

BN 纳米带几何结构和电子性质 第一性原理研究

安 博

(渭南师范学院物理与电子工程学院,渭南 714000)

摘 要 采用第一性原理研究了不同带宽下 BN 纳米带的几何结构与电子性质。研究表明:随着带宽的增大,BN 纳米带边缘发生形变,键角增大,B-B 键键长增大。当带宽约为 1.7 nm 时,B-B 键发生断裂。电子性质研究表明:随带宽减小,最高占据轨道(HOMO)/最低非占据轨道(LUMO)能隙减小。对电子态密度(DOS)及费米能隙分析表明:BN 纳米带带宽越小,在费米能级处 DOS 越大,且费米能隙越小。这和 GNR 比较相似,说明 BN 纳米带越窄电子越容易从价带向导带跃迁。

关键词 BN 纳米带 几何结构 电子性质 第一性原理

中图法分类号 O493.5; **文献标志码** A

自 2004 年成功制备二维石墨烯片以后^[1],其优越的电学性质引起了人们对它的广泛研究。石墨烯片是指单层碳原子密堆排列成的二维正六边形蜂窝状点阵材料。不同尺寸的石墨烯片会呈现出不同性质。当石墨烯片在微米甚至更大的尺度下,将呈现半金属性;但是当石墨烯片的尺寸被裁剪至 100 nm 以下时,由于限域效应,石墨烯片将呈现半导体性^[2]。因而,根据不同的应用需要,可以通过此方法来调制石墨烯片的电子结构。其中,条状石墨烯片即石墨烯纳米带(GNR)最为引人关注,因为其电子结构可以通过石墨烯纳米带的宽度和边界原子几何结构来调制^[3]。它具有丰富的电子结构,且比碳纳米管更稳定、更易控制和生产,使得它在未来纳米器件应用领域有着不言而喻的重要地位。

研究表明,硼氮纳米管(BNNT)在室温下常为半导体或绝缘体^[4,5]、高温抗氧化^[6]等独特的物理化学性质,使得 BNNT 在某些特殊的应用领域优于碳纳米管(CNT)。现如今,对于 BNNT^[7]和 GNR^[8]

电子结构性质研究都均有报道,但鲜见关于 BN 纳米带的相关研究。本文对不同尺寸的 BN 纳米带几何结构与 GNR 进行比较,并讨论了带宽对 BN 纳米带的几何结构和电子性质的影响,旨在为研制 BN 纳米带的实验提供理论依据。

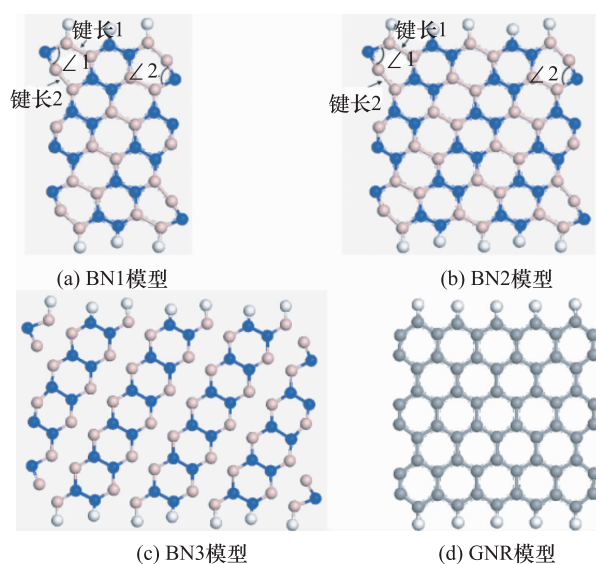


图1 结构优化以后的 BN 纳米带和 GNR 模型

1 模型与计算方法

本文对单层氮(N)、硼(B)原子密堆排列成的

2011年3月23日收到,4月2日修改

渭南师范学院科研

项目(10YKS007)资助

作者简介:安 博(1981—),陕西渭南人,讲师,硕士,研究方向:一维纳米材料电学性能。

二维正六边形蜂窝状点阵进行几何结构和电子性质的研究。纳米带两端用氢饱和,以消除边界效应对 BN 纳米带电子结构性质的影响。图 1(a)、(b)、(c)分别为不同带宽 BN 纳米带的模型(图中黑色原子为 N 原子,灰色原子为 B 原子,白色原子为 H 原子),图 1(d)为 GNR 模型。根据带宽不同,将 BN 纳米带分别表示为 BN1(带宽为~0.7 nm)、BN2(带宽为~1.2 nm)、BN3(带宽为~1.7 nm)。

本文理论计算运用 DMOL^[3]软件提供的密度泛函方法(DFT)^[9]。应用局域密度近似(LDA)方法处理电子间的交换关联作用,其具体形式为 PWC 格式。基函数采用极化泛函的双数值基组(DNP)。几何优化时的能量收敛标准为 3.0×10^{-4} eV,能量梯度和原子偏移分别为 0.54 eV/nm 和 3.0×10^{-2} nm。自洽场(SCF)的电荷密度收敛标准为 1×10^{-5} eV,在迭代运算过程中采用 Pulay 形式的密度混合法,Pulay 值为 6,混合电荷密度为 0.2。

2 结果分析及讨论

2.1 结构优化

经结构优化后(图 1),GNR 与 BN 纳米带中央的几何结构几乎无变化,但 BN 纳米带两侧发生形变,且带宽越宽,形变越严重。当带宽达到 1.7 nm 左右时,BN 纳米带出现断裂。因此制造 BN 纳米带时应尽量控制其带宽不要过大以免造成断裂。表 1 列出了 BN1—BN3 的键角和 B-B 键的键长。由表 1 可以看出,BN 纳米带的宽度越宽, $\angle 1$ 、 $\angle 2$ 键角越大。带宽对 B-N、N-N 键的键长几乎没有影响,却改变了 B-B 键的键长。由于键角不断增大,B-B 键的键长被拉长,即带宽越宽 B-B 键长越长。当 BN 纳米带带宽达到 1.7 nm 时,B-B 键出现断裂。通过对结构键序(bond order)的计算发现,B—B、N—N 和 B—N 原子间平均键序分别为 0.899、0.990 和 1.154,这也说明为什么随带宽增大 B-B 键出现断裂。

结合能反映体系的稳定性。能量越小,体系越稳定。表 1 同时给出了体系结合能随带宽的变化。

数据说明,体系结合能随带宽的增大而增大,其稳定性依次减小。

表 1 不同宽度的 BN 纳米带的键角及键长

	BN1	BN2	BN3
$\angle 1$	81.533°	81.871°	82.901°
$\angle 2$	93.800°	94.271°	94.687°
B-B 键长 1/nm	0.165 8	0.165 9	0.167 1
B-B 键长 2/nm	0.171 1	0.171 5	0.174 2
结合能/eV	259.93	418.33	

2.2 前线分子轨道

最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)对分子性质的影响非常重要,HOMO-LUMO 能隙的大小反映了电子从占据轨道向非占据轨道发生跃迁的能力,在一定程度上可代表分子参与化学反应的能力。

表 2 给出了不同带宽的 BN 纳米带的前线分子轨道 HOMO 和 LUMO 的轨道能量和能隙。由表 2 可以看出,带宽越小,能隙也就越小,电子跃迁时所需能量也相对较小。

表 2 BN1 与 BN2 的 HOMO 及 LUMO 的轨道能量和能隙

	BN1	BN2
HOMO/Ha	-0.174 524	-0.168 526
LUMO/Ha	-0.132 567	-0.126 082
LUMO-HOMO/Ha	0.041 957	0.042 444

图 2(a)、(b)分别给出 BN1 的 HOMO 及 LUMO 分布图,(c)、(d)则是 BN2 的 HOMO 及 LUMO 分布图。由图分析得出:BN1 与 BN 2 的 HOMO、LUMO 都分布在带中心,两侧无分布。并且 BN1 与 BN2 的 HOMO 分布在 N 原子上,这与 Hossein Roohi 等人对 BBNT 的结论相符^[10]。BN1 与 BN2 的 LUMO 都聚集在 B 原子上。进一步研究发现:带宽越小,HOMO 和 LUMO 的分布密度越大,这也是 BN1 能隙比 BN2 能隙小的原因。

2.3 电子态密度

为了进一步从电子结构出发讨论 BN 纳米带的电学性质,并与 GNR 进行比较,本文计算了 BN1、BN2 以及 GNR 的态密度(Density of states,即 DOS)

和赝能隙。

在 DOS 图中的费米能级两侧分别有两个尖峰,而这两个尖峰之间的 DOS 并不为零,利用峰分离技术可求出两个峰之间的距离,这个距离就是赝能隙。赝能隙直接反映了该体系成键的共价性的强弱:越宽,说明共价性越强。表 3 中列出了 BN1、BN2 及 GNR 的赝能隙。

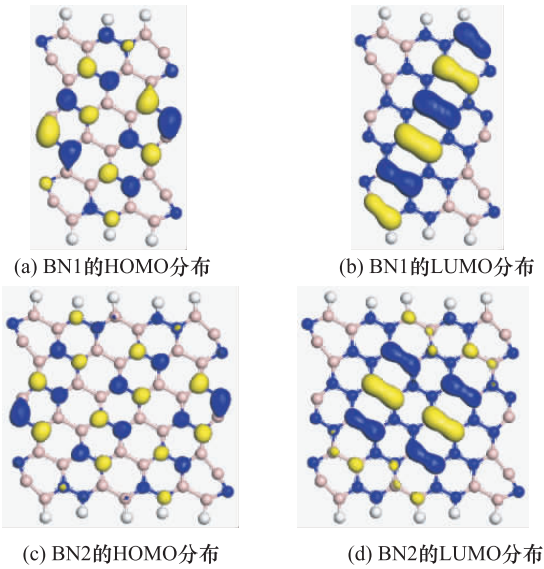


图 2 BN1、BN2 的最高占据轨道(HOMO)及最低非占据轨道(LUMO)的分布图

由表 3 可以看出,BN 纳米带的带宽越小,赝能隙越大,体系成键的共价性也越小,因此 BN 纳米带带宽越小越稳定。而 GNR 的赝能隙远大于 BN 纳米带的大。所以 GNR 体系间的共价性比 BN 纳米带的强,这也就是为什么在结构优化中 GNR 的结构形变很小而 BN 纳米带形变较严重的原因。也因此在实际中更容易合成 GNR。

表 3 BN1、BN2 及 GNR 的赝能隙

	BN1	BN2	GNR
右峰值/Ha	0.050 238	0.043 209	0.030 283
左峰值/Ha	-0.007 854	-0.012 36	-0.093 97
右峰值 - 左峰值/Ha	0.058 092	0.055 569	0.124 253

图 3 给出了没有外加电场的情况下,不同带宽的 BN 纳米带和 GNR 的 DOS 分布。由于电子主要分布在费米能级附近,即从 -0.8 Ha 到 0.2 Ha 区

间范围内的电子态,除此之外的电子分布几乎为零。由图可知,BN 纳米带的带宽越窄,处于费米面上方的态密度上的第一个峰(反键态峰)向低能区(费米面下方)发生移动幅度越大。也就是费米能级向导带发生漂移,使表面的势垒高度下降,电子由价带向导带跃迁时所需能量降低。和 GNR 相比,显然 GNR 的移动更大一些,但是可以看出 BN 纳米带的带宽越窄,也就越接近 GNR。

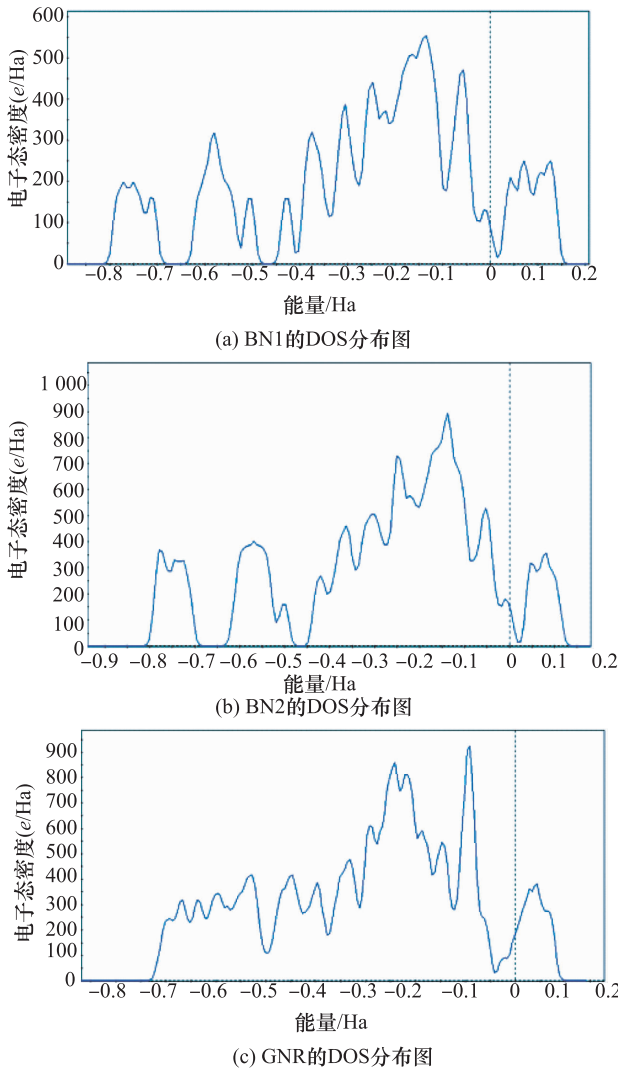


图 3 没有加电场下的 DOS 分布图

3 结论

对不同带宽的 BN 纳米带体系,运用密度泛函

理论(DFT)研究了其几何结构和电子性质。研究结果表明:在几何结构优化情况下,BN 纳米带越宽,形变越严重,且键角增大,B-B 键键长增长,说明窄的 BN 纳米带结构更稳定。BN1 的能隙(LUMO-HOMO)小于 BN2,其电子跃迁所需能量降低。从DOS 分布值得知,BN 纳米带的带宽越窄,费米能级向导带发生漂移,表面势垒高度降低,电子由价带向导带跃迁时所需能量降低。

参 考 文 献

1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Science, 2004; 5296: 666—669

2 Wilson M. Physics Today, 2006; 59: 21—23
3 Son Y Wi, Cohen M L, Louie S G. Phy Rev Lett, 2006; 97: 216803—216806
4 Blase X, Rubio A, Louie S G, *et al.* Europhys Lett,1994; 28: 335
5 Rubio A, Corkill J L, Cohen M L Phys Rev. B, 1994; 49: 5081—5084
6 Suryavanshi A P, Yu M, Wen J, *et al.* Appl Phys Lett, 2004; 84: 2527—2529
7 杨 敏,王六定,安 博,等. 物理学报,2009; 58: 7151—7155
8 于陕升,郑伟涛. 中国科技论文在线,2009; 4: 292—295
9 Delley B. The Journal Chemical Physics, 1990; 92: 508—517
10 Roohi H, Bagheri S. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2008; 856: 46—58

First-principles Study on the Electronic and Geometrical Structure of BN Nanobelt

AN Bo

(College of Physics and Electronic Engineering, Weinan Teachers University, Weinan 714000,P. R. China)

[Abstract] The geometrical structures and electronical properties of BN nanobelts with different width are investigated by first-principles study. The results show that with the increase of the belt’s width, the structure of BN nanobelt’s edge structure changes significantly. The bond angle and B-B bond length increase, B-B bond rupture when belt’s width achieve 1.7 nm. The results of electronical properties show that with the decrease of the belt’s width, the energy gap between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) decrease drastically, the density of states (DOS) at Fermi level increase and pseudogap decrease.

[Key words] BN nanobelt geometrical structure electronical property first-principle