

5d 过渡金属原子掺杂氮化硼纳米管的 第一性原理计算*

张召富 耿朝晖 王鹏 胡耀乔 郑宇斐 周铁戈[†]

(南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300071)

(2013 年 8 月 21 日收到; 2013 年 9 月 18 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了当氮化硼纳米管 (BNNT) 中的 B 原子和 N 原子被 5d 过渡金属原子 (Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) 取代时 BNNT 的几何结构、电子结构和磁性性质. 作为对比, 给出了理想 BNNT, B 缺陷体系 (V_B) 和 N 缺陷体系 (V_N) 的相应结果. 研究发现: 5d 原子取代 B(B_{5d}) 时体系的局域对称性接近于 C_{3v} , 但是取代 N(N_{5d}) 时体系的局域对称性偏离 C_{3v} 对称性较大; 利用相同的 5d 原子进行掺杂时, B_{5d} 的成键能比 N_{5d} 的成键能大; 对于 B_{5d} 或者 N_{5d} , 其成键能基本上随着 5d 原子的原子序数的增大而降低; 掺杂体系中出现了明显的杂质能级, 给出了态密度等结果; 不同掺杂情况的磁矩不同, 取代 B 时体系的总磁矩呈现出较强的规律性. 利用对称性和分子轨道理论解释了 5d 原子取代 B 时杂质能级的产生和磁性的变化规律.

关键词: 第一性原理计算, 5d 过渡金属原子, 氮化硼纳米管, 密度泛函理论

PACS: 63.20.dk, 76.30.He, 73.63.Fg, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.62.246301

1 引言

低维纳米材料是当前研究的一个热点, 典型的低维纳米材料包括氮化硼纳米管 (BNNT)^[1,2]、六方氮化硼单层 (h-BN)^[3,4]、石墨烯^[5,6]、氧化钼 (MoO_3)^[7]、碳纳米管 (CNT)^[8,9]、Cu 低维体系^[10]等. 因其具有较好的量子效应和物理特性, 在自旋电子学^[11,12]、纳电子学等领域中这些低维材料都具有非常重要的研究价值. 2012 年, Dong 和 Li^[13] 研究了由石墨烯和 BN 纳米带构建的单原子层电子器件. 2013 年, 文献 [14, 15] 分别报道了 BP 和 SiC 纳米带的多功能纳米电子器件和掺杂硅基纳米线的电子输运性质. 不同于石墨烯和 CNT, 在室温下 BNNT 和 h-BN 为半导体或绝缘体. BNNT 有着丰富的电学特性, 同时又有较高的化学稳定性和热稳定性, 其必将在纳米电子器件及其他应用领域中发挥重要作用. 通过掺杂或者吸附其他原子, 可

以改变 BNNT 的几何结构、电子结构和磁性等物理特性, 从而可以设计出新型的自旋电子学结构单元^[16].

1994 年, Rubio 等^[17] 通过理论计算预测了 BNNT 的存在. 1995 年, Chopra 等^[18] 利用等离子体电弧放电法成功制备出 BNNT. BNNT 呈现出绝缘性, 不管其手性如何变化, BNNT 的带隙宽度稳定于 5.5 eV, 这主要是由 B—N 键较强的离子性造成. B 原子与 N 原子之间对电子的作用与 C 原子之间对电子的作用不同, N 比 C 更难失去电子, 而 B 比 C 更易得到电子. 因此在成键后, 电子在 B—N 键中比在 C—C 键中更不自由.

很多学者对 BNNT 进行了研究. 2008 年, Li 等^[19] 发现通过在不同位置掺杂不同数量的 H 原子可以使 BNNT 产生磁性. 2009 年, Wu 和 Zhang^[20] 研究发现利用 O 原子取代 B 原子和 N 原子可以使 BNNT 产生自旋磁矩和传输特性. 2012 年, Esrafilii 和 Behzadi^[21] 进行了 C 在不同位置对 BNNT 掺杂

* 天津市自然科学基金 (批准号: 13JCQNJC00500)、天津市科技支撑计划 (批准号: 11ZCKFGX01300) 和中央高等学校基本科研基金 (批准号: 65012031) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn

的密度泛函理论计算. 2005年, Zhao等^[22]研究了C掺杂BNNT的电导特性. Wu等^[23]研究了C掺杂BNNT的磁性. 由于5d过渡金属原子具有更大的自旋角动量、轨道角动量和自旋轨道耦合系数, 因而用5d原子掺杂之后材料可能具有更大的磁各向异性. 2009年, Shitade等^[24]报道了5d过渡金属氧化物 Na_2IrO_3 中的量子霍尔效应. 2012年, Zhang等^[25]报道了5d原子吸附石墨烯体系的量子反常霍尔效应. Hu等^[26]报道了5d原子吸附于石墨烯体系的拓扑绝缘体能隙.

本文采用基于密度泛函理论^[27-30]的第一性原理计算方法研究了5d原子取代BNNT中的B原子(B_{5d})、N原子(N_{5d})时体系的几何结构、电子结构和磁性性质. 作为对比, 给出了理想BNNT, B

缺陷(V_B)和N缺陷(V_N)体系的相应结果. 特别地, 利用杂质原子的局域对称性和分子轨道理论, 解释了 B_{5d} 体系的杂质能级产生和总磁矩的变化规律.

2 模型与计算方法

采用(5, 5)纳米管的原胞, 该原胞由5个N原子和5个B原子组成. 同时, 为了避免掺杂金属与相邻的原胞之间的相互影响, 计算中采用 $10 \times (5, 5)$ 超胞, 即未掺杂的BNNT是由50个N原子和50个B原子组成, 并且用5d原子取代其中的一个B原子或者一个N原子进行掺杂计算. 图1描述了 B_{Lu} 和 N_{Lu} 体系的几何结构, 同时给出了 V_B 和 V_N 体系的结构作为对比.

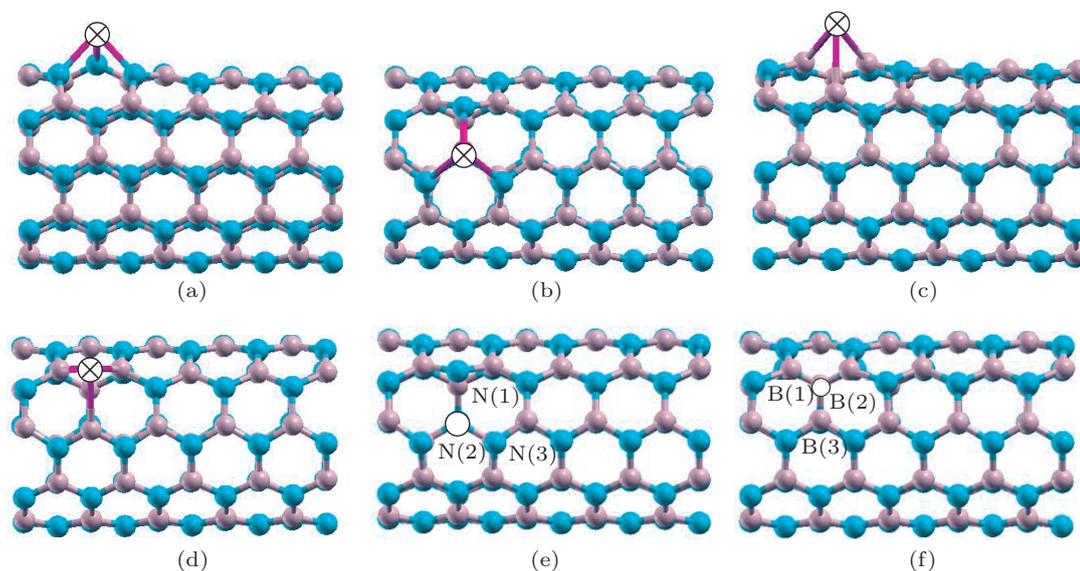


图1 B_{Lu} 、 N_{Lu} 、 V_B 和 V_N 体系的几何结构模型, 大球代表B原子, 小球代表N原子, 大空心圆代表缺陷的B原子, 小空心圆代表缺陷的N原子, 中间带x的圆代表Lu原子 (a) B_{Lu} 主视图; (b) B_{Lu} 俯视图; (c) N_{Lu} 主视图; (d) N_{Lu} 俯视图; (e) V_B 主视图; (f) V_N 主视图

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包SIESTA^[31-34]进行计算, 用Perdew-Burke-Ernzerhof^[35]的广义梯度近似来描述交换关联能, 基组采用数值原子轨道的线性组合. 计算中B原子、N原子和5d原子的价电子组态分别为: B $2s^2p^1$; N $2s^2p^3$; Lu $5d^16s^2$; Hf $5d^26s^2$; Ta $5d^36s^2$; W $5d^46s^2$; Re $5d^56s^2$; Os $5d^66s^2$; Ir $5d^76s^2$; Pt $5d^96s^1$; Au $5d^{10}6s^1$; Hg $5d^{10}6s^2$. 对于B原子和N原子, 采用双 ζ 轨道展开价电子波函数, 对于5d原子, 采用双 ζ 极化轨道展开价电子波函数. 实空间网格划分的等效平面波截断能设定为240 Ry (1 Ry = 13.6 eV).

计算过程由两部分组成. 首先进行几何结构优化, 得到稳定的几何结构; 然后对优化后的体系的

电子结构和磁性性质进行静态计算. 在几何结构优化中, 采用 $1 \times 1 \times 3$ 的k点网格(由Monkhorst-Pack方案自动生成, 以Gamma为中心), 电子弛豫精度设定为 10^{-4} eV, 收敛判据为作用到每个原子上的力小于 0.02 eV/Å. 静态计算中取 $1 \times 1 \times 5$ 的k点网格, 电子弛豫精度设定为 10^{-5} eV.

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构

优化之后的理想-BNNT中B—N键长是1.457 Å, 最近邻的两个N原子的距离是2.517 Å, 与其他报道^[36,37]相符合. V_B 和 V_N 体系相比于理想

-BNNT 发生形变. 具体而言, 在图 1(e) 中, B 缺陷周围的 3 个 N 原子都远离缺陷中心, $N_{(1)}-N_{(2)}$, $N_{(2)}-N_{(3)}$, $N_{(3)}-N_{(1)}$ 的距离分别为 2.725, 3.000, 3.000 Å; 在图 1(f) 中, N 缺陷周围的 3 个 B 原子向

缺陷中心靠拢, $B_{(1)}-B_{(2)}$, $B_{(2)}-B_{(3)}$, $B_{(3)}-B_{(1)}$ 的距离分别为 2.131, 2.155, 2.155 Å. 5d 原子掺杂优化后各个体系的晶格参数以及成键能 E_b 列于表 1.

表 1 5d 原子掺杂 BNNT 后体系的结构参数和成键能

掺杂类型	$d_{N_{(1)}}/\text{Å}$	$d_{N_{(2)}}/\text{Å}$	$d_{N_{(3)}}/\text{Å}$	E_b/eV	掺杂类型	$d_{B_{(1)}}/\text{Å}$	$d_{B_{(2)}}/\text{Å}$	$d_{B_{(3)}}/\text{Å}$	E_b/eV
B _{Lu}	2.263	2.263	2.309	10.4740	N _{Lu}	2.539	2.539	2.572	3.0789
B _{Hf}	2.040	2.040	2.099	11.9962	N _{Hf}	2.280	2.280	2.374	4.3962
B _{Ta}	2.020	2.020	2.078	10.7197	N _{Ta}	2.199	2.199	2.288	4.3874
B _W	2.012	2.012	2.044	9.9451	N _W	2.168	2.168	2.263	4.5012
B _{Re}	1.989	1.989	2.031	9.2343	N _{Re}	2.121	2.121	2.136	5.6753
B _{Os}	1.933	1.933	1.965	8.0201	N _{Os}	2.003	2.003	2.049	5.7152
B _{Ir}	2.002	2.002	2.034	8.7311	N _{Ir}	2.026	2.026	2.107	7.5543
B _{Pt}	2.067	2.067	2.174	5.8337	N _{Pt}	2.029	2.029	2.243	4.5237
B _{Au}	2.301	2.301	2.304	3.9986	N _{Au}	2.520	2.520	2.273	1.8353
B _{Hg}	2.372	2.372	2.340	3.0663	N _{Hg}	3.113	3.113	2.523	0.3177

表 1 中的 $d_{N_{(1)}}$, $d_{N_{(2)}}$, $d_{N_{(3)}}$ 代表 B_{5d} 体系中的 5d 原子与最近的 3 个 N 原子的距离, $d_{B_{(1)}}$, $d_{B_{(2)}}$, $d_{B_{(3)}}$ 代表 N_{5d} 体系中的 5d 原子与最近的 3 个 B 原子的距离. 上述晶格参数可以反映出掺杂体系的形变情况. 对于 B_{5d}, 成键能 $E_b = E_{V_B} + E_{5d} - E_{total}$; 对于 N_{5d}, 成键能 $E_b = E_{V_N} + E_{5d} - E_{total}$. 这里, E_{V_B} 表示 V_B 体系的总能量, E_{V_N} 表示 V_N 体系的总能量, E_{5d} 表示独立的杂质原子的能量, E_{total} 表示优化后体系的总能量.

从表 1 可以看出, N_{5d} 中 5d 原子与最近的 B 原子的距离明显大于 B_{5d} 中同一个 5d 原子与最近的 N 原子的距离, 因此 N_{5d} 形变较大. 当 5d 原子取代 B 原子时, 优化之后体系的几何结构具有非常接近于 C_{3v} 的局域对称性; 当 5d 原子取代 N 原子时, 优化之后体系的几何结构偏离 C_{3v} 对称性较大, 晶格畸变比较明显. 特别是当 Pt, Hg, Au 取代 N 原子时, 体系的对称性严重偏离 C_{3v}. 由表 1 可知, Pt 与最近的 3 个 B 原子的距离分别是 2.029, 2.029, 2.243 Å, Au 与最近的 3 个 B 原子的距离分别是 2.520, 2.520, 2.243 Å, 表明优化之后体系的对称性均偏离了 C_{3v}; Hg 与最近的 3 个 B 原子的距离分别是 3.113, 3.113, 2.523 Å, 表明优化之后体系的对称性更明显地偏离了 C_{3v}.

成键能可以反映出掺杂体系的结构稳定性, 成键能越大体系稳定性越高. 从表 1 可以明显地看出, 利用同一个 5d 原子进行掺杂时, B_{5d} 的成键能比 N_{5d} 的成键能要大, 即 B_{5d} 体系比 N_{5d} 体系更加

稳定, 5d 原子更有利于取代 B 原子. 另外, 对于 B_{5d} 或者 N_{5d}, 其成键能基本上随着 5d 原子的原子序数的增大而降低, 表明 5d 原子的原子序数越小的掺杂体系越稳定. N_{Hg} 成键能仅为 0.3177 eV, 明显小于其他体系的成键能, 表明 Hg 原子取代 N 原子时, 体系更接近于物理吸附, Hg 原子与周围的 B 原子没有形成化学键.

3.2 电子结构

计算得到各个体系的总态密度 (TDOS) 如图 2 和图 3 所示. 图 2(a)—(j) 分别给出了 Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg 取代 BNNT 中 B 原子时体系的 TDOS, 图 2(k) 是 BNNT 中 B 缺陷体系的 TDOS, 图 2(l) 是理想 BNNT 体系的 TDOS. 图 3(a)—(j) 分别是 N_{Lu}, N_{Hf}, N_{Ta}, N_W, N_{Re}, N_{Os}, N_{Ir}, N_{Pt}, N_{Au}, N_{Hg} 体系的 TDOS, 图 3(k) 是 N_V 体系的 TDOS. 图 2 和图 3 中的垂直虚线表示费米能级.

从图 2 和图 3 可以看出, 掺杂体系的禁带中出现了明显的杂质能级. 在图 2(a) 中, B_{Lu} 体系在 -3.149 eV 处存在杂质能级, 而且 TDOS 呈对称分布; 在图 2(b) 中, B_{Hf} 体系在 -3.596, -3.128, -2.727 eV 处出现自旋向上的能级, 在 -2.553 eV 处出现自旋向下的能级; 从图 2(c) 可以看到, B_{Ta} 体系在 -4.305 和 -3.957 eV 处有自旋向上的杂质能级; 在图 2(d) 中, B_W 在 -4.825, -2.810, -2.328 eV 处有自旋向上的杂质能级, 在 -3.141, -2.852, -1.941 eV 处有自旋向下的杂质能级.

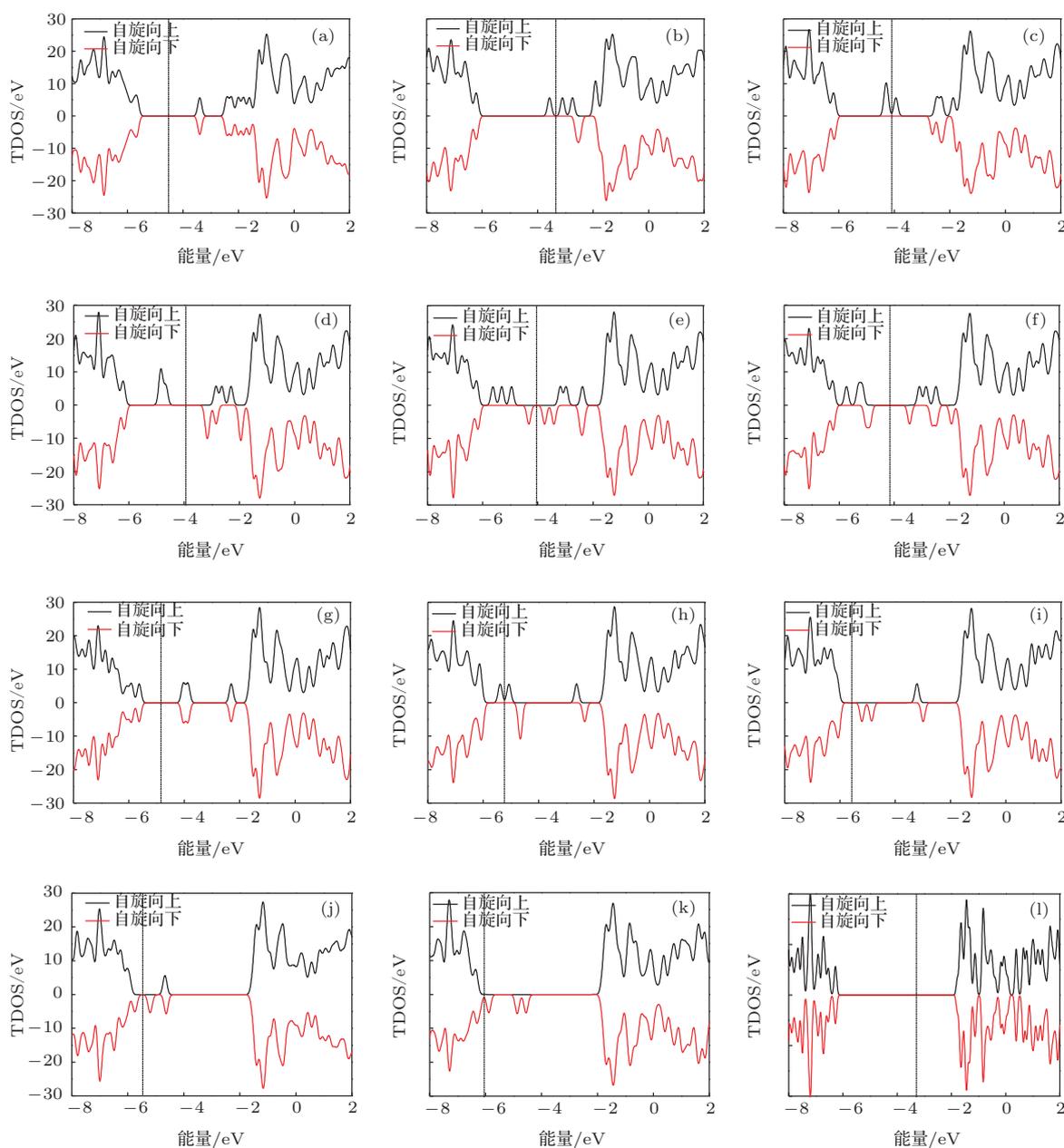


图2 5d原子取代BNNT中B原子时体系及 V_B 和理想BNNT的TDOS (a) B_{Lu} ; (b) B_{Hf} ; (c) B_{Ta} ; (d) B_W ; (e) B_{Re} ; (f) B_{Os} ; (g) B_{Ir} ; (h) B_{Pt} ; (i) B_{Au} ; (j) B_{Hg} ; (k) V_B ; (l) 理想-BNNT

由于 N_{5d} 体系严重偏离 C_{3v} 对称性,使得 N_{5d} 体系中的杂质能级比同一5d原子取代B原子时 B_{5d} 体系中的杂质能级复杂.如图3(a)所示, N_{Lu} 体系在 $-4.637, -4.016, -3.803, -2.703, -2.449, -1.896$ eV处存在自旋向上的杂质能级,在 $-4.470, -3.316, -2.803, -2.149, -1.956$ eV处存在自旋向下的杂质能级;在图3(b)中, N_{Hf} 体系在 $-5.050, -4.570, -4.243, -3.056, -2.716, -2.236, -2.009$ eV处存在自旋向上的杂质能级,在 $-4.910, -4.416, -3.536, -2.783, -2.529, -1.989$ eV处存在自旋向

下的杂质能级.

3.3 磁性性质

表2和表3给出了5d原子掺杂后BNNT超胞的总磁矩 M_{total} 以及杂质原子 M_{5d} 与杂质原子最近邻的3个N原子($M_{N(1)}, M_{N(2)}, M_{N(3)}$)或者3个B原子($M_{B(1)}, M_{B(2)}, M_{B(3)}$)的局域磁矩,同时给出了 V_B 和 V_N 的磁矩.从表2和表3可以看出,不同掺杂体系的总磁矩不同,这是由5d原子的价电子排布以及对称性导致的能级分裂共同造成的,将在后

面对此做详细讨论. 各个掺杂体系的局域磁矩主要分为三类. 第一类, 局域磁矩主要分布在 5d 原子上, 包括 B_{5d} 中的 B_{Hf} , B_{Ta} , B_W , B_{Re} , B_{Os} 以及 N_{5d} 中的 N_{Lu} , N_{Hf} , N_{Ta} , N_W , N_{Re} , N_{Os} ; 第二类, 局域磁矩主要分布在 5d 原子最近邻的 B 或者 N 原子上包括 B_{5d} 中的 B_{Au} , B_{Hg} . 第三类, 局域磁矩在 5d 原子及其最近邻的 B 原子或 N 原子上均有较大分布, 包括 B_{Pt} , N_{Pt} , N_{Hg} . 另外, B_{Lu} , B_{Ir} , N_{Ir} , N_{Au} 这四个体系的总磁矩以及局域磁矩都为零.

从自旋密度图可以直观地看出体系的磁矩分布情况. 图 4 给出了 B_{Ta} , N_W , B_{Hg} , N_{Hg} 体系的自旋密度, 同时为了进行对比也给出了 V_B 和 V_N 的自旋密度. 从图 4 可以看出, B_{Ta} 和 N_W 的局域磁矩主要分布在掺杂原子上, B_{Hg} 的局域磁矩主要分布在掺杂原子最近邻的 N 原子上, N_{Hg} 的局域磁矩在 Hg 原子及最近邻的 B 原子上都有较大分布. 从图 4(e) 和 (f) 可以看出, V_B 和 V_N 的局域磁矩分别分布在缺陷中心最近邻的 3 个 N 原子或者 B 原子上.

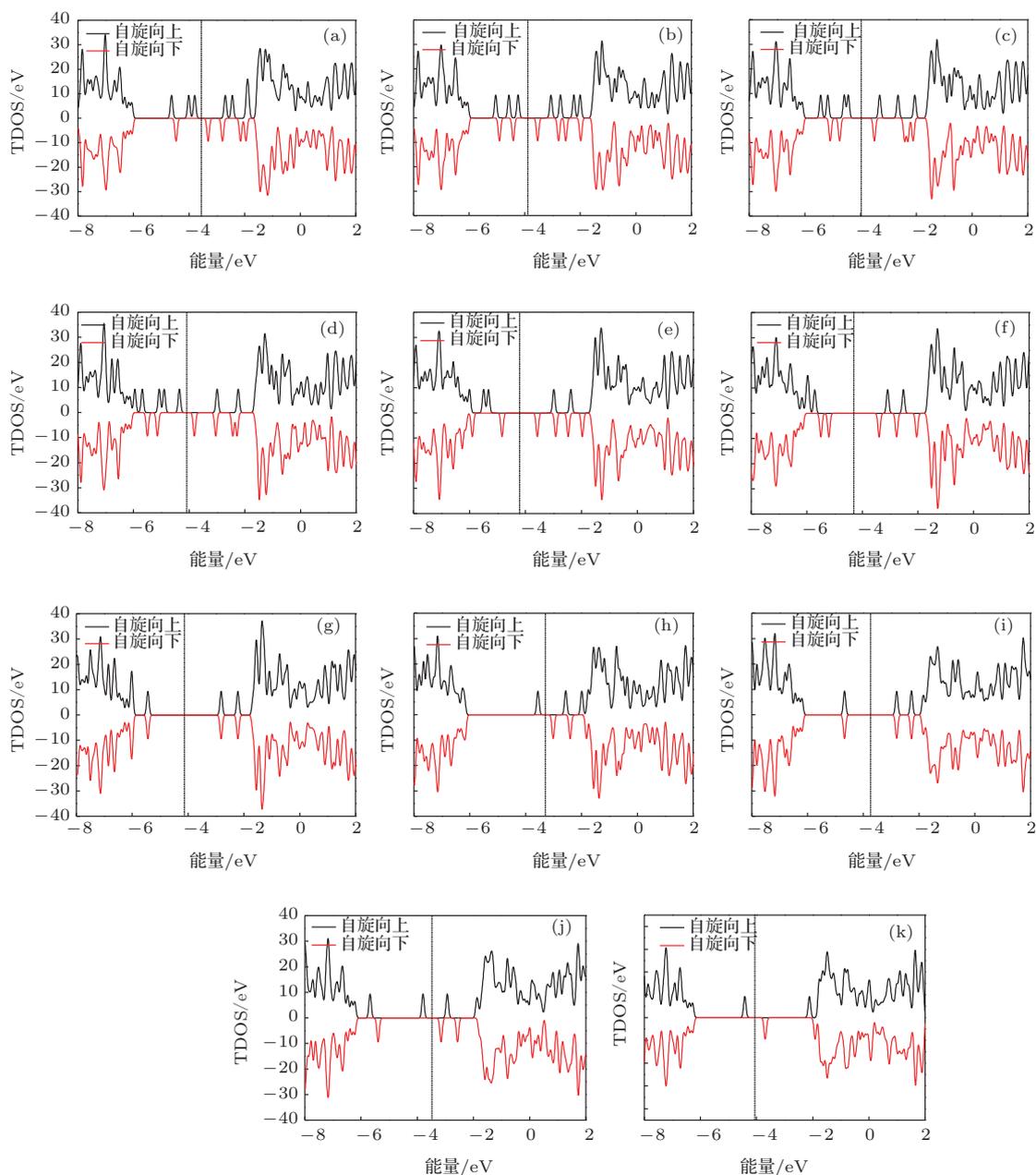


图 3 5d 原子取代 BNNT 中的 N 原子时体系和 V_N 的 TDOS (a) N_{Lu} ; (b) N_{Hf} ; (c) N_{Ta} ; (d) N_W ; (e) N_{Re} ; (f) N_{Os} ; (g) N_{Ir} ; (h) N_{Pt} ; (i) N_{Au} ; (j) N_{Hg} ; (k) V_N

表 2 B_{5d} 和 V_B 体系的总磁矩和局域磁矩

掺杂类型	M_{total}/μ_B	M_{5d}/μ_B	$M_{N(1)}/\mu_B$	$M_{N(2)}/\mu_B$	$M_{N(3)}/\mu_B$
B _{Lu}	0	0.000	0.000	0.000	0.000
B _{Hf}	1	1.041	-0.033	-0.033	-0.014
B _{Ta}	2	2.035	-0.070	-0.070	-0.043
B _W	3	2.815	-0.014	-0.014	-0.020
B _{Re}	2	1.878	-0.013	-0.013	0.004
B _{Os}	1	0.975	0.004	0.004	-0.003
B _{Ir}	0	0.000	0.000	0.000	0.000
B _{Pt}	1	0.481	0.099	0.099	0.278
B _{Au}	2	0.229	0.602	0.602	0.402
B _{Hg}	1	-0.001	0.442	0.442	-0.007
V _B	3	—	0.874	0.874	0.862

表 3 N_{5d} 和 V_N 体系的总磁矩和局域磁矩

掺杂类型	M_{total}/μ_B	M_{5d}/μ_B	$M_{B(1)}/\mu_B$	$M_{B(2)}/\mu_B$	$M_{B(3)}/\mu_B$
N _{Lu}	2	1.256	0.263	0.263	-0.001
N _{Hf}	1	0.659	0.048	0.048	0.109
N _{Ta}	2	1.780	0.038	0.038	0.040
N _W	3	2.805	0.002	0.002	-0.016
N _{Re}	2	2.172	-0.076	-0.076	-0.106
N _{Os}	1	1.168	-0.090	-0.090	-0.048
N _{Ir}	0	0.000	0.000	0.000	0.000
N _{Pt}	1	0.393	0.157	0.157	0.161
N _{Au}	0	0.000	0.000	0.000	0.000
N _{Hg}	1	0.365	0.090	0.090	0.393
V _N	1	—	0.300	0.300	0.214

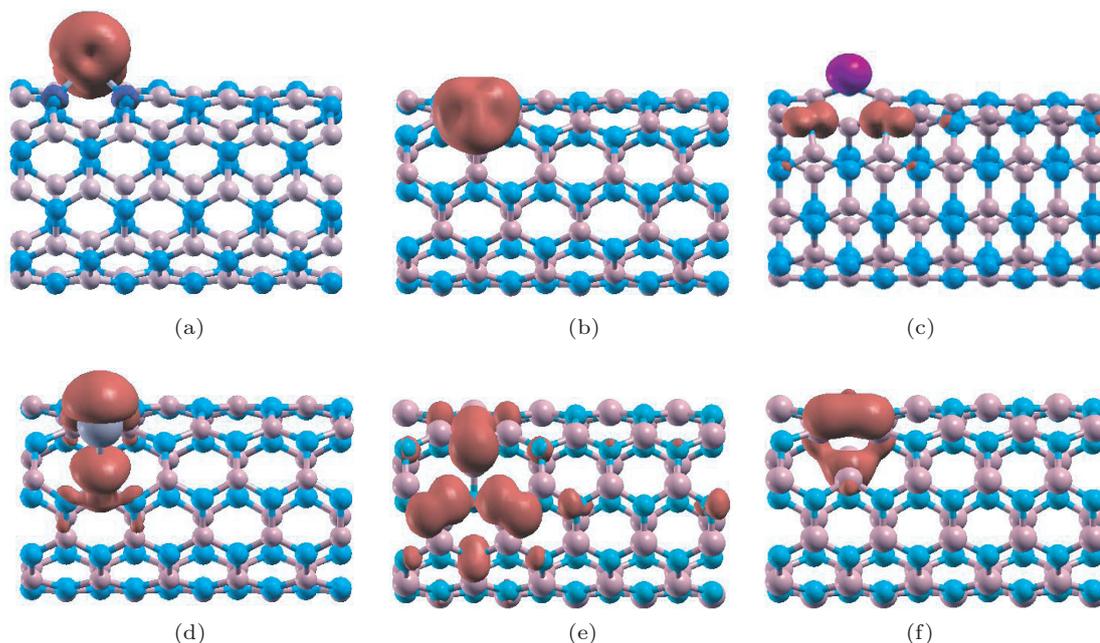


图 4 体系的自旋密度图, 大球代表 B 原子, 小球代表 N 原子 (a) B_{Ta}; (b) N_W; (c) B_{Hg}; (d) N_{Hg}; (e) V_B; (f) V_N

综上所述, B_{5d} 体系有较好的 C_{3v} 的局域对称性, 总磁矩也有较为明显的规律性分布, 而 N_{5d} 体系的对称性严重偏离 C_{3v}, 磁矩分布特征较为混乱. 下面采用分子轨道理论, 研究 B_{5d} 的杂质能级和磁矩的产生原因.

图 5 给出了 B_{5d} 体系的分子轨道和杂质能级示意图. 从图 5 可以看出, 当完整的 BNNT 中去掉一个 B 原子后, 与缺陷最近邻的 3 个 N 原子存在 3 个 σ 悬挂键, 其在 C_{3v} 对称性下分裂为 a₁ 和 e 两个轨道. 杂质原子的 5d 轨道分裂为 a₁, e, e₃ 个轨道, 而 6s 轨道本身就具有 a₁ 对称性. 轨道杂化时, 具有相同对称性的轨道彼此杂化, B_{5d} 体系生成 3 个具

有 a₁ 对称性的分子轨道和 3 个具有 e 对称性的分子轨道, 按能量高低排列依次为 1a₁, 1e, 2a₁, 2e, 3e, 3a₁.

对于 Lu 原子, 价电子组态为 5d¹ 6s², 具有 3 个价电子. 考虑杂质原子最近邻的 3 个 N 原子上的 3 个未配对电子和 Lu 的 3 个价电子, 掺杂体系共有 6 个电子, 它们按照能级高低依次填充分子轨道. 由于 1e 和 2a₁ 之间分裂很大, 6 个电子会完全占据 1a₁ 和 1e 能级 (自旋向上和自旋向下的能级都被占满), 使得 B_{Lu} 总磁矩为零. 对于 Hf 原子, 价电子组态为 5d² 6s², 共有 4 个价电子, 加上周围 3 个 N 原子上的 3 个未配对电子, 掺杂体系共有 7 个电

子, 其中 6 个电子将 $1a_1$ 和 $1e$ 轨道完全占据, 剩余的一个电子占据在 $2a_1$ 轨道, 使得 $2a_1$ 能级处于半满状态, B_{Hf} 总磁矩应为 $1 \mu_B$. 从图 2(b) 可以看出, 在 -3.596 eV 位置处存在 $2a_1$ 能级, 其自旋向上而且被电子占据. 当 Ta 原子取代 B 原子时掺杂体系共有 8 个电子, 其中 6 个电子将 $1a_1$ 和 $1e$ 轨道完全占据. 由于 $2a_1$ 能级和 $2e$ 能级的能量差别不大, 另外两个电子在 $2a_1$ 能级和 $2e$ 能级上自旋同向分布, 因此 B_{Ta} 总磁矩应为 $2 \mu_B$. 从图 2(c) 可以看到, 在 -4.305 和 -3.957 eV 处有自旋向上的杂质能级. 当 W 取代 B 时, 掺杂体系共有 9 个电子, 其中 6 个电子将 $1a_1$ 和 $1e$ 轨道完全占据, 另外 3 个电子在 $2a_1$ 能级和 $2e$ 能级上自旋同向分布, 因此 B_{W} 总磁矩应为 $3 \mu_B$. 图 2(d) 中在 -4.825 , -2.810 , -2.328 eV 处有自旋向上的杂质能级, 在 -3.141 , -2.852 , -1.941 eV 处有自旋向下的杂质能级. Re 掺杂时掺杂体系共有 10 个电子, 其中 6 个电子完全占据 $1a_1$ 能级和 $1e$ 能级, 其余 4 个电子 (3 个自旋向上、1 个自旋向下) 填充于 $2a_1$ 能级和 $2e$ 能级, 这是因为 $2e$ 能级和 $3e$ 能级之间的劈裂很大. 所以 B_{Re} 体系的总磁矩应为 $2 \mu_B$, 并且从图 2(e) 可以清晰地看出, 费米能级之下的杂质能级是 3 个自旋向上, 1 个自旋向下. Os 掺杂时掺杂体系共有 11 个电子, 6 个电子填充于 $1a_1$ 能级和 $1e$ 能级, 另外 5 个电子填充在 $2a_1$ 能级和 $2e$ 能级 (3 个自旋向上, 两个自旋向下), 因此导致 B_{Os} 总磁矩为 $1 \mu_B$. 对于 Ir 掺杂的体系, 其共有 12 个电子, 它们把 $1a_1$, $1e$, $2a_1$, $2e$ 轨道完全占据, 这导致 B_{Ir} 体系的总磁矩为零, 所以图 2(g) 中 TDOS 呈对称分布. 相对于 Ir 而言, Pt 多出一个电子, 这个电子填充在 $3e$ 能级上, 使得 B_{Pt} 总磁矩为 $1 \mu_B$. Au 比 Ir 多出两个电子, 这两个电子以自旋向上的方式同时填充在 $3e$ 能级上, 使得 B_{Au} 总磁矩为 $2 \mu_B$. Hg 比 Au 多出一个电子, 这个电子以自旋向下的方式

填充在 $3e$ 能级上, 因而 B_{Hg} 总磁矩为 $1 \mu_B$.

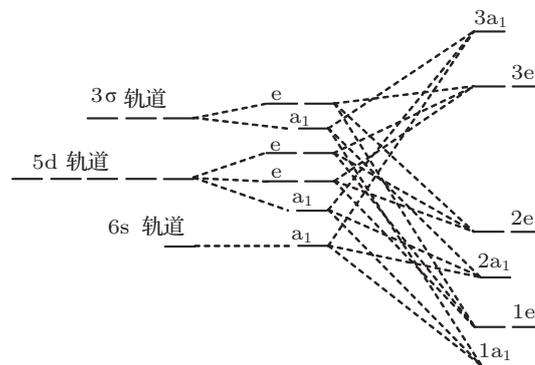


图 5 B_{5d} 体系的分子轨道和能级示意图

4 结论

采用第一性原理计算方法, 系统研究了 BNNT 中的 B 原子缺陷、N 原子缺陷以及过渡金属中的 5d 原子掺杂体系的几何结构、电子结构和磁性性质, 以及局域对称性对电子结构及体系磁矩的影响. 研究发现: 各种掺杂体系的几何结构主要接近于 C_{3v} , 但是 N_{5d} 的对称性明显偏离了 C_{3v} , 如在 Pt 取代 N 后, Pt 与最近邻的 3 个 B 原子的距离分别是 3.113, 3.113, 2.523 Å; 对于同一个掺杂原子, 取代 B 的掺杂体系的成键能比取代 N 的掺杂体系的成键能高; 当掺杂类型确定时, 成键能基本上随着掺杂原子的原子序数的增大而减小; 受电子排布和对称性的影响, 不同掺杂体系的磁矩分布不同, 其中 B_{Lu} , B_{Ir} , N_{Ir} , N_{Au} 的总磁矩为零, B_{Hf} , B_{Os} , B_{Pt} , B_{Hg} , N_{Hf} , N_{Os} , N_{Pt} , N_{Hg} 的总磁矩为 $1 \mu_B$, B_{Ta} , B_{Re} , B_{Au} , N_{Lu} , N_{Ta} , N_{Re} 的总磁矩是 $2 \mu_B$, B_{W} 和 N_{W} 的总磁矩为 $3 \mu_B$; 采用分子轨道理论并结合对称性, 解释了 5d 原子取代 B 原子时的杂质能级以及磁矩的变化规律.

[1] Blase X, Rubio A, Louie S G, Cohen M L 1994 *Europhys. Lett.* **28** 335
 [2] He K H, Zheng G, Lü T, Chen G, Ji G F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2908 (in Chinese) [何开华, 郑广, 吕涛, 陈刚, 姬广富 2006 物理学报 **55** 2908]
 [3] Jin C, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
 [4] 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]
 [5] 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
 [6] Neto A C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

[7] Balendhran S, Deng J K, Ou Z J, Walia S, Scott J, Tang J S, Wang K L, Field M R, Russo S, Zhuiykov S, Strano M S, Medhekar N, Sriram S, Bhaskaran M, Kalantar-zadeh K 2013 *Adv. Mater.* **25** 109
 [8] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [9] Zhang J D, Yang C, Chen Y T, Zhang B X, Shao W Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 106102 (in Chinese) [张建东, 杨春, 陈元涛, 张变霞, 邵文英 2011 物理学报 **60** 106102]
 [10] Wang G C, Yuan J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 970 (in Chinese) [王贵春, 袁建民 2003 物理学报 **52** 970]
 [11] Fert A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517
 [12] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660

- [13] Dong J C, Li H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17259
- [14] Dong J, Li H, Li L 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e56
- [15] Zhang X, Dong J, Wang Y, Li L, Li H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 12958
- [16] Jiménez I, Jankowski A F, Terminello L J, Sutherland D G J, Carlisle J A, Doll G L, Tong W M, Shuh D K, Himpfel F J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12025
- [17] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [18] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 1995 *Science* **269** 966
- [19] Li F, Zhu Z, Zhao M, Xia Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 16231
- [20] Wu J, Zhang W 2009 *Solid State Commun.* **149** 486
- [21] Esrafil M D, Behzadi H 2012 *Struct. Chem.* **24** 573
- [22] Zhao J, Tian Y, Dai B Q 2005 *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **52** 395
- [23] Wu R Q, Liu L, Peng G W, Feng Y P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122510
- [24] Shitade A, Katsura H, Kuneš J, Qi X L, Zhang S C, Nagaosa N 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 256403
- [25] Zhang H, Lazo C, Blügel S, Heinze S, Mokrousov Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 056802
- [26] Hu J, Alicea J, Wu R, Franz M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 266801
- [27] Han R S 2010 *Physics* **39** 753 (in Chinese) [韩汝珊 2010 物理 **39** 753]
- [28] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [29] Hohenberg P C, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [30] Li M, Zhang J Y, Zhang Y, Wang T M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 087301
- [31] Yildirim A, Koc H, Deligoz E 2012 *Chin. Phys. B* **21** 037101
- [32] Doudou B B, Chen J, Vivet A, Poilane C 2012 *J. Nanosci. Nanotechn.* **12** 8635
- [33] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [34] Lin Q, Chen Y H, Wu J B, Kong Z M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097103 (in Chinese) [林琦, 陈余行, 吴建宝, 孔宗敏 2011 物理学报 **60** 097103]
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Zhang J, Loh K P, Zheng J, Sullivan M B, Wu P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245301
- [37] Baei M T, Kaveh F, Torabi P, Sayyad-Alangi S Z 2011 *Eur. J. Chem.* **8** 609

Properties of 5d atoms doped boron nitride nanotubes: a first-principles calculation and molecular orbital analysis*

Zhang Zhao-Fu Geng Zhao-Hui Wang Peng Hu Yao-Qiao
Zheng Yu-Fei Zhou Tie-Ge[†]

(College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 21 August 2013; revised manuscript received 18 September 2013)

Abstract

The geometry, electronic structure and magnetic property of boron nitride nanotube (BNNT), whose boron/nitride atoms are substituted by 5d atoms (B_{5d} or N_{5d}), are investigated by first-principles calculations based on density functional theory. The pure-BNNT and BNNT with boron vacancy (V_B) or nitrogen vacancy (V_N) are also investigated for comparison. Results show that the local symmetry of B_{5d} system is similar to C_{3v} , however the N_{5d} system exhibits a large geometric deviation from C_{3v} . The total magnetic moments of doped systems are different from each other, and B_{5d} system present a strong regularity. The total density of states is presented, where impurity energy levels exist. The impurity energy levels and total magnetic moment can be explained by the molecular orbital theory under C_{3v} symmetry.

Keywords: first-principles calculation, 5d atoms, boron nitride nanotube, density functional theory

PACS: 63.20.dk, 76.30.He, 73.63.Fg, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.62.246301

* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 13JCQNJC00500), the Key Program of Science and Technology of Tianjin, China (Grant No. 11ZCKFGX01300), and the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 65012031).

[†] Corresponding author. E-mail: zhoutg@nankai.edu.cn