

碳和氧掺杂紫磷烯作为双极磁性 半导体材料的理论预测*

卢一林^{1)†} 董盛杰^{2)‡} 崔方超³⁾ 张开成¹⁾
刘春梅¹⁾ 李杰森⁴⁾ 毛卓⁵⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 渤海大学海洋研究院, 锦州 121007)

2) (广东白云学院电气与信息工程学院, 广州 510450)

3) (渤海大学食品科学与工程学院, 锦州 121007)

4) (佛山科学技术学院环境与化学工程学院, 佛山 528000)

5) (中国医学科学院北京协和医学院, 天津 300192)

(2023年8月6日收到; 2023年9月6日收到修改稿)

紫磷烯是一种结构稳定且具有优异光电特性的新型二维材料, 研究掺杂效应有助于理解其物理本质, 对进一步开发纳米电子器件具有重要意义. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了非金属元素 B, C, N, O 掺杂单层紫磷烯的电磁性质. 计算结果表明, B 和 N 掺杂之后没有产生磁性, 体系依旧表现为非磁性半导体; 而 C 和 O 掺杂导致体系发生自旋劈裂, 紫磷烯由非磁性半导体转变成为双极磁性半导体, 其自旋密度主要分布在磷原子和间隙区域内而非杂原子上. 电场调控氧掺杂紫磷烯可使其载流子的自旋极化方向发生反转, 当施加一定大小的正向或反向的静电场时, 能带色散程度变强, 氧掺杂紫磷烯转变成 100% 自旋极化向下或向上的单自旋半金属磁体. 基于氧掺杂紫磷烯材料设计的场效应自旋滤通器可利用改变门电压方向的方法实现电流自旋极化方向的反转, 表明氧掺杂紫磷烯有望成为二维自旋场效应晶体管、双极磁性自旋电子学器件、双通道场效应自旋滤通器以及场效应自旋阀的理想候选材料.

关键词: 紫磷烯, 掺杂, 双极磁性半导体, 单自旋半金属磁体

PACS: 63.20.dk, 68.35.Dv, 73.22.-f, 94.20.Ss

DOI: 10.7498/aps.73.20231279

1 引言

自 2004 年通过机械剥离法得到单层石墨烯以来^[1], 由单原子组成的二维材料引起了人们的广泛关注. 它们和体相材料不同, 单层二维材料的表面原子几乎完全裸露, 原子利用率大大提高, 不仅便于通过化学修饰来调控催化和电学性能, 而且具有

质地柔软以及透明度高特征, 在可穿戴智能器件、柔性储能器件等领域的应用显示出诱人的前景^[2-8]. 其中, 二维黑磷烯作为其中的典型代表, 具有较高的载流子迁移率 (约为 $10000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 可调节的直接带隙以及优异的物理化学性质而备受关注^[9]. 然而, 黑磷烯的制备条件比较苛刻、产量较低、且在空气环境中容易被氧化分解, 这些问题制约了黑磷烯的大规模生产和应用^[10].

* 辽宁省教育厅基本科研项目 (批准号: LJKQZ20222272) 和渤海大学海洋研究院开放课题 (批准号: BDHYJY2023015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yilinlu@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: shengjiedong@tju.edu.cn

近些年,另一种具有层状结构的磷的同素异形体紫磷受到了人们的关注.紫磷的制备方法简单,成本低廉.将高温的红磷采用热退火处理即可以得到紫磷,在 InP 衬底上采用气相等离子体辅助反应法也可以制备出层状的紫磷^[11,12].2016年,Schusteritsch 等^[13]理论预测了从块体剥离出的单层紫磷烯的性质.紫磷烯相较于黑磷烯和蓝磷烯,不仅在结构上更加稳定,而且具有更宽的带隙(理论值为 2.5 eV)以及高达 $7680 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的迁移率.单层紫磷烯的带边位置横跨在水的氧化还原势两侧,满足光解水产氢、产氧的热力学要求,施加电场和应变可以有效地调节禁带宽度^[14].近日,Zhang 等^[15]发现紫磷的热解温度在 512 °C 以上,比黑磷高出 52 °C.由此可见,紫磷是非常稳定的磷的同素异形体,且通过机械剥离、液相剥离、气相沉积等方法都可以获得二维紫磷烯.此外,实验上测得的二维紫磷烯的功函数会随着基底材料的不同而发生不同的变化,其带边位置和电子性质表明紫磷烯是一种很有发展潜力的光电子学及光电催化材料,未来在工业化和商业化方面均有着广阔的应用前景^[16].

众所周知,掺杂是最常见的调控二维材料理化性质的手段之一,被广泛用于基础研究和技术应用^[17-21].通过 3d 过渡金属掺杂紫磷烯可以有效调控其电子结构,使其转变成成为双极磁性半导体,或可应用于构筑自旋电子学器件^[22].Baumer 等^[23]制备了 Sb 掺杂紫磷烯 $\text{P}_{20.56(1)}\text{Sb}_{0.44(1)}$,其带隙为 1.67 eV,迁移率为 $58.96 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,或可应用于可见光传感器的设计与制造.采用 Bi 掺杂可以有效地调节单层紫磷烯的光吸收带边位置,提高其可见光照射下的光催化效率,或可应用于光解水^[24].不过,此前的研究主要集中在磁性过渡元素掺杂和非磁性同族元素掺杂,关于非同族元素的非金属轻元素掺杂紫磷烯的研究目前尚未见报道,而且不同掺杂位点对体系性质的影响也尚不明确.国内外多个课题组曾针对黑磷烯进行过非金属轻元素掺杂的研究,得到了一系列有价值的结果,为黑磷烯在自旋电子学中的实际应用提供了理论参考依据^[25-28].本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究非金属原子 X ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$) 掺杂单层紫磷烯,通过计算点缺陷形成能确定不同杂质所对应的形成能最低的掺杂位点,然后对最稳定的掺杂体系的电子结构以及磁学性质加以研究,以期为一

维稀磁半导体材料以及相关自旋电子学器件的设计提供有价值的参考.

2 模型模型与计算方法

2.1 理论模型

紫磷具有单斜结构,空间群为 $P2/c$,晶格常数 a 和 b 略有差异,片层沿着 c 轴方向堆垛.每层由两个十字交叉的五环构成的纤维管通过磷原子之间的共价键连接而成,每个原胞包含 42 个磷原子.层与层之间通过范德瓦耳斯力相互作用,层间弱分子间作用力使得单层紫磷烯可以像石墨烯一样易于从体相中剥离出来.在此项研究中,单层紫磷烯中的一个磷原子被一个非金属原子 X ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$) 替换,掺杂浓度为 2.38%.为了研究掺杂位置的影响,选取 6 个不同的掺杂位点.掺杂单层紫磷烯的模型结构如图 1 所示,其中第 1 排为侧视图,第 2 排为俯视图.

2.2 计算方法

本文的计算工作是在 Vienna *ab initio* Simulation Package 软件上完成的^[29,30].电子-离子间的相互作用使用投影缀加波进行描述^[31],电子-电子相互作用的交换-关联能采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[32].平面波截止能量取为 500 eV,系统的总能量和每个原子上的作用力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$.布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案生成的 $5\times 5\times 1$ k 点网格,以使体系能量和构型在准完备平面波基组水平上收敛^[33].为避免周期性边界条件计算框架下层与层之间的相互作用,沿 c 轴方向的真空层厚度设置为 15 Å.为了考虑紫磷烯体系中的范德瓦耳斯相互作用,使用 Grimme^[34]的半经验 DFT-D3 方法来进行修正.原子的赝势价电子结构为 P: $3s^23p^3$; B: $2s^22p^1$; C: $2s^22p^2$; N: $2s^22p^3$; O: $2s^22p^4$.

3 计算结果和讨论

3.1 结构的稳定性

为了研究不同非金属元素掺杂对单层紫磷烯的影响,对掺杂体系进行几何优化,优化后的杂原子 X 与最近邻的 P 原子之间的键长如图 2(a)–(c)

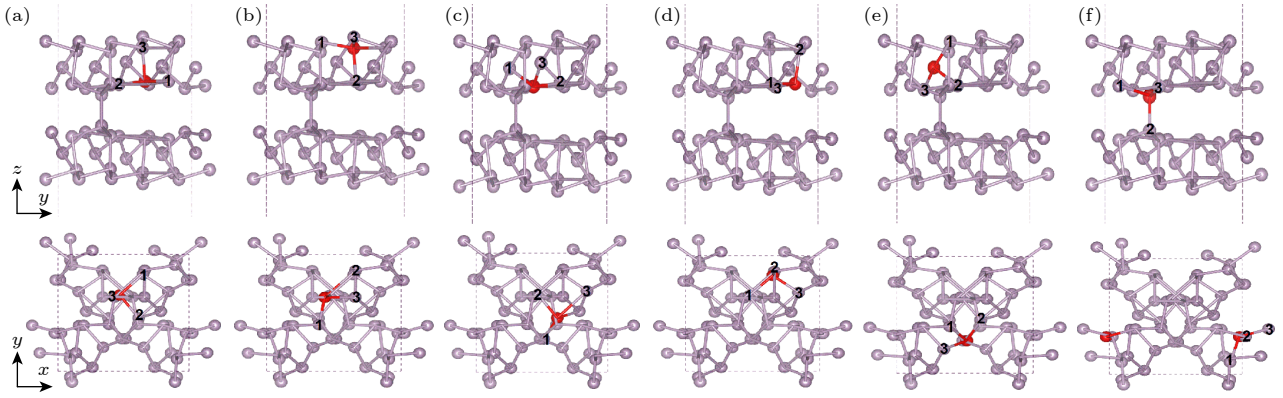


图 1 不同掺杂位点掺杂单层紫磷烯的几何结构模型. 紫色和红色小球分别表示磷原子和掺杂原子. 标记的 1, 2 和 3 分别代表与杂质原子距离最近的 3 个磷原子 P1, P2 和 P3

Fig. 1. Geometric structure of the doped Hittorf's violet phosphorene with different doping sites. The violet and red spheres represent the phosphorus atoms and the dopant atom, respectively. The marked 1, 2, and 3 denote the sites of three nearest-neighboring P atoms P1, P2, and P3.

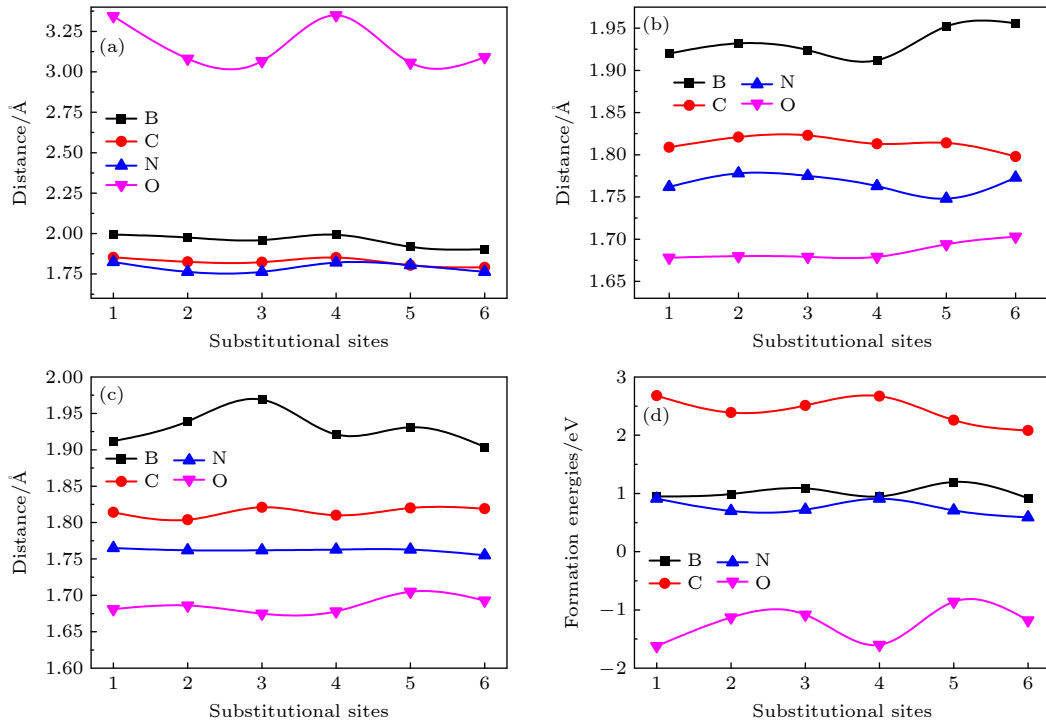


图 2 掺杂体系键长、形成能与掺杂位置的关系图 (a) 键长 d_{X-P1} ; (b) 键长 d_{X-P2} ; (c) 键长 d_{X-P3} ; (d) 形成能

Fig. 2. Calculated bond length, forming energy of doping system as a function of differential substitutional sites: (a) Bond length d_{X-P1} ; (b) bond length d_{X-P2} ; (c) bond length d_{X-P3} ; (d) formation energy.

所示. 从图 2(a) 可以看出, B, C 和 N 原子与 P1 原子之间的距离发生微弱的变化, 但 O 掺杂之后, O 与 P1 原子之间的距离明显变大, 6 个掺杂位点的键长都大于 3.00 Å. 其中, 杂质位于掺杂位点 1 和 4 的两个模型中 O—P1 键长最长, d_{O-P1} 约为 3.35 Å, 说明极有可能发生了键的断裂, P1 与邻近的其他 P 原子之间形成了磷磷双键. 图 2(b), (c) 中的键长 d_{X-P2} 和键长 d_{X-P3} 的变化幅度不大, 其中 B, C, N 和 O 掺杂时的键长逐渐减小, 这可能

与杂原子的电负性和原子半径都有一定关系, 4 种元素的电负性 $B(2.04) < C(2.55) < N(3.04) < O(3.44)$, 原子半径 $B(0.82) > C(0.77) > N(0.71) > O(0.66)$. 图 2(d) 为计算的掺杂体系的点缺陷形成能, 形成能的表达式为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{P}_{41}\text{X}_1) - E_{\text{tot}}(\text{P}_{42}) + \mu_{\text{P}} - \mu_{\text{X}}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{tot}}(\text{P}_{41}\text{X}_1)$ 表示掺杂一个非金属原子体系的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{P}_{42})$ 表示单层紫磷烯的总能量;

μ_P 表示为磷原子的化学势; μ_X 表示非金属原子的化学势. 计算结果表明, C 掺杂时, 6 个掺杂位点的形成能在 2.1—2.7 eV 区间, 较大的形成能对应于较低的杂质浓度, 意味着掺杂过程较难实现. B 和 C 掺杂体系的形成能近似, 均是掺杂位点 4 的形成能最小, 分别为 0.92 eV 和 0.59 eV. O 掺杂体系的形成能最低且为负值, 表明 O 掺杂最容易实现, 杂质在磷烯中可以广泛分布并形成稳定的掺杂结构. 此外, O 掺杂时的形成能与 O 原子和 P1 原子之间的距离有关, 距离越远, 形成能越低. 其中, O 掺杂位点 1 和掺杂位点 4 的形成能最低, 大小为 -1.62 eV, 相应地其所对应的 O 原子和 P1 原子的距离 d_{O-P1} 也最长. 这也表明 O—P1 键的断裂使得掺杂体系能量更低, 结构也更稳定. 不同掺杂位点的形成能与其浓度呈指数函数关系, 低形成能的掺杂结构将在材料中的存在和分布上占居主导地位^[35]. 因此, 在后续的研究中选取形成能最低的掺杂结构, 即掺杂位点 6, 6, 6 和 4 分别对应的 B, C, N 和 O 掺杂体系形成能最低的结构.

3.2 电子结构

图 3 为 4 种掺杂体系的电子能带结构图, 可以看出, 无论多数自旋态还是少数自旋态, 非金属元

素掺杂之后杂质带都没有穿过费米能级. 其中, B 和 N 掺杂体系的多数自旋和少数自旋的电子能带分布完全相同, 表明掺杂没有产生磁性, 掺杂后的体系仍然表现为非磁半导体的特性. N 和 O 掺杂体系的多数自旋和少数自旋的电子能带分布存在显著差异, 表现出磁性半导体的特性. B 掺杂时, 导带底端出现一条相对独立且色散不明显的杂质带, 表明多数自旋和少数自旋分别有 1 个未被占据的空轨道, 且电子态的局域性较强亦即作为载流子的有效质量较大. 其中价带顶位于高对称点 X, 导带底位于高对称点 S, 所带来的间接带隙为 1.12 eV, 小于单层紫磷烯的带隙值 (约 1.72 eV)^[14]. C 的掺杂使体系的自旋简并状态发生破缺亦即能级发生自旋劈裂, 多数自旋的杂质带由导带底下移到了价带顶, 比 B 掺杂体系多了一个被占据的轨道, 而另一条位于少数自旋频道的杂质带也随之下移到距离费米能级较近的位置, 但并未穿过费米能级. 对于 C 掺杂紫磷烯而言, 价带顶和导带底分别由多数自旋方向和少数自旋方向构成, 这种导带边与价带边具有相反的自旋极化方向特性的磁性半导体被称作双极磁性半导体. 自旋翻转带隙 E_g 定义为多数自旋价带顶与少数自旋导带底之间的能量差, 这里价带顶位于高对称点 Γ , 导带底位于高

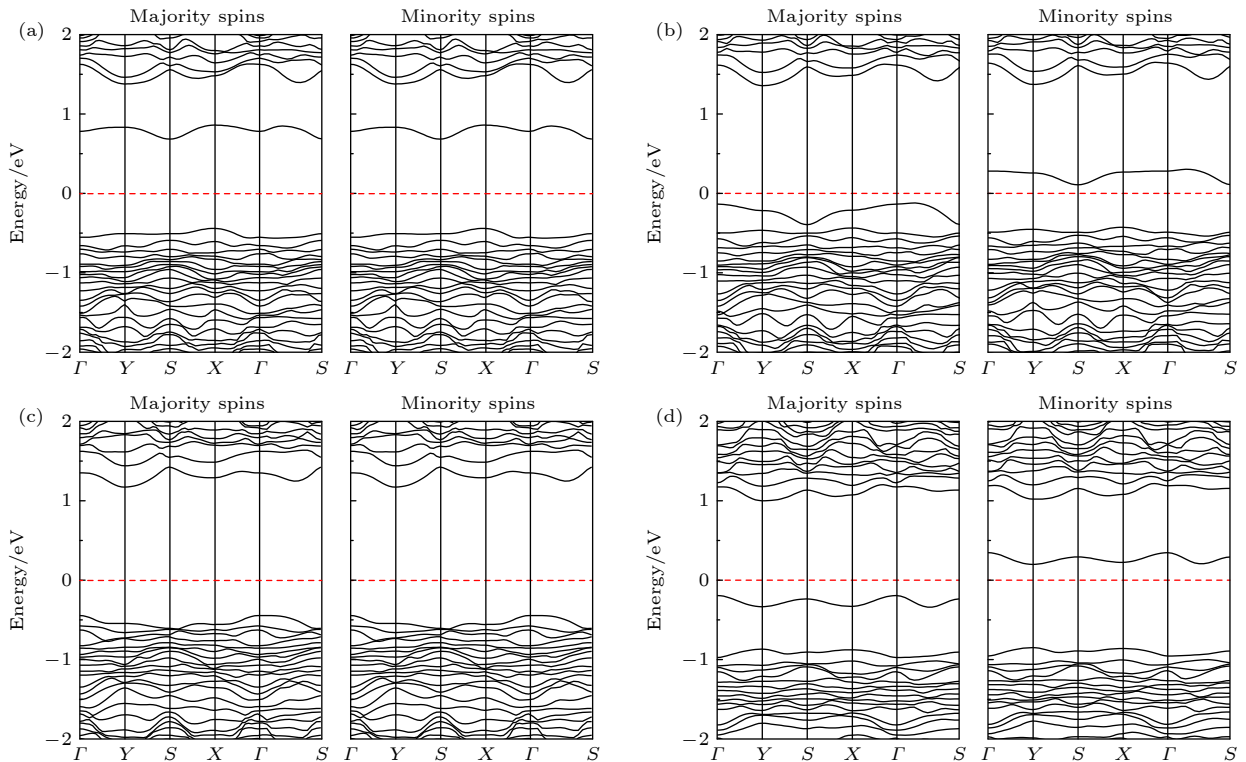


图 3 掺杂体系的能带结构 (a) B 掺杂; (b) C 掺杂; (c) N 掺杂; (d) O 掺杂

Fig. 3. Energy band structures of doping system: (a) B doping; (b) C doping; (c) N doping; (d) O doping.

对称点 S , 计算的 E_g 值为 0.24 eV. 双极磁性半导体这种材料可通过施加门电压调节费米能级的位置, 不仅可以产生 100% 自旋极化的电流, 还能使其提供不同自旋取向的载流子, 有望实现电场对载流子自旋取向的精确调控, 使其在纳米电子器件的设计与制备工作中具有较大的潜力和意义. N 掺杂时, 位于少数自旋的杂质带也随之下移到价带顶处, 空的 p 轨道被电子占据, 形成了自旋简并的能带结构, 这里的 Γ -Y 间接带隙为 1.62 eV, 其大小与单层紫磷烯的带隙值近似. O 掺杂则引入 1 个额外电子占据空的轨道, 致使多数自旋的价带顶出现一条杂质带, 相应地在少数自旋的导带底出现一条未被占据的杂质带, 此时多数自旋态提供价带顶而少数自旋态提供导带底, 表现为双极磁性半导体的能带特性. 通过计算, $E_g = 0.39$ eV. 较小的自旋翻转带隙值表明能够通过较小幅度的费米能级移动对自旋极化的方向进行调控, 可能仅需要施加一个较小量值的门电压就可以改变单自旋极化电流的极化方向.

从图 4 可以看出, 杂质峰主要是由 P 原子和 X 原子的 p_x 和 p_y 态组成. B 掺杂时, 缺陷导致的两个未占据的 p 轨道并没有形成高自旋态, 而是形成了低自旋态, 说明 B 掺杂紫磷烯产生的杂质带处于自旋简并状态下整个体系的能量低于杂质带处于自旋劈裂状态下整个体系的能量, 这与之前关于 B 掺杂黑磷烯的研究得到的计算结果基本一致 [27,28]. C 掺杂时, 比 B 多出的 1 个价电子占据了多数自旋通道中的 1 个空轨道, 产生的总磁矩近似为 $1.00 \mu_B$ (见表 1). P 原子和 C 原子的 p_x 和 p_y 态的相互作用使得磁矩不仅聚集在 C 原子上, 还分布在 P 原子上和周围的间隙区域内 (见图 5), 这与之前关于 C 掺杂黑磷烯的研究得到的计算结果基本一致 [25,27]. 由于 N 元素与 P 元素位于同一主族, 具有相同的价电子构型, 因此 N 掺杂紫磷烯不显示磁性. O 掺杂时, 额外的一个价电子的引入填充了一条空余的 p 轨道, 使得整个体系的总磁矩近似为 $1.00 \mu_B$ (见表 1). 对该体系而言, 自旋密度主要聚集在 P 原子以及 P 原子周围的间隙空域内, 而

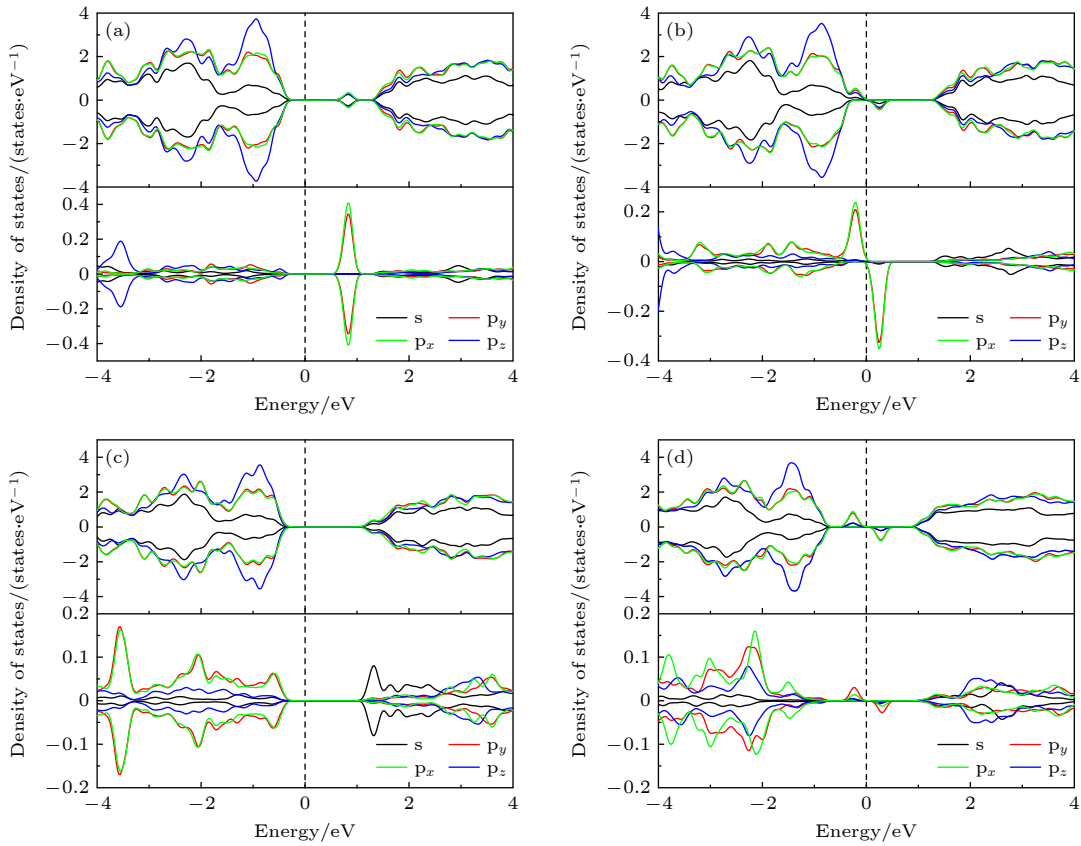


图 4 掺杂体系的态密度, 其中每一张图的上半部分和下半部分分别为 P 原子和 X 原子的分态密度 (a) B 掺杂; (b) C 掺杂; (c) N 掺杂; (d) O 掺杂

Fig. 4. Density of states for doping system, and the graphs above and below indicate the partial density of states for the P atoms and X atom, respectively: (a) B doping; (b) C doping; (c) N doping; (d) O doping.

O 原子上仅有微小的自旋密度分布可见 (见图 5), 这之前关于 O 掺杂黑磷烯的研究得到的计算结果基本一致 [25,27,28]. 此外, 类似的结论在硼、碳、氧等主族元素掺杂蓝磷烯的研究中也被给出 [36]. 为了更直观地理解由掺杂所引起的价电子构型的变化, 进而在杂质能级中产生自旋极化状态的发生, 图 6 给出了缺陷引起的杂质能级的电子填充状态的示意图.

表 1 非金属原子掺杂单层紫磷烯的总磁矩 M_{tot} , 非金属原子 X 的局部磁矩 M_X , 磷原子的局部磁矩 M_P 以及间隙区域的局部磁矩 M_{int}

Table 1. Total magnetic moment M_{tot} , the partial magnetic moment of the dopant M_X , the P atoms M_P , and the interstitial region M_{int} , respectively.

掺杂体系	M_{tot}/μ_B	M_X/μ_B	M_P/μ_B	M_{int}/μ_B
B掺杂	0	0	0	0
C掺杂	0.988	0.262	0.229	0.497
N掺杂	0	0	0	0
O掺杂	0.991	0.012	0.471	0.520

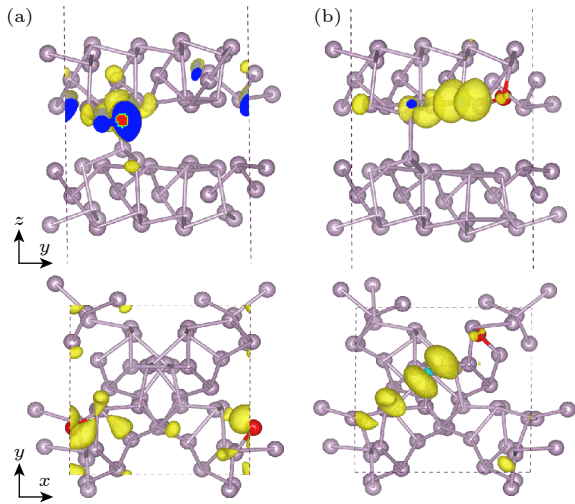


图 5 C 掺杂 (a) 和 O 掺杂 (b) 紫磷烯的自旋密度图. 等值面为 $0.003 \text{ e}/\text{\AA}$, 上图为侧视图, 下图为俯视图
Fig. 5. Spatial spin density for C doping (a) and O doping (b), respectively. Isovalue is set to $0.003 \text{ e}/\text{\AA}$, and the upper panel is the side view and the down panel is the top view.

为了研究掺杂原子与 P 原子之间的成键特征和电荷的转移情况, 我们计算了掺杂原子和周围 P 原子之间的差分电荷密度和 Bader 电荷 [37]. 图 7 中蓝色和黄色区域分别表示电子密度的减少和增加. B 掺杂时, B 原子周围以蓝色区域为主, 说明 B 失去电子. 根据 Bader 电荷分析 (表 2), B 原子失去了 $0.27e$, 同时 B 周围的每个 P 原子得到的电

子量值差异不大, 大约为 $0.10e-0.11e$, 这说明 B 原子与 P 原子之间的静电相互作用相对较弱. 与 B 原子不同的是, C, N 以及 O 原子周围以黄色区域为主, 说明这 3 种杂原子都是倾向于得电子, 而 P 原子则相应地将失去电子. N 掺杂时, N 原子得到了 $1.81e$, 周围的每个 P 原子失去了 $0.63e-0.65e$. 对于 O 掺杂体系来说, 尽管整体转移的电荷量为 $1.38e$, 少于 N 掺杂体系, 但 O 周围的 P 原子失去的电荷量为 $0.74e-0.75e$, 高于 N 掺杂的情况, 这说明 O 原子与 P 原子之间的静电相互作用相对较强.

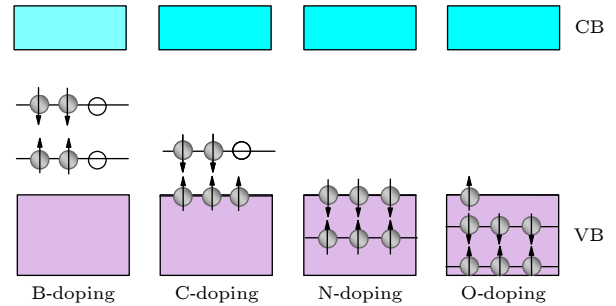


图 6 缺陷引起的杂质能级的电子填充状态的示意图. 实心圆圈和空心圆圈分别表示电子和空穴

Fig. 6. Schematic representations of the defect-induced impurity band electronic states. Filled and open circles denote electrons and holes, respectively.

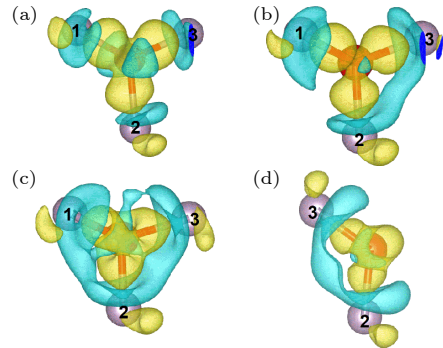


图 7 各原子掺杂紫磷烯的差分电荷密度图 (等值面为 $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$) (a) B 掺杂; (b) C 掺杂; (c) N 掺杂; (d) O 掺杂
Fig. 7. Charge density difference for atom doped violet phosphorene (Isovalue is set to $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$): (a) B doping; (b) C doping; (c) N doping; (d) O doping.

表 2 掺杂紫磷烯中 X, P1, P2 和 P3 原子的 Bader 电荷值

Table 2. Bader charges of the dopant X, P1, P2, and P3 atoms, respectively.

掺杂体系	X	P1	P2	P3
B掺杂	2.73	5.11	5.11	5.10
C掺杂	5.50	4.44	4.55	4.50
N掺杂	6.81	4.37	4.37	4.35
O掺杂	7.38	—	4.26	4.25

3.3 静电场的调控效应

鉴于 O 掺杂具有最低的缺陷形成能且可以形成双极磁性半导体这种新型自旋电子学材料, 接下来以 O 掺杂紫磷烯为例, 研究如何利用电场来调控双极磁性半导体的载流子的自旋属性. 图 8 为 O 掺杂单层紫磷烯在不同电场下的能带结构, 规定沿 z 轴正方向为外加电场的正方向. 当外加负向电场的场强达到 -0.9 V/\AA 时, 其价带、导带以及杂质带的位置与无电场的时候相比仍然没有发生明显变化, 体系仍保持双极磁性半导体的特性. 当场强达到 -1.0 V/\AA , 多数自旋与少数自旋的导带与费米能级之间的能级差开始显著缩小, 少数自旋的导带与杂质带之间的能隙消失. 当继续施加电场到

-1.1 V/\AA , 多数自旋的导带与杂质带之间的能隙消失并穿过了费米能级. 至此, 多数自旋由原来的半导体特性转变为了金属特性, 而少数自旋仍保持半导体特性, 体系呈现单自旋半金属性质, 费米能级处表现为 100% 的向上方向的自旋极化. 当施加正向电场时, 发现掺杂体系的能带结构与施加负向电场时有所不同. 随着电场强度增大, 价带和导带向着费米能级的方向靠近, 同时导带底的色散程度逐渐增大. 当电场强度增大到 $+1.1 \text{ V/\AA}$ 时, 多数自旋的价带上移到费米能级附近, 且与杂质带之间的能隙消失, 此时掺杂体系仍然表现为双极磁性半导体特性. 当电场强度达到 $+1.2 \text{ V/\AA}$ 时, 少数自旋的高度色散的导带和杂质带连为一体并且触到费米能级, 表现为单自旋无能隙特征, 而多数

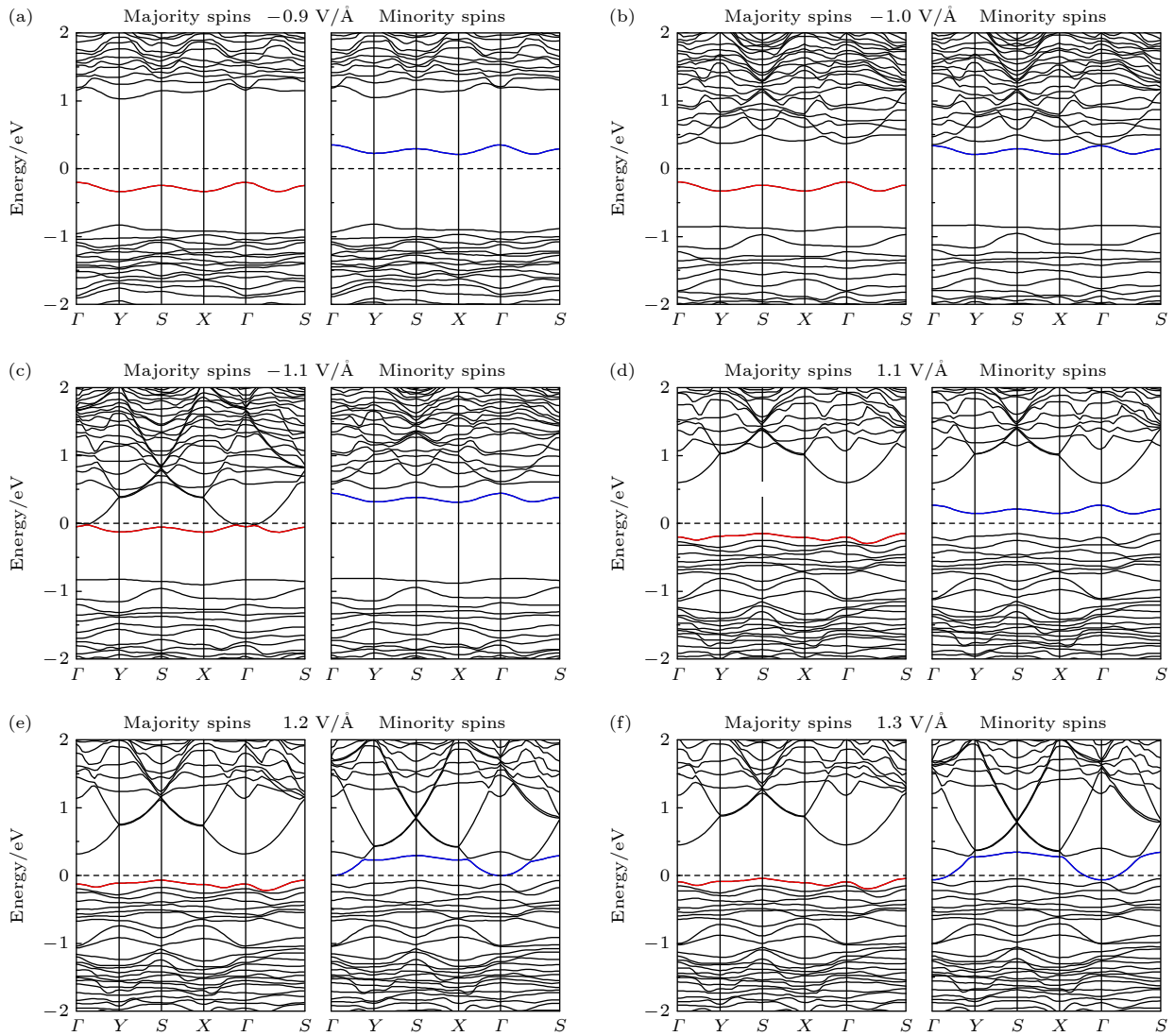


图 8 O 掺杂浓度为 2.38% 时, 掺杂紫磷烯在外加电场下的能带结构

Fig. 8. Energy band structures of the O-doped Hittorf's violet phosphorene with effective O-concentration of 2.38% under different applied external electric fields.

自旋仍旧保持半导体特性. 当电场强度继续增大到 $+1.3 \text{ V/\AA}$ 时, 少数自旋的杂质带与价带之间的能隙消失随之穿过费米能级, 表现为金属特性, 而多数自旋仍然保持半导体性质, 费米能级处表现为 100% 的向下方向的自旋极化. 通过计算表明, 施加一定的电场可以使 O 掺杂紫磷烯材料从双极磁性半导体转变为单自旋半金属, 通过改变外加电场的方向可实现对磁化电流亦即载流子自旋极化方向的精准调控.

为了研究掺杂浓度对体系双极磁性半导体特性的影响, 计算了 O 掺杂浓度为 1.19% 时, 掺杂紫磷烯在电场调控下的能带结构. 图 9 给出了未经电场调控的 O 掺杂紫磷烯在掺杂浓度为 1.19% 时的电子结构, 体系的电子结构没有发生明显的变化, 少数自旋的杂质带的位置仍处于 $-0.5\text{--}0 \text{ eV}$, 多数自旋的杂质带的位置仍处于 $0\text{--}0.5 \text{ eV}$ 内. 随着掺杂浓度的降低, 杂质带变得更加平坦, 局域性更强. 如图 10 所示, 对于 O 掺杂浓度为 1.19% 的

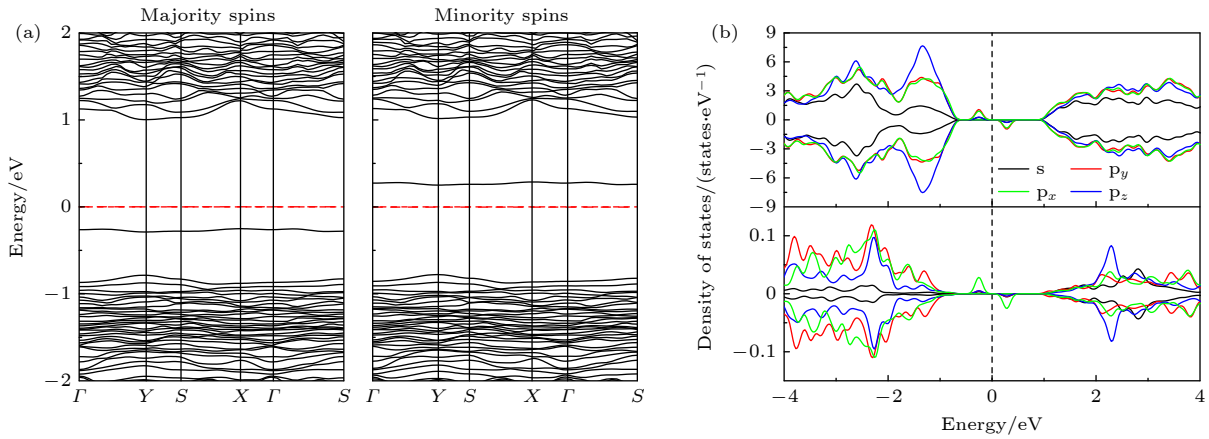


图 9 O 掺杂浓度为 1.19% 时, 掺杂紫磷烯的能带 (a) 和态密度 (b)

Fig. 9. Energy band structures (a) and density of states (b) of the O-doped Hittorf's violet phosphorene with effective O-concentration of 1.19%.

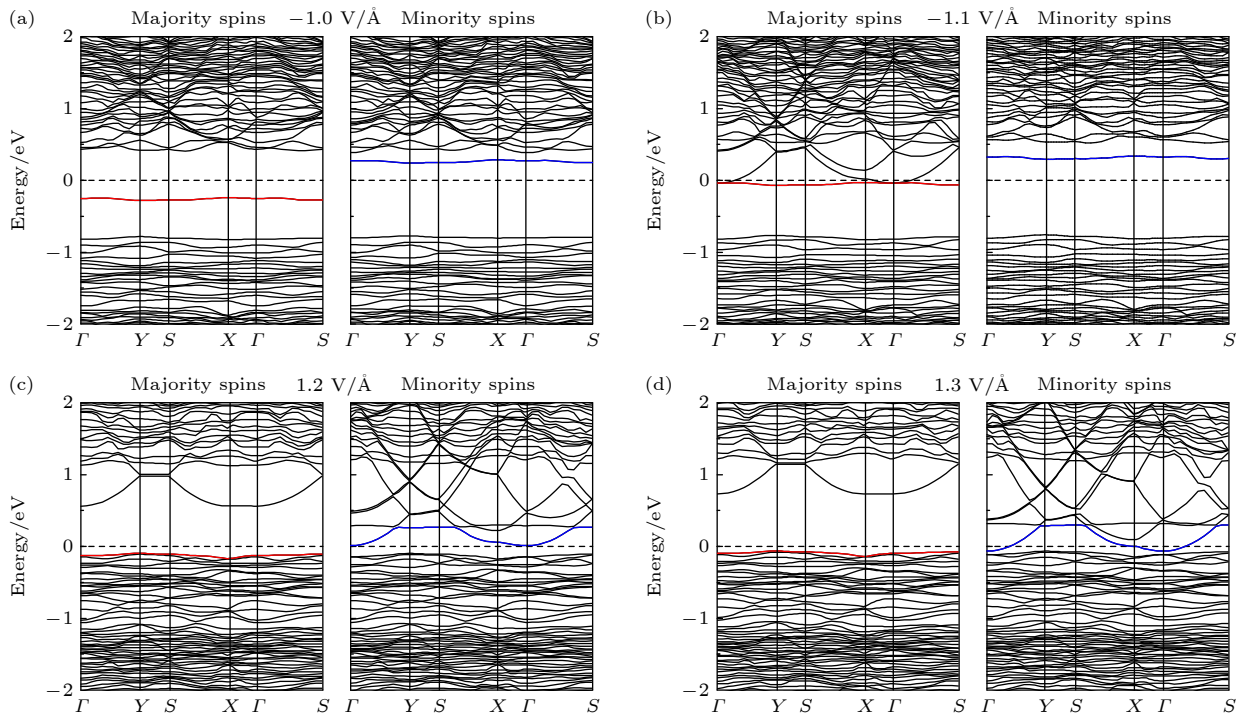


图 10 O 掺杂浓度为 1.19% 时, 掺杂紫磷烯在外加电场下的能带结构

Fig. 10. Energy band structures of the O-doped Hittorf's violet phosphorene with effective O-concentration of 1.19% under different applied external electric fields.

紫磷烯, 当电场强度达到 -1.1 V/\AA , 多数自旋表现为金属特性, 少数自旋保持半导体特性; 当电场加到 $+1.3 \text{ V/\AA}$ 时, 少数自旋表现为金属特性, 多数自旋保持半导体特性. 上述计算结果与 O 掺杂浓度为 2.38% 时的情况基本一致, 说明 O 掺杂浓度的改变对体系电子结构的影响较小, 载流子的自旋极化方向仍然可以通过改变电场方向的方式进行调控.

我们初步设计了基于 O 掺杂紫磷烯材料的场效应自旋滤通器, 其示意图如图 11(a) 所示. O 掺杂紫磷烯材料附着在基底上, 其左右两端各连接一个具有较长的自旋散射自由程的金属电极, 其上端沉积一个门电极. 当施加一定的门电压时, 输出的自旋非极化的电流将转变成自旋极化的电流, 同时极化电流的方向将随着门电压方向的改变而改变. 如图 11(b) 所示, 当施加一定大小的正向门电压时, 体系呈现为自旋极化方向向下的单自旋半金属导通状态; 当施加一定大小的负向门电压时, 掺杂体系呈现为自旋极化方向向上的单自旋半金属导通状态. 当门电压 $V_G > +V_C$ (阈值) 时, 传导电流的磁化方向是自旋极化向下的; 当 $V_G < -V_C$ 时, 传导电流的磁化方向是自旋极化向上的; 当 $-V_C < V_G < +V_C$, 由于自旋翻转带隙的存在, 掺杂体系保持半导体的性质.

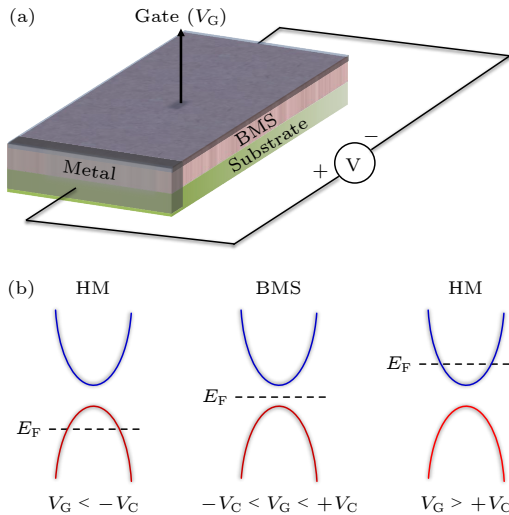


图 11 (a) 基于 O 掺杂紫磷烯材料的场效应自旋滤通器模拟示意图; (b) 电场控制下 O 掺杂紫磷烯的能带结构示意图

Fig. 11. (a) Schematic diagram of a field-effect spin filter based on O-doped Hittorf's violet phosphorene; (b) schematic illustration of the electrical control of the band structure of O-doped Hittorf's violet phosphorene.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了非金属元素硼、碳、氮和氧元素掺杂单层希托夫紫磷烯的电磁性质. 结果表明, O 掺杂体系的形成能最低, 能够形成一定浓度的稳定掺杂结构, 这与掺杂之后 O 原子和 P1 原子的距离 d_{O-P1} 增大, O—P1 键发生断裂有关. 从电子结构可知, B 和 N 掺杂紫磷烯依旧表现为非磁半导体的性质. 然而, C 和 O 掺杂紫磷烯显示为双极磁性半导体的性质, 产生的磁性主要是由于 P 原子与 C 原子的 p_x 和 p_y 轨道或者 O 原子的 p_y 轨道发生相互作用形成的杂质带的能态峰发生自旋劈裂. 通过考察电场调控 O 掺杂紫磷烯的电子结构, 发现当施加电场强度达到负向 -1.1 V/\AA 或正向 $+1.2 \text{ V/\AA}$ 时, 自旋向上或者向下的能带将穿过费米能级, 掺杂体系转变成为 100% 自旋极化的单自旋半金属材料. 因此, O 掺杂紫磷烯材料也许可用于双极场效应自旋滤通器的设计与制备, 即通过改变门电压方向可以实现对载流子自旋极化方向的灵活调控.

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] Ni Z Y, Liu Q H, Tang K C, Zheng J X, Zhou J, Qin R, Gao Z X, Yu D P, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [3] Chen L, Liu C C, Feng B, He X, Cheng P, Ding Z, Meng S, Yao Y, Wu K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [4] Chiappe D, Grazianetti C, Tallarida G, Fanciulli M, Molle A 2012 *Adv. Mater.* **24** 5088
- [5] Zhu C, Shao R, Chen S, Cai R, Wu Y, Yao L, Xia W, Nie M, Sun L, Gao P, Xin H L, Xu F 2019 *Small Methods* **3** 1900061
- [6] Wu G, Wu X, Xu Y, Cheng H, Meng J, Yu Q, Shi X, Zhang K, Chen W, Chen S 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806492
- [7] Feng B, Sugino O, Liu R Y, Zhang J, Yukawa R, Kawamura M, Iimori T, Kim H, Hasegawa Y, Li H, Chen L, Wu K, Kumigashira H, Komori F, Chiang T C, Meng S, Matsuda I 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 096401
- [8] Kiraly B, Liu X, Wang L, Zhang Z, Mannix A J, Fisher B L, Yakobson B I, Hersam M C, Guisinger N P 2019 *ACS Nano* **13** 3816
- [9] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [10] Zhou Q, Chen Q, Tong Y, Wang J 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 11437
- [11] Chen Z, Zhu Y, Wang Q, Liu W, Cui Y, Tao X, Zhang D 2019 *Electrochimica Acta* **295** 230
- [12] Tsai H S, Lai C C, Hsiao C H, Medina H, Su T Y, Ouyang H, Chen T H, Liang J H, Chueh Y L 2015 *ACS Appl. Mater.*

- Interf.* **7** 13723
- [13] Schusteritsch G, Uhrin M, Pickard C J 2016 *Nano Lett.* **16** 2975
- [14] Lu Y L, Dong S, Zhou W, Dai S, Zhou B, Zhao H, Wu P 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 11967
- [15] Zhang L, Huang H, Zhang B, Gu M, Zhao D, Zhao X, Li L, Zhou J, Wu K, Cheng Y, Zhang J 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **132** 1090
- [16] Zhang B, Wang Z, Huang H, Zhang L, Gu M, Cheng Y, Wu K, Zhou J, Zhang J 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 8586
- [17] Dai S, Zhou W, Liu Y, Lu Y L, Sun L, Wu P 2018 *Appl. Surf. Sci.* **448** 281
- [18] Han R, Qi M, Mao Z, Lin X, Wu P 2021 *Appl. Surf. Sci.* **541** 148454
- [19] Xue R, Han R, Lin X, Wu P 2023 *Appl. Surf. Sci.* **608** 155240
- [20] Lin X, Mao Z, Dong S, Jian X, Han R, Wu P 2021 *Physica E* **127** 114524
- [21] Han R, Qi M, Dong S, Mao Z, Lin X, Wu P 2021 *Physica E* **129** 114667
- [22] Lu Y L, Dong S, Li J, Wu Y, Zhao H 2022 *Physica E* **138** 115068
- [23] Baumer F, Ma Y, Shen C, Zhang A, Chen L, Liu Y, Pfister D, Nilges T, Zhou C 2017 *ACS Nano* **11** 4105
- [24] Lu Y L, Dong S, He H, Li J, Wang X, Zhao H, Wu P 2019 *Comput. Mater. Sci.* **163** 209
- [25] Tan X Y, Wang J H, Zhu Y Y, Zuo A Y, Jin K X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207301 (in Chinese) [谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新 2014 物理学报 **63** 207301]
- [26] Khan I, Hong J 2015 *New J. Phys.* **17** 023056
- [27] Zheng H, Zhang J, Yang B, Du X, Yan Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 16341
- [28] Yang L, Mi W, Wang X 2016 *J. Alloys Compd.* **662** 528
- [29] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** R558
- [30] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [31] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [34] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [35] Lu Y L, Dong S, Zhou W, Liu Y, Zhao H, Wu P 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **441** 799
- [36] Safari F, Fathipour M, Goharrizi A Y 2018 *J. Comput. Electron.* **17** 499
- [37] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354

Theoretical prediction of C- and O-doped Hittorf's violet phosphorene as bipolar magnetic semiconductor material*

Lu Yi-Lin^{1)†} Dong Sheng-Jie^{2)‡} Cui Fang-Chao³⁾ Zhang Kai-Cheng¹⁾
Liu Chun-Mei¹⁾ Li Jie-Sen⁴⁾ Mao Zhuo⁵⁾

1) (*Institute of Ocean, College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121007, China*)

2) (*Faculty of Electronic Information Engineering, Guangdong Baiyun University, Guangzhou 510450, China*)

3) (*College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121007, China*)

4) (*School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China*)

5) (*Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Tianjin 300192, China*)

(Received 6 August 2023; revised manuscript received 6 September 2023)

Abstract

Hittorf's violet phosphorene is a novel two-dimensional material with stable structure and excellent optoelectronic properties. Studying the doping effect helps to understand its physical essence and is of great significance in further developing nanoelectronic devices. In this paper, the first-principles method based on density functional theory is used to study the electromagnetic properties of the non-metallic element B-, C-, N-, and O-doped single-layer violet phosphorene. The results show that there is no magnetism after having doped boron and nitrogen, and the system still behaves as a nonmagnetic semiconductor, while carbon doping and oxygen doping cause spin splitting, and the violet phosphorene transforms from a nonmagnetic semiconductor to a bipolar magnetic semiconductor, and its spin density is mainly distributed in the P atom and gap region, rather than on the impurity. The direction of spin polarization of its carrier can be reversed by adjusting the electric field of O-doped violet phosphorene. When a certain size of forward or reverse electrostatic field is applied, the band dispersion becomes stronger, and the O-doped violet phosphorene transforms into a half-metallic magnet with 100% downward or upward spin polarization at the Fermi level. The field effect spin filter based on O-doped violet phosphorene can reverse the direction of spin-polarized current by changing the direction of the gate voltage. This study shows that O-doped violet phosphorene is expected to be an ideal candidate material for two-dimensional spin field-effect transistors, bipolar magnetic spintronic devices, dual channel field effect spin filters, and field-effect spin valves.

Keywords: violet phosphorene, doping, bipolar magnetic semiconductor, half-metallic magnet

PACS: 63.20.dk, 68.35.Dv, 73.22.-f, 94.20.Ss

DOI: 10.7498/aps.73.20231279

* Project supported by the Scientific Research Fund of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJKQZ20222272) and the Open Project of the Institute of Ocean Research, Bohai University, China. (Grant No. BDHYYJY2023015).

† Corresponding author. E-mail: yilinlu@tju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shengjiedong@tju.edu.cn

碳和氧掺杂紫磷烯作为双极磁性半导体材料的理论预测

卢一林 董盛杰 崔方超 张开成 刘春梅 李杰森 毛卓

Theoretical prediction of C- and O-doped Hittorf's violet phosphorene as bipolar magnetic semiconductor material

Lu Yi-Lin Dong Sheng-Jie Cui Fang-Chao Zhang Kai-Cheng Liu Chun-Mei Li Jie-Sen Mao Zhuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 016301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231279

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231279>

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

过渡金属原子掺杂的锯齿型磷烯纳米带的磁电子学特性

Magneto-electronic property in zigzag phosphorene nanoribbons doped with transition metal atom

物理学报. 2021, 70(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201408>

点缺陷调控: 宽禁带II族氧化物半导体的机遇与挑战

Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development

物理学报. 2019, 68(16): 167802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191043>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K₂Ti₆O₁₃)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li₂CoSiO₄的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of Li₂CoSiO₄ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶发光性质的研究进展

Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal-ion doping

物理学报. 2020, 69(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200795>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>