

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质：第一性原理计算与分子轨道分析

黄炳铨 周铁戈 吴道雄 张召富 李百奎

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

Huang Bing-Quan Zhou Tie-Ge Wu Dao-Xiong Zhang Zhao-Fu Li Bai-Kui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 246301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191258

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principle study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

物理学报. 2018, 67(21): 217803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

空位及氮掺杂二维 ZnO 单层材料性质： 第一性原理计算与分子轨道分析*

黄炳铨¹⁾ 周铁戈²⁾ 吴道雄³⁾ 张召富⁴⁾ 李百奎^{1)†}

1) (深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

2) (南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

3) (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

4) (剑桥大学工程系, 剑桥 CB2 1PZ)

(2019 年 8 月 20 日收到; 2019 年 9 月 19 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, 系统地研究了带缺陷的二维类石墨烯结构的 ZnO (graphene like-ZnO, g-ZnO) 的几何结构、电子结构、磁性性质和吸收光谱性质. 研究的缺陷类型包括锌原子空位 (V_{Zn_g-ZnO})、氧原子空位 (V_{O_g-ZnO})、氮原子取代氧原子 (N_{O_g-ZnO}) 和表面吸附氮原子 ($N@g-ZnO$). 研究发现: N_{O_g-ZnO} 体系和 $N@g-ZnO$ 体系形变较小, 而空位体系会引入较大的形变; g-ZnO 本身无磁矩, 引入 Zn 空位后, V_{Zn_g-ZnO} 体系总磁矩为 $2.00 \mu_B$; V_{O_g-ZnO} 体系无磁矩, 但 N 掺杂后的 N_{O_g-ZnO} 体系和氮吸附的 $N@g-ZnO$ 体系的总磁矩分别为 $1.00 \mu_B$ 和 $3.00 \mu_B$. 利用掺杂体系的局域对称性和分子轨道理论分析了杂质能级和磁矩的产生原因, 并且通过分析光吸收曲线得知, 引入空位缺陷或者 N 原子掺杂, 可以有效增强 g-ZnO 单层材料的光吸收性能. 研究结果对系统地理解 g-ZnO 及其缺陷模型的性质有重要意义, 可以为发展基于 g-ZnO 的纳米电子器件和光催化应用提供理论参考.

关键词: 二维材料, ZnO, 缺陷, 分子轨道理论, 第一性原理计算

PACS: 63.20.dk, 68.65.-k, 73.20.Hb, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.68.20191258

1 引言

自从 2004 年 Novoselov 等^[1] 成功制备石墨烯 (graphene) 以来, 石墨烯凭借其优良的性质^[2,3], 在各个领域大放异彩. 类石墨烯结构的 ZnO (graphene like ZnO, g-ZnO)^[4]、六方氮化硼 (h-BN)^[5,6]、二硫化钼 (MoS_2)^[7,8] 等二维纳米材料因其独特的二维结构、大的比表面积等特点, 具有优良的光学、电学、热学性能, 在自旋电子学、催化、纳米电子学等领域有重要的研究价值和巨大的应用潜能^[9-11].

2004 年, Claeysens 等^[12] 利用密度泛函理论预测典型 II-VI 族氧化物 g-ZnO 可以稳定存在. 2007 年, Tusche 等^[13] 通过实验验证了当 ZnO 层数减少至三、四层时, ZnO 由纤锌矿结构向类石墨烯蜂窝状结构转变, 成为二维层状 g-ZnO. 利用第一性原理, 研究人员已对 g-ZnO 的电子结构、磁性、力学等性质做了进一步的研究^[14-16]. Guo 等^[17] 用第一性原理计算方法, 研究了非金属元素 C, B 等取代 O 原子体系的几何结构和磁性性质. N 和 O 是相邻的元素. 如果在制备 g-ZnO 或后续测试的过程中以氮气作为保护气体, 会不可避免地引入 N 原子掺杂, 从而引起体系的电子能带结构、

* 国家自然科学基金 (批准号: 61604098) 和中央高校基本科研业务费专项 (批准号: 63191740) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: libk@szu.edu.cn

磁性和光学等性质的改变, 所以研究 N 掺杂 g-ZnO 性质具有重要意义. 虽然纤锌矿结构的 ZnO 的性质和应用已有较多报道 [18,19], 其缺陷掺杂方面的理论工作也有报道 [20–24], 但是目前系统研究 g-ZnO 单层材料的空位缺陷以及 N 原子掺杂 (包括取代和吸附) 方面的工作尚未有报道. 这些工作对进一步研究 g-ZnO 的物理性质和发展其应用十分必要. 特别地, 引入吸附或者掺杂原子是一种调控单层二维材料的几何结构、磁性性质、电子自旋、光吸收等物理特性的有效手段 [6,25–28].

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法 [29], 对二维 g-ZnO 具有锌原子空位 (V_{Zn_g-ZnO})、氧原子空位 (V_{O_g-ZnO})、氮原子取代氧原子 (N_{O_g-ZnO})、氮原子吸附 ($N@g-ZnO$) 的超胞体系的几何结构、电子结构、磁性性质和吸收光谱展开研究, 通过杂质原子的局域对称性, 结合分子轨道理论, 分析了杂质能级和磁性的产生原因. 作为对比, 本文也给出了理想情况下无缺陷的二维 ZnO (g-ZnO) 单层的计算结果.

2 理论模型与计算方法

研究中采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [30] 进行计算, 几何结构优化采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函 [31], 为了避免经典半局域化 GGA 泛函引入的禁带宽度低估这一缺点, 在电子结构计算中采用杂化泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [32]. 计算中, 赝势选用投影缀加平面波 [33], 平面波截断

动能测试范围为 300–600 eV, 每隔 50 eV 测试一次, 测试后的截断能最终选定为 500 eV. 采用 VASPKIT 软件包对计算的数据进行后处理 [34].

g-ZnO 的原胞包含 1 个 Zn 原子和 1 个 O 原子, 本文先对 1×1 的 g-ZnO 原胞进行晶格常数优化 (固定真空厚度, 仅在 XY 方向自由弛豫原子) 以及研究其电子结构. 基于优化后的晶格常数扩建超胞, 对于空位与掺杂 g-ZnO 超胞体系, 几何优化时固定超胞晶格常数, 仅对原子的位置进行结构优化. 为了消除缺陷中心原子与相邻原胞的相互影响, 对 g-ZnO 进行扩胞, 采用 5×5 的 g-ZnO 超胞进行 Zn, O 空位和 N 掺杂研究. 经扩胞后, 未掺杂的 g-ZnO 由 25 个 Zn 原子和 25 个 O 原子组成. 同时为了避免因为周期性边界条件引起的镜像结构之间的相互影响, 在 Z 轴方向加 15 Å 厚度的真空层. 计算由两部分构成, 首先对体系进行几何结构优化, 然后对得到的稳定的几何结构进行电子结构、磁性和吸收光谱计算分析. 在几何优化中采用以 Γ 点为中心的 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网络, 收敛标准为每个原子的力小于 0.01 eV/Å. 几何优化和静态计算的电子弛豫精度均设为 10^{-5} eV.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构与结合能

g-ZnO 单层是二维的六方结构, 其单胞如图 1 所示, 其 Zn 原子与 O 原子处于同一个原子层, 有别于立体的 ZnO 的六方纤锌矿和立方闪锌矿构型. 经优化后的理想的 g-ZnO 的晶格常数 $a = 3.29$ Å, Zn–O 键的键长为 1.90 Å, 与之前的实验

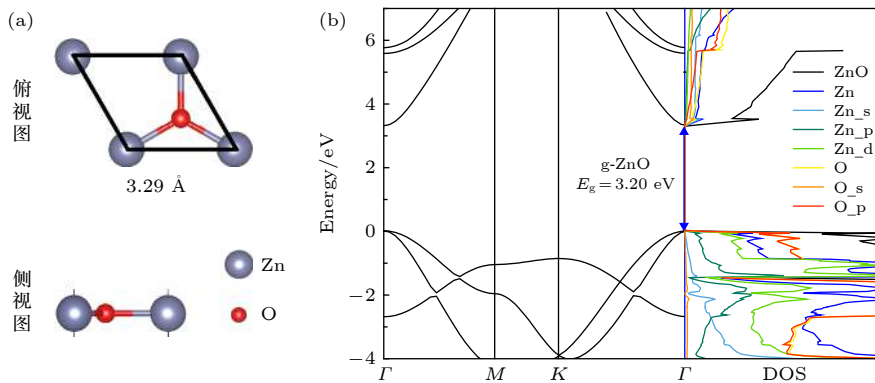


图 1 理想 g-ZnO 的 (a) 晶体结构以及 (b) 能带和态密度, 其中 g-ZnO 价带顶对齐到 0 eV

Fig. 1. (a) Atomic structures, (b) band structure and density of states (DOS) of the g-ZnO primitive unit cell. The valence band maximum of g-ZnO is referred to 0 eV.

和理论数据相吻合^[4,13,14]. 经过杂化泛函计算得到的 g-ZnO 的能带和态密度如图 1(b) 所示. g-ZnO 的禁带宽度为 3.20 eV, 其价带顶和导带底均在 Γ 处, 为直接带隙半导体, 与其他理论计算值^[35,36] 相一致. 由图 1(b) 态密度图中的总态密度 (total density of states, TDOS) 和分波态密度 (partial density of states, PDOS) 曲线可知, 价带主要由 Zn 原子的 3d 轨道和 O 原子的 2p 轨道组成, 其中 O-2p 轨道的贡献更加大, 而导带主要在 Zn 的 4s 轨道和 O 原子的 2s 轨道的作用下产生.

如前所述, V_{Zn} _g-ZnO 体系为 5×5 的 g-ZnO 超胞缺失一个 Zn 原子, V_O _g-ZnO 体系为 5×5 的 g-ZnO 超胞缺失一个 O 原子, N_O _g-ZnO 体系为 g-ZnO 超胞中的一个 O 原子被 N 取代, $N@g$ -ZnO 体系为一个 N 原子吸附在 5×5 的 g-ZnO 超

胞上. 图 2 展示了这些超胞优化后的几何结构, 其中图 2(d)—(f) 为 N 吸附 g-ZnO 的三种可能构型. 如图 2(a) 所示, 在 V_{Zn} _g-ZnO 体系中, Zn 空位周围的 3 个 O 原子都远离 Zn 空位中心, O1-O2, O1-O3, O2-O3 的距离均为 3.64 Å, 明显大于理想 g-ZnO 中 O—O 键的键长 3.29 Å, 分别以 O1, O2, O3 为顶点, 与最近邻的两 Zn 原子的夹角均由 120.00° 变为 133.79°. 优化后的原子坐标变化趋势与我们之前的研究结论相吻合^[26–28]. 如图 2(b) 所示, 在 V_O -g-ZnO 体系中, O 空位周围的 3 个 Zn 原子都向 O 空位中心靠拢, Zn1-Zn2, Zn1-Zn3, Zn2-Zn3 的距离均为 2.64 Å, 明显小于 g-ZnO 的晶格常数 $a = 3.29$ Å, 分别以 Zn1, Zn2, Zn3 为顶点, 与最近邻的两 O 原子的夹角均由 120.00° 变为 104.98°. 如图 2(c) 所示, 在 N_O _g-ZnO 体系中,

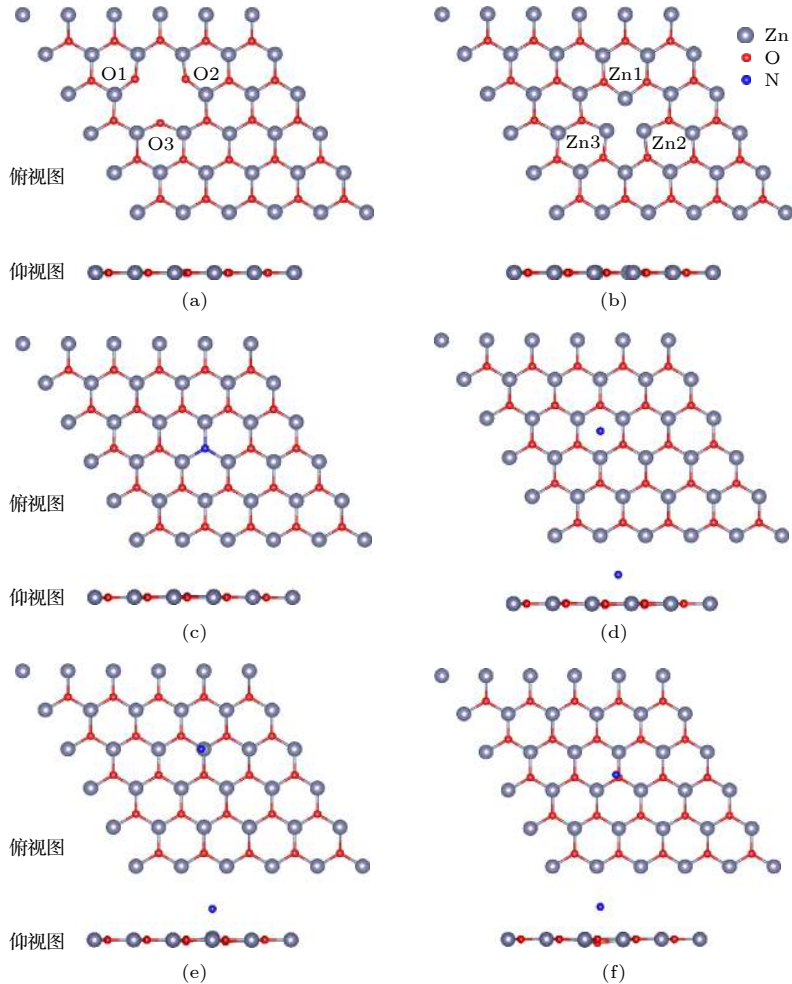


图 2 空位及掺杂超胞体系的几何结构示意图 (a) V_{Zn} _g-ZnO; (b) V_O _g-ZnO; (c) N_O _g-ZnO; (d) N 原子吸附在六元环中心上方; (e) N 原子吸附在 Zn 原子上方; (f) N 原子吸附在 O 原子上方

Fig. 2. Atomic structures of the g-ZnO supercells: (a) Ideal g-ZnO; (b) V_O _g-ZnO; (c) N_O _g-ZnO; (d) N atom at hollow site; (e) N atom on top of Zn atom; (f) N atom on top of O atom.

N 原子取代 O 原子后, N 原子与最近邻的 3 个 Zn 原子的键长均为 1.92 Å, 与理想的 g-ZnO 体系的 Zn—O 键的键长 1.90 Å 差别可以忽略, 杂质 N 原子离 g-ZnO 平面 0.07 Å, 该体系发生的形变较小. 原因可能为 N 与 O 为相邻的元素, 原子半径差异较小, 均可以产生 sp^2 杂化. 对于 N_{O_g} -ZnO 体系的结合能的计算公式为

$$E_b = E_{\text{total}} - (E_{V_o} + E_N), \quad (1)$$

其中 E_b 为结合能, 反映掺杂后体系的稳定性, E_b 越小体系越稳定; E_{total} 为优化后的体系的总能量; E_{V_o} 为 V_{O_g} -ZnO 体系的总能量; E_N 为独立的 N 原子的能量. N_{O_g} -ZnO 体系的结合能 E_b 为 -4.12 eV, 为负值, 说明该掺杂体系比较稳定.

对于 $N@g$ -ZnO 体系, 根据高度对称性研究了三种吸附模型: 1) N 原子吸附在 g-ZnO 的六元环中心上方; 2) N 原子吸附在 g-ZnO 单层的 Zn 原子上方; 3) N 原子吸附在 g-ZnO 单层的 O 原子上方. 具体结果分别如图 2(d)—(f) 所示. 计算表明, 上面的三种结构, N 原子距离 g-ZnO 平面的距离分别为 2.12, 2.25, 2.31 Å. 对于 N 吸附体系的结合能计算公式为

$$E_b = E_{\text{total}} - (E_{g\text{-ZnO}} + E_N), \quad (2)$$

其中 E_b 为结合能, E_{total} 为优化后的体系的总能量, $E_{g\text{-ZnO}}$ 为理想 g-ZnO 体系的总能量, E_N 为独立的 N 原子的能量. 上述三种结构的结合能 E_b 分别为: -0.25, -0.19, -0.15 eV. 结合能均为负值, 表示可以稳定吸附在 g-ZnO 上. 选取这三种吸附结构中结合能 E_b 最小即最稳定的结构 (N 吸附在 g-ZnO 六元环中心上方) 做进一步研究. 以下 $N@g$ -ZnO 体系中均为 N 原子吸附在 g-ZnO 六元环中心上方体系的性质. N 掺杂 g-ZnO 单层体系 N_{O_g} -ZnO 和 $N@g$ -ZnO 的 5×5 的超胞模型优化后有关晶格参数以及结合能 E_b 如表 1 所列.

表 1 中的 h_N 为掺杂 N 原子 (取代模型或者吸附模型) 与 g-ZnO 平面的距离, h_{Zn} 和 h_O 分别为和掺杂 N 原子最近邻的 Zn, O 原子与 g-ZnO 平面的距离, 反映掺杂后体系的形变程度. d_{Zn_N} 为掺杂 N 原子与最近邻的 Zn 原子的键长, d_{O_N} 为掺杂 N 原子与最近邻的 O 原子的键长, 反映掺杂 N 原子与体系的 Zn, O 原子的相互作用. 从表 1 可以看出, 无论取代模型还是吸附模型, N 原子掺杂对 g-ZnO 本身的结构性质的影响均较小.

表 1 N 掺杂 g-ZnO 单层的结构参数和结合能
Table 1. Structure parameters and binding energy of N-doped g-ZnO monolayer.

超胞模型	$h_N/\text{Å}$	$h_{Zn}/\text{Å}$	$h_O/\text{Å}$	$d_{Zn_N}/\text{Å}$	$d_{O_N}/\text{Å}$	E_b/eV
N_{O_g} -ZnO	0.07	0.005	0.003	1.92	3.31	-4.12
$N@g$ -ZnO	2.12	0.003	-0.104	2.84	2.93	-0.25

3.2 电子结构

利用杂化泛函计算得到的超胞体系的总态密度以及分波态密度如图 3 所示, 图中 0 eV 为 g-ZnO 价带顶的位置.

理想的 g-ZnO 体系是无磁性的. 当引入 Zn 空位后, V_{Zn_g} -ZnO 体系在价带以上 0.72 和 1.21 eV 分别出现两个自旋向下的杂质能级 (图 3(a)), 其中在价带顶 0.72 eV 处自旋向下的杂质能级位于费米能级以下, 氮原子与其对应的自旋向上的能级因为能级分裂的原因, 出现在价带顶附近, 由价带附近的自旋向上和自旋向下的能级不是严格对称说明了这一点. PDOS 结果表明, 该杂质能级主要是由氧原子贡献, 来源于与空位 Zn 原子近邻的三个氧原子. 当引入 O 空位后, V_{O_g} -ZnO 体系没有磁性, 磁矩为零, 该体系的态密度上下自旋对称 (图 3(b)), 并且态密度图中 V_{O_g} -ZnO 体系的禁带中没有出现杂质能级. N 掺杂体系禁带中出现明显的杂质能级, 其中 N 替位 O 体系 (图 3(c)) 的杂质能级靠近导带, 在价带顶以上 2.41 eV 处出现自旋向下的杂质能级, PDOS 表明杂质能级主要是 N 原子贡献. 吸附体系即 $N@g$ -ZnO 体系 (图 3(d)) 的杂质能级靠近导带, 在价带顶以上 3.01 eV 处出现杂质能级, 该杂质能级则是主要由吸附的 N 原子贡献. 后面将结合自旋密度和分子轨道理论对上述结果进行更加详细的解释.

g-ZnO 的 Zn 空位、O 空位、N 掺杂的能带结构如图 4 所示, 同本征 g-ZnO 一样, 四种缺陷体系均为直接带隙半导体. 其中 V_{Zn_g} -ZnO 的杂质能级由 3 条自旋向下的轨道构成, 其中在价带顶以上 1.21 eV 处的 2 条杂质能级轨道简并. N_{O_g} -ZnO 的杂质能级由 1 条自旋向下的轨道构成. $N@g$ -ZnO 的杂质能级由靠近导带的 3 条简并杂质能级轨道构成, 其中 1 条轨道与另外两条能量稍高且完全简并重合的轨道发生微小的分裂. 后面将结合自旋密度和分子轨道理论对上述结果进行更加详细的解释.

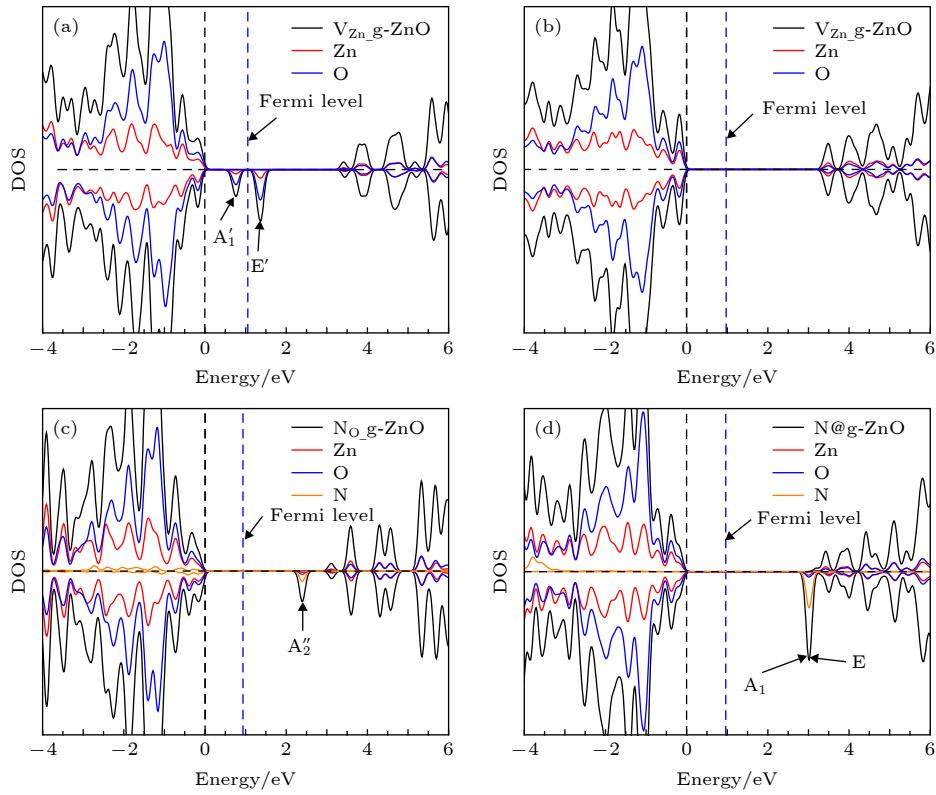


图 3 总态密度和分波态密度 (a) V_{Zn_g-ZnO} ; (b) V_{O_g-ZnO} ; (c) N_{O_g-ZnO} ; (d) $N@g-ZnO$; 其中 $g-ZnO$ 的价带顶对齐到 0 eV
 Fig. 3. Total density of states and partial density of states: (a) V_{Zn_g-ZnO} ; (b) V_{O_g-ZnO} ; (c) N_{O_g-ZnO} ; (d) $N@g-ZnO$. The valence band maximum of $g-ZnO$ is referred to 0 eV.

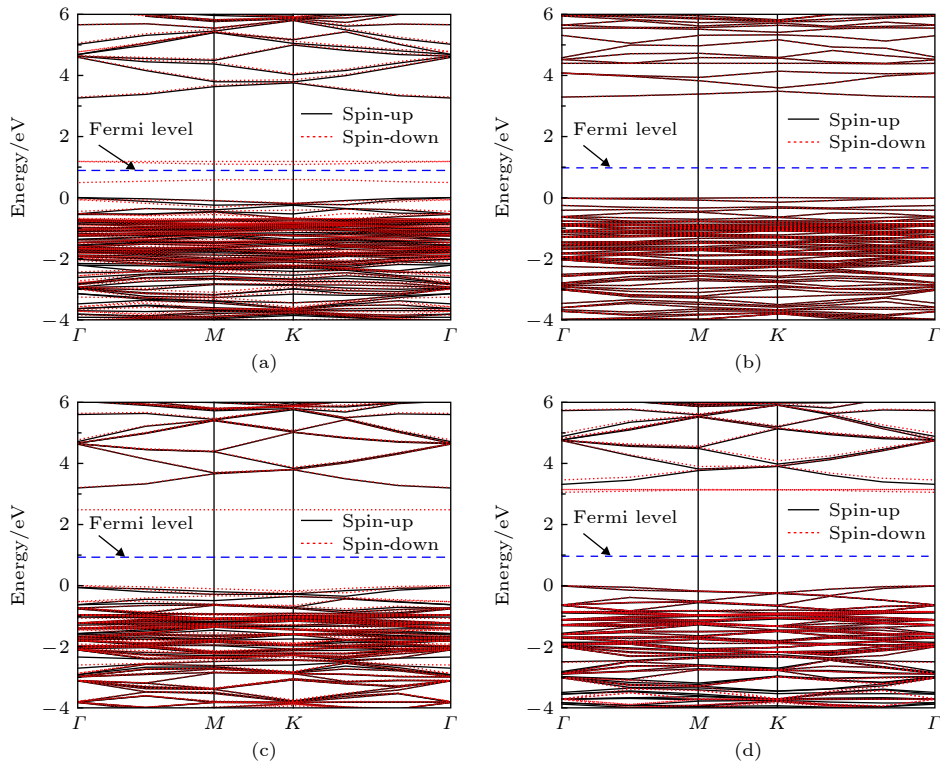


图 4 能带结构 (a) V_{Zn_g-ZnO} ; (b) V_{O_g-ZnO} ; (c) N_{O_g-ZnO} ; (d) $N@g-ZnO$; 其中 $g-ZnO$ 的价带顶对齐到 0 eV
 Fig. 4. Band structure of (a) V_{Zn_g-ZnO} ; (b) V_{O_g-ZnO} ; (c) N_{O_g-ZnO} ; (d) $N@g-ZnO$. The valence band maximum of $g-ZnO$ is referred to 0 eV.

3.3 磁性性质

3.3.1 体系的磁矩及分子轨道分析

表 2 列出了空位体系和 N 掺杂 g-ZnO 单层超胞的总磁矩 (M_{tot}), 以及掺杂 N 原子 (M_{N})、与 N 原子最近邻的 Zn 原子 (M_{Zn})、与 N 原子最近邻的 O 原子 (M_{O}) 的局域磁矩.

表 2 N 掺杂 g-ZnO 单层的磁矩
Table 2. Magnetic moment of N-doped g-ZnO monolayer.

超胞模型	$M_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{N}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Zn}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{O}}/\mu_{\text{B}}$
$V_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$	0	—	0	0
$V_{\text{Zn}}_g\text{-ZnO}$	2.00	—	0.02	0.45
$N_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$	1.00	0.59	0.01	0
$N@g\text{-ZnO}$	3.00	1.90	0	0.05

理想的 g-ZnO 和 $V_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$ 体系中 Zn 原子和 O 原子的价电子均成键, 没有未成对的电子, 所以均没有磁性, 磁矩为零. 这与图 3 中这两个体系的自旋态密度图上下对称相一致. 下面用分子轨道理论, 结合缺陷体系的局域对称性, 讨论另外三个有磁性的体系的磁性成因.

$V_{\text{Zn}}_g\text{-ZnO}$ 体系的总磁矩为 $2.00 \mu_{\text{B}}$, 与 Zn 空位相邻的 3 个 O 原子的局域磁矩依次为 $0.44 \mu_{\text{B}}$, $0.45 \mu_{\text{B}}$, $0.46 \mu_{\text{B}}$. 当 g-ZnO 体系缺少一个 Zn 原子时, 缺陷呈现 D_{3h} 对称性, 缺陷周围 3 个氧原子有 3 个 σ 键, 而且体系缺少 2 个价电子 (一个 Zn 原子有 2 个价电子). 3 个 σ 键在 D_{3h} 对称性下的分裂成 E' (二重简并) 和 A'_1 (单重简并) 两个不可约表示, 并且 A'_1 位于费米能级以下, 如图 5(a) 所示. 由于缺少 2 个价电子, E 能级 (最多占据 4 个电子) 只存在 2 个电子, 这 2 个电子以自旋向上的形式占据 E' 能级, 所以体系的总磁矩为 $2.00 \mu_{\text{B}}$. 态密度曲线中的杂质能级是由未被电子填充的自旋向下的 E 能级产生, 杂质能级发生轻微的分裂是

由于对称性并非严格的 D_{3h} .

由表 2 的数据可知, N 替位 O 的 g-ZnO 单层的总磁矩为 $1.00 \mu_{\text{B}}$, N 原子的局域磁矩为 $0.59 \mu_{\text{B}}$, 与之前的报道一致^[17]. 由于 O 是 -2 价, N 是 -3 价, 所以 N 取代氧时, 体系缺少一个价电子. 优化后的体系具有 D_{3h} 的局域对称性, N 原子的 p_x , p_y 和 p_z 三个轨道在 D_{3h} 对称性下的分裂成 E' (二重简并, p_x 和 p_y) 和 A'_2 (单重简并, p_z) 两个不可约表示, 如图 5(b) 所示. A'_2 能级上缺少一个自旋向下的电子, 因而体系的总磁矩为 $1.00 \mu_{\text{B}}$. 由于 A'_2 能级主要源自 p_z 轨道, 可以在图 6(c) 的自旋密度图中明显看出其自旋密度具有 p_z 轨道的形状.

当 N 原子吸附在 g-ZnO 的六元环中心上方时, 其总磁矩为 $3.00 \mu_{\text{B}}$, 其局域磁矩也是主要分布在吸附的 N 原子上, N 原子的局域磁矩为 $1.90 \mu_{\text{B}}$. $N@g\text{-ZnO}$ 体系具有 C_{3v} 局域对称性. 对于孤立 N 原子 p_x , p_y 和 p_z 三个轨道彼此简并, 吸附后在 C_{3v} 晶体场影响下, 分裂为 A_1 (p_z) 和 E (p_x , p_y) 两个不可约表示, 其中 A_1 为一重简并, E 为二重简并, 能带结构图 (图 4(d)) 验证了这一点, 分子轨道如图 5(c) 所示. 在态密度曲线上可以明显看出 A_1 和 E 能级的存在. 由于分裂较小, N 原子的 3 个 p 电子以自旋向上的方式分别填充在 A_1 和 E 能级, 所以体系总磁矩为 $3.00 \mu_{\text{B}}$. p_x , p_y 和 p_z 三个轨道自旋向上都被填充满, 所以图 6(d) 的自旋密度呈现球对称性.

3.3.2 自旋密度

自旋密度图可以更加直观地分析体系的磁矩分布情况. 图 6 给出了四种超胞体系的自旋密度.

从图 6 可以清楚地看出, 在 $V_{\text{Zn}}_g\text{-ZnO}$ 体系中, 如图 6(a), 磁矩主要分布在空位附近的 3 个 O 原子上, 与表 2 的数据相一致. 在 $V_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$ 的自旋密度可知, 该体系上下旋基本对称, 总磁矩为零. 两种 N 掺杂的 g-ZnO 体系的局域磁矩主要分

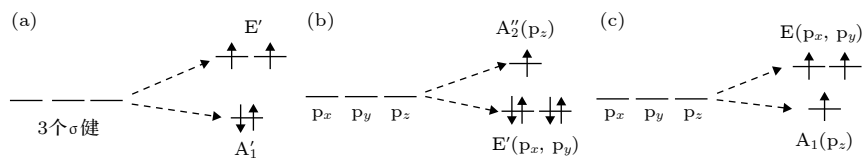


图 5 分子轨道 (a) $V_{\text{Zn}}_g\text{-ZnO}$ 体系, O 能级劈裂及电子填充示意图; (b) $N_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$ 体系, p 轨道分裂及电子填充示意图; (c) $N@g\text{-ZnO}$ 体系, p 轨道分裂及电子填充示意图

Fig. 5. Molecular orbital diagrams: (a) $V_{\text{Zn}}_g\text{-ZnO}$ supercell, O energy level splitting and electron filling; (b) $N_{\text{O}}_g\text{-ZnO}$ supercell, p-orbital splitting and electron filling; (c) $N@g\text{-ZnO}$ supercell, p-orbital splitting and electron filling.

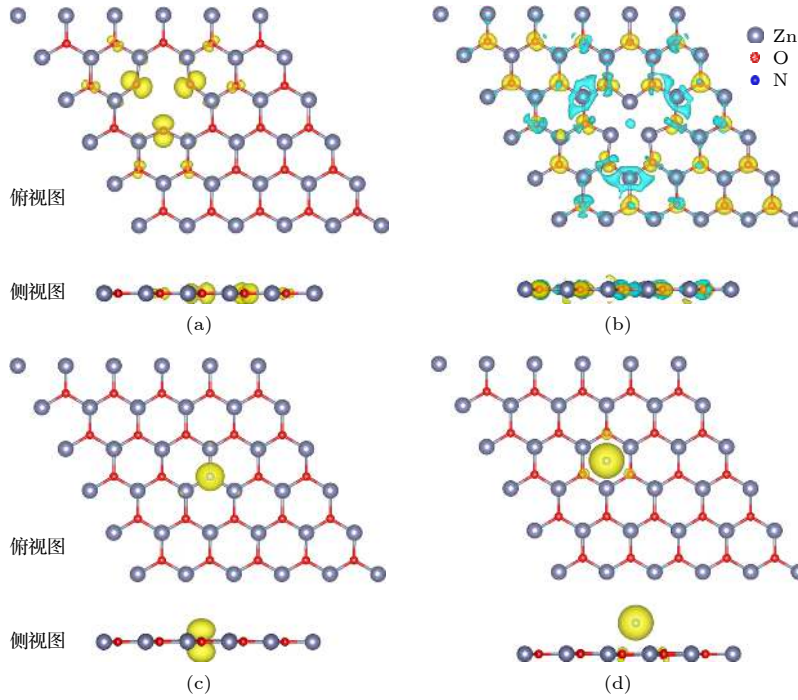


图 6 自旋密度图, 其中青色区域是自旋向上, 黄色区域是自旋向下 (a) V_{Zn_g} -ZnO 体系的自旋密度; (b) V_{O_g} -ZnO 体系的自旋密度; (c) N_{O_g} -ZnO 体系的自旋密度; (d) $N@g$ -ZnO 体系的自旋密度

Fig. 6. Spin density of (a) V_{Zn_g} -ZnO, (b) V_{O_g} -ZnO, (c) N_{O_g} -ZnO, and (d) $N@g$ -ZnO supercells, respectively. Cyan is spin up and yellow is spin down.

布在掺杂 N 原子上 (图 6(c) 和图 6(d)), 与掺杂 N 原子相邻的 Zn 原子和 O 原子只有少量磁矩分布, 这与表 2 的数据相一致. 并且在 N_{O_g} -ZnO 体系中, N 的自旋密度呈哑铃状 (图 6(c)), 与上述分析 A'_2 能级来源于 N 原子的 p_z 轨道相一致. 在 $N@g$ -ZnO 体系中 (图 6(d)), 吸附的 N 原子的自旋密度呈球状进一步验证轨道分析 p_x , p_y 和 p_z 三个轨道自旋向上都被填满.

3.4 光学性质

g -ZnO 是良好的光催化剂, 在光解水领域研究比较广泛, 常与 MoS_2 , C_3N_4 , BP 等二维材料结合成异质结, 实现光生载流子的分离, 分解水产生氢气和氧气 [36–38]. 在此给出所研究的五种体系的光吸收光谱, 如图 7 所示. 理想 g -ZnO 单层的吸收曲线与文献 [39] 报道相吻合, 从吸收曲线上沿反方向延长线可以看出其禁带宽度近似为 3.2 eV, 与图 1(b) 的能带计算相吻合.

研究的四种缺陷体系中, O 空位体系因禁带中未出现杂质能级, 其吸收曲线与理想 g -ZnO 几乎重合. 而两种 N 掺杂体系因为在导带底附近出现了较浅的杂质能级, 导致其吸收曲线上沿向低能

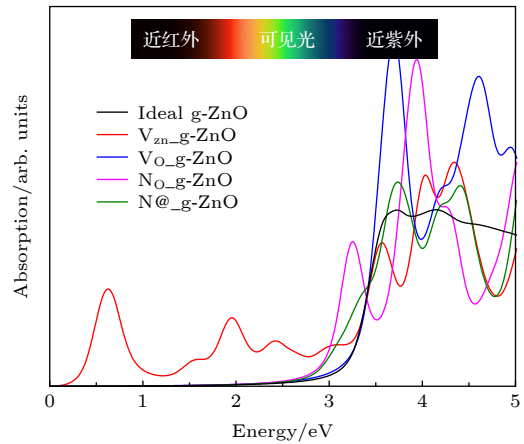


图 7 理想 g -ZnO 及具有空位、掺杂的超胞体系的光学吸收谱

Fig. 7. Optical absorption spectra of ideal g -ZnO and the defective supercell systems.

方向移动. 其中 N_{O_g} -ZnO 的吸收曲线在 3.1 eV 出现明显的吸收峰, 起源于 N 掺杂引入的杂质能级跟价带顶之间的光学跃迁. 对于 Zn 空位体系, 从图 3 态密度和图 4 能带图可知, 该体系在价带顶以上 1 eV 附近存在空位引起的杂质能级, 这些杂质能级与价带顶之间的光学跃迁导致 V_{Zn_g} -ZnO 在近红外区存在吸收峰. 由于计算的能带图中能级为体系基态的 Kohn-Sham 能级位置, 而吸收曲线

反映光学跃迁性质, 因为存在斯托克斯位移, 吸收峰的位置与能带图中杂质能级位置并不完全相等. 计算得到的吸收曲线表明, 通过引入空位缺陷或者 N 原子掺杂, 可以有效增强 g-ZnO 单层材料的光吸收性能, 这对实现基于 g-ZnO 的光催化反应等应用领域有重要参考意义.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统地理想 g-ZnO 单层, 以及含有空位和 N 掺杂即 V_{Zn} -g-ZnO, V_O -g-ZnO, N_O -g-ZnO, $N@g$ -ZnO 四种缺陷体系进行几何结构、电子结构、磁性性质和光吸收光谱进行了研究. 研究结果表明: 两种空位体系中体系形变均较大, V_{Zn} -g-ZnO 体系的总磁矩为 $2.00 \mu_B$, V_O -g-ZnO 体系无磁矩; 而 N 掺杂体系形变则较小, 其中 N_O -g-ZnO 的 N 原子 p 轨道分裂成 E' 和 A'_2 两个不可约表示, 使得总磁矩为 $1.00 \mu_B$; $N@g$ -ZnO 体系中 N 原子最稳定吸附位置为六元环中心上方, 该 N 原子的 3 个 p 电子以自旋向上的方式填充分子轨道, 使得总磁矩为 $3.00 \mu_B$. 基于分子轨道理论, 较好地解释了杂质能级和磁矩产生的原因. 在光学性质角度, 研究发现通过空位或者掺杂可以有效调控 g-ZnO 的光吸收性能. 这些结论对深入理解 g-ZnO 单层其缺陷体系性质有重要参考价值, 可为进一步研究基于 g-ZnO 的纳米电子器件等应用领域提供理论参考.

参考文献

- [1] 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
- [2] Zhang Y, Tan Y, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [3] Kerelsky A, Mcgilly L J, Kennes D M, Xian L, Yankowitz M, Chen S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C, Rubio A, Pasupathy A N 2019 *Nature* **572** 95
- [4] Ta H, Zhao L, Pohl D, Pang J, Trzebicka B, Rellinghaus B, Pribat D, Gemming T, Liu Z, Bachmatiuk A, Rüttmeli M 2016 *Crystals* **6** 100
- [5] Weng Q, Wang X, Wang X, Bando Y, Golberg D 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 3989
- [6] Zhang Z, Geng Z, Cai D, Pan T, Chen Y, Dong L, Zhou T 2015 *Physica E* **65** 24
- [7] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [8] Gao Z, Zhou Z, Tománek D 2019 *ACS Nano* **13** 5103
- [9] Ye M, Seo H, Galli G 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 44
- [10] Zhu C, Gao D, Ding J W, Chao D, Wang J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4332
- [11] Liu Y, Huang Y, Duan X 2019 *Nature* **567** 323
- [12] Claeysens F, Freeman C L, Allan N L, Sun Y, Ashfold M N R, Harding J H 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 139
- [13] Tusche C, Meyerheim H L, Kirschner J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 26102
- [14] Topsakal M, Cahangirov S, Bekaroglu E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235119
- [15] Zheng F B, Zhang C W, Wang P J, Luan H X 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 44329
- [16] Peng Q, Liang C, Ji W, De S 2013 *Comp. Mater. Sci.* **68** 320
- [17] Guo H, Zhao Y, Lu N, Kan E, Zeng X C, Wu X, Yang J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 11336
- [18] Chen J L, Devi N, Li N, Fu D J, Ke X W 2018 *Chin. Phys. B* **27** 086102
- [19] Tan J T, Zhang S F, Qian M C, Luo H J, Wu F, Long X M, Fang L, Wei D P, Hu B S 2018 *Chin. Phys. B* **27** 114401
- [20] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhang T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066301
- [21] Hou Q Y, Qu L F, Zhao C W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 057401 (in Chinese) [侯清玉, 曲灵丰, 赵春旺 2016 物理学报 **65** 057401]
- [22] Hou Q Y, Li Y, Zhao C 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067202 (in Chinese) [侯清玉, 李勇, 赵春旺 2017 物理学报 **66** 067202]
- [23] Zhang M L, Chen Y H, Zhang C R, Li G P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 087101 (in Chinese) [张梅玲, 陈玉红, 张材荣, 李公平 2019 物理学报 **68** 087101]
- [24] Zhang L L, Xia T, Liu G A, Lei B C, Zhao X C, Wang S X, Huang Y N 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017401 (in Chinese) [张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 雷博程, 赵旭才, 王少霞, 黄以能 2019 物理学报 **68** 017401]
- [25] Sun M, Ren Q, Zhao Y, Chou J, Yu J, Tang W 2017 *Carbon* **120** 265
- [26] 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]
- [27] Zhang Z F, Geng Z H, Wang P, Hu Y Q, Zheng Y F, Zhou T G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 246301 (in Chinese) [张召富, 耿朝晖, 王鹏, 胡耀乔, 郑宇斐, 周铁戈 2013 物理学报 **62** 246301]
- [28] Zhang Z F, Zhou T G, Zhao H Y, Wei X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 016801
- [29] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [33] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [34] Wang V, Xu N, Liu J, Tang G, Geng W 2019 arXiv: 1908.08269 [cond-mat.mtrl-sci]
- [35] Cui J, Liang S, Sun S, Zheng X, Zhang J 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 175001
- [36] Wang S, Ren C, Tian H, Yu J, Sun M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 13394
- [37] Niu X, Li Y, Shu H, Yao X, Wang J 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 3648
- [38] Liu Y, Liu H, Zhou H, Li T, Zhang L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **466** 133
- [39] Tu Z C 2010 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7** 1182

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis*

Huang Bing-Quan¹⁾ Zhou Tie-Ge²⁾ Wu Dao-Xiong³⁾
Zhang Zhao-Fu⁴⁾ Li Bai-Kui^{1)†}

1) (*College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

2) (*College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China*)

3) (*Hefei National Laboratory of Physical Sciences at the Microscale, University of
Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

4) (*Department of Engineering, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ, United Kingdom*)

(Received 20 August 2019; revised manuscript received 19 September 2019)

Abstract

The geometric structure, electronic structure, magnetic properties and absorption spectrum of graphene-like ZnO (g-ZnO) monolayer supercell with defects are systemically studied by the first-principles calculation based on density functional theory in this work. The defect supercell model includes zinc atom vacancy (V_{Zn_g-ZnO}), oxygen atom vacancy (V_{O_g-ZnO}), nitrogen atom substituted for oxygen atom (N_{O_g-ZnO}) and nitrogen adsorbed on the g-ZnO monolayer ($N@g-ZnO$). The results indicate that the geometric deformation induced by N-doping in N_{O_g-ZnO} and $N@g-ZnO$ structure is negligible, while that of supercell with vacancy is relatively large. The O atoms neighboring a Zn vacancy center in V_{Zn_g-ZnO} model move away from each other as a result of symmetry breaking. As a contrast, three N atoms around V_{O} center move into V_{Zn_g-ZnO} supercell. The pristine g-ZnO is non-magnetic. But the magnetic moment of V_{Zn_g-ZnO} is $2.00 \mu_B$ in total as a result of symmetry breaking. The partial magnetic moment mainly results from the p-orbitals of the three neighboring O atoms. V_{O_g-ZnO} has no magnetic moment, but possesses the electronic structure with identical spin-up and spin-down. The total magnetic moment of the N-doped N_{O_g-ZnO} is $1.00 \mu_B$, and the total magnetic moment of $N@g-ZnO$ is $3.00 \mu_B$. Their local magnetic moments are mainly contributed by the p-orbitals of N atom. The density of states and the spin density are given to analyze the magnetic properties. Based on the supercell local symmetry and molecular orbital theory, the origin of magnetic moment is well explained. The magnetic V_{Zn_g-ZnO} , N_{O_g-ZnO} and $N@g-ZnO$ supercell are found to have a D_{3h} , D_{3h} and C_{3v} local symmetry, respectively, which well explains that their total magnetic moments are $2.00 \mu_B$, $1.00 \mu_B$ and $3.00 \mu_B$, respectively. The optical absorption characteristics are also discussed. An enhancement of light absorption can be observed for the defective supercells, due to the introduction of defect states into the band gap. The optical transition between gap state and valance band leads to the below band gap absorption. These results are of insightful guidance for understanding properties of graphene-like ZnO monolayer as well as g-ZnO with vacancy and N dopant, and can be theoretically adopted for investigating the nano-electronic devices and catalytic applications based on g-ZnO monolayer.

Keywords: two-dimensional material, ZnO, defect, molecular orbital theory, first-principles calculation

PACS: 63.20.dk, 68.65.-k, 73.20.Hb, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.68.20191258

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61604098) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 63191740).

† Corresponding author. E-mail: libk@szu.edu.cn