

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算*

谭兴毅^{1)†} 王佳恒¹⁾ 朱祎祎¹⁾ 左安友¹⁾ 金克新²⁾¹⁾(湖北民族学院理学院, 恩施 445000)²⁾(西北工业大学, 凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2014年4月24日收到; 2014年6月19日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 研究了二维黑磷中的碳原子 (C_P)、氧原子 (O_P)、硫原子 (S_P) 掺杂的几何结构、磁学性质和电子结构. 发现掺杂体系结构稳定, C_P 和 O_P 体系形变较大, 而 S_P 体系形变较小; 二维黑磷本身无磁矩, 掺杂后都具有 $1 \mu_B$ 的总磁矩. 由于掺杂体系具有稳定的铁磁性, 使其在自旋电子器件方面可发挥重要的作用.

关键词: 二维黑磷, 电子结构, 磁学性质, 第一性原理**PACS:** 73.20.At, 71.15.Mb, 75.50.Gg**DOI:** 10.7498/aps.63.207301

1 引言

场效应晶体管 (FET) 是一种通过电场效应控制电流的半导体器件, 具有输入电阻高、噪声小、功耗低、动态范围大、易于集成、安全工作区域宽等优点, 成为现代电子工业的基础. 当前, 在电子工业中广泛应用的 FET 的材料是半导体 Si, 根据摩尔定律, Si 芯片的制造工艺正逐渐逼近其物理极限, 所以必须要寻找性能更优良的新材料来替代 Si. 迄今, 人们尝试用石墨烯、单原子层锗来制备 FET^[1,2]. 然而石墨烯没有半导体能隙, 在电子学应用中不能实现电流的“开”和“关”, 弱化了其取代电子电路中半导体开关的用途^[1]. 单原子层锗在空气中极不稳定, 极大地限制了实际应用^[2]. 黑磷以及硫化钼的出现改变了这个局面^[3-8]. 2007 年, Ayari 等^[3] 研制出了世界第一支 MoS_2 晶体管, 其中 MoS_2 材料厚度为 8—20 nm. 2011 年, Radisavljevic 等^[4] 利用单层 MoS_2 制作了电子器件, 并利用氧化铪作为栅绝缘介质改善器件的电学性能, 迁移率高达 $200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 器件开关比大于 1×10^8 , 预示单层 MoS_2 材料在电子器件领域有着极大的应用前

景. Yin 等^[5] 采用单层 MoS_2 材料制作了世界上第一个光电晶体管, 发现光电流的产生和湮没可以控制在 50 ms 之内. Zhang 等^[6] 使用 MoS_2 材料研制了双极型晶体管, 实现了空穴、电子导电, 且开关比大于 10^2 . 刘俊等^[7] 研究了单层 MoS_2 吸附不同有机分子的能带特征, 为单层 MoS_2 在晶体管中的应用提供理论基础. Wang 等^[8,9] 综述了辉钼半导体器件研制的进展, 并提出了未来值得关注的方向. 黑磷是磷的一种同素异形体, 由单层的磷原子堆叠而成, 是禁带宽度为 0.33 eV 的 p 型二维半导体材料^[10]. 最近, 中国科学技术大学陈仙辉教授课题组与复旦大学张远波教授课题组合作, 成功制备出基于二维黑磷的场效应晶体管^[11]. 实验显示, 当二维黑磷材料厚度小于 7.5 nm 时, 室温下可获得可靠的晶体管性能, 漏电流的调制幅度在 10 万量级, I - V 特征曲线体现出良好的电流饱和效应. 这些性能表明, 二维黑磷场效应晶体管在纳米电子器件应用方面具有极大潜力. 另一方面, 电子也是自旋载体, 而关于二维黑磷在自旋方面的研究还鲜有报道. 二维黑磷在特定的条件下是否能产生铁磁性, 能否作为稀磁半导体材料进行实际应用, 是十分有意义且具有挑战性的研究课题. 为了解二维黑

* 湖北省自然科学基金 (批准号: 2014CFB342)、湖北民族学院博士科研启动基金 (批准号: 4138031) 和湖北民族学院科技创新团队项目 (批准号: 4138001) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: tanxingyi1009@163.com

磷中的可能的磁性行为和掺杂对其电子结构和磁性的影响, 本文采用基于第一性原理的自旋极化密度泛函理论研究了 O, S, C 掺杂的二维黑磷的电子结构、磁性和稳定性, 结果发现 O, S, C 掺杂的二维黑磷具有很好的铁磁性并且其结构稳定, 期望能为二维黑磷在新型稀磁半导体的实际应用提供理论参考.

2 计算方法与模型

本文的计算工作采用基于自旋极化密度泛函理论结合平面波赝势方法的 CASTEP 软件^[12]完成. 采用周期性边界条件, 离子实与价电子之间的相互作用用超软赝势处理, 体系电子的波函数用平面波基组描述, 计算中各原子的价电子组态分别为 C($2s^2 2p^2$), P($3s^2 3p^3$), O($2s^2 2p^4$), S($3s^2 3p^4$).

采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 的广义梯度近似描述电子之间的交换关联. 经过收敛测试, 平面波截断能设定为 280 eV. 计算过程中先进行几何结构优化, 得到稳定的结构后, 再进行单点能、电子结构和性能计算.

黑磷具有褶皱的层状结构, 如图 1(a) 所示, 实验与理论所得晶格常数如表 1 所示, 发现两者之间差值很小, 表明本文的计算方法可行, 所得结果可靠. 本文模型是在结构优化后的晶胞基础上, 沿 x 和 z 基矢方向上分别扩展 3 个单位得到 $4 \times 1 \times 4$ 的超晶胞, 然后删除 y 基矢方向的底层 P 原子, 且为了消除二维黑磷层与层之间的相互作用, 在垂直于二维黑磷平面方向选取了 1 nm 的真空层. 对 C, O 和 S 元素掺杂, 分别用一个 C, O, S 原子取代一个 P 原子, 并分别记为 C_P , O_P , S_P , 优化后的结构如图 1(b)–(g) 所示.

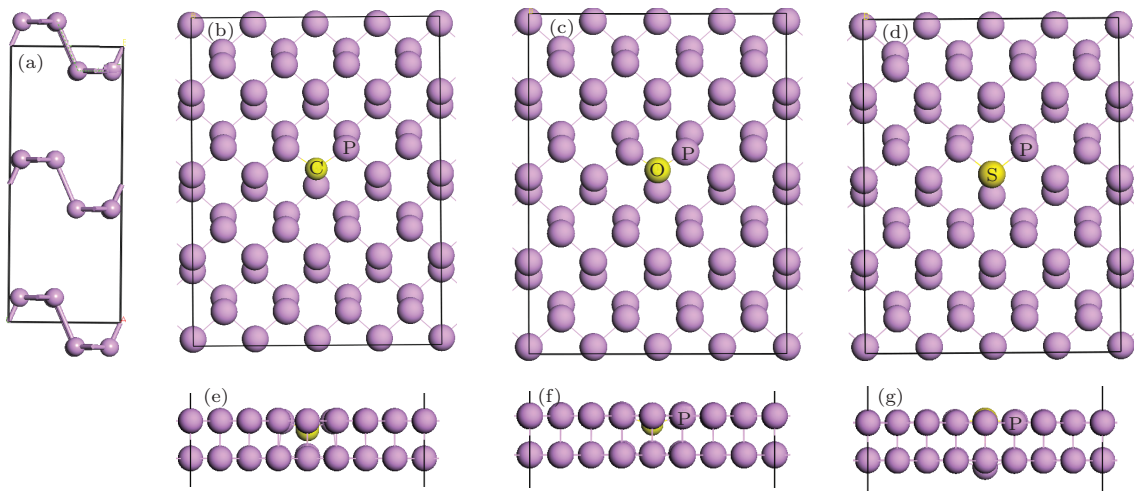


图1 (网刊彩色) 黑磷以及 C, O, S 掺杂二维黑磷结构图 (a) 黑磷结构图; (b) C 掺杂顶视图; (c) O 掺杂顶视图; (d) S 掺杂顶视图; (e) C 掺杂侧视图; (f) O 掺杂侧视图; (g) S 掺杂侧视图

3 计算结果与讨论

3.1 掺杂体系的稳定性

晶体处于稳定状态的总能量与组成该晶体的 n 个原子在自由时总能量之差称为晶体的结合能^[14]:

$$E_b = [E_t - n_P E_i(P) - E_i(\text{dope})]/n, \quad (1)$$

式中 E_t 为计算中所采用的掺杂体系超胞自旋极化态的总能量, $E_i(P)$ 为单个孤立 P 原子的总能量, $E_i(\text{dope})$ 为单个孤立掺杂原子的总能量, O, S, C 掺杂时分别为单个孤立 O, S, C 原子的总能量, n_P 为计算所采用的超胞中所包含 P 原子的个数. 单个

孤立 P, O, S, C 原子的总能量由 CASTEP 文件直接输出. 根据 (1) 式计算的体系结合能如表 2 所示, 发现掺杂体系的结合能均为负值, 这说明掺杂体系结构稳定.

表1 黑磷的晶格常数

	实验值 ^[10]	理论值 ^[13]	理论值
$a/\text{\AA}$	4.436	4.422	4.679
$b/\text{\AA}$	10.478	10.587	11.676
$c/\text{\AA}$	3.314	3.348	3.291
键角/ $^\circ$	102.09	102.31	105.119
键长/ $\text{\AA}$	2.224	2.238	2.187

为比较自旋极化和自旋非极化两种状态的相

对稳定性, 分别计算了掺杂体系在两种状态下的总能量, 并定义自旋极化能

$$\Delta E = E_s - E_{ns}, \quad (2)$$

其中 ΔE 为自旋极化能, E_s 和 E_{ns} 分别为掺杂体系在自旋极化状态下和自旋非极化状态下的总能量. 根据 (2) 式计算所得的自旋极化能的数值如表 2 所示, 发现自旋极化态能量更低, 说明体系的自旋极化态比自旋非极化态稳定. 为确定掺杂所导致局域磁距间的相互作用, 在原 $4 \times 1 \times 4$ 超晶胞的基础上沿 c 轴扩展一个单位, 即建立 $4 \times 1 \times 8$ 超晶胞, 分别计算铁磁序和反铁磁序的总能. 并定义

$$\Delta E_{\text{FM-AFM}} = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}, \quad (3)$$

其中 $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$ 为铁磁序和反铁磁序的总能差, E_{FM} 和 E_{AFM} 分别掺杂体系的铁磁序和反铁磁序总能. 计算结果如表 2 所示, 发现掺杂体系的铁磁

序的总能小于反铁磁序的总能, 根据能量最低原理说明局域磁距之间为铁磁耦合作用. 本文基于平均场理论和 Heisenberg 模型对掺杂体系的居里温度 (T_C) 进行估算, 即

$$k_B T_C = (2/3) \Delta E_{\text{FM-AFM}}, \quad (4)$$

其中 $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$ 是指铁磁序和反铁磁序的总能差 [15,16]. 计算结果如表 2 所示, 说明掺杂体系的居里温度接近或者高于室温. 表 2 中 h_D 是掺杂原子与最近邻的 P 原子平面的距离 (向内取正), 反映了掺杂后二维黑磷的形变程度. 从图 1 (e), (f), (g) 和表 2 数据可以看出, C, O 掺杂的二维黑磷的几何形变较大, S 掺杂的二维黑磷几乎没有形变. 这是由于 C, O 的原子半径与 P 的原子半径相差较大, 掺杂后晶格畸变比较明显, 而 P 和 S 的原子半径相近, S 取代 P 之后对体系结构影响极小.

表 2 掺杂体系的结合能, h_D , 自旋极化能, $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$, T_C 和总磁矩

样本	E_b/eV	$h_D/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{meV}$	$\Delta E_{\text{FM-AFM}}/\text{meV}$	T_C/K	总磁矩/ μ_B
C _P	-21.826	0.440	-34	-147	1131	1.00
O _P	-21.707	0.507	-70	-36	277	1.00
S _P	-21.486	0.016	-21	-128	985	1.00

3.2 电子结构

为了便于比较, 首先给出了未掺杂黑磷晶体的能带结构图, 如图 2 所示, 图中零点为费米能级. 从图 2 中看出黑磷是一种直接带隙半导体 ($G-G$), 禁带宽度为 0.389 eV, 与实验值 0.33 eV [10] 相近, 优于 Du 等 [13] 的计算结果 0.19 eV, 说明本文选取的计算参数合理可靠. 且通过基于自旋极化的密度泛函计算发现未掺杂的黑磷晶体不具有磁矩.

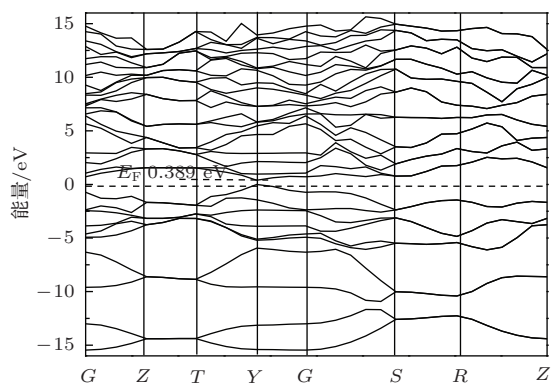


图 2 黑磷的能带结构图

掺杂体系的电子总态密度以及部分原子的分波态密度图如图 3 所示, 图中零点为费米能级. 由于在 0 K 时费米能级以下的能量状态被电子完全占据, 而费米能级以上的能量状态全部处于空态, 并且常温时也只是费米能级附近的电子会发生跃迁, 故本文只讨论费米面附近部分的电子态密度. 首先, 从图 3 看出, C, O, S 掺杂体系中, 自旋向上和自旋向下的电子态密度分布均跨越了费米面, 但二者有一定的偏移, 出现了明显的劈裂, 说明体系中的电子通过交换相互作用产生了自旋有序排列. 自旋向下的电子数多于自旋向上的电子数, 体系对外表现出净磁矩, 呈现铁磁性. 为了直观地理解磁矩的来源, 绘制了掺杂体系的自旋差分密度分布图, 如图 4 所示, 等高线值为 $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$. 从图中可以看出, 系统的磁矩主要来源于掺杂的 C 原子和与之次近邻的 2 个 P 原子, 其中 C 原子的磁矩为 $0.24 \mu_B$, 次近邻 P 原子的磁矩为 $0.20 \mu_B$; 在 O 掺杂体系中, 系统的磁矩主要来源于掺杂的 O 原子和与之次近邻的 2 个 P 原子, 其中 O 原子的磁矩为 $0.04 \mu_B$, 次近邻 P 原子的磁矩为 $0.56 \mu_B$; 在 S 掺杂体系中, 系统的磁矩主要来源于掺杂的 S 原子和与

之最近邻的P原子, 其中S原子的磁矩为 $0.06 \mu_B$, 最近邻P原子的磁矩为 $0.16 \mu_B$. 根据P原子上的自旋密度哑铃型的空间分布形状, 可以粗略地判断磁矩主要由掺杂的C, O, S原子和P原子上未成对的p电子主导. 为更详细了解磁性起源机制, 给出了C, O原子2p电子和S, P原子3p电子的分波态密度图(图3), 发现C2p, O2p, S3p电子态与P3p

电子态在费米面附近产生较为明显的重叠, 即P3p电子与掺杂原子p电子在费米面附近具有较强的杂化, 这种相互作用导致费米面附近的能级劈裂, 致使自旋向上的电子数和自旋向下的电子数不等, 体系产生铁磁性, 即C, O, S掺杂二维黑磷的铁磁性源于C, O, S的p电子与P3p电子间的p-p耦合作用.

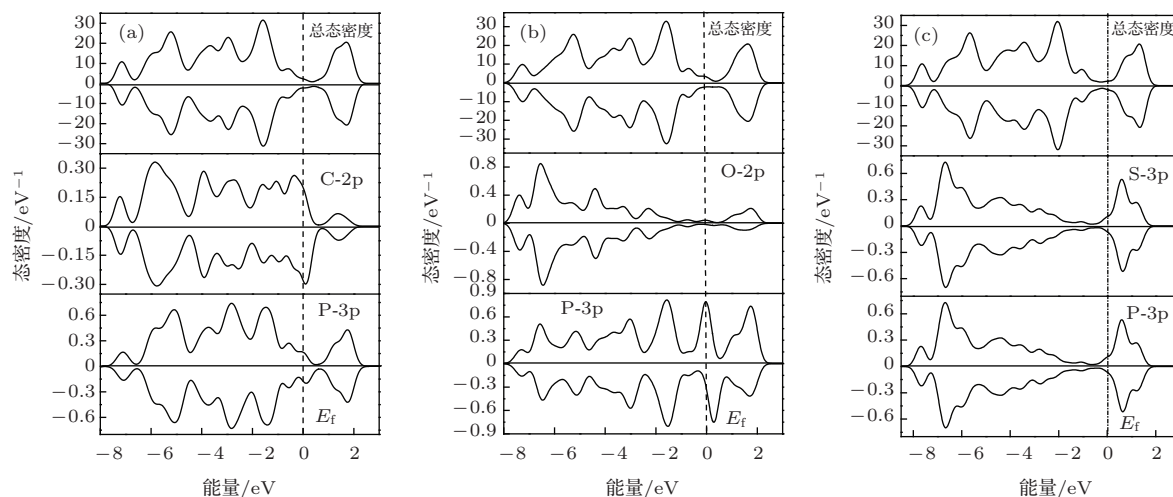


图3 态密度图 (a) C掺杂态密度图; (b) O掺杂态密度图; (c) S掺杂态密度图

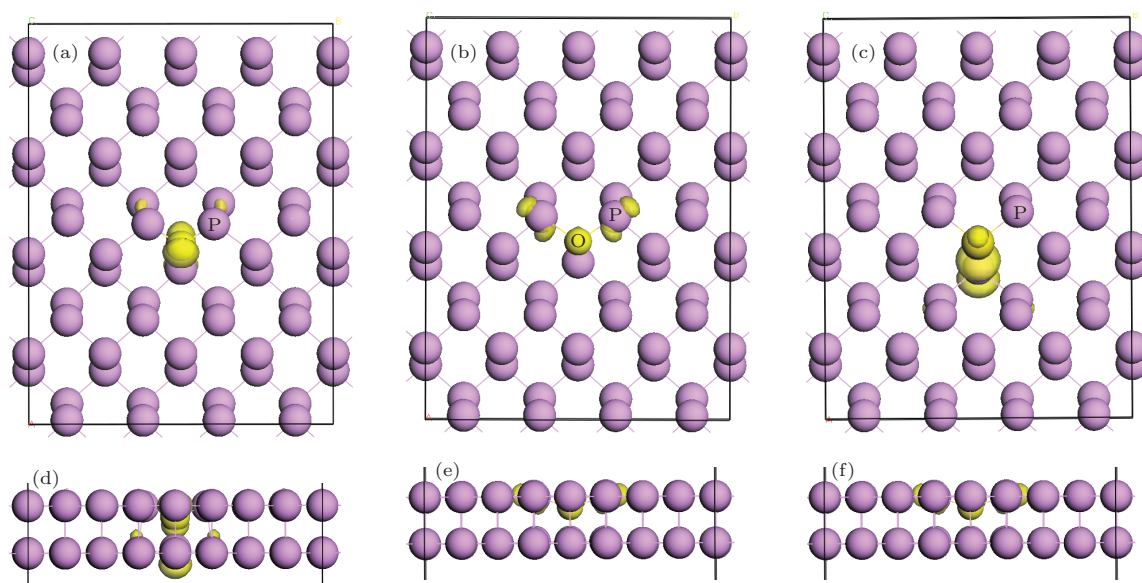


图4 (网刊彩色) 自旋差分密度图 (a) C掺杂自旋差分密度图; (b) O掺杂自旋差分密度图; (c) S掺杂自旋差分密度图

4 结 论

利用第一性原理方法, 研究了二维黑磷中的碳原子(C_P)、氧原子(O_P)、硫原子(S_P)掺杂的几何结构、磁学性质和电子结构. 结果表明掺杂体系结构稳定, O_P 和 C_P 体系形变较大, S_P 体系形变较小; 掺杂体系都具有 $1 \mu_B$ 的总磁矩. 本论文结论对指

导基于二维黑磷的稀磁半导体材料制备具有指导意义.

参考文献

- [1] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, Belle B D, Schedin F, Mishchenko A, Georgiou T, Katsnelson M I, Eaves L, Morozov S V, Peres N M R, Leist J, Geim A K, Novoselov K S, Ponomarenko L A 2012 *Science* **335** 947

- [2] Oviedo J, Bowler D R, Gillan M J 2002 *Surf. Sci.* **515** 483
- [3] Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, Fuhrer M S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 014507
- [4] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotech.* **6** 147
- [5] Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, Lu G, Zhang Q, Chen X, Zhang H 2012 *ACS Nano* **6** 74
- [6] Zhang Y, Ye J, Matsushashi Y, Iwasa Y 2012 *Nano Lett.* **12** 1136
- [7] Liu J, Liang P, Shu H B, Shen T, Xing S, Wu Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波, 沈涛, 邢淞, 吴琼 2014 物理学报 **63** 117101]
- [8] Wang Q H, Zadeh K K, Kis K, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nature Nanotech.* **7** 699
- [9] Lai Z P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056801 (in Chinese) [赖占平 2013 物理学报 **62** 056801]
- [10] Takao Y, Morita A 1981 *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** 3362
- [11] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nature Nanotech.* **9** 372
- [12] Segall M D, Philip J D Lindan, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [13] Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 093718
- [14] Xiao B, Feng J, Zhou C T, Xing J D, Xie X J, Chen Y H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **459** 129
- [15] Kudrnovsky J, Turek I, Drchal V, Maca F, Weinberger P, Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115208
- [16] Máca F, Kudrnovsky J, Drchal V, Bouzerar G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 212503

First-principles calculations of phosphorene doped with carbon, oxygen and sulfur*

Tan Xing-Yi^{1)†} Wang Jia-Heng¹⁾ Zhu Yi-Yi¹⁾ Zuo An-You¹⁾ Jin Ke-Xin²⁾

1) (School of Science, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

2) (Shannxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 24 April 2014; revised manuscript received 19 June 2014)

Abstract

Using first-principles calculations based on density functional theory and plane pseudo-potential method, we investigate the geometric structures, magnetic properties and electronic structures of phosphorene with phosphorus substituted by carbon (C_P), oxygen (O_P) and sulfur (S_P). The results show that the phosphorene with S_P presents a less geometric distortion than with O_P and C_N. Although the pure phosphorene is non-magnetic, all the doped systems are magnetic, each with a magnetization value of 1 μ_B per cell. The doped systems with stable ferromagnetism play an important role in developing spin electric devices.

Keywords: phosphorene, electronic structures, magnetic properties, first-principles calculations

PACS: 73.20.At, 71.15.Mb, 75.50.Gg

DOI: 10.7498/aps.63.207301

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2014CFB342), the Doctoral Foundation for Scientific Research of Hubei Minzu University, China (Grant No. 4138031), and the Scientific and Technological Innovation Team Project of Hubei Minzu University, China (Grant No. 4138001).

† Corresponding author. E-mail: tanxingyi1009@163.com