



## 过渡金属原子掺杂的锯齿型磷烯纳米带的磁电子学特性

张华林 何鑫 张振华

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

Zhang Hua-Lin He Xin Zhang Zhen-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 056101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201408

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201408>

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

掺杂三角形硼氮片的锯齿型石墨烯纳米带的磁电子学性质

Magneto–electronic properties of zigzag graphene nanoribbons doped with triangular boron nitride segment

物理学报. 2017, 66(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246101>

过渡金属掺杂的扶手椅型氮化硼纳米带的磁电子学特性及力–磁耦合效应

Magneto–electronic properties and mechano–magnetic coupling effects in transition metal–doped armchair boron nitride nanoribbons

物理学报. 2017, 66(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238501>

非金属原子边缘修饰InSe纳米带的磁电子学特性及应变调控

Magneto–electronic properties of InSe nanoribbons terminated with non–metallic atoms and its strain modulation

物理学报. 2019, 68(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190547>

硼或氮掺杂的锯齿型石墨烯纳米带的非共线磁序与电子输运性质

Non–collinear magnetism and electronic transport of boron or nitrogen doped zigzag graphene nanoribbon

物理学报. 2019, 68(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181754>

锯齿型碳纳米管的结构衍生及电子特性

Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes

物理学报. 2017, 66(9): 093601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.093601>

三角形石墨烯量子点阵列的磁电子学特性和磁输运性质

Magneto–electronic and magnetic transport properties of triangular graphene quantum–dot arrays

物理学报. 2017, 66(13): 138501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.138501>

# 过渡金属原子掺杂的锯齿型磷烯 纳米带的磁电子学特性\*

张华林<sup>†</sup> 何鑫 张振华

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2020年8月26日收到; 2020年10月15日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了掺杂铁、钴和镍原子的锯齿型磷烯纳米带 (ZPNR) 的磁电子学特性. 研究表明, 掺杂和未掺杂 ZPNR 的结构都是稳定的. 当处于非磁态时, 未掺杂和掺杂钴原子的 ZPNR 为半导体, 而掺杂铁或者镍原子的 ZPNR 为金属. 自旋极化计算表明, 未掺杂和掺杂钴原子的 ZPNR 无磁性, 而掺杂铁或者镍原子的 ZPNR 有磁性, 但只能表现出铁磁性. 处于铁磁态时, 掺杂铁原子的 ZPNR 为磁性半导体, 而掺杂镍原子的 ZPNR 为磁性半金属. 掺杂铁或者镍原子的 ZPNR 的磁性主要由杂质原子贡献, 产生磁性的原因则是在 ZPNR 中存在未配对电子. 掺杂位置对 ZPNR 的磁电子学特性有一定的影响. 该研究对于发展基于磷烯纳米带的纳米电子器件具有重要意义.

**关键词:** 磷烯纳米带, 掺杂, 电子特性, 磁性**PACS:** 61.46.-w, 68.55.Ln, 73.20.At, 75.75.-c**DOI:** 10.7498/aps.70.20201408

## 1 引言

最近, 实验上通过机械剥落方法从块体黑磷分离出来一种新的二维材料——磷烯<sup>[1,2]</sup>, 立即受到普遍关注. 研究者从施加应力<sup>[3-6]</sup>、引入缺陷<sup>[7,8]</sup>、表面吸附<sup>[8-10]</sup>和取代掺杂<sup>[10-15]</sup>等几个角度出发, 对磷烯进行了广泛地研究. 结果表明, 磷烯具有优越的电子特性, 在未来纳米电子学中具有广阔的应用前景<sup>[16-19]</sup>. 通过裁剪二维磷烯, 可以获得准一维的磷烯纳米带 (PNR). 根据边缘结构不同, PNR 分为锯齿型磷烯纳米带 (ZPNR) 和扶手椅型磷烯纳米带 (APNR). 裸边 ZPNR 为金属, 且与纳米带的宽度无关; 而裸边 APNR 为间接带隙半导体, 其带隙随纳米带宽度的增加而减少<sup>[20-22]</sup>. 边缘氢饱和后, ZPNR 转变为近直接带隙的半导体, APNR

转变为直接带隙半导体. 边缘用氢饱和后的 ZPNR 和 APNR 的带隙随着宽度的增加而减小<sup>[20-24]</sup>. 边缘被 F, Cl, O, S, Se, Fe, Co, Ni 和 OH 等不同原子或基团饱和的 PNR 的电子特性也被广泛研究<sup>[25-28]</sup>. 此外, 如 Guo 等<sup>[29]</sup>发现在边缘氢饱和的 APNR 中央或边缘掺杂 C 原子, APNR 转变为金属. Zhou 等<sup>[30]</sup>发现在裸边 APNR 的中央或边缘掺杂 B, N, F 和 Al 原子, APNR 仍然是半导体, 而在裸边 APNR 的中央掺杂 C, O, Si, S 原子, APNR 转变为金属.

目前对磷烯纳米带磁性的研究也有一些报道, 例如, Du 等<sup>[31]</sup>研究了裸边 ZPNR 在 4 种磁构型下的磁性, 这 4 种磁构型分别为: 铁磁 (FM) $\alpha\alpha$ - $\alpha\alpha$ 、反铁磁 (AFM-1) $\alpha\alpha$ - $\beta\beta$ 、反铁磁 (AFM-2) $\alpha\beta$ - $\alpha\beta$ 、反铁磁 (AFM-3) $\alpha\beta$ - $\alpha\beta$ , 研究表明裸边 ZPNR 的 FM 态和 AFM-1 态无磁性, 而 AFM-2 态有磁性.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61771076) 和长沙理工大学近地空间电磁环境监测与建模湖南省普通高校重点实验室开放基金 (批准号: 20170106) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhanghualin0703@126.com

Zhu 等<sup>[32]</sup>发现边缘氢饱和的 ZPNR 没有磁性. Ding 等<sup>[33]</sup>发现 OHO 和 OH 钝化的 ZPNR 和 APNR 具有磁性. Ren 等<sup>[34]</sup>发现边缘用 OH/NO<sub>2</sub> (或 NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>) 与 O 按 2:1 比率的饱和 ZPNR 可实现自旋极化半金属. Zhou 等<sup>[30]</sup>发现在裸边 APNR 的边缘掺杂 C, O, Si 和 S 原子, APNR 有磁性. 然而对磷烯纳米带如何获得半金属, 如何诱发高性能的磁性, 以及诱发磁性的机理等仍需进一步研究.

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理, 探讨掺杂过渡金属铁 (Fe)、钴 (Co) 和镍 (Ni) 原子的 ZPNR 的磁电子学特性, 以及掺杂位置对其影响. 研究表明, 在 ZPNR 中掺杂不同的杂质表现出不同的特性, 有的有磁性, 有的没有磁性, 提出了在 ZPNR 中实现半金属的一种新方法, 并且掺杂位置对 ZPNR 的磁电子学特性有一定的影响. 这些研究结果对于发展基于磷烯的纳米电子器件具有重要意义.

## 2 计算模型和方法

掺杂 ZPNR 的几何结构如图 1 所示, 其中图 1(a) 和图 1(b) 分别为俯视和侧视图. 图中模型结构为计算选取的超原胞, 纳米带沿图 1(a) 中 *Z* 方向延展. 图中白色、橙色和绿色小球分别表示 H, P 和 Ni 原子, *n* 表示 ZPNR 的带宽, 即沿宽度方向的锯齿型磷原子链的排数, 图中 ZPNR 的带宽 *n* = 8. 图中的 *x* 表示掺杂的位置, 分别用 Fe, Co 和 Ni 取代 *x* 位置的 P 原子. 作为例子, 图 1(a) 和图 1(b) 中的 *x* 位置为 Ni 原子. 为了叙述方便, 将 Fe, Co 和 Ni 原子取代 P 原子后的 ZPNR 分别称为 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR. 为了消除悬挂键, 所有 ZPNR 边缘用 H 原子饱和.

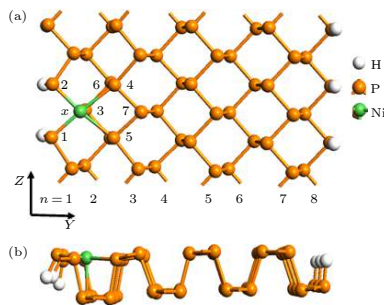


图 1 掺杂 ZPNR 的模型结构

Fig. 1. The geometric structure of doped ZPNRs.

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理的 ATK (Atomistix ToolKit) 软件包对几何结构进行优化和计算电磁性质, 目前这个软件包已被广泛用于纳米结构的研究中<sup>[35–38]</sup>. 模型结构在非磁状态下进行优化. 结构优化收敛的标准是作用在每个原子上的力小于 0.01 eV/Å. 为了解 Kohn-Sham 方程, 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 近似, 赝势采用模守恒赝势, 基函数组选用 DZP (double  $\zeta$  + polarized). 在简约布里渊区的 *k* 点抽样采用  $1 \times 1 \times 30$ . 能量截断半径 (mesh cut-off) 采用 75 Hartree. 非周期方向, 即超原胞的 *X* 和 *Y* 方向的真空层设置为 20 Å.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构和稳定性分析

为了便于说明掺杂 ZPNR 的结构, 在图 1(a) 中对杂质原子附近的 P 原子进行了编号, 分别为 1—7. 相应的 P 原子用  $P_i$  表示, 其中  $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ . 由图 1 可见, 取代掺杂后, 杂质原子附近的 ZPNR 结构发生了一些形变, 最明显的变化就是杂质原子与周边 5 个 P 原子 ( $P_1$ — $P_5$ ) 成键, 而原始 ZPNR 的 P 原子只与相邻 3 个 P 原子成键. 杂质原子与周边 5 个 P 原子之间的键长如表 1 所示, 表中  $d_1$ — $d_5$  分别为杂质原子与其邻近的 5 个磷原子  $P_1$ — $P_5$  的键长. 作为对比, 表中还列出了未掺杂 ZPNR 的相关参数. 由表 1 可见, 未掺杂 ZPNR 的  $d_1$ ,  $d_2$  和  $d_3$  相等, 都为 2.25 Å, 与以前的计算结果一致<sup>[11–13]</sup>. 掺杂 ZPNR 的键长与未掺杂 ZPNR 的键长相比略有增减, 但相差不大, 其中 Ni-ZPNR 的  $d_4$  和  $d_5$  增加幅度最大, 大约增加了 10%, 而其余键长的增减幅度不足 4%. 掺杂后, 杂质原子与  $P_4$ ,  $P_5$  原子成键, 结果导致杂质原子略微向纳米带对称中心移动.

为了研究取代掺杂结构的能量稳定性, 分别取各掺杂 ZPNR 的超原胞计算结合能  $E_b$ , 其定义为<sup>[39–41]</sup>

$$E_b = \frac{E_{\text{dop}} - n_P E_P - n_H E_H - n_X E_X}{n_P + n_H + n_X}, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{dop}}$  为掺杂 ZPNR 超原胞的总能量;  $E_P$ ,  $E_H$  和  $E_X$  分别为单个 P、H 和杂质原子的能量,  $n_P$ ,  $n_H$  和  $n_X$  分别为超原胞内 P, H 和杂质原子的数量, 其中杂质原子分别为 Fe, Co 和 Ni. 计算结果

表 1 掺杂和未掺杂 ZPNR 的键长、结合能和总能差  
Table 1. The bond lengths, binding energy, and total energy difference of doped and pristine ZPNRs.

system	$d_1/\text{\AA}$	$d_2/\text{\AA}$	$d_3/\text{\AA}$	$d_4/\text{\AA}$	$d_5/\text{\AA}$	$E_b/\text{eV}$	$E_{NM}-E_{FM}/\text{meV}$
ZPNR	2.25	2.25	2.25	—	—	-5.65	0
Fe-ZPNR	2.27	2.27	2.17	2.32	2.32	-5.69	130.11
Co-ZPNR	2.22	2.22	2.25	2.32	2.32	-5.68	0
Ni-ZPNR	2.26	2.26	2.25	2.50	2.48	-5.65	7.23

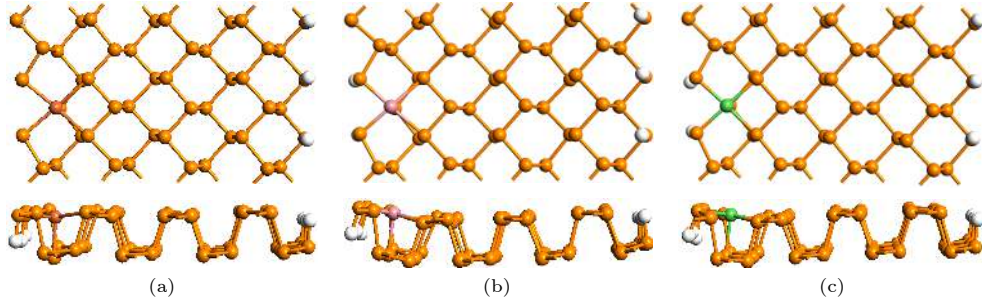


图 2 模拟退火后的模型结构 (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR

Fig. 2. The geometric structure after anneal simulation: (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR.

如表 1 所示, 表中还列出了未掺杂 ZPNR 的结合能. 由表 1 可见, 各掺杂和未掺杂 ZPNR 的结合能都为负值, 说明各掺杂和未掺杂 ZPNR 的结构都是稳定的.

为了进一步研究取代掺杂结构的能量稳定性, 分别取各掺杂 ZPNR 的超原胞计算吉布斯自由能  $E_G$ , 其定义为<sup>[42]</sup>

$$E_G = E_T - \chi_P \mu_P - \chi_H \mu_H - \chi_i \mu_i, \quad (2)$$

其中  $E_T$  为掺杂 ZPNR 超原胞的每个原子的能量;  $\chi_P$ ,  $\chi_H$  和  $\chi_i$  分别为 P、H 和杂质原子的摩尔分数;  $\mu_P$ ,  $\mu_H$  和  $\mu_i$  分别为每个 P、H 和杂质原子的化学势, 其中杂质原子分别为 Fe, Co 和 Ni.  $\mu_P$  为磷烯中每个原子的能量,  $\mu_H$  为氢分子中每个原子的能量,  $\mu_i$  为体态下每个杂质原子的能量. 计算结果显示, Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的吉布斯自由能分别为 -0.40, -0.41, -0.40 eV. 由此可见, 各掺杂 ZPNR 的吉布斯自由能都为负值, 说明各掺杂 ZPNR 的结构都稳定.

为了检验取代掺杂结构的热稳定性, 我们在几何优化后对其进行了 Forcite 退火分子动力学模拟<sup>[43]</sup>. 整个模拟过程使用 4 个退火循环, 并使用微正则系综. 每个退火循环由初始温度 300 K 升高至最高温度 500 K, 然后冷却至初始温度. 整个模拟过程运行 8000 步, 总时间为 8 ps. 模拟退火后的几何结构如图 2 所示, 图 2(a)–(c) 分别为 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR. 与退火前的 ZPNR

相比, 杂质原子与周边 P 原子间的键长略有变化, 但没有产生局部重建. 这表明所有掺杂 ZPNR 的热稳定性很好.

### 3.2 掺杂 ZPNR 的磁电子学特性

我们首先对掺杂 ZPNR 进行自旋非极化计算, 其对应的非磁 (NM) 态的能带结构和态密度 (DOS) 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 图中 Fe, Co 和 Ni 分别表示 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR, 而 ZPNR 表示未掺杂的 ZPNR. 图中虚线表示费米能级, 设为零. 由图 3 可见, 未掺杂的 ZPNR 没有能带穿越费米能级, 且在费米能级附近一定能量范围内, ZPNR 的 DOS 为零, 故未掺杂的 ZPNR 为半导体. 未掺杂的 ZPNR 的导带底和价带顶都位于  $\Gamma$  点, 故为直接带隙半导体, 其带隙大小为 1.51 eV, 这与以前的研究结果是一致的<sup>[20–24]</sup>. 由图 3(a) 可见, 掺杂 ZPNR 都由于掺杂而引入了两条能带, 图中用  $a, b$  进行了标示. Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 各有一条能带 (即能带  $a$ ) 穿越费米能级, 而 Co-ZPNR 没有能带穿越费米能级. 由图 2(b) 可见, Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的 DOS 在费米能级处都不为零, 而 Co-ZPNR 的 DOS 在费米能级处为零. 故当处于 NM 态时, Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 为金属, 而 Co-ZPNR 依然为半导体. Co-ZPNR 为间接带隙半导体, 其带隙大小为 1.12 eV, 小于未掺杂的 ZPNR 的带隙. 由此可见, 掺杂 Fe 或者



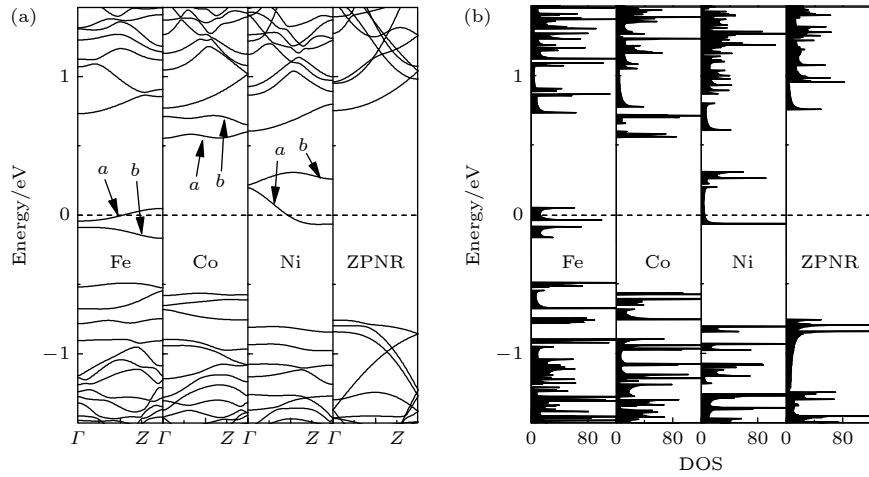


图3 ZPNR 处于 NM 态的 (a) 能带结构和 (b) 态密度

Fig. 3. (a) The band structure and (b) density of states of ZPNRs in the nonmagnetic state.

Ni 原子将 ZPNR 由半导体转变为金属, 而掺杂 Co 原子则将 ZPNR 由直接带隙半导体转变成为间接带隙半导体, 且带隙减小.

为了更清楚地分析杂质原子对能带结构的影响, 图 4 绘出了掺杂 ZPNR 能带结构中能带 *a* 的电荷密度图, 图 4(a)–(c) 分别为 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR, 等值面取  $0.3 |e|/\text{\AA}^3$ . 由图 4 可见, 掺杂 ZPNR 的能带 *a* 由杂质原子起主要作用, 而起次要作用的是杂质原子附近的几个 P 原子. 由此可见, 能带 *a* 正是由于掺杂而引入的杂质能带, 并导致 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 由半导体转变为金属, 而 Co-ZPNR 的带隙小于未掺杂的 ZPNR 的带隙.

为了更进一步分析杂质原子中哪个轨道的电子起主要作用, 图 5 绘出了掺杂 ZPNR 的投影态密度 (PDOS) 图, 图 5(a)–(c) 分别为 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR. 图中的 Fe, Co 和 Ni 分别表示投影到 Fe, Co 和 Ni 原子的 PDOS, 而 s, p 和 d 则分别表示投影到相应杂质原子的 s, p 和 d 轨道的 PDOS. 可见, 杂质原子的 PDOS 主要由其 d 轨道的电子贡献, 即掺杂 ZPNR 的杂质原子

对电子特性起主要作用的是 d 轨道的电子.

现在我们对掺杂 ZPNR 进行自旋极化计算以研究掺杂诱发的磁性. 定义 NM 态与铁磁 (FM) 态之间的总能差为  $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$ ,  $E_{\text{NM}}$  和  $E_{\text{FM}}$  分别为各超原胞在 NM 态和 FM 态的总能. 由表 1 可见, 未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 的总能差  $\Delta E = 0$ , 表明未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 无磁性, 基态即为 NM 态. Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的总能差  $\Delta E > 0$ , 即  $E_{\text{NM}} > E_{\text{FM}}$ , 表明 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的基态是 FM 态.

为了分析掺杂 ZPNR 的磁电子学特性, 图 6 展示了掺杂 ZPNR 处于 FM 态的能带结构和态密度, 图 6(a)–(d) 分别为未掺杂 ZPNR, Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR. 图 6 中蓝色实线和红色实线分别表示  $\alpha$  和  $\beta$  自旋 (下同). 由图 6(a) 和图 6(c) 可见, 未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 的能带是简并的, 没有能带穿越费米能级, 在费米能级附近一定能量范围内, ZPNR 的 DOS 为零, 故未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 为半导体, 其带隙大小分别为 1.51 和 1.12 eV. 能带简并这一特性结合总能差  $\Delta E = 0$ , 进一步表明未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 没有磁性.

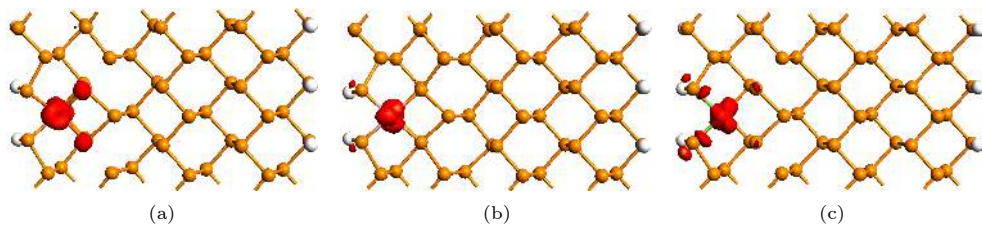


图 4 部分能带的电荷密度 (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR

Fig. 4. The charge density of partial band: (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR.

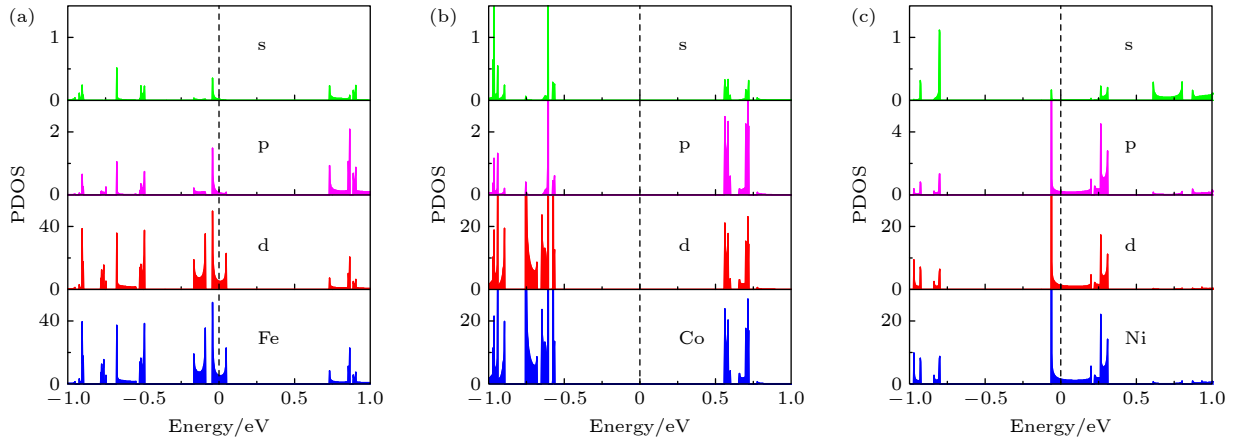


图 5 掺杂 ZPNRs 投影态密度 (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR

Fig. 5. The partial density of states of ZPNRs: (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR.

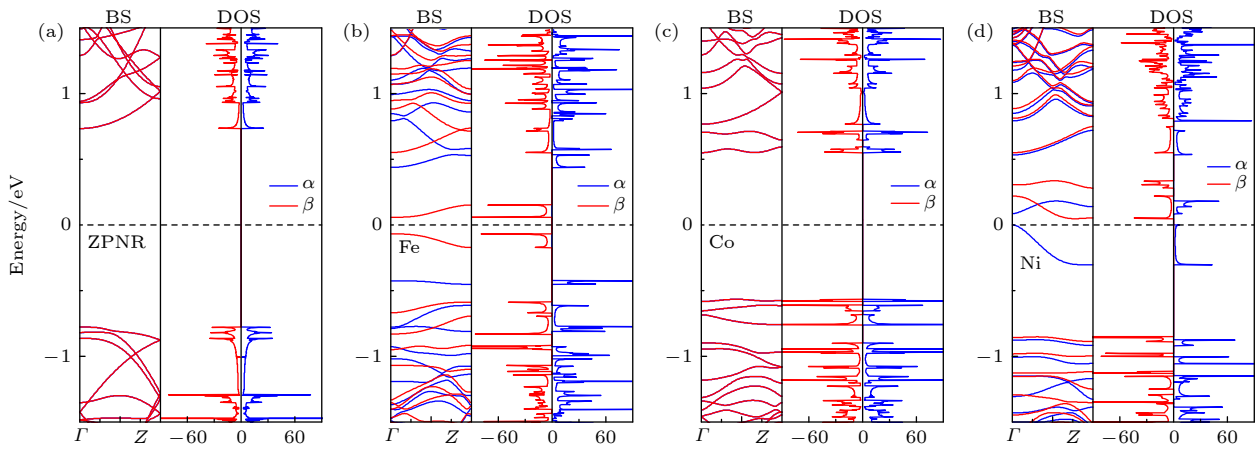


图 6 ZPNR 处于 FM 态的能带结构和态密度 (a) ZPNR; (b) Fe-ZPNR; (c) Co-ZPNR; (d) Ni-ZPNR

Fig. 6. The band structure and density of states of ZPNRs in the ferromagnetic state: (a) ZPNR; (b) Fe-ZPNR; (c) Co-ZPNR; (d) Ni-ZPNR.

未掺杂 ZPNR 没有磁性, 这一结果与之前的研究结果<sup>[32]</sup>是一致的. 由图 6(b) 和图 6(d) 可见, Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 在费米能级附近的能带都发生了分裂, 表明 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 具有磁性. Fe-ZPNR 的  $\alpha$  和  $\beta$  自旋都没有能带穿越费米能级, 且在费米能级处的态密度都为零, 故 Fe-ZPNR 为自旋半导体, 且为半-半导体. Fe-ZPNR 的  $\alpha$  和  $\beta$  自旋的导带底和价带顶都位于  $\Gamma$  点, 故都为直接带隙, 其带隙大小分别为 0.87 和 0.13 eV. Ni-ZPNR 的  $\beta$  自旋没有能带穿越费米能级, 但  $\alpha$  自旋有能带穿越费米能级, 且在费米能级处  $\beta$  自旋的态密度不为零, 而  $\alpha$  自旋的态密度为零, 故 Ni-ZPNR 为半金属. Ni-ZPNR 的  $\beta$  自旋为间接带隙, 其带隙大小为 0.90 eV. 可见, 掺杂 Fe 原子可使 ZPNR 由无磁性半导体转变为磁性半导体, 而掺杂 Ni 原子可使 ZPNR 由无磁性半导体转变为磁性半金属.

为了分析磁性的来源, 图 7 给出了掺杂 ZPNR 在 FM 态的自旋极化电荷密度等值面图, 图 7(a)—(c) 分别为 Fe-ZPNR, Co-ZPNR 和 Ni-ZPNR. 图 7 中红色和蓝色分别代表  $\alpha$  和  $\beta$  自旋, 等值面取  $0.02 |e|/\text{\AA}^3$ . 自旋极化电荷密度  $\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$ , 其中  $\rho_\alpha$  和  $\rho_\beta$  分别表示  $\alpha$  和  $\beta$  自旋的电荷密度. 由图 7(a) 和图 7(c) 可见, Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的自旋极化电荷密度的共同特点是, 在该等值面下, 几乎只见到  $\alpha$  自旋电荷, 且自旋电荷主要分布于杂质原子, 其次分布于杂质原子附近的 P 原子. 因为只在纳米带左边缘掺杂,  $\alpha$  自旋的电荷分布在左边缘, 右边缘未见到自旋电荷, 所以 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 磁性状态都表现为铁磁性, 而且只能表现出 FM 态, 不会出现反铁磁 (AFM) 态. 由图 7(b) 可见, 在该等值面下, Co-ZPNR 没有观察到自旋极化电荷. 可见 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的磁性主要

来源于杂质原子, 而 Co-ZPNR 无磁性.

对 ZPNR 磁矩计算结果表明, 未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 超原胞的总磁矩为  $0\mu_B$ , Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 超原胞的总磁矩分别为  $1.00\mu_B$  和  $0.89\mu_B$ ,  $\mu_B$  为玻尔磁子. 磁矩计算结果同样表明, 对 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的磁矩贡献最大的是杂质原子. Fe 和 Ni 原子的磁矩分别为  $0.96\mu_B$  和  $0.43\mu_B$ , 分别对其超原胞的总磁矩贡献了 96.0% 和 48.3%. 由此可进一步说明掺杂 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 的磁性主要由杂质原子贡献. 而未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 超原胞的总磁矩为零, 也进一步表明未掺杂 ZPNR 和 Co-ZPNR 没有磁性.

掺杂诱发 ZPNR 的磁性, 可做如下解释. 由于 P 原子最外层具有 5 个价电子, 每个 P 原子与周边 3 个 P 原子成键, 即有 3 个电子与周边原子的电子配对, 剩余 2 个电子配对. 按照能量最小原理, 原子内的电子先填充 4s 层, 再填充 3d 层. 对于 Fe, Co 和 Ni 原子来说, 它们的 4s 层都填充 2 个电子, 而 3d 层填充的电子数量分别为 6, 7 和 8 个. 由前面的分析知道, 在掺杂 ZPNR 中, 杂质原子与周边 5 个 P 原子成键, 且杂质原子对电子

特性起主要作用的是 d 轨道的电子. Fe 原子的 3d 层有 6 个电子, Fe 原子与周边 5 个 P 原子成键, 剩下 1 个未配对电子. Co 原子的 3d 层有 7 个电子, Co 原子与周边 5 个 P 原子成键, 剩下的两个电子配对. 而 Ni 原子的 3d 层有 8 个电子, Ni 原子与周边 5 个 P 原子成键, 剩余 3 个电子, 其中 2 个电子配对, 剩下 1 个未配对电子. 正是由于在 ZPNR 中掺杂 Fe 和 Ni 原子出现了未配对电子, 才导致 Fe-ZPNR 和 Ni-ZPNR 具有磁性. 而在 ZPNR 中掺杂 Co 原子没有出现未配对电子, 因此 Co-ZPNR 没有磁性.

### 3.3 掺杂位置对磁电子学特性的影响

为了研究掺杂位置对掺杂 ZPNR 磁电子学特性的影响, 在此以掺杂 Ni 原子为例进行分析, 其能带结构如图 8 所示, 图 8(a) 和图 8(b) 分别为 NM 态和 FM 态, 图 8(b) 中的插图 of 费米能级附近能带结构的局部放大图. 为了说明方便, 将 Ni 原子取代图 1(a) 中标注  $x$ , 6 和 7 的 P 原子的 ZPNR 分别用  $Ni_x$ -ZPNR,  $Ni_6$ -ZPNR 和  $Ni_7$ -ZPNR 表示. 标注  $x$ , 6 和 7 的 P 原子分别位于第 1, 第 2

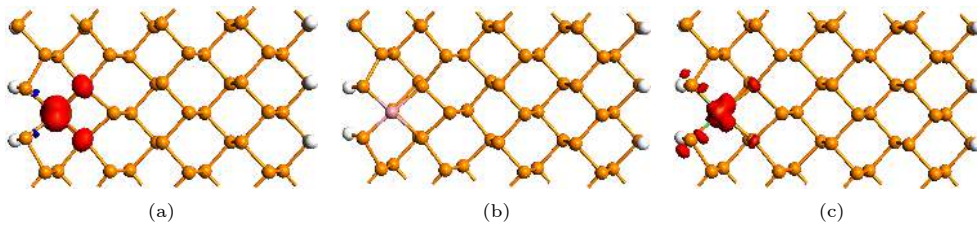


图 7 自旋极化电荷密度等值面图 (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR

Fig. 7. The isosurface plots of spin polarization charge density in the ferromagnetic state: (a) Fe-ZPNR; (b) Co-ZPNR; (c) Ni-ZPNR.

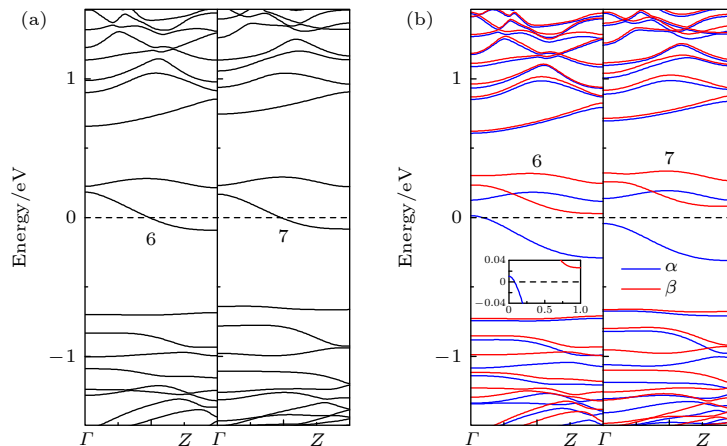


图 8 改变掺杂位置时 ZPNR 的能带结构 (a) NM; (b) FM

Fig. 8. The band structure of ZPNRs with different doping position: (a) NM; (b) FM.

和第3条P原子链靠纳米带对称中心一侧的中间位置. 图8中的6和7分别代表Ni<sub>6</sub>-ZPNR和Ni<sub>7</sub>-ZPNR. 结合图3(a)和图8(a)可见, 当处于NM态时, 在ZPNR的3个不同位置掺杂Ni原子, 都在费米能级附近引入了两条杂质能带, 并且有一条穿越费米能级, 故ZPNR属性不变, 都为金属. 结合图6(d)和图8(b)可见, 当处于FM态时, 在ZPNR的3个不同位置掺杂Ni原子, 费米能级附近的能带都发生了分裂, 但呈现出不同的特性. Ni<sub>6</sub>-ZPNR的磁电子学特性与Ni<sub>x</sub>-ZPNR相同,  $\alpha$ 自旋有能带穿越费米能级, 但 $\beta$ 自旋没有能带穿越费米能级, 即呈现为半金属. Ni<sub>6</sub>-ZPNR的 $\beta$ 自旋为直接带隙, 其带隙大小为0.74 eV. 但Ni<sub>7</sub>-ZPNR的磁电子学特性与Ni<sub>x</sub>-ZPNR不同, 此时 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋都没有能带穿越费米能级, 即呈现为磁性半导体. Ni<sub>7</sub>-ZPNR的 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋都为间接带隙, 其带隙大小分别为0.16 eV和0.74 eV. 由此可见, 当处于FM态时, 在靠近纳米带边缘位置掺杂Ni原子, ZPNR表现为磁性半金属, 而在靠近纳米带对称中心位置掺杂Ni原子, ZPNR则表现为磁性半导体.

## 4 结论

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了掺杂Fe, Co和Ni原子的锯齿形磷烯纳米带的磁电子学特性. 研究表明, 掺杂和未掺杂ZPNR的结构都是稳定的, 未掺杂ZPNR和Co-ZPNR的基态为NM态, 而Fe-ZPNR和Ni-ZPNR的基态是FM态. 当处于NM态时, 掺杂Fe或者Ni原子将ZPNR由半导体转变为金属, 而掺杂Co原子则将ZPNR由直接带隙半导体转变成为间接带隙半导体, 且带隙减小. 发生这种转变是由于掺杂在能带结构中引入了杂质能带. 处于FM态时, 未掺杂ZPNR和Co-ZPNR无磁性, 掺杂Fe原子使ZPNR由无磁性半导体转变为磁性半导体, 而掺杂Ni原子使ZPNR由无磁性半导体转变为磁性半金属. Fe-ZPNR和Ni-ZPNR的磁性主要由杂质原子贡献. Fe-ZPNR和Ni-ZPNR具有磁性, 是由于在ZPNR中掺杂Fe和Ni原子出现了未配对电子. 而Co-ZPNR没有磁性, 则是在ZPNR中掺杂Co原子没有出现未配对电子. 掺杂位置对ZPNR的磁电子学特性有一定的影响, 当处于FM态时, 在靠近纳米带边缘位置掺杂Ni原子, ZPNR表现

为半金属, 而在靠近纳米带对称中心位置掺杂Ni原子, ZPNR则表现为磁性半导体. 该研究对于发展基于磷烯纳米带的纳米电子器件具有重要意义.

## 参考文献

- [1] Reich E S 2014 *Nature* **506** 19
- [2] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomaneck D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [3] Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801
- [4] Peng X H, Wei Q, Copple A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085402
- [5] Duan H J, Yang M, Wang R Q 2016 *Physica E* **81** 177
- [6] Yawar M, Borhan A N 2016 *Superlattices Microstruct.* **89** 204
- [7] Hu W, Yang J L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 35
- [8] Srivastava P, Hembram K P S S, Mizuseki H, Lee K R, Han S S, Kim S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6530
- [9] Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, Coker D F, Castro Neto A H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 046801
- [10] Lalitha M, Nataraj Y, Lakshminpathi S 2016 *Appl. Surf. Sci.* **377** 311
- [11] Son J, Hashmi A, Hong J 2016 *Curr. Appl. Phys.* **16** 506
- [12] Khan I, Hong J 2015 *New J. Phys.* **17** 023056
- [13] Hashmi A, Hong J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9198
- [14] Zheng H L, Zhang J M, Yang B S, Du X B, Yan Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 16341
- [15] Luan Z H, Zhao L, Chang H, Sun D, Tan C L, Huang Y W 2017 *Superlattices Microstruct.* **111** 816
- [16] 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 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [17] Yao Q S, Huang C X, Yuan Y B, Liu Y Z, Liu S M, Deng K M, Kan E 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6923
- [18] Yu Z G, Zhang Y W, Yakobson B I 2016 *Nano Energy* **23** 34
- [19] Yu X C, Zhang S L, Zeng H B, Wang Q J 2016 *Nano Energy* **25** 34
- [20] Guo H Y, Lu N, Dai J, Wu X J, Zeng X C 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 14051
- [21] Zhang J, Liu H J, Cheng L, Wei J, Liang J H, Fan D D, Shi J, Tang X F, Zhang Q J 2014 *Sci. Rep.* **4** 6452
- [22] Li W F, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22368
- [23] Tran V, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 245407
- [24] Wu Q Y, Shen L, Yang M, Cai Y Q, Huang Z G, Feng Y P 2015 *Phys. Rev. B* **92** 035436
- [25] Xu L C, Song X J, Yang Z, Cao L, Liu R P, Li X Y 2015 *Appl. Surf. Sci.* **324** 640
- [26] Peng X H, Copple A, Wei Q 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 144301
- [27] Zhang X O, Li Q F, Xu B, Wan B, Yin J, Wan X G 2016 *Phys. Lett. A* **380** 614
- [28] Chen N, Wang Y P, Mu Y W, Fan Y F, Li S D 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 25441
- [29] Guo C X, Xia C X, Wang T X, Liu Y F 2017 *J. Semicond.* **38** 033005
- [30] Zhou W Z, Zou H, Xiong X, Zhou Y, Liu R T, Ouyang F P 2017 *Phys. E* **94** 53
- [31] Du Y P, Liu H M, Xu B, Sheng L, Yin J, Duan C G, Wan X G 2015 *Sci. Rep.* **5** 8921
- [32] Zhu Z L, Li C, Yu W Y, Chang D H, Sun Q, Jia Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 113105
- [33] Ding B F, Chen W, Tang Z L, Zhang J Y 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 2149



- [34] Ren Y, Cheng F, Zhang Z H, Zhou G H 2018 *Sci. Rep.* **8** 2932  
 [35] Hu R, Li Y H, Zhang Z H, Fan Z Q, Sun L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7745  
 [36] Zhao T, Fan Z Q, Zhang Z H, Zhou R L 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 475301  
 [37] Kuang W, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **31** 145301  
 [38] Zhang H L, Sun L, Wang D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 016101 (in Chinese) [张华林, 孙琳, 王鼎 2016 物理学报 **65** 016101]  
 [39] Zhang H L, Sun L, Han J N 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 246101 (in Chinese) [张华林, 孙琳, 韩佳凝 2017 物理学报 **66** 246101]  
 [40] Han J N, He X, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 1830  
 [41] Hu J K, Zhang Z H, Fan Z Q, Zhou R L 2019 *Nanotechnol.* **30** 485703  
 [42] Zou W, Yu Z Z, Zhang C X, Zhong J X, Sun L Z, 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 103109  
 [43] Kuang W, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Nanotechnol.* **30** 145201

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

Zhang Hua-Lin<sup>†</sup> He Xin Zhang Zhen-Hua

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

( Received 26 August 2020; revised manuscript received 15 October 2020 )

### Abstract

The magneto-electronic properties of zigzag phosphorene nanoribbons (ZPNRs) doped, respectively, with iron (Fe), cobalt (Co) and nickel (Ni) atoms are investigated by the first-principles method based on density functional theory. The calculated results show that the structures of doped and undoped ZPNR are stable because their binding energy and Gibbs free energy are negative, and the Forcite annealing dynamics simulation shows that the thermal stabilities of all doped ZPNRs are extremely high. The ground states of pristine ZPNRs and ZPNRs doped with Co atoms are nonmagnetic states, while the ground states of ZPNRs doped with Fe or Ni atoms are ferromagnetic states. When they are in the nonmagnetic states, the pristine ZPNRs and ZPNRs doped with Co atoms turn into semiconductors, while the ZPNRs doped with Fe or Ni atoms become metals. The undoped ZPNRs are direct band gap semiconductors, while the ZPNRs doped with Co atoms are indirect band gap semiconductors, and the band gaps of the latter are smaller than those of the former. The changes of the properties of the ZPNRs are due to the introduction of impurity energy band into the energy band structures. The spin-polarized calculation displays that the pristine ZPNRs and ZPNRs doped with Co atoms are non-magnetic, and the ZPNRs doped with Fe or Ni atoms are magnetic but only in the ferromagnetic state. In the ferromagnetic state, the ZPNRs doped with Fe atoms are spin semiconductors, while the ZPNR doped with Ni atoms are spin half-metals. This means that the half-metal feature can be realized by doping Ni atom into ZPNR. The magnetism of ZPNRs doped with Fe or Ni atoms is mainly contributed by impurity atoms, and the occurrence of magnetism is due to the existence of unpaired electrons in ZPNR. The doping position has a certain influence on the electromagnetic properties of ZPNR. In the ferromagnetic state, the ZPNRs are half-metals when the Ni atoms are doped near the edge of the nanoribbons, while the ZPNRs are spin semiconductors as the Ni atoms are doped near the symmetric center of the nanoribbons. These results might be of significance for developing the phosphorene based electronic nanodevices

**Keywords:** phosphorene nanoribbon, doping, electronic property, magnetic property

**PACS:** 61.46.-w, 68.55.Ln, 73.20.At, 75.75.-c

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201408

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61771076) and the Open Research Fund of the Hunan Province Higher Education Key Laboratory of Modeling and Monitoring on the Near-Earth Electromagnetic Environments, Changsha University of Science & Technology, China (Grant No. 20170106).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhanghualin0703@126.com](mailto:zhanghualin0703@126.com)