

# 3d过渡金属Co掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究\*

廖建<sup>1)</sup> 谢召起<sup>1)</sup> 袁健美<sup>2)†</sup> 黄艳平<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)

(2014年3月19日收到; 2014年4月29日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了横截面为五边形和六边形的核壳结构硅纳米线的过渡金属Co原子替代掺杂. 通过比较形成能发现, 核心位置掺杂、壳层单链掺杂以及外壳层全替代掺杂的硅纳米线都具有稳定性, 其中核心位置掺杂结构的稳定性最高. 掺杂体系均呈现金属性, 随着掺杂浓度的增加, 电导通道数增加. Co原子掺杂的硅纳米线呈现铁磁性, 具有磁矩. Bader电荷分析表明, 电荷从Si原子转移至过渡金属Co原子. 与自由态时过渡金属Co原子的磁矩相比, 体系中Co原子的磁矩有所降低, 这主要是由Co原子4s轨道向3d/4p轨道的电荷转移以及4s, 3d, 4p的上自旋电子转移至下自旋导致的.

**关键词:** 硅纳米线, 过渡金属, 第一性原理, 掺杂

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.163101

## 1 引言

硅纳米线是准一维的量子结构, 近年来受到了广泛关注<sup>[1-8]</sup>. 由于其独特的结构和优异的光学性能<sup>[9]</sup>、电学性能<sup>[10]</sup>、磁学性能<sup>[11]</sup>和热传导性能<sup>[12]</sup>, 硅纳米线在微纳电子器件和自旋电子器件中具有重要的应用前景. 掺杂是实现硅纳米线应用的重要手段. 研究表明, 在有限长的小直径硅纳米线表面利用3d过渡金属修饰可使硅纳米线呈现出半金属性质<sup>[13,14]</sup>. 密度泛函计算表明, 横截面为五边形的壳层硅纳米线可以与多种金属链形成复合结构, 并随着金属元素不同呈现出丰富的导电性<sup>[15]</sup>. 理论模拟显示, 横截面为六边形的壳层硅纳米线中心置入镍链后, 可以形成具有金属性的稳定构型<sup>[16]</sup>. Nishio等<sup>[17]</sup>发现, 笼状硅纳米线可通过掺杂I或Na原子调节其电子输运性质, 形成

的异质结可作为整流器. Dumitrică等<sup>[18]</sup>研究了在超细直径的(2, 2)和(3, 0)硅纳米管的轴向置入金属链, 发现所形成的复合结构具有很高的稳定性. Singh等<sup>[19]</sup>通过第一性原理计算, 研究了截面为六边形的硅纳米管内掺杂3d过渡金属后的磁性, 发现Si<sub>48</sub>Fe<sub>7</sub>和Si<sub>48</sub>Mn<sub>7</sub>两种结构具有较高的磁矩. 高磁矩还可以通过六棱柱形硅纳米管内掺杂Fe原子实现<sup>[20]</sup>.

Berkdemir和Güleeren<sup>[21]</sup>系统地研究了横截面为五边形和六边形的核壳结构硅纳米线的过渡金属核心位置掺杂, 发现半导体元素、简单金属以及过渡金属元素掺杂后系统均表现为金属性. 对于3d过渡金属Co, Fe和Cr掺杂, 发现掺杂体系是自旋极化的, 这有利于在自旋电子器件中应用. 对于横截面为五边形和六边形的核壳结构硅纳米线, 又可细分为重叠和螺旋两种子结构<sup>[21]</sup>. 在此细分下, 横截面为五边形和六边形的核壳结构分别被

\* 国家自然科学基金(批准号: 11374251, 11101346)、湖南省教育厅科学研究基金(批准号: 12K046, YB2011B029)和湖南省自然科学基金(批准号: 12JJ9002)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

命名为重叠五边形(eclipsed pentagon, EP)、重叠六边形(eclipsed hexagon, EH)、螺旋五边形(staggered pentagon)、螺旋六边形(staggered hexagon). Berkdemir 和 Güleeren<sup>[21]</sup>的第一性原理计算研究已证实, 重叠结构硅纳米线比螺旋结构硅纳米线更稳定. 在实验上, 已发现在Si和金属复合基底上生长出的Co纳米线阵列是性能优良的场发射源<sup>[22]</sup>. 具有核壳结构的Co纳米颗粒沉积在硅纳米线上构成的Co包裹的电极在化学传感方面具有优异的性能<sup>[23]</sup>. 实验上已成功合成不同Co和Si组分构成的 $\text{Co}_n\text{Si}$  ( $n = 1-3$ )单晶和三维阵列形式的纳米线, 并证实其具有良好的导电性<sup>[24-26]</sup>. 本文针对稳定性高的EP和EH这两类有趣的核壳结构硅纳米线, 探索在其壳层进行3d过渡金属Co原子掺杂后系统的结构、电学性质和磁学性质, 并与核心位置掺杂进行比较. 通过基于密度泛函理论的第一性原理计算, 我们发现壳层边缘链状替代掺杂、核心位置替代掺杂以及外壳层全替代掺杂的硅纳米线都是稳定的, 且采用核心位置替代掺杂的结构稳定性最高. 掺杂体系均呈现金属性, 随着掺杂浓度的增大电导通道数增加. 还发现Co原子的掺杂使得硅纳米线呈现铁磁性. 本文的理论研究有助于实验上进一步开展硅纳米线中的掺杂研究, 并有利于EP和EH硅纳米线在自旋电子器件中的应用.

## 2 计算方法和模型

本文采用基于密度泛函理论<sup>[27,28]</sup>的平面波赝势方法<sup>[29]</sup>对3d过渡金属Co掺杂的硅纳米线进行了研究. 运用VASP<sup>[28,30,31]</sup>软件包进行计算, 赝势采用投影缀加波赝势来描述<sup>[32]</sup>. 采用共轭梯度方法优化波函数, 交换关联势是Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[33]</sup>形式的广义梯度近似<sup>[34]</sup>. 在总能计算中采用Methfessel-Paxton方法进行收敛计算<sup>[35]</sup>, 测试后的平面波截断能取为400 eV, 布里渊区的数值积分采用Monkhorst-Pack方法<sup>[36]</sup>, 积分网格为 $1 \times 1 \times 45$ . 收敛标准为能量小于 $10^{-6}$  eV, 且受力小于 $0.02$  eV/Å. 在计算中我们考虑了自旋极化, 并进行了顺磁、铁磁、反铁磁三种磁态的总能比较. 发现铁磁态具有最低的总能, 因此本文给出了铁磁态计算的具体结果.

为了在具有五边形和六边形横截面的EP和EH两类核壳结构硅纳米线中进行掺杂, 根据核心原子所处位置的不同, 我们定义了相应的结构名

称. 图1是在纳米线轴向扩大4倍后的纯EP和EH硅纳米线的超原胞结构. 表1—表3中, “EP<sub>1</sub>”表示核壳结构中核心原子位于两五边形横截面之间的结构; “EP<sub>2</sub>”表示核壳层结构中核心原子保持与两五边形横截面同平面的结构; “EH<sub>1</sub>”表示核壳层中核心原子位于两六边形横截面之间的结构; “EH<sub>2</sub>”表示核壳层结构中核心原子保持与两六边形横截面同平面的结构. Co元素后面的数字1, 2, 3分别代表三种不同的掺杂方式: “1”表示超原胞中的第一种掺杂方式, 即位于硅纳米线的核心位置的硅原子被过渡金属Co原子替代, 它实际上形成了一条穿过核心轴线位置的过渡金属Co原子链, 该链与硅纳米线的横截面垂直; “2”表示超原胞中的第二种掺杂方式, 即硅纳米线壳层中的一条硅原子链被过渡金属Co原子替代, 在这类结构的硅纳米线的外壁壳层中形成了一条与轴线平行的过渡金属Co原子链; “3”表示超原胞中的第三种掺杂方式, 硅纳米线壳层中的所有硅原子被过渡金属Co原子替代, 这类掺杂结构中, 壳层已经是一个由过渡金属Co原子组成的全Co壳原子层结构, 中心反而是一条硅原子链.

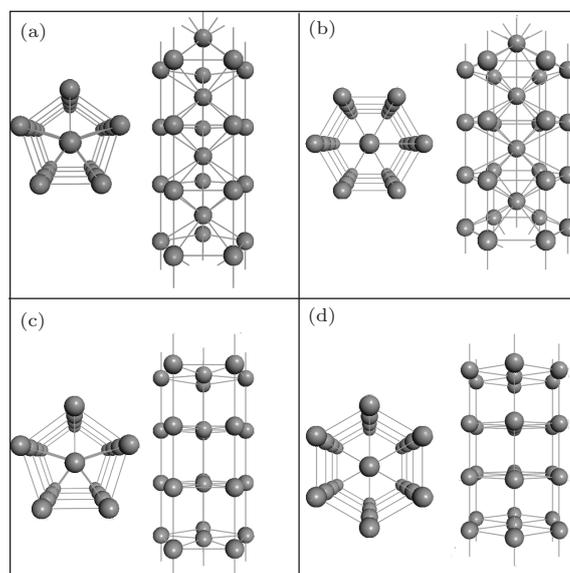


图1 横截面为五边形和六边形的核壳结构的硅纳米线超原胞结构 (a) EP<sub>1</sub>结构; (b) EH<sub>1</sub>结构; (c) EP<sub>2</sub>结构; (d) EH<sub>2</sub>结构; 在每一幅图中, 给出了相应结构的俯视图和侧视图

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 优化结构与稳定性

为了比较EP和EH核壳结构硅纳米线中掺杂过渡金属Co后系统的稳定性, 定义掺杂硅纳米线

的平均结合能  $E_b$  如下:

$$E_b = [n_{Si}E_{a,Si} + n_{Co}E_{a,Co} - E_{tot,SiNW}]/(n_{Si} + n_{Co}), \quad (1)$$

其中,  $n_{Si}$  和  $n_{Co}$  分别表示超原胞内的硅原子和过渡金属 Co 原子的数目;  $E_{a,Si}$  和  $E_{a,Co}$  分别表示单个 Si 原子和 Co 原子的总能;  $E_{tot,SiNW}$  表示掺杂后硅纳米线的总能. 对于掺杂体系, 正的结合能表明该掺杂结构能够稳定地存在, 且结合能越大稳定性越高. 表 1 是硅纳米线轴线上的核心原子位于两相邻横截面之间的 EP<sub>1</sub> 结构和 EH<sub>1</sub> 结构在三种掺杂方式下的计算结果; 表 2 列出了硅纳米线的核心原子位于横截面同平面上的 EP<sub>2</sub> 和 EH<sub>2</sub> 结构在三种掺杂方式下的计算结果. 这里,  $l_{Si-Si}$  为同一横截面中两个相邻 Si 原子之间的距离,  $\tilde{l}_{Si-Si}$  为相邻两横截面中两个最近邻 Si 原子之间的距离,  $l_{Si-Co}$  为 Si 原子与 Co 原子之间的距离;  $l_{Co-Co}$  为最近邻 Co 原子之间的距离,  $\eta$  为穿过费米面的能带数目. 对于硅纳米线横截面边缘的一条硅链被过渡金属 Co 原子替代的结构,  $l_{Si-Si}$  参数项中, 斜线 (/) 前的数据表示同一横截面上距离过渡金属原子较近的 Si—Si 键的键长, 斜线 (/) 后的数据表示横截面中距离过渡金属原子较远的 Si—Si 键的键长;  $l_{Si-Co}$  参数项中, 斜线 (/) 前的数据表示同一横截面边缘 Si 原子与过渡金属 Co 原子的距离, 斜线 (/) 后的数据表示过渡金属 Co 原子与核壳结构核心位置 Si 原子间的距离.  $l_{Co-Co}$  参数项中, 斜线 (/) 前的键长表示相邻两个横截面中最近邻的两个 Co 的间距, 斜线 (/) 后的数据表示同一个横截面上相邻两个 Co 原子间的间距. 如表 1 和表 2 所列, 位

于同一横截面上相邻硅原子间的键长, 对于五边形硅纳米线结构 (EP<sub>1</sub>) 为 2.52 Å, 对于六边形硅纳米线结构 (EH<sub>1</sub>) 为 2.30 Å. 此结果与 Berkdemir 和 Güleeren<sup>[21]</sup> 报道的结果一致. 在所研究的纯硅纳米线中, 六边形横截面结构的结合能要比五边形截面结构的结合能高. 对于核心原子所处的不同位置对应的结构, EH<sub>1</sub> 的结合能比 EP<sub>1</sub> 的结合能仅高出 0.028 eV, EH<sub>2</sub> 的结合能比 EP<sub>2</sub> 的结合能要高出 0.248 eV. Co 掺杂硅纳米线的结合能都是正值, 说明这些 Co 原子掺杂的硅纳米线可以稳定形成. 无论截面是五边形还是六边形的硅纳米线, 采用第一种掺杂方法, 即采取核心原子被替代的掺杂方式时, 其结合能比其他掺杂方式的结合能大. 此种核壳结构中核心 Si 原子被 Co 原子替代掺杂形成的硅纳米线具有最高的稳定性. 通过对原子间距离的分析可知, EH<sub>1</sub> 结构的直径 (2.30 Å) 要比 EP<sub>1</sub> 结构的直径 (2.52 Å) 小, 相邻横截面的距离 (2.58 Å) 也要比 EP<sub>1</sub> 结构 (2.71 Å) 小, 但其结合能 (3.935 eV) 比 EP<sub>1</sub> 结构的结合能 (3.907 eV) 略高. 而 EH<sub>2</sub> 结构与 EP<sub>2</sub> 结构的情况则不同. 在相同掺杂方式下, EH<sub>2</sub> 结构的直径要比 EP<sub>2</sub> 结构的直径小, 但相对应的结合能要比 EP<sub>2</sub> 结构的结合能大. 同一类型的硅纳米线中, 如 EP<sub>2</sub> 的三种掺杂结构和 EH<sub>2</sub> 的三种掺杂结构, 结合能按“1”, “2”, “3”掺杂方式的不同依次降低, 分别为 4.140, 3.884, 3.744 eV 和 4.307, 3.970, 3.941 eV. 与纯硅纳米线相比, 壳层边缘掺杂一条过渡金属 Co 原子链的结构在优化后产生较大的结构形变, 掺杂 Co 原子均是向轴线上的核心位置移动. 与核心替代掺杂的结构相比, 边缘链状掺杂结构的形变导致结合能增大.

表 1 EP<sub>1</sub> 和 EH<sub>1</sub> 硅纳米线及其 Co 掺杂的计算结果

	$l_{Si-Si}/\text{Å}$	$\tilde{l}_{Si-Si}/\text{Å}$	$l_{Si-Co}/\text{Å}$	$l_{Co-Co}/\text{Å}$	$E_b/\text{eV}$	$\eta$
EP <sub>1</sub>	2.52	2.75	0	0	3.907	10
EP <sub>1</sub> Co <sub>1</sub>	2.47	2.53	2.46	2.53	4.298	7(↑)/7(↓)
EP <sub>1</sub> Co <sub>2</sub>	2.43/2.71	2.60	2.33/2.22	2.60	3.874	6(↑)/6(↓)
EP <sub>1</sub> Co <sub>3</sub>	0	2.512	2.36	2.35/2.51	4.003	6(↑)/9(↓)
EH <sub>1</sub>	2.30	2.48	0	0	3.935	10
EH <sub>1</sub> Co <sub>1</sub>	2.37	2.47	2.67	2.48	4.238	5(↑)/7(↓)
EH <sub>1</sub> Co <sub>2</sub>	2.46/2.75	2.57	2.28/2.24	2.57	4.015	4(↑)/4(↓)
EH <sub>1</sub> Co <sub>3</sub>	0	2.46	2.54	2.46/2.22	3.996	6(↑)/9(↓)

### 3.2 能带结构

图 2(a)—(d) 显示了横截面为五边形和六边形纯硅纳米线 EP<sub>1</sub>, EP<sub>2</sub> 和 EH<sub>1</sub>, EH<sub>2</sub> 的能带. 由于费米面上都有不同数目的能带通过, 因此这类硅纳米线均显示金属性. 我们通过穿过费米面的能带数目来推测硅纳米线形成电导通道的能力. 硅纳米线的尺寸和电子的费米波长可比, 基于朗道方程电导可表示为<sup>[21]</sup>

$$G = G_0 \sum_{n\sigma} T_{n\sigma}, \quad (2)$$

其中,  $G_0$  是电导的量子数,  $G_0 = 2e^2/h$  ( $e$  代表电荷电量,  $h$  代表普朗克常数, 2 表示上下自旋);  $T_{n\sigma}$  是第  $n^{\text{th}}$  通道的传输系数, 量子弹道输运通道打开时  $T_{n\sigma} = 1$ , 否则  $T_{n\sigma} = 0$ ;  $\sigma$  是电子自旋, 取自旋向上 ( $\uparrow$ ) 或自旋向下 ( $\downarrow$ ); 电导  $G$  是量子化的, 利用 (2) 式, 可通过计算穿过费米面的能带数目来推测硅纳米线及其 Co 掺杂结构的电子输运性质. 通过分析图 2 发现, 对于 EP<sub>1</sub> 结构的纯硅纳米线, 穿过费米面的能带数目为 10; 对于 EH<sub>1</sub> 结构的纯硅纳米线, 穿过费米面的能带数也为 10; 而对于 EP<sub>2</sub> 和 EH<sub>2</sub> 结构的纯硅纳米线, 穿过费米面的能带数分别为 8 和 6. 由此可见, 重叠型硅纳米线具有更强的电

表 2 EP<sub>2</sub> 和 EH<sub>2</sub> 硅纳米线及其 Co 掺杂的计算结果

	$l_{\text{Si-Si}}/\text{\AA}$	$\bar{l}_{\text{Si-Si}}/\text{\AA}$	$l_{\text{Si-Co}}/\text{\AA}$	$l_{\text{Co-Co}}/\text{\AA}$	$E_b/\text{eV}$	$\eta$
EP <sub>2</sub>	2.31	2.71	0	0	3.682	8
EP <sub>2</sub> Co <sub>1</sub>	2.63	2.43	2.23	2.43	4.140	6( $\uparrow$ )/2( $\downarrow$ )
EP <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>	2.54	2.49	2.24/2.15	2.48	3.884	6( $\uparrow$ )/6( $\downarrow$ )
EP <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0	2.45	2.17	2.45/2.54	3.744	5( $\uparrow$ )/9( $\downarrow$ )
EH <sub>2</sub>	2.49	2.58	0	0	3.930	6
EH <sub>2</sub> Co <sub>1</sub>	2.40	2.44	2.40	2.44	4.307	6( $\uparrow$ )/4( $\downarrow$ )
EH <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>	2.47	2.55	2.30/2.14	2.55	3.970	5( $\uparrow$ )/5( $\downarrow$ )
EH <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0	2.46	2.31	2.31/2.46	3.941	6( $\uparrow$ )/9( $\downarrow$ )

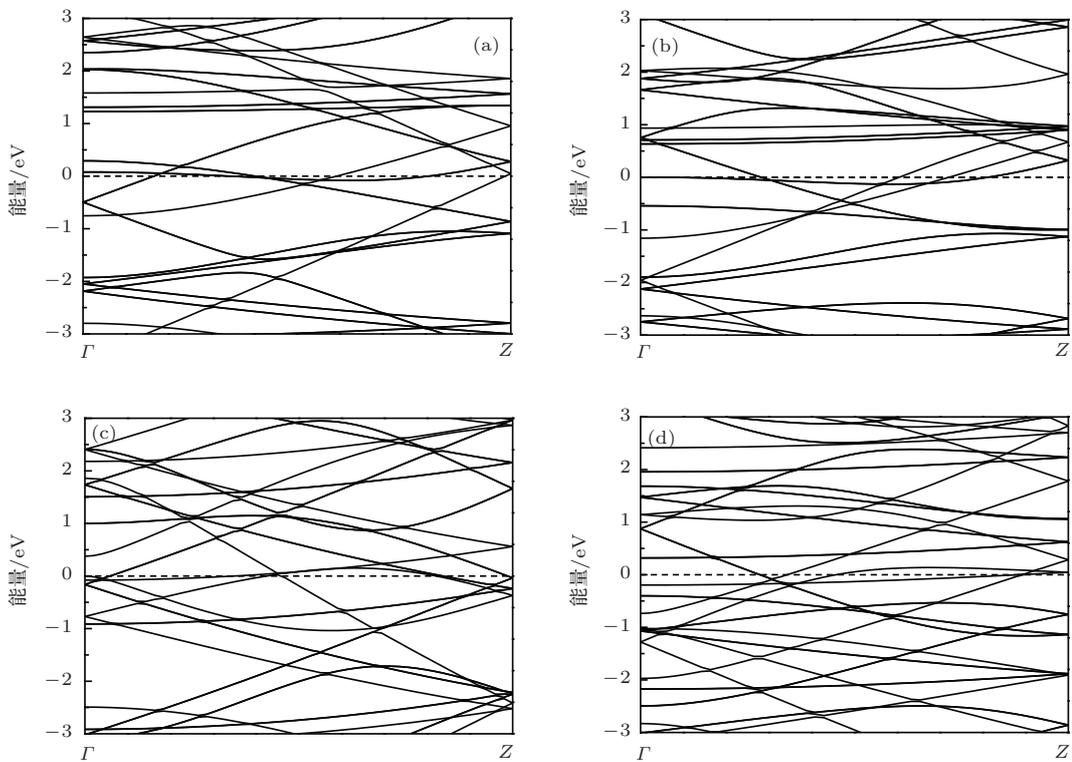


图 2 纯硅纳米线体系的能带图 (费米面用短划线表示) (a) EP<sub>1</sub>; (b) EH<sub>1</sub>; (c) EP<sub>2</sub>; (d) EH<sub>2</sub>

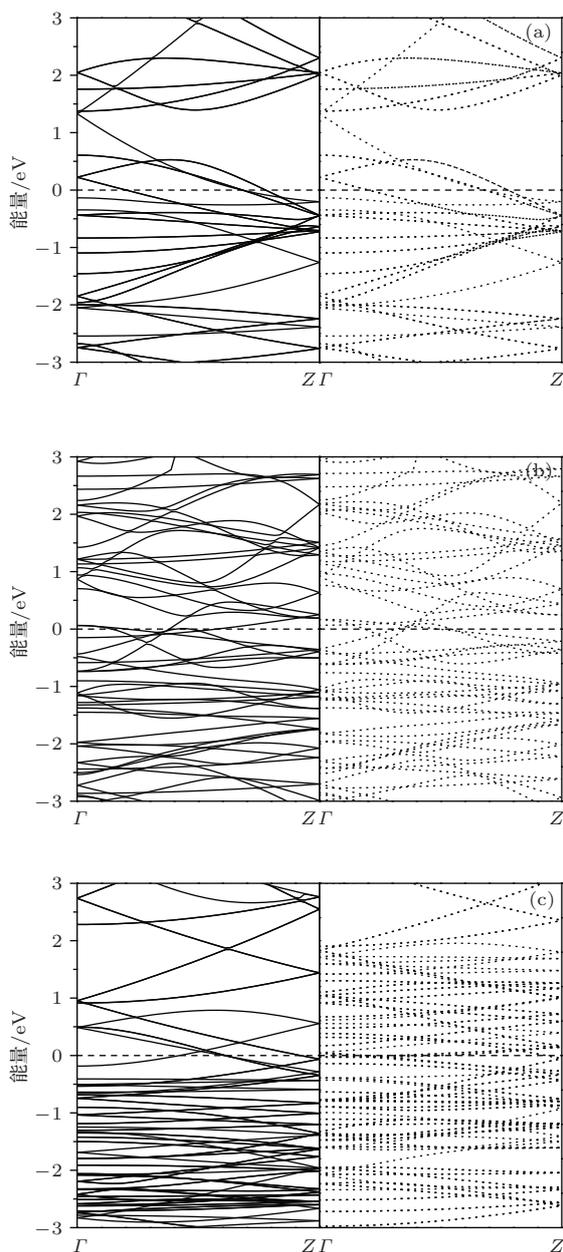


图3 掺杂硅纳米线的能带图 (a) EP<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>; (b) EP<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>; (c) EP<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>; 图中短划线表示费米面, 实线表示自旋向上, 点线表示自旋向下

子运输能力. EP<sub>1</sub>结构和EH<sub>1</sub>结构以上述三种方式掺杂Co原子后的能带分别如图3和图4所示. 从表1和表2所列的穿过费米面的能带数目 $\eta$ 可以看出, 对于EP<sub>1</sub>结构和EH<sub>1</sub>结构, 采用第一种掺杂方式(EP<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>和EH<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>)获得的能带结构中, 上下自旋能带穿过费米面的带数目总和要多于纯硅纳米线能带穿过费米面的数目, 分别是7( $\uparrow$ )/7( $\downarrow$ )和5( $\uparrow$ )/7( $\downarrow$ ); 第三种掺杂方式获得的EP<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>和EH<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>结构中穿过费米能级的能带数都为15[6( $\uparrow$ ) + 9( $\downarrow$ )]; 该类壳层全被过渡金属Co替

代的构型的电导通道集中在下自旋方向. 对于EP<sub>2</sub>结构和EH<sub>2</sub>结构, 在第一种掺杂方法下(EP<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>和EH<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>)获得的能带结构中, 通过费米面的能带数分别为8[6( $\uparrow$ ) + 2( $\downarrow$ )]和10[6( $\uparrow$ ) + 4( $\downarrow$ )]; 而在EP<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>和EH<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>中, 下自旋穿过费米能级的能带数多于上自旋穿过费米面的能带数, 穿过费米能级的能带数分别为14[5( $\uparrow$ ) + 9( $\downarrow$ )]和15[6( $\uparrow$ ) + 9( $\downarrow$ )]. 穿过费米面的上下自旋能带数不同也说明这些结构具有明显的铁磁性.

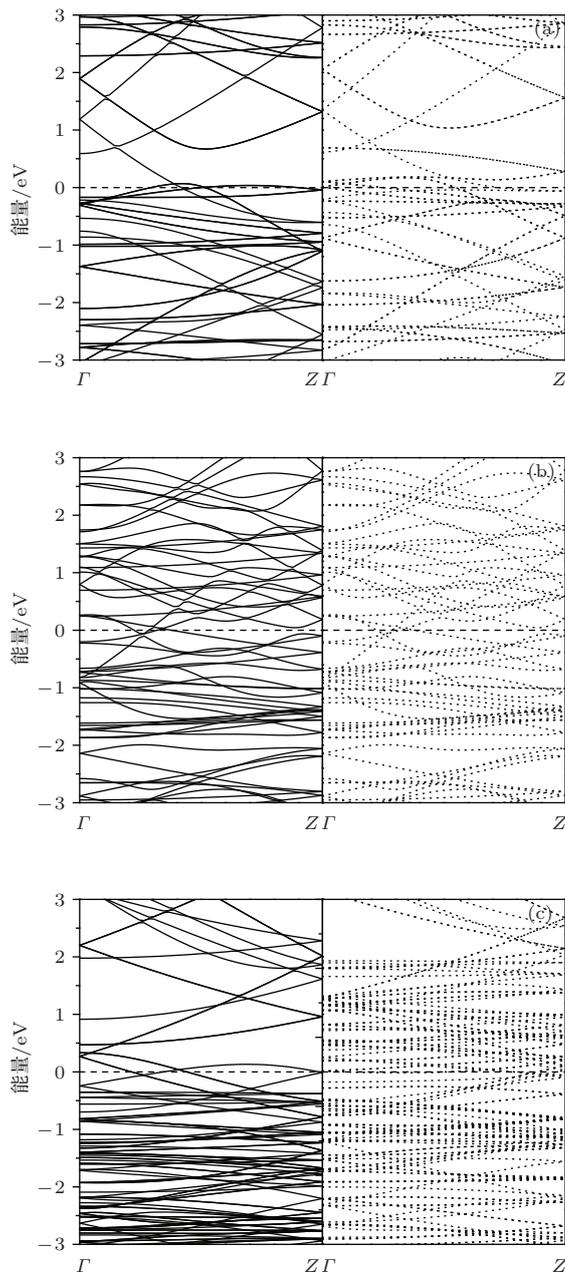


图4 掺杂硅纳米线的能带图 (a) EP<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>; (b) EP<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>; (c) EP<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>; 图中短划线表示费米面, 实线表示自旋向上, 点线表示自旋向下

### 3.3 电荷转移和磁矩

通过Bader电荷分析,我们得到了Si原子与过渡金属Co原子间的电荷转移量,具体结果列于表3.从表3可见,所有掺杂体系中,电子都是从Si原子转移到过渡金属Co原子.对应的差分电荷密度图(图5和图6)定性反映了电荷转移趋势.图5和图6显示的是差分电荷密度的俯视图,刻度

标尺的正值表示获得电子,负值表示失去电子.由于Co原子掺入硅纳米线晶胞后沿着轴向扩展至整条硅纳米线,差分电荷密度显示的电荷在Co原子周围的聚集将拓展至整条一维硅纳米线.这增加了硅纳米线沿轴向的导电性,使得过渡金属掺杂的硅纳米线呈现金属性.

通过自旋极化计算,掺杂后过渡金属Co原子的磁矩也列于表3.通过比较自旋极化率值可知,

表3 Co原子掺杂EP<sub>1</sub>, EH<sub>1</sub>和EP<sub>2</sub>, EH<sub>2</sub>硅纳米线的电荷转移情况及磁矩(*n*为电荷转移量,正值表示过渡金属Co原子得到电子;4s/3d表示自由态时Co原子的价电子构成;4s\*/3d\*/4p\*表示掺杂后Co原子的价电子构成;M为体系中单个Co原子的磁矩;p为自旋极化率)

	<i>n/e</i>	4s/3d/e	4s*/3d*/4p*/e	<i>M</i> /μ <sub>B</sub>	<i>p</i> /%
EP <sub>1</sub> Co <sub>1</sub>	0.340	2/7	0.515/8.167/0.648	0.423	0
EP <sub>1</sub> Co <sub>2</sub>	0.527	2/7	0.526/8.589/0.439	0.241	7.40
EP <sub>1</sub> Co <sub>3</sub>	0.103	2/7	0.532/8.155/0.410	1.726	38.42
EH <sub>1</sub> Co <sub>1</sub>	0.029	2/7	0.439/8.071/0.511	0.854	69.90
EH <sub>1</sub> Co <sub>2</sub>	0.504	2/7	0.535/8.520/0.508	0.085	0
EH <sub>1</sub> Co <sub>3</sub>	0.044	2/7	0.554/8.064/0.422	1.875	36.92
EP <sub>2</sub> Co <sub>1</sub>	0.640	2/7	0.599/8.437/0.721	0.1167	68.39
EP <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>	0.498	2/7	0.550/8.581/0.442	0	0
EP <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0.110	2/7	0.529/8.268/0.344	1.628	59.41
EH <sub>2</sub> Co <sub>1</sub>	0.261	2/7	0.513/8.198/0.563	0.028	15.38
EH <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>	0.435	2/7	0.521/8.466/0.404	0	0
EH <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0.055	2/7	0.557/8.148/0.376	1.806	73.94

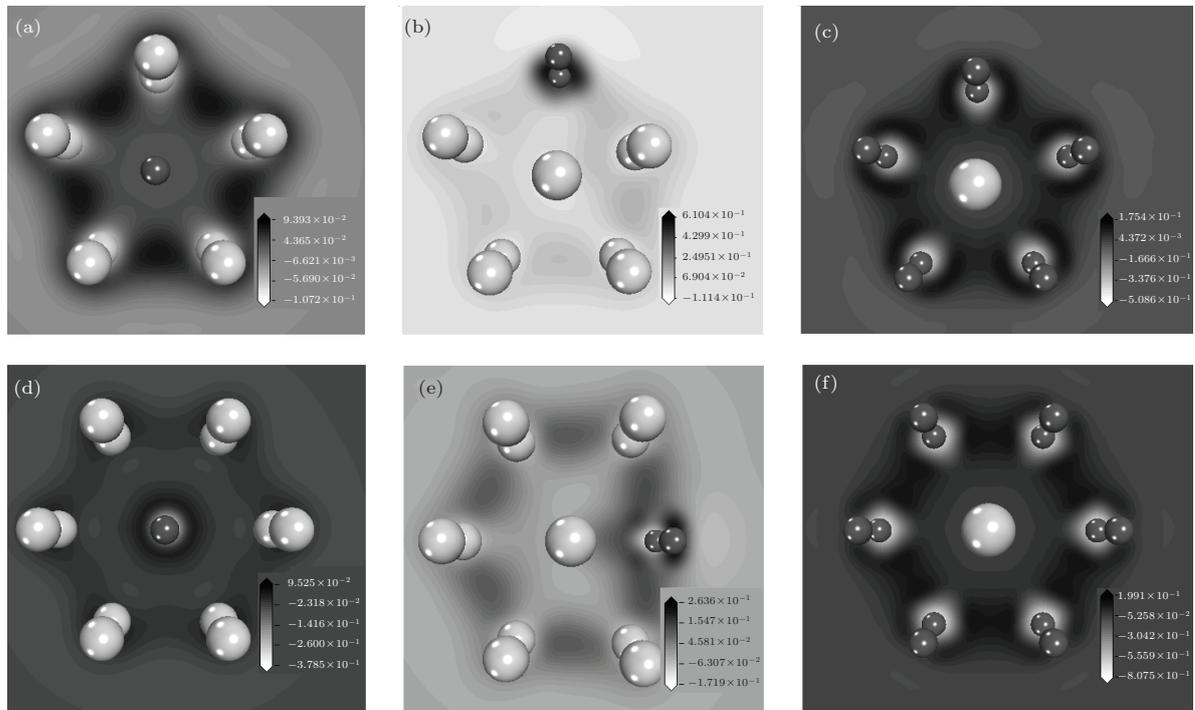


图5 核心原子在相邻两横截面之间的Co掺杂硅纳米线的差分电荷密度 (a) EP<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>; (b) EP<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>; (c) EP<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>; (d) EH<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>; (e) EH<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>; (f) EH<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>; 黑色小球代表Co原子,白色小球代表Si原子

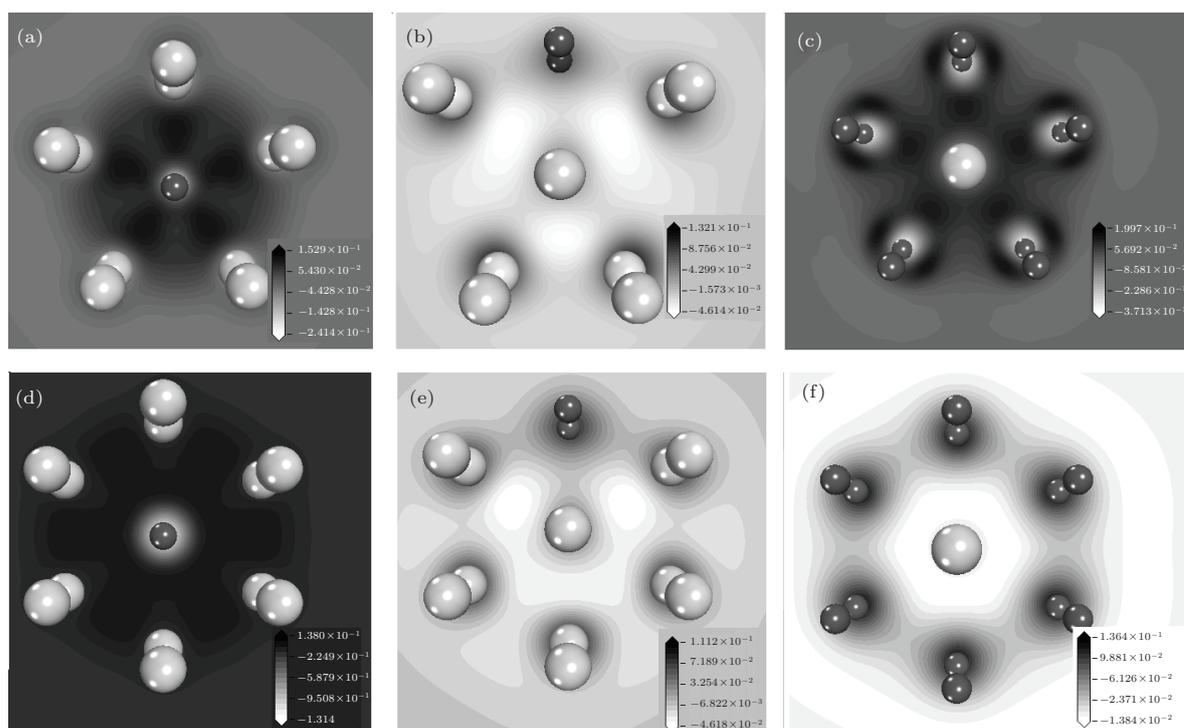


图6 核心原子在横截面上的Co掺杂硅纳米线的差分电荷密度 (a)  $EP_2Co_1$ ; (b)  $EP_2Co_2$ ; (c)  $EP_2Co_3$ ; (d)  $EH_2Co_1$ ; (e)  $EH_2Co_2$ ; (f)  $EH_2Co_3$ ; 黑色小球代表Co原子, 白色小球代表Si原子

采用边缘壳层全替代的第三种掺杂方式(硅纳米线横截面边缘的所有硅原子全部被过渡金属Co原子替代)进行掺杂获得的自旋极化率最高. 对于 $EP_1Co_3$ ,  $EH_1Co_3$ ,  $EP_2Co_3$ 和 $EH_2Co_3$ 四类高自旋极化率的体系, 每个Co原子对应的磁矩分别为 $1.726 \mu_B$ ,  $1.875 \mu_B$ ,  $1.628 \mu_B$ 和 $1.806 \mu_B$ . 而采用第二种掺杂方式(硅纳米线横截面边缘的一条硅原子链被过渡金属Co原子替代)掺杂的硅纳米线结构自旋极化率最低, 甚至在 $EP_2Co_2$ 体系中消失. 对于Co原子而言, 采用第三种掺杂方式获得最高的自旋极化率和最大的磁矩. 对于单个Co原子, 在自由状态下的4s, 3d轨道分别有2个和7个电子. 具体的Bader电荷分析还给出了掺杂后Co原子的价电子分布. 由表3可知, 在所有掺杂体系中均有电子从4s轨道转移至3d轨道. 这导致了d轨道上未成对电子的数目减少, 从而导致Co原子磁矩比自由态时的磁矩小. 此外, 还发现由于Si原子与过渡金属Co原子的相互作用, 有部分电荷进入4p轨道. 我们还从Co原子s, p, d上下自旋轨道态密度的积分获知, 在各轨道中有电荷从上自旋转移至下自旋, 这也减弱了Co原子的磁矩.

## 4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 我们研究了3d过渡金属Co原子掺杂的截面为五边形和六边形的核壳结构硅纳米线的稳定性、电学性质和磁学性质. 通过比较形成能发现: 边缘链状替代掺杂、核心位置替代掺杂以及外壳层全替代掺杂的硅纳米线都是稳定的, 且采用核心位置替代掺杂的结构稳定性最高; 掺杂体系均呈现金属性, 随着掺杂浓度的增大电导通道数增加, Co原子的掺杂使得硅纳米线呈现铁磁性, 具有磁矩. Bader电荷分析表明: 电荷从Si原子转移至过渡金属Co原子; 在过渡金属Co原子内部, 电荷从4s轨道向3d/4p轨道转移; 3d轨道未成键电子数减少以及部分轨道内部(4s, 3d, 4p)电子从上自旋向下自旋转移, 这使得体系中过渡金属Co原子的磁矩比自由态时的磁矩小.

## 参考文献

- [1] Morales A M, Lieber C M 1998 *Science* **279** 208
- [2] Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, Wang N, Yu D P, Bello I, Lee S T 1998 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **526** 73

- [3] Zhang J H, Gu F, Liu Q J, Gu B, Li M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4226 (in Chinese) [张加宏, 顾芳, 刘清倦, 顾斌, 李敏 2010 物理学报 **59** 4226]
- [4] Liang W H, Ding X C, Chu L Z, Deng Z C, Guo J X, Wu Z H, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8071 (in Chinese) [梁伟华, 丁学成, 褚立志, 邓泽超, 郭建新, 吴转花, 王英龙 2010 物理学报 **59** 8071]
- [5] Liang L, Xu Q F, Hu M L, Su H, Xiang G H, Zhou L B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037301 (in Chinese) [梁磊, 徐琴芳, 忽满利, 孙浩, 向光华, 周利斌 2013 物理学报 **62** 037301]
- [6] Wang M L, Zhang C X, Wu Z L, Jing X L, Xu H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067802
- [7] Liu Y, Liang P, Shu H B, Cao D, Dong Q M, Wang L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067304
- [8] Xing Y J, Yu D P, Xi Z H, Xue Z Q 2002 *Chin. Phys.* **11** 1047
- [9] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C 2000 *Science* **287** 1471
- [10] Cui Y, Duan X F, Hu J T 2000 *Phys. Chem.* **104** 5213
- [11] Baumer A, Stutzmann M S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 943
- [12] Li D Y, Wu Y Y, Shi L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934
- [13] Durgun E, Akman N, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195116
- [14] Durgun E, Çakır D, Akman N 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256806
- [15] Sen P, Gülseren O, Yildirim T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235433
- [16] Menon M, Andriotis N, Froudakis G 2002 *Nano Lett.* **2** 301
- [17] Nishio K, Ozaki T, Morishita T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115444
- [18] Dumitrică T, Hua M, Yakobson B I 2004 *Phys. Rev. B* **70** 241303
- [19] Singh A K, Briere T M, Kumar V, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 146802
- [20] Jang Y R, Jo C, Lee J I 2005 *IEEE Trans. Magn.* **41** 3118
- [21] Berkdemir C, Güleeren O 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115334
- [22] Vila L, Vincent P, Pra L D D, Pirio G, Minoux E, Gangloff L, Demoustier-Champagne S, Sarazin N, Ferain E, Legras R, Piraux L, Legagneux P 2004 *Nano Lett.* **4** 521
- [23] Zhao L Y, Liao K, Pynenburg M, Wong L, Heinig N, Thomas J P, Leung K T 2013 *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** 2410
- [24] Tsai C I, Yeh P H, Wang C Y, Wu H W, Chen U S, Liu M Y, Wu W W, Wang Z L 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 4514
- [25] Seo K, Varadwaj K S K, Mohanty P, Lee S, Jo Y, Jung M H, Kim J, Kim B 2007 *Nano Lett.* **7** 1240
- [26] Seo K, Lee S, Yoon H, In J, Varadwaj K S K, Jo Y, Jung M H, Kim J, Kim B 2009 *ACS Nano* **3** 1145
- [27] Kresse G, Hafener J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [29] Payne M C, Teter M P, Arias T A, Allan D C, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [30] Kresse G, Hafener J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [31] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [34] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [35] Menthfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [36] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

# First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires\*

Liao Jian<sup>1)</sup> Xie Zhao-Qi<sup>1)</sup> Yuan Jian-Mei<sup>2)†</sup> Huang Yan-Ping<sup>1)</sup> Mao Yu-Liang<sup>1)‡</sup>

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

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

( Received 19 March 2014; revised manuscript received 29 April 2014 )

## Abstract

According to density functional first-principles calculations, we study the substitutional doping of Co atoms in core-shell silicon nanowires. By comparing the formation energies, we find that all the doping configurations obtained from shell-chain doping, core doping, and whole shell doping are stable, and core-shell doping silicon nanowire has the highest structural stability. All the doped configurations show metallic property, and the conductance channels increase with the increasing of doping concentration. Co-doped silicon nanowires show ferromagnetic, possessing magnetic moment. Bader charge analysis shows that charge is transferred from Si atoms to Co atoms in doped silicon nanowires. In transition metal Co atom, charge is transferred from 4s orbital to 3d and 4p orbital. The reducing of unpaired electron in 3d orbital and part of charge transferring from up-spin to down-spin in 4s, 3d and 4p orbital, makes magnetic moments in Co atom reduced.

**Keywords:** silicon nanowires, transition metal, first-principles, doping

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

**DOI:** [10.7498/aps.63.163101](https://doi.org/10.7498/aps.63.163101)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374251, 11101346), the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 12K046, YB2011B029), and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 12JJ9002).

† Corresponding author. E-mail: [yuanjm@xtu.edu.cn](mailto:yuanjm@xtu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [ylmao@xtu.edu.cn](mailto:ylmao@xtu.edu.cn)