论文

石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 的力学性质、电子结构和光学性质

侯循, 李春梅, 陈志谦*

西南大学材料与能源学部, 重庆 400715

*联系人, E-mail: chen_zq@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-01-03; 接受日期: 2019-02-12; 网络出版日期: 2019-05-28

国家自然科学基金(编号: 51601153)、重庆市基础研究与前沿技术研究项目(编号: cstc2017jcyjAX0195)和中央高校基本科研业务费(编号: XDJK2018C004)资助项目

摘要 本文采用基于密度泛函的第一性原理研究了石墨炔型 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的结构稳定性、力学性质、电子结构和光学性质. 结合能和声子谱验证了三种新结构是稳定存在的. 研究力学性质时发现, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 泊松比仅有0.41, 垂直于平面的方向具有较好的抗压缩能力; $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 的泊松比较大, 可用作柔性薄膜材料. 三种材料的带隙值分别是2.541, 0.241和1.711 eV, 均是直接带隙半导体. 这是因为B, N原子的介入打破了原有结构对称性, 从而打开了石墨炔的带隙值. 三种半导体的带隙值受应变的调控, 均随应变值的增加而带隙变窄. 光学性质表明新结构可对相当宽的能量范围内的光子产生响应. 其中, $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的光子吸收行为从可见光区开始, 而 $\beta\text{-BCN}$ 则可吸收从红外持续到紫外能量范围内的光子. 同时, 三种材料的反射率都很低, 光子透过率很强, 可用做吸波材料.

关键词 第一性原理, 石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1, 2)$, 力学性质, 电子结构, 光学性质

PACS: 31.15.es, 31.15.ae, 42.70.-a, 62.20.D-, 64.70.kg

1 引言

碳元素储存在两种天然的碳同素异形体中, 即分别由 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子构成的金刚石和石墨^[1]. 由于碳原子的杂化方式不同, 金刚石和石墨呈现出截然不同的物理性质. 长期以来, 碳材料以金刚石和石墨两种块状材料存在, 人们认为低维材料是不可能存在的. 直至1985年, 60个等效 sp^2 杂化碳原子构成的零维

富勒烯被成功制备^[2]. 在富勒烯研究工作的推动下, 日本科学家发现了一维的碳纳米管^[3]. 碳纳米管是由 sp^2 杂化碳原子构成的一维碳材料. 高度离域的 π 键和大的长径比使得碳纳米管具有杰出的导电性能和导热性能, 其电导率是铜导线的1000倍, 导热系数比金刚石高两倍^[4]. sp^2 杂化碳原子形成的碳同素异形体还有石墨烯. 石墨烯的成功制备极大地引领了二维材料的发展^[5-7].

引用格式: 侯循, 李春梅, 陈志谦. 石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 的力学性质、电子结构和光学性质. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 077301
Hou X, Li C M, Chen Z Q. The mechanical properties, electronic structure and optical properties of graphyne- $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 077301, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0005

2010年, Li等人^[8]成功合成了一种同时拥有sp和sp²两种杂化方式的石墨炔. 石墨炔结构早在1987年由Baughman通过理论计算预测提出, 炔键的存在使得石墨炔的晶体结构灵活多样, 故石墨炔是一类二维全碳分子的总称. 不同类型的石墨炔可通过在sp²杂化碳原子形成的石墨烯蜂窝巢结构中插入不同数量sp杂化碳原子形成的炔键获得^[9], 其中以 α -石墨炔、 β -石墨炔和 γ -石墨炔的研究为主^[10,11]. 近年来关于石墨炔的研究主要集中在通过第一性原理计算石墨炔的机械性能、电子结构^[12-14]以及其作为储能材料^[15,16]、催化剂^[17,18]和电池阳极材料^[19]的应用. 炔键的存在赋予了石墨炔独特的电子结构^[20]和光学性质^[21]. 石墨炔表现出自掺杂现象, 因此在布里渊区有带隙且能带上有两个方向相反的狄拉克锥. 同时, 石墨炔中的载流子在室温下有着较高的迁移率, 这使石墨炔有较高的电导率, 但其属于本征半导体^[22,23].

前人的研究发现三种石墨炔结构的带隙值在0–0.46 eV, 故调控石墨炔的带隙是扩大石墨炔应用前景的有效方法. 当前调控石墨炔带隙的研究分为施加应变^[24-26]和元素掺杂^[27-31]两类. 研究表明, 石墨炔带隙值可通过应变进行有效调控, 带隙值变化归因于施加应变条件下费米能级附近能量状态转变. 结果表明, 石墨炔有希望应用于应变调谐纳米电子学和光电子学^[25]. 在元素周期表中, 硼氮元素在碳元素周围, 原子半径接近、价电子数相近, 故硼氮元素成为掺杂石墨炔结构的首选. α 、 β 、 γ 三种石墨炔型的BN结构的电子结构和光学性质被系统地研究探索^[29,31-36]. 研究均表明, 硼、氮元素替换石墨炔中所有碳元素得到的BN结

构是宽带隙直接半导体(>4 eV), 并在紫外线下显示出强烈的光学响应. 对于石墨炔的研究而言, 探索更加有利于其半导体性质应用的带隙值是一个明确的研究方向. 全碳石墨炔的带隙值很小, 石墨炔型BN结构的带隙值又很大, 而保持了碳元素自身的石墨炔型BC_xN结构至今鲜有报道. 本研究基于第一性原理, 对三种全碳石墨炔结构进行硼氮元素替换, 得到新型的 α -BC₂N, β -BCN和 γ -BC₂N结构(图1). 同时, 验证了三种新结构的热力学稳定性和动力学稳定性, 并系统地研究硼氮元素对石墨炔的调控作用和三种新结构的电子结构、光学性质以及应变和硼氮元素对它们电子结构的调控作用.

2 计算方法

2.1 计算参数

本文计算方法采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理方法^[37], 由Materials Studio软件下的CASTEP程序包执行计算^[38]. 计算过程中对晶体的周期性边界条件进行约束, 晶体波函数由平面波基矢展开并选用超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential, USPP)来模拟离子实与价电子间相互作用的势场^[39]. 超软赝势引入了广义的正交归一化条件, 使波函数更平滑, 所需要的平面波基底函数更少. 交换关联函数选用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法^[40]. 广义梯度近似通过引入电荷梯度来修正电荷密度的局域变化, 在能量、结构、带隙等计算中和实

图1 (网络版彩图)石墨炔型BC_xN(x=1,2)的晶体结构. (a) α -BC₂N; (b) β -BCN; (c) γ -BC₂N
Figure 1 (Color online) The structures of graphyne-BC_xN(x=1,2). (a) α -BC₂N; (b) β -BCN; (c) γ -BC₂N.

验结果比较符合. 原子赝势计算考虑的C原子外层电子组态为 $2s^2 2p^2$, B原子外层电子组态为 $2s^2 2p^1$, N原子外层电子组态为 $2s^2 2p^3$. 根据收敛性测试, 本文中所有计算采用的平面波截断能为500 eV, 选用 $11 \times 11 \times 1$ 的特殊K点对 α -BC₂N结构和 β -BCN, γ -BC₂N结构的布里渊区进行积分求和. 收敛条件设置为系统总能量在 1×10^{-6} eV以内变化, 优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于0.01 eV/Å, 并使得晶胞剩余应力低于0.02 GPa, 公差偏移小于 5×10^{-4} Å. 为了避免层间作用力的影响, 真空层设置为15 Å. 采用BFGS算法对模型进行结构优化^[41], 在优化后的模型结构基础上进行声子谱、电子结构和光学性质的计算分析. 本文选用有限位移方法计算声子谱, 布里渊区内的计算路径和能带一致.

2.2 计算模型

本文研究的三种 α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N结构源于 α -, β -, γ -石墨炔. 由于 α -, β -, γ -石墨炔中的碳原子杂化方式既有sp杂化也有sp²杂化, 在设计石墨炔型BC_xN时, 本研究采用三种方法替换石墨炔中的C原子. 即通过等数量的B, N原子取代 α -, β -, γ -石墨炔结构sp²杂化的碳原子; 取代 α -, β -, γ -石墨炔结构sp杂化的碳原子以及碳链上的所有碳原子. 为方便叙述, 本文把含有炔键的碳原子单元称作碳链, 三种石墨炔结构的碳链两端是两个sp²杂化的碳原子, 碳链中间则是两个sp杂化的碳原子. 在对各种可能的模型进行几何优化后, 根据能量最低原则, 得到 α -BC₂N, β -BCN和 γ -BC₂N结构. 三种石墨炔型BC_xN($x=1,2$)的结构分别如图1(a)–(c)所示. 三种新结构的单胞各由8, 18和12个原子构成, 结构图中的粉色、灰色、蓝色小球分别表示硼、碳、氮原子.

子. α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N均含有种类丰富的化学键. 其中, α -BC₂N包含的5种化学键分别是取代sp²杂化碳原子的N和取代sp杂化碳原子的B形成的N—B键、B原子和N原子同时取代sp杂化碳原子形成的B—N键、B原子与碳原子结合形成的C—B键、N原子与碳原子结合形成的C—N键以及保留的炔键. β -BCN和 γ -BC₂N则各含4类化学键, 分别是B, N原子同时取代sp杂化碳原子形成的B—N键、它们与碳原子结合形成的C—B键、C—N键以及两个sp²杂化碳原子形成的C—C键.

3 分析与讨论

3.1 结构稳定性

为证明本文提供的计算参数可靠, 我们采用同样参数计算了 α -, β -, γ -石墨炔结构, 并将优化后得到的晶体常数和前人研究进行对比. 结果表明, 与其他研究中的数值误差极小, 如表1所示, 证明本研究所采用的参数及得到的结果是可靠的.

基于密度泛函理论第一性原理, 本文对 α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N进行优化并获得基态下的能量, 从而确定了三种新结构的最佳晶格常数. α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N的晶格参数、结合能、结合键种类以及键长、体系总能量和单原子能如表1所示^[9]. 关于 α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N的性能计算必须建立在结构稳定的基础上, 本文分别提供结合能来验证三种新模型的热力学稳定性, 并采用分子动力学计算声子谱进一步验证它们的动力学稳定性, 从而证明本研究设计的三种石墨炔型BC_xN($x=1,2$)是合理且存在的.

稳定性被定义为从0 K下的凝聚相中分离出原子

表1 石墨炔型BC_xN($x=1,2$)结构的结合能 E_{coh} (eV), 晶格常数 a, b (Å)和键的种类及键长

Table 1 Graphyne-BC_xN($x=1,2$) parameters: Cohesive energy E_{coh} (eV), lattice constants a, b (Å), bond type and bond length (Å)

	α -BC ₂ N	β -BCN	γ -BC ₂ N	α -graphyne	β -graphyne	γ -graphyne
E_{coh}	-7.801	-7.889	-8.281	—	—	—
($a=b$)	7.094	9.661	6.954	6.948 (6.966 ^[9])	9.986 (9.480 ^[9])	6.875 (6.890 ^[9])
N—B	1.411	1.263	1.266	—	—	—
B—N	1.260	—	—	—	—	—
C—B	1.515	1.515	1.450	—	—	—
C—C	1.220	1.399	1.420	—	—	—
C—N	1.360	1.353	1.349	—	—	—

的能量, 而晶体的结合能则是自由原子结合为晶体所释放的能量. 这两个能量大小是相等的, 故而材料的热力学稳定性可以根据结合能来判断. 结合能 E_{coh} 的值可由以下公式得到:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{total}} - (nE_{\text{B}} + mE_{\text{C}} + qE_{\text{N}})}{n + m + q}, \quad (1)$$

式中 E_{total} 代表计算体系的总能量, E_{B} , E_{C} , E_{N} 分别代表 B, C, N 原子的单原子能量, n , m 和 q 表示体系中 B, C, N 原子数量.

α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 的结合能分别是 -7.801, -7.889 和 -8.281, 结合能均为负值, 说明三种结构的热力学性质是稳定的.

α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 的声子谱分别如图 2(a)–(c) 所示. 由于三种结构分别由 8, 18 和 12 个原子构成, 故 α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 分别含有 24, 54 和 36 条支频. 由于所有支频的频率均大于 0, 没有虚频, 这证明了低温下, α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 在动力学上是稳定的.

3.2 力学性质

材料的弹性是晶体内部缺陷和化学键共同作用的结果. 二维材料的弹性模量 $B^{2\text{D}}$ 、杨氏模量 $E^{2\text{D}}$ 和泊松比 ν 均与弹性常数 C_{ij} 相关. 弹性常数 C_{ij} 表征晶格在弹性极限内对外部应力的响应, 可通过最小二乘法拟合从头应力计算得到^[42]. 与传统三维材料不同的是, 二维材料的弹性计算是在平面上进行拉升或压缩, 计算得到的弹性常数是晶体的[01]方向和[10]方向上的值,

故有效弹性常数只有 C_{11} , C_{12} 和 C_{22} . 二维材料的弹性模量 $B^{2\text{D}}$ 、杨氏模量 $E^{2\text{D}}$ 和泊松比 ν 可通过以下公式计算得到^[43]:

$$B^{2\text{D}} = \frac{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}{4}, \quad (2)$$

$$E^{2\text{D}} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}, \quad (3)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}. \quad (4)$$

α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 与弹性性质相关的各数值在表 2 中可见. 弹性模量 $B^{2\text{D}}$ 是衡量薄膜材料抵抗拉伸的参数, 杨氏模量 $E^{2\text{D}}$ 是指在弹性极限内, 材料抵抗切应变下材料形变的能力. 三种结构的弹性常数、弹性模量和杨氏模量大小关系表现为 γ -BC₂N 最大, 接近石墨烯的一半, β -BCN 次之. 这个变化趋势和结合能呈现出来的是一致的. 材料力学性质是晶体内部缺陷和结合键共同作用的结果, 这说明 γ -BC₂N 的结合键是最强的, 而 α -BC₂N 的结合键相对最弱. 石墨烯的泊松比小于 0.5, 其在轴向上的拉伸性能很好, 在垂直方向上却不会被严重压缩, 显示出杰出的不可压缩性. 此外, 具有杰出抗压能力材料泊松比均小于 0.5, γ -BC₂N 的泊松比是 0.41, 这意味着 γ -BC₂N 面内能在垂直应力作用下保持不变. 而 α -BC₂N 和 β -BCN 的泊松比数值较大, 这是由于平面内原子的密度较小导致的.

为了探索材料从弹性形变区域到不稳定阶段的变化规律, 我们计算了 α -BC₂N, β -BCN, γ -BC₂N 沿[10]和

图 2 (网络版彩图) 三种石墨炔型 BC_xN (x=1,2) 晶体结构的声子谱. (a) α -BC₂N; (b) β -BCN; (c) γ -BC₂N

Figure 2 (Color online) Schematic diagrams of phonon spectrum of graphyne crystal structure. (a) α -BC₂N; (b) β -BCN; (c) γ -BC₂N.

表 2 石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 结构的弹性常数 C_{ij} (GPa m^{-1})、弹性模量 $B^{2\text{D}}$ (GPa m^{-1})、杨氏模量 $E^{2\text{D}}$ (GN m^{-1})和泊松比 ν

Table 2 Elastic constants C_{ij} (GPa m^{-1}), elastic modulus $B^{2\text{D}}$ (GPa m^{-1}), Young's modulus $E^{2\text{D}}$ (GN m^{-1}) and Poisson's ratio ν of graphyne- $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$

参数	$\alpha\text{-BC}_2\text{N}$	$\beta\text{-BCN}$	$\gamma\text{-BC}_2\text{N}$
C_{11}	53.809	112.364	186.984
C_{12}	47.018	74.527	76.705
C_{22}	53.809	112.364	186.984
$\nu^{2\text{D}}$	0.874	0.663	0.410
$E^{2\text{D}}$	12.725	62.933	134.622
$B^{2\text{D}}$	50.414	93.446	113.190

[01]方向的拉伸应力-应变曲线. 通常情况下, 当对材料施加应变时, 随着应变量的增加, 材料会从弹性变形阶段过渡到不稳定区域, 随着应变的持续增加, 材料最终断裂. 图3呈现出了三种材料的应力-应变曲线很好得符合了这一变化规律. $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的拉伸强度分别是3.33, 3.01和5.02 GPa. $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 可被拉伸16%, $\beta\text{-BCN}$ 则在应变量达到10%就被破坏. 三种材料不同的拉伸强度是由化学键强度差异决定的. 这说明了 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 中B, N原子形成的化学键以及二者与C原子结合成的化学键强度最大. 从图中还可得出抗应变能力与含碳量有关的结论. 抗应变能力最弱的 $\beta\text{-BCN}$ 结构含碳量最低, 而其他两种材料含碳量均为50%, 最大应变值均为18%.

3.3 电子结构

本文通过讨论三种石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 的能带和原子分波态密度来分析其电子结构. $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的能带图和B, C, N原子的分波态密度图分别按顺序对应图4, 其中粉色虚线代表费米能级. 观察图(a₁), (b₁)和(c₁)可以知道 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 均是直接带隙半导体, 其带隙值分别是2.541, 0.241和1.711 eV. 未采用B, N元素替换C元素之前 α , β , γ -石墨炔的带隙值分别是0, 0.028和0.447 eV. 由此可知掺杂B, N原子打开了石墨炔的带隙值, 这是由于B, N原子的介入打破了原有结构对称性导致的, 并且本研究中的 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 半导体的带隙值是较为理想的.

B, N原子分别有3个价电子和5个价电子, 等量替代C原子后, 整个体系的总电子数保持不变, 但引入了等量的正电子和负电子, 这直接改变了电子从价带跃

图 3 (网络版彩图)三种石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 晶体结构沿[10]和[01]方向拉伸的应力-应变曲线图

Figure 3 (Color online) The diagram of tensile stress-strain curves along the [10] and [01] direction.

迁至导带以及相互之间杂化成键的现象. 为了明确各元素对三种新结构的作用, 分析不同原子轨道对能带的贡献是至关重要的. 图(a₂), (b₂)和(c₂)分别是 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 中B, C, N原子的分波态密度图. 费米能级附近的能带是研究电子结构的关键, 从图中可知, 三种结构费米能级附近的能带较宽且起伏比较大, 这说明该能量范围内的电子离域程度大, 这些电子比较容易跃迁, 是导电的主要贡献者. 结合原子分波态密度分析发现 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 费米能级附近(-5~5 eV)的能带主要由各原子的p轨道贡献, 而这其中C原子p轨道上的电子占主要部分, N原子其次, B原子贡献量相对较小.

为进一步探索每个原子的电荷值和轨道电子占据数, 我们还计算了Mulliken电荷和原子轨道布居数, 结果如表3所示. $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 由2个B原子、4个碳原子和2个N原子构成. 其中 sp^2 位置的B, N原子和 sp 位置的B, N原子是不等价的, 分别连接B, N原子的C原子也是不等价的. 为了便于区分, 表格中分别以 B_1 , B_2 , C_{1-2} , C_{3-4} , N_1 和 N_2 表示. $\beta\text{-BCN}$ 分别含有6个B, C, N原子且同类原子对 $\beta\text{-BCN}$ 的贡献是一致的. $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 由3个B原子、6个C原子和3个N原子构成, B, N原子对 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的贡献相同, 分别连接B, N原子的C原子以 C_{1-3} 和 C_{4-6} 区分. 三种结构中的带正电荷的B原子与带负电荷的N原子和C原子成键, 带正电的C原子和N原子形成化学键, 剩余C原子之间形成C—C键. 化学键种类在结构稳定性部分已经呈现, 这里不再赘述.

图 4 (网络版彩图)三种石墨炔型 BC_xN ($x=1,2$)的能带结构: (a1) α - BC_2N , (b1) β -BCN和(c1) γ - BC_2N ; 和原子分波态密度: (a2) α - BC_2N , (b2) β -BCN和(c2) γ - BC_2N

Figure 4 (Color online) Energy band of graphyne- BC_xN ($x=1,2$): (a1) α - BC_2N , (b1) β -BCN and (c1) γ - BC_2N ; Partial density of state of atom: (a2) α - BC_2N , (b2) β -BCN and (c2) γ - BC_2N .

观察 α - BC_2N , β -BCN和 γ - BC_2N 中各原子p轨道的布居数发现, C原子值最大, N原子次之, B原子最小. 该结论和根据原子分波态密度图得出的结论是一致的.

半导体材料在应力环境下服役时其导电性可能会发生变化, 故本文还探索了应变对三种石墨炔型 BC_xN ($x=1,2$)带隙的影响, 寻找应变和带隙值变化的规律, 以期能够按服役条件调控 α - BC_2N , β -BCN和 γ - BC_2N 的带隙值. 图5中(a)–(c)呈现了不同拉伸应变变量下 α - BC_2N 和

γ - BC_2N 的带隙值的变化规律. 图中费米能级上下的实线代表导带底和价带顶的能带. 在探索三种材料力学性质时发现, α - BC_2N 和 γ - BC_2N 在应变达到16%时结构被破坏, β -BCN则在应变为10%时结构被破坏. 故研究应变调控带隙值的过程中, α - BC_2N 和 γ - BC_2N 的最大应变值是14%, β -BCN最大应变值则为10%. 研究表明, 当对三种不同构型的材料施加不同程度的应变时, 价带顶的位置不变, 而导带底的位置逐渐降低. 这表明三者的带隙值均随应变的增加而线性减小, 但是直接带

表 3 石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 结构中每个原子的Mulliken电荷和p轨道上原子布居数**Table 3** Mulliken charge and atomic populations of p orbital of B, C and N atom about three structures

Structure	Atom	Charge	Population
$\alpha\text{-BC}_2\text{N}$	B_1	0.99	1.57
	B_2	0.68	1.72
	C_{1-2}	0.11	2.97
	C_{3-4}	-0.22	3.10
	N_1	-0.83	4.27
	N_2	-0.62	4.16
$\beta\text{-BCN}$	B_{1-6}	0.79	1.67
	C_{1-6}	-0.16	3.04
	N_{1-6}	-0.63	4.17
$\gamma\text{-BC}_2\text{N}$	B_{1-3}	0.81	1.64
	C_{1-3}	-0.34	3.20
	C_{4-6}	0.17	2.80
	N_{1-3}	-0.65	4.19

隙的特征没有被改变. 在应变量到达三种结构的最大应变值时, 其中 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 的带隙值从2.541 eV变为2.240 eV, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 带隙值从1.711 eV减小到1.053 eV, $\beta\text{-BCN}$ 由于自身带隙值很小, 故带隙的变化极其微小. $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的带隙值变化最大, 说明其对应变更为敏感. 应变使带隙值发生变化的原因是 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 化学键被拉长, 电子间的相互束缚作用被削弱, 载流子更易于被激发跃迁^[44].

图6分别展现了 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 在压缩

应变作用下的带隙值. $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 在压缩应变变量分别达到14%和16%时, 结构严重变形. 故本文在研究压缩应变对它们带隙的调控作用时, 最大压缩变量取12%和14%. 根据图6(a)和(c)发现, $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的带隙值随着压缩应变量的增加而增加, 与拉伸应变作用下的变化规律相反. 其中, $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$ 的带隙值从2.541 eV增加到2.713 eV, $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 带隙值从1.711 eV变为1.785 eV. $\beta\text{-BCN}$ 的带隙值随压缩应变的增加而减小, 与拉伸应变的调控规律一致, 在应变变量达到6%时, 带隙值仅为0.021 eV. 应变变量大于6%后, 价带越过费米能级, 带隙消失, 故文中仅呈现出最大应变量为6%的带隙.

3.4 光学性质

由于 $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 是二维材料, 故本文探索了三种材料垂直方向上的光学性质. 光子通过材料时会与材料中的电子相互作用从而发生光吸收现象. 研究材料中的光吸收现象可以揭示材料的宏观光学性质的本质, 而光学性质由复介电函数 $\epsilon(\omega)$ 的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 决定. 介电常数虚部与介质吸收功率有着内在联系, 故介电常数虚部可通过计算直接得出. 根据克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)色散关系, 介电常数实部可根据已知的介电常数虚部推导出, 吸收谱、折射率都可根据实部和虚部计算得到. 图7(a)–(d)分别对应三种结构的介电常数虚部、实部、吸收系数、反射率与光子能量的关系图谱.

介电函数的虚部可反应电子发生带间跃迁情况. 从图7(a)中可知, $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$, $\beta\text{-BCN}$ 和 $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$ 的第一个峰

图 5 (网络版彩图)不同拉伸应变下的三种石墨炔型 $\text{BC}_x\text{N}(x=1,2)$ 带隙变化图. (a) $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$; (b) $\beta\text{-BCN}$; (c) $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$
Figure 5 (Color online) Variation of bandgaps under different tensile strain of graphyne. (a) $\alpha\text{-BC}_2\text{N}$; (b) $\beta\text{-BCN}$; (c) $\gamma\text{-BC}_2\text{N}$.

图 6 (网络版彩图)不同压缩应变下的三种石墨炔型 $BC_xN(x=1,2)$ 带隙变化图. (a) α - BC_2N ; (b) β -BCN; (c) γ - BC_2N
 Figure 6 (Color online) Variation of bandgaps under different compressive strain of graphyne. (a) α - BC_2N ; (b) β -BCN; (c) γ - BC_2N .

图 7 (网络版彩图)三种结构的介电常数虚部(a)、实部(b)、吸收谱(c)和反射率(d)
 Figure 7 (Color online) (a), (b), (c) and (d) are the imaginary and real parts of dielectric function, absorption spectra and reflectivity.

值出现在2.90, 0.83和2.27 eV处. 这些数值与电子的带间跃迁相关联, 代表入射光子能量达到相应值时, 电子从价带跃迁到导带. 而低于峰值对应的能量范围内电子是在带内发生跃迁. 介电函数虚部中的峰值对应的光子能量与三种结构的带隙值对应较好.

从图7(b)中可知道三种材料在光子能量为0 eV的静态介电常数 $\epsilon_f(0)$ 分别是1.77, 10.22和2.65. β -BCN的静态介电常数值很大, 这说明此时电子间的极化程度

大, 有较强的屏蔽效应. 随着光子能量的增加, β -BCN的介电函数值急剧减小, 这是因为达到材料带隙能量后, 价带上的电子跃迁到导带上后载流子数量增加, 电子间的极化作用减弱. α - BC_2N 和 γ - BC_2N 变化规律则与之相反.

为了更加了解 α - BC_2N , β -BCN和 γ - BC_2N 的光学性质, 我们还计算了它们的吸收谱和反射率. 吸收系数表示光子通过材料时未损失的能量分数. 图7(c)表明三

种结构均是光子能量达到带隙值后才发生吸收. α -BC₂N 和 γ -BC₂N 的光子吸收行为从可见光区域开始, 而 β -BCN 则可吸收从红外持续到紫外能量范围内的光子. 三种材料的第一个吸收峰值出现的能量与介电函数虚部的一致. 三种材料的反射率都很低, 尤其是 α -BC₂N 和 γ -BC₂N, 这表明它们的光子透过率很强, 可用作特殊的防反射涂层材料.

4 结论

本文基于密度泛函理论的第一性原理, 采用 CASTEP 软件包分别对 α -, β -, γ -石墨炔进行 B, N 元素掺杂, 设计出新型 α -BC₂N, β -BCN 和 γ -BC₂N 结构. 对三种结构的稳定性、力学性质、电子结构和光学性质进行计算分析, 并探究了应变对带隙的调控作用. α -BC₂N, β -BCN 和 γ -BC₂N 的结合能均为负值且声子谱无虚频, 证明了三种结构的热力学稳定性和动力学稳定性. 新结构的化学键种类丰富, 其中 α -BC₂N 包含 5 类化学键, β -BCN 和 γ -BC₂N 有 4 种化学键.

通过分析材料的泊松比, 发现 γ -BC₂N 的垂直与面

内的不可压缩性最好. 能带计算表明三种材料均是直接带隙半导体, 带隙值分别是 2.541, 0.241 和 1.711 eV. B, N 原子的介入打破了原有结构对称性, 从而扩展了石墨炔的带隙值. 结合原子分波态密度分析发现, 三种材料费米能级附近的能带主要由各原子的 p 轨道贡献. 其中, C 原子 p 轨道上的电子占主要部分, N 原子其次, B 原子贡献量相对较小. 探索拉伸应变对带隙的调控规律时发现, 分别对 α -BC₂N, β -BCN 和 γ -BC₂N 施加不同程度的应变时, 由于化学键被拉长, 电子间的相互作用被削弱导致载流子更容易跃迁. 从而它们的带隙值均随拉伸应变的增加而线性减小, 但直接带隙的特征没有被改变. 关于光学性质, 三种材料均在相当宽的能量区域内对光子产生响应, β -BCN 可吸收从红外持续到紫外能量范围内的光子, 而 α -BC₂N 和 γ -BC₂N 的光子吸收行为则从可见光区开始. 三种材料的介电函数表明电子开始发生带间跃迁对应的能量值分别是 2.90, 0.83 和 2.27 eV. 三种材料的反射率都很低, 这表明它们的光子透过率很强, 可用做特殊的吸波材料. α -BC₂N, β -BCN 和 γ -BC₂N 的光电特性使其在纳米光电器件方面有潜在的应用.

参考文献

- Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 2010, 9: 868–871
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- Collins P G, Hersam M, Arnold M, et al. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3128–3131
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379
- Li G, Li Y, Liu H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- Puigdollers A R, Alonso G, Gamallo P. First-principles study of structural, elastic and electronic properties of α -, β - and γ -graphyne. *Carbon*, 2016, 96: 879–887
- Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *J Chem Phys*, 1987, 87: 6687–6699
- Wu W, Guo W, Zeng X C. Intrinsic electronic and transport properties of graphyne sheets and nanoribbons. *Nanoscale*, 2013, 5: 9264–9276
- Özçelik V O, Ciraci S. Size dependence in the stabilities and electronic properties of α -graphyne and its boron nitride analogue. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 2175–2182
- Sevinçli H, Sevik C. Electronic, phononic, and thermoelectric properties of graphyne sheets. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 223108
- Kang J, Li J, Wu F, et al. Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20466–20470
- Lee S H, Jhi S H. A first-principles study of alkali-metal-decorated graphyne as oxygen-tolerant hydrogen storage media. *Carbon*, 2015, 81: 418–

- 16 Liu Y, Liu W, Wang R, et al. Hydrogen storage using Na-decorated graphyne and its boron nitride analog. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 12757–12764
- 17 Ma D W, Li T, Wang Q, et al. Graphyne as a promising substrate for the noble-metal single-atom catalysts. *Carbon*, 2015, 95: 756–765
- 18 Wu P, Du P, Zhang H, et al. Graphyne-supported single Fe atom catalysts for CO oxidation. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1441–1449
- 19 Hwang H J, Koo J, Park M, et al. Multilayer graphynes for lithium ion battery anode. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6919–6923
- 20 Chen J, Xi J, Wang D, et al. Carrier mobility in graphyne should be even larger than that in graphene: A theoretical prediction. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1443–1448
- 21 Shao Z G, Sun Z L. Optical properties of α -, β -, γ -, and 6,6,12-graphyne structures: First-principle calculations. *Phys E-Low-dimen Syst Nanostruct*, 2015, 74: 438–442
- 22 Malko D, Neiss C, Viñes F, et al. Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent Dirac cones. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 086804
- 23 Narita N, Nagai S, Suzuki S, et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys Rev B*, 1998, 58: 11009–11014
- 24 Wang G, Si M, Kumar A, et al. Strain engineering of Dirac cones in graphyne. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 213107
- 25 Yue Q, Chang S, Kang J, et al. Mechanical and electronic properties of graphyne and its family under elastic strain: Theoretical predictions. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 14804–14811
- 26 Hou X, Xie Z, Li C, et al. Study of electronic structure, thermal conductivity, elastic and optical properties of α , β , γ -graphyne. *Materials*, 2018, 11: 188
- 27 Ruiz-Puigdollers A, Gamallo P. DFT study of the role of N- and B-doping on structural, elastic and electronic properties of α -, β - and γ -graphyne. *Carbon*, 2017, 114: 301–310
- 28 Liang B, Bai H, Huang Y. Theoretical investigation on electronic properties and carrier mobilities of BN-substituted graphyne nanoribbons. *Comput Theor Chem*, 2017, 1115: 261–269
- 29 Behzad S. Structural and electro-optical properties of bilayer graphyne like BN sheet. *Solid State Commun*, 2016, 248: 27–31
- 30 Mu Y, Li S D. Multiple Dirac cones in BN co-doped β -graphyne. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 7339–7344
- 31 Behzad S. *Ab initio* study of electronic properties and dielectric response of graphyne-like boron nitride sheet. *Opt Quant Electron*, 2016, 48: 379
- 32 Bhattacharya B, Singh N B, Sarkar U. Pristine and BN doped graphyne derivatives for UV light protection. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115: 820–829
- 33 Bhattacharya B, Singh N B, Mondal R, et al. Electronic and optical properties of pristine and boron-nitrogen doped graphyne nanotubes. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 19325–19341
- 34 Yun J, Zhang Y, Wang K, et al. Electronic structure and optical properties of graphyne-like BN nanotubes. *Comput Mater Sci*, 2016, 123: 79–84
- 35 Asadpour M, Malakpour S, Faghhihnasiri M, et al. Mechanical properties of two-dimensional graphyne sheet, analogous system of BN sheet and graphyne-like BN sheet. *Solid State Commun*, 2015, 212: 46–52
- 36 Becton M, Zeng X, Wang X. Mechanical properties of the boron nitride analog of graphyne: Scaling laws and failure patterns. *Adv Eng Mater*, 2016, 18: 1444–1452
- 37 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 38 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 39 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 40 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 41 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput J*, 1970, 13: 317–322
- 42 Le Page Y, Saxe P. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress. *Phys Rev B*, 2002, 65: 104104
- 43 Andrew R C, Mapasha R E, Ukpong A M, et al. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Phys Rev B*, 2012, 85: 125428
- 44 Jiao L, Hu M, Peng Y, et al. Electronic, elastic, and optical properties of monolayer BC_2N . *J Solid State Chem*, 2016, 244: 120–128

The mechanical properties, electronic structure and optical properties of graphyne-BC_xN(x=1,2)

HOU Xun, LI ChunMei & CHEN ZhiQian^{*}

Department of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

In this paper, the structural stability, mechanical properties, electronic structure and optical properties of α -BC₂N, β -BCN and γ -BC₂N were studied by the first-principles based on density functional theory. Cohesive energy and phonon spectra verify that these structures are stable. When studying the mechanical properties, it is found that the γ -BC₂N Poisson's ratio is 0.41, which has better resistance to compression in the direction perpendicular to the plane; the Poisson of α -BC₂N and β -BCN is relatively large and can be used as a flexible film material. The band-gap values of the three materials are 2.541, 0.241 and 1.711 eV, respectively, which are direct band-gap semiconductors. B and N atoms break the original structure symmetry, and band gap values of these structures are enlarged. The band gap values of the three semiconductors are regulated by strain, and the band gaps are narrowed as the strain value increases. Optical properties indicate that the new structure can respond to photons in a fairly wide range of energies. Among them, the photon absorption behavior of α -BC₂N and γ -BC₂N starts from the visible region, while β -BCN absorbs photons from the infrared to the ultraviolet energy range. At the same time, the reflectivity of the three materials is very low, the photon transmittance is very strong, and it can be used as an absorbing material.

the first principle, graphyne-BC_xN(x=1, 2), mechanical properties, electronic structure, optical properties

PACS: 31.15.es, 31.15.ae, 42.70.-a, 62.20.D-, 64.70.kg

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0005](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0005)