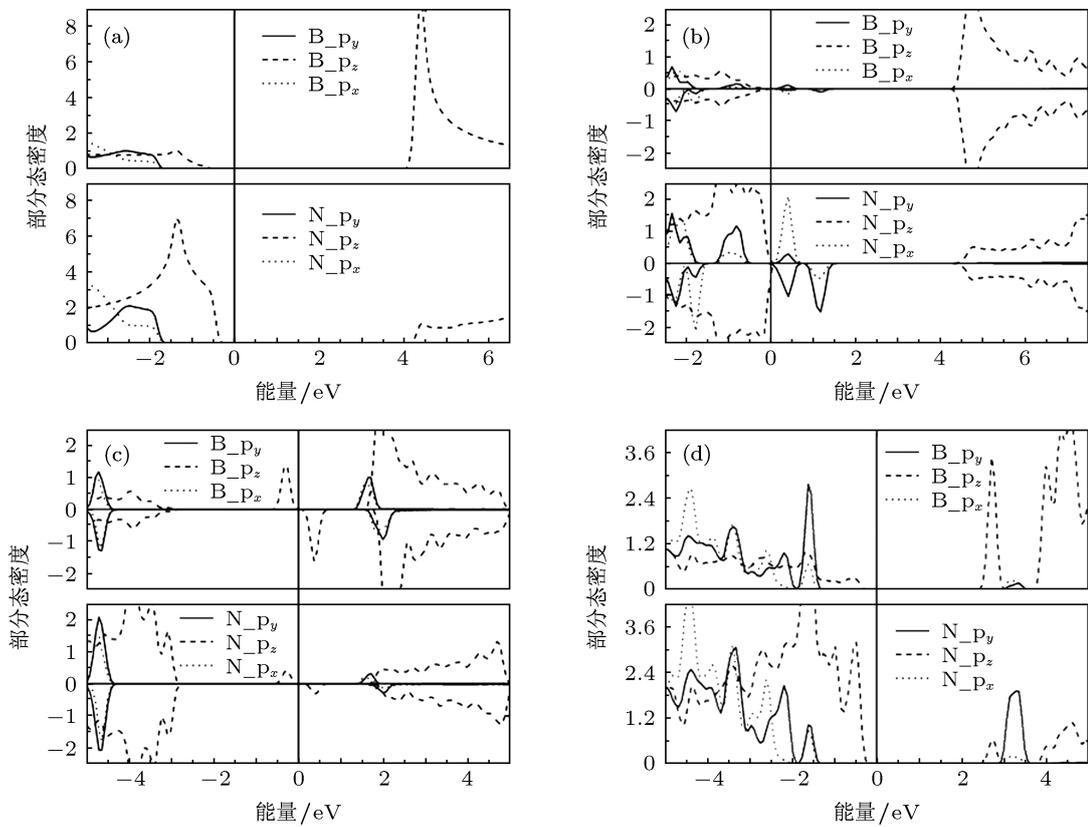


图3 部分态密度 (a) 纯的二维 h-BN; (b)  $V_B$  体系; (c)  $V_N$  体系; (d)  $V_{B+N}$  体系; 能量 0 处的竖实线表示费米面

图 2(c) 是  $V_N$  体系的能带结构和与之对应的总态密度, 图中显示在  $V_N$  体系的费米能级附近也出现了两条能带. 它们分居费米能级的两侧, 电子自旋极化现象非常明显, 使体系的能带带隙降低到 0.500 eV. 带隙类型变成了间接带隙, 价带顶位于上自旋能带结构所对应的布里渊区的  $K$  点处, 而导带底位于下自旋态对应布里渊区的  $\Gamma$  点. 我们还可以看到下自旋态靠近费米能级处的能带是非占据态. 对应的部分态密度图 3(c) 显示费米能级附近的两条能带都主要来源于空穴处  $B$  原子的  $p_z$  轨道.

图 2(d) 给出了空位一对  $B-N$  键后二维  $h-BN$  的能带和相应的总态密度. 图中显示二维  $h-BN$  上双空位缺陷的存在不会导致体系出现电子自旋极化现象, 但是电子结构中也有一些平坦的能带出现在原来的带隙中. 这些能带在图中所对应的能量位置分别是:  $-0.485$ ,  $2.707$  和  $3.204$  eV. 正是这些新的扁平能带的出现, 使得  $V_{B+N}$  体系转变成了非直接带隙的半导体, 带隙大小为  $3.044$  eV. 从对应的部分态密度图 3(d) 可以看出, 位于  $-0.485$  eV 处的能带主要源自于空穴附近  $N$  原子的  $p_z$  轨道, 位于  $2.707$  eV 处的能带主要来自空穴附近  $B$  原子的  $p_z$  轨道, 而位于  $3.204$  eV 的能带主要由空穴附近  $N$  原子的  $p_y$  轨道贡献. 以上对具有空位缺陷的各体系电子结构的计算结果与 Huang 等<sup>[12]</sup> 提出的模型分析相符合. Si 和 Xue<sup>[8]</sup> 指出  $V_B$  体系表现出半金属性质的原因是因为他们在做  $V_B$  体系的性质计算时没有考虑到空穴周围  $N$  原子自旋取向不一致的情况. 根据我们的计算,  $V_B$  体系中空穴周围  $N$  原子的自旋取向是不一致的, 体系实际上是一种窄带系的半导体.

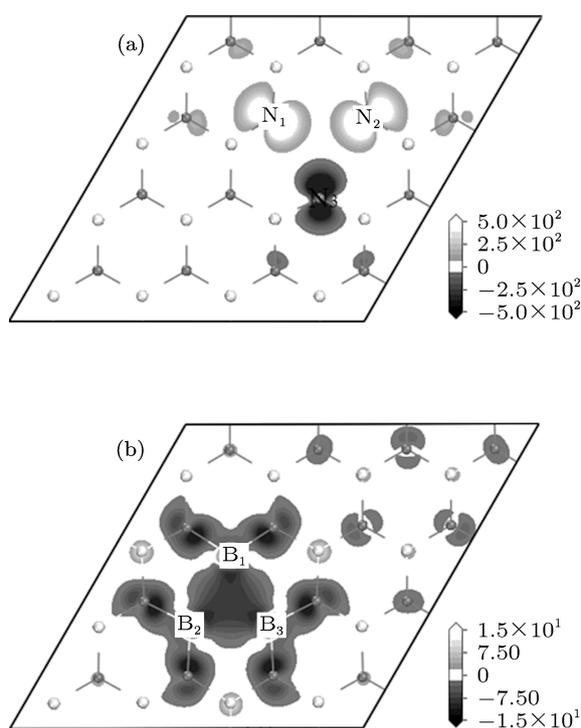
### 3.3 空位缺陷对二维 $h-BN$ 磁矩的影响

表 3 给出了各体系总磁矩和磁矩在空穴附近原子上的具体分布数据. 表中的  $B_1$ ,  $B_2$  和  $B_3$  分别代表  $V_N$  体系中与空穴最邻近的三个  $B$  原子,  $N_1$ ,  $N_2$  和  $N_3$  分别代表  $V_B$  体系中与空穴最邻近的三个  $N$  原子. 通过 Bader<sup>[27]</sup> 磁矩分析, 我们得到了磁矩的大小和在空位周围原子上磁矩的具体分布. 表 3 显示  $V_B$  体系的总磁矩为  $1.00 \mu_B$ , 磁矩全部由  $N$  原

子贡献. 其中空穴周围的三个  $N$  原子磁矩方向不完全一致,  $N$  原子之间存在着铁磁性和反铁磁性两种耦合方式. 对于  $V_N$  体系, 整个晶胞内的总磁矩为  $1.00 \mu_B$ , 体系中所有的  $B$  原子和  $N$  原子分别贡献  $0.17$  和  $0.83 \mu_B$  的磁矩. 空穴周围三个  $B$  原子具有相同的磁矩方向, 磁矩的大小分布也基本相同. 说明在  $V_N$  体系中, 空穴周围的三个  $B$  原子只能以铁磁性的耦合方式进行耦合. 为了更清晰地显示出各体系中磁矩的具体分布情况, 我们给出了  $V_B$  和  $V_N$  体系对应的自旋电荷密度图, 如图 4 所示. 图 4(a) 显示, 对于  $V_B$  结构, 体系的总磁矩主要局域在空穴附近的三个  $N$  原子上, 呈现出哑铃状的分布. 同时还可以看到这三个  $N$  原子周围自旋电荷的取向不一致.  $N_1$  和  $N_2$  两原子周围聚集了大量自旋向上的电荷, 而  $N_3$  原子的周围聚集着大量自旋向下的电荷, 这也导致了空穴周围  $N$  原子的磁矩方向不尽相同.  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  原子的磁矩分别是  $0.70 \mu_B$ ,  $0.70 \mu_B$  和  $-0.54 \mu_B$  (见表 3). 对于  $V_N$  体系, 自旋电荷密度图 4(b) 显示体系的总磁矩主要是由最靠近空穴的  $B$  和  $N$  原子贡献的. 空穴周围  $B$  原子上聚集了大量的自旋向上的电荷, 而在空穴周围区域中又明显聚集了自旋向下的电荷. 因此 Bader 磁矩分析给出的  $B$  原子的磁矩大小只有  $0.06 \mu_B$ . 同时最靠近空穴的 6 个  $N$  原子对体系的磁矩贡献也比较大, 在这些  $N$  原子的局部区域存在着大量的自旋向下的电荷. 但是在  $B$  和  $N$  原子间隙的区域存在着一些自旋向上的电荷, 因此 Bader 分析对体系  $N$  原子的磁矩分析给出正值, 大小为  $0.83 \mu_B$ . 以上总磁矩的计算结果与 Huang 等<sup>[12]</sup> 的报道完全一致, 但是在磁矩的具体分布上却有很大的不同. Huang 等认为整个体系的磁矩完全由空穴周围的三个原子贡献. 我们采用的 Bader 磁矩分析表明, 整个体系的磁矩实际上会在整个晶胞中呈现一定的分布. 如图 4 中  $V_B$  显示, 与空穴次邻近的  $N$  原子也对体系的总磁矩有所贡献. 从  $V_N$  体系也可以看出, 除了空穴周围的三个  $B$  原子外,  $N$  原子也对体系贡献了大的磁矩. 此外, 由于 Si 和 Xue<sup>[8]</sup> 的计算中没有考虑  $V_B$  体系的磁矩初始设置的方向性, 他们得出  $V_B$  体系的总磁矩为  $3.0 \mu_B$ , 导致了不合理的结论.

表 3 总磁矩 (Tot) 和磁矩在空穴周围原子的分布情况

体系	Tot/ $\mu_B$	$B_{tot}/\mu_B$	$B_1/\mu_B$	$B_2/\mu_B$	$B_3/\mu_B$	$N_{tot}/\mu_B$	$N_1/\mu_B$	$N_2/\mu_B$	$N_3/\mu_B$
$V_B$	1.00	0	—	—	—	1.00	0.70	0.70	-0.54
$V_N$	1.00	0.17	0.06	0.06	0.06	0.83	—	—	—

图4 自旋电荷密度 (a)  $V_B$  体系; (b)  $V_N$  体系

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了三种空位缺陷对二维 h-BN 的微观几何结构、电子结构以及磁性的影响. 发现空位缺陷的存在只会导致二维 h-BN 在其平面方向上进行重构,  $V_B$  和  $V_{B+N}$  体系的对称性会发生改变, 导致晶格常数不一致. 二维 h-BN 上单空位缺陷的存在会使得体系的价电子发生显著的自旋极化, 而双空穴的缺陷仍然是非自旋极化的. 三种空位缺陷都使得体系的带隙类型从直接带隙转变为间接带隙. 本文的详细计算表明,  $V_B$  体系的总磁矩为  $1.00 \mu_B$ , 磁矩全部由 N 原子贡献. 其中空穴周围的三个 N 原子磁矩方向不完全一致, 存在着铁磁性和反铁磁性两种耦合方式. 对于  $V_N$  体系, 整个晶胞内的总磁矩为  $1.00 \mu_B$ , 磁矩在空穴周围区域有一定的分布. 本文的研究结果澄清了含空位二维 h-BN 体系的电子结构和磁矩分布. 对单原子层纳米二维 h-BN 材料在自旋电子器件中的应用具有指导意义, 并有助于含空位二维 h-BN 的电子性质调制研究.

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [2] Goriachko A, He Y, Knapp M, Over H, Corso M, Brugger T, Berner S, Osterwalder J, Greber T 2007 *Langmuir* **23** 2928
- [3] Morscher M, Corso M, Greber T, Osterwalder J 2006 *Surf. Sci.* **600** 3280
- [4] Jin C, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
- [5] Mao Y L, Yuan J M, Zhong J X 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 115209
- [6] 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
- [7] Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [8] Si M S, Xue D S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 193409
- [9] Liu R F, Cheng C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014405
- [10] Azevedo S, Kaschny J R, de Castilho C M C, de Brito Mota F 2009 *Eur. Phys. J. B* **67** 507
- [11] Attacalite C, Bockstedte M, Marini A, Rubio A, Wirtz L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144115
- [12] Huang B, Xiang H J, Yu J J, Wei S H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 206802
- [13] Zhang Z F, Zhou T G, Zuo X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083102 (in Chinese) [张召富, 周铁戈, 左旭 2013 物理学报 **62** 083102]
- [14] Wang D J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057302 (in Chinese) [王道俊 2013 物理学报 **62** 057302]
- [15] Liu Y Y, Zhou T G, Lu Y, Zuo X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 236301 (in Chinese) [刘越颖, 周铁戈, 路远, 左旭 2012 物理学报 **61** 236301]
- [16] Yuan J M, Mao Y L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 103103 (in Chinese) [袁健美, 毛宇亮 2011 物理学报 **60** 103103]
- [17] Yuan J M, Hao W P, Li S H, Mao Y L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087301 (in Chinese) [袁健美, 郝文平, 李顺辉, 毛宇亮 2012 物理学报 **61** 087301]
- [18] Song Z W, Liu B G 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047506
- [19] Yang Z J, Guo Y D, Linhu R F, Yang X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 036301
- [20] Gao C L, Qian D, Liu C H, Jia J F, Liu F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067304
- [21] Tang Y N, Yang Z X, Dai X Q 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 224704
- [22] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Pyykkö P, Nieminen R M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126807
- [23] Ernzerhof M, Scuseria G E 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5029
- [24] Paier J, Hirschl R, Marsman M, Kresse G, Ernzerhof P B 2005 *J. Chem. Phys.* **10** 1063
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Zhou Y G, Yang P, Sun X, Wang Z G, Zu X T, Gao F 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 084308
- [27] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Computat. Mater. Sci.* **36** 354

# Density functional study on the electronic and magnetic properties of two-dimensional hexagonal boron nitride containing vacancy\*

Wei Zhe<sup>1)</sup> Yuan Jian-Mei<sup>2)</sup>† Li Shun-Hui<sup>1)</sup> Liao Jian<sup>1)</sup> Mao Yu-Liang<sup>1)</sup>‡

1) (Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Devices, Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

2) (Hunan Key Laboratory for Computation and Simulation in Science and Engineering, Faculty of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 11 June 2013; revised manuscript received 15 July 2013 )

## Abstract

According to density functional first-principles calculations, we study the electronic and magnetic properties of two-dimensional h-BN containing lattice vacancies: B atom vacancy ( $V_B$ ), N atom vacancy ( $V_N$ ) and BN pair vacancies ( $V_{BN}$ ). In microstructures, the neighbored N atoms around vacancy in  $V_B$  system are constructed into an isosceles triangle; the neighbored B atoms around vacancy in  $V_N$  system are constructed into an equilateral triangle; and the neighbored atoms around BN pair vacancies are constructed into a keystone. The calculations on band structures and density of states show that the significant spin polarization exists in two-dimensional h-BN containing single vacancy defects, while the BN pair vacancy system exhibits non-spin polarization. Three kinds of vacancy defects make the band gap change from direct band gap to indirect band gap. For the  $V_B$  system, the total magnetic moment is  $1.00 \mu_B$ , due to the contribution from the neighbored N atoms around vacancy. The directions of magnetic moment in three neighbored N atoms around vacancy are different. Among them, ferromagnetic and anti-ferromagnetic coupling are coexisting. For the  $V_N$  system, the total magnetic moment in the entire calculated supercell is also  $1.00 \mu_B$  and presents a certain distribution in the area around the vacancy.

**Keywords:** two-dimensional h-BN, vacancy, electronic structure, magnetic property

**PACS:** 31.15.A-, 73.22.-f, 75.75.-c

**DOI:** 10.7498/aps.62.203101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004166, 11101346, 11374251), the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 11B126, 12K046, YB2011B029), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 12JJ9002), the Open Fund of State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications (Beijing University of Posts and Telecommunications), China, and the National College Students' Innovation Training Project, China (Grant Nos. 201210530002, 201210530013).

† Corresponding author. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ylmiao@xtu.edu.cn