

C掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性质

周殿凤, 陈红霞, 庄国策

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

摘要: 运用第一性原理方法研究了 C 掺杂 ZnS 纳米线的电子性质和磁性质. 研究发现 C 原子趋于替代纳米线表面的 S 原子. 所有掺杂纳米线显示了半导体特性. 纳米线的总磁矩主要来源于 C 原子 $2p$ 轨道的贡献. 由于杂化, 相邻的 Zn 原子和 S 原子也产生了少量自旋. 在超原胞内, C、Zn 和 S 原子磁矩平行排列, 表明它们之间是铁磁耦合. 铁磁态和反铁磁态的能量差达到了 121meV , 表明 C 掺杂 ZnS 纳米线可能存在室温铁磁性, 这在自旋电子学领域有很大应用前景.

关键词: 掺杂; 纳米线; 电子性质; 磁性质; 密度泛函理论

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)06-1307-05

Electronic and magnetic properties of C-doped ZnS nanowires

ZHOU Dian-Feng, CHEN Hong-Xia, ZHUANG Guo-Ce

(College of Physical Science and Electronic Techniques, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002, China)

Abstract: The electronic and magnetic properties of ZnS nanowires (NWs) doped with C atom are studied in terms of the first-principle calculation. The result shows that C atom preferring to the surface position. All of the doped NWs show semiconductor character. The magnetic moments are mainly contributed by the C- $2p$ orbital. Due to the hybridization interaction, a small magnetic moment is also induced in nearest neighboring Zn and S atoms. The magnetic moments of the C, Zn, and S atoms in the super cell have the same direction, indicating ferromagnetic coupling between them. The large energy difference (121meV) between the ferromagnetic and antiferromagnetic state implies room-temperature ferromagnetism for C-doped ZnS NWs, which has great potential in spintronic devices.

Keywords: Doping; Nanowire; Electronic property; Magnetic property; Density functional theory

1 引言

由于稀磁半导体可以集信息处理和存储于一身, 近年来吸引了越来越多的关注^[1]. 过去已报道了很多关于过渡金属原子掺杂半导体获得室温铁磁性的研究工作. 有趣的是, 一些非金属元素如 C 和 N 掺杂 GaN^[2]、ZnO^[3-7] 以及 CdS^[8] 也能引入铁磁性. 这大大引起了对非磁性掺杂的研究热潮.

ZnS 是一种重要的 II-VI 族化合物半导体. 由于它的宽直接带隙 (3.77eV), 在电子学和光电学领域有潜在的应用价值^[9,10]. Fan^[11] 和 Long^[12] 等人研究发现掺杂几个百分点 C 原子的闪锌矿 ZnS 材料可能产生铁磁性. 课题组开展了 C 原子掺杂 ZnS 体材料的研究, 发现 C 掺杂纤锌矿 ZnS 是 p 型半金属铁磁半导体^[13]. 然而目前还没有关于 C 掺杂 ZnS 纳米结构的研究工作. 对 C 掺杂 ZnS 纳米结

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (11247235, 11404279, 11547263); 江苏省青蓝工程 (QLP)

作者简介: 周殿凤 (1978-), 女, 江苏宝应人, 讲师, 主要从事稀磁半导体材料的研究.

通讯作者: 陈红霞. E-mail: 13961948017@163.com.

构的深入研究是其应用的前提条件. 例如, C 原子在纳米结构中占据什么位置, C 原子之间是什么相互作用, C 掺杂 ZnS 纳米结构和体材料又有什么差别. 在本文中, 我们采用第一性原理方法研究了 C 原子掺杂两种不同尺寸 ZnS 纳米线的电子性质和磁性质. 计算结果表明 C 原子趋于占据纳米线的表面位置. 所有的掺杂纳米线都显示了半导体特性, 并且可以观察到 C、S 和 Zn 原子 p 轨道的强杂化. 铁磁态和反铁磁态的能量差达到了 121meV , 表明 C 掺杂 ZnS 纳米线可能存在室温铁磁性, 这在自旋电子学领域有很大应用前景.

2 计算方法

我们的计算采用了 Dmol3 软件包中自旋极化的密度泛函理论. 我们选择了全电子和 DND 基矢. DIIS 方法被用来加速自旋极化自洽场收敛. 我们还采用了热拖尾来加速这一收敛过程. 为了准确计算, 我们选择了八重计划对电荷密度和库仑势进行多极展开. 交换关联势我们选择了 GGA/PBE^[14]. 自洽场计算时, 总能量的收敛标准为 10^{-6} Ha, 力的收敛标准 $0.002\text{ Ha}/\text{\AA}$, 位置移动收敛标准为 0.005 \AA . Mulliken 布局分析被用来分析电荷转移和原子磁矩^[15].

PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnTe、ZnS

和 ZnO 团簇掺杂磁性质研究工作中已经得到检验^[16-18]. 因此, 我们相信我们的计算方案对描述 C 原子掺杂 ZnS 纳米线是可信的.

3 结果和讨论

课题组前面已经研究了一维 ZnS 纳米线的稳定性问题, 发现纤锌矿结构纳米线在小尺度下更稳定^[19]. 因此我们选择了纤锌矿纳米线作为掺杂基体来研究 C 掺杂 ZnS 纳米线的性质.

纯纳米线是从纤锌矿 ZnS 体材料中沿 $[0001]$ 方向切割出来的. 我们选择了两种不同尺寸的纳米线. 一种纳米线直径约为 1.2 nm , 超原胞包含 48 个原子. 另外一种纳米线直径约为 2.0 nm , 超原胞包含 108 原子. 计算结果表明它们都是直接带隙半导体, 带隙分别为 2.88 和 2.60 eV , 与前面的计算结果一致^[19]. 用一个 C 原子替代一个 S 原子, 对应掺杂浓度分别为 4.2% 和 1.8% . 共考虑了两种不同的替代位置, 一种是替代纳米线中间的一个 S 原子, 一种是替代边缘带有一个悬挂键的 S 原子, 共有四种构型, 分别记作 M-1、S-1、M-2 和 S-2.

首先对四种掺杂 ZnS 纳米线进行结构优化. 优化后的结构图显示在图 1 中. 结构优化后, 发现 C 原子向 Zn 原子靠近了. Zn-S 键键长在 2.4 \AA 左右, 但是 Zn-C 键键长只有 2 \AA 左右.

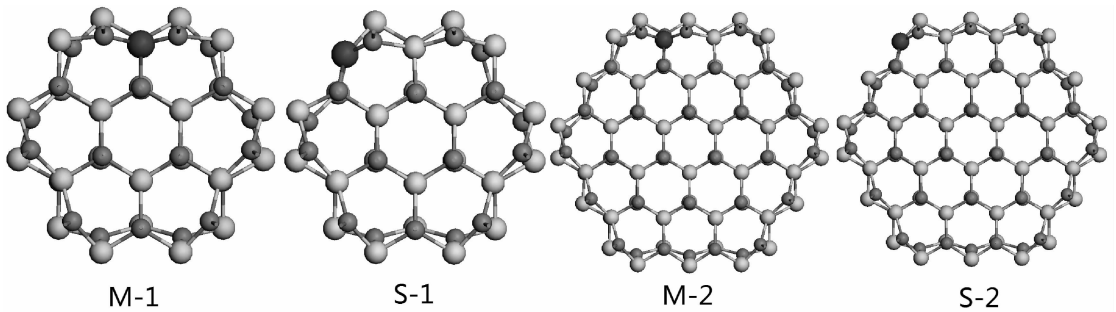


图 1 C 掺杂 ZnS 纳米线的结构图. (大球代表 C 原子, 中等球代表 S 原子, 小球代表 Zn 原子)

Fig. 1 The top-view maps of C-doped ZnS NWs. The big, medium, and small balls represent C, S, and Zn atoms, respectively.

为了描述掺杂体系的稳定性, 我们计算了掺杂纳米线的形成能, 定义为: $E_f = (E_{tot} - \sum_i E_{atom}^i) / n$. E_{tot} 、 E_{atom}^i 和 n 分别代表掺杂纳米线总能量、第 i 个孤立原子的能量及纳米线包含的原子总数. 总所周知, 形成能越低, 掺杂纳米线越稳定. 所有掺杂纳米线计算结果显示在表 1 中. 我们首先比较了两种纳米线的相对稳定性. 研究发现, 直径大的纳米线的

形成能比直径小的纳米线的形成能更低. 这与前人研究结果一致, 即纳米线直径越大, 越稳定^[19]. 接着我们比较了掺杂位置对纳米线稳定性的影响. 研究表明在两种不同直径的掺杂纳米线中, 替代边缘 S 原子的纳米线形成能都比替代中间 S 原子的纳米线形成能更低, 表明 C 原子趋于占据纳米线的表面位置. 而在磁性原子掺杂 ZnS 纳米线中, 磁性原子原子趋于占据中心位置^[20].

表 1 掺杂 ZnS 纳米线的形成能 (E_f), 总磁矩 (μ_{tot}), C 原子局域电荷 (Q_C), 局域磁矩 (μ_C), 以及相邻的 Zn、S 原子的磁矩 (μ_{Zn} , μ_S).

Tab. 1 The formation energies (E_f , in eV), total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B), local charges (Q_C , in $a.u.$), and local magnetic moments (μ_C , in μ_B) of C atom in doped ZnS NWs. The nearest-neighboring magnetic moments of Zn and S atoms (μ_{Zn} , μ_S , in μ_B) are also shown.

Isomer	E_f	μ_{tot}	Q_C	μ_C	μ_{Zn}	μ_S
M-1	-2.9046	2.00	-0.65	1.29	0.18	0.48
S-1	-2.9075	2.00	-0.56	1.56	0.14	0.24
M-2	-2.9605	2.00	-0.75	1.13	0.154	0.615
S-2	-2.9616	2.00	-0.56	1.55	0.136	0.243

图 2 显示了掺杂 ZnS 纳米线的能带图. 图中 U 代表自旋向上, D 代表自旋向下. 发现四种掺杂纳米线都显示出半导体特. 对于表面掺杂纳米线 S-1 和 S-2, 导带底和价带顶都在 Γ 点, 说明它们是直接带隙半导体. 对于内部掺杂纳米线 M-1 和 M-2, 价带顶在 Γ 点, 但是导带底不在 Γ 点, 说明它们是间接带隙半导体. 此外, 由于在费米能级附近存在局域态, 使得掺杂纳米线的带隙比纯纳米线的带隙小很多. 对于 M-1、S-1、M-2 和 S-2 结构, 带隙分别为 0.13、0.56、0.23 和 0.50 eV.

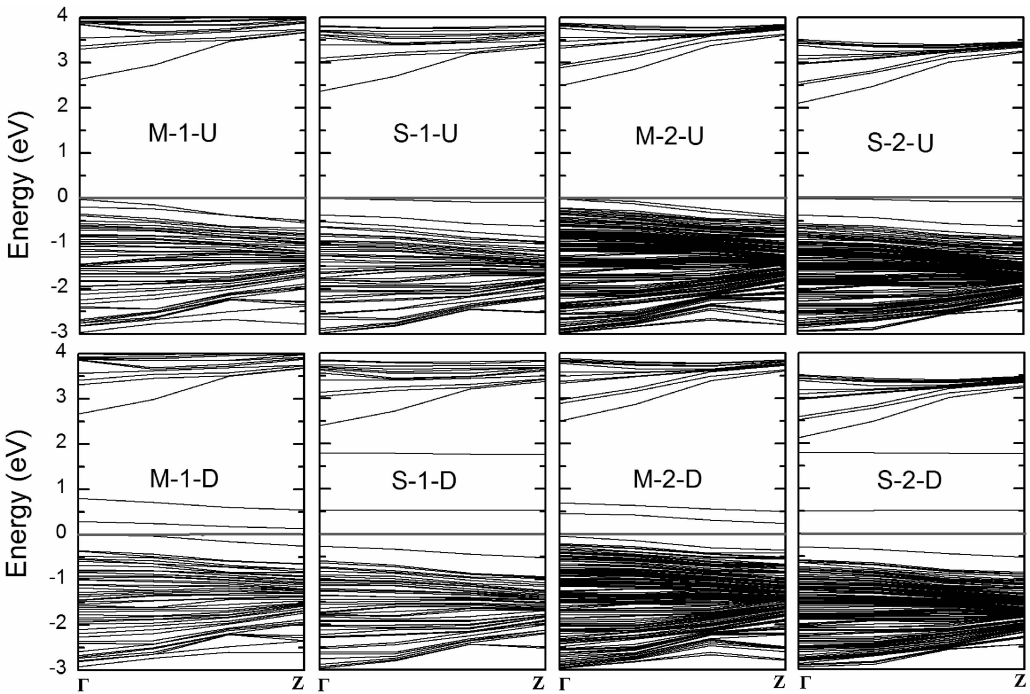


图 2 C 掺杂 ZnS 纳米线的能带图
Fig. 2 Electronic band structures for C-doped ZnS NWs.

接着, 我们计算了四种掺杂纳米线的分波态密度 (PDOS). 图 3 画出了掺杂 ZnS 纳米线的 PDOS 图. 从图上可以看出 C 原子改变了费米能级附近的 PDOS, 导致价带的自旋极化. 对所有掺杂纳米线, 都可以观察到 C、S 和 Zn 原子 p 轨道的强杂化, 自旋向上通道完全占据, 而自旋向下通道是空的. 费米能级附近局域态主要来源于 C- $2p$ 价电子. 它在纯 ZnS 纳米线的带隙中引入占据态, 使得掺杂纳米线能隙变窄.

为了证实 PDOS 结论, Mulliken 布局分析被用来分析电荷转移和原子磁矩. 所有掺杂结构的磁性也显示在表 1 中. 对于所有掺杂纳米线, 总磁矩都是 $2.00\mu_B$, 主要来源于 C 原子贡献. 由于

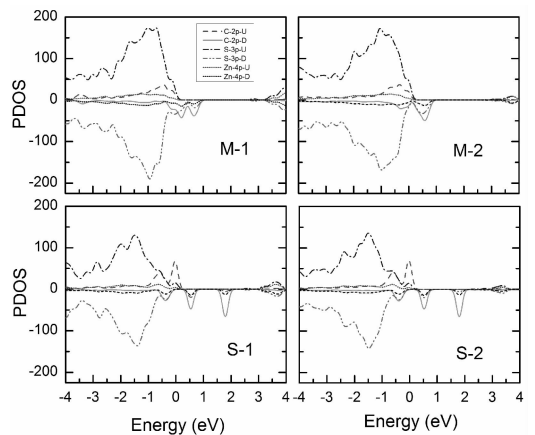


图 3 C 掺杂 ZnS 纳米线的 PDOS 图.
Fig. 3 The PDOSs for the C-doped ZnS NWs.

杂化,最近邻的 Zn 原子和 S 原子也贡献了一小部分磁矩. C、Zn、S 原子磁矩方向相同,表明它们之间是铁磁耦合.

最后,为了研究 C 原子间相互作用,我们用两

个 C 原子替代超原胞中两个 S 原子. 我们考虑了五种可能的掺杂位置,依据 C 原子间距分别命名为 B1-B5. 优化后的结果显示在图 4 中.

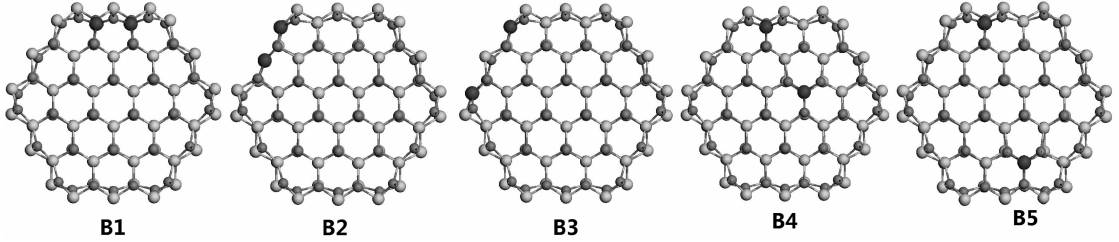


图 4 C 双掺杂 ZnS 纳米线的结构图。(大球代表 C 原子,中等球代表 S 原子,小球代表 Zn 原子)

Fig. 4 The top-view maps of C-bidoped ZnS NWs. The big, medium, and small balls represent C, S, and Zn atoms, respectively.

我们首先计算了双掺杂纳米线的形成能以及铁磁态和反铁磁态的能量差 ΔE ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$). 结果显示在表 2 中. Mulliken 布局分析被

用来分析电荷转移和原子磁矩. C 原子的局域电荷和局域磁矩以及纳米线总磁矩也列在表 2 中.

表 2 双掺杂纳米线 C 原子间距 (d), ZnS 纳米线的形成能 (E_f), 能量差 (ΔE), 总磁矩 (μ_{tot}), C 原子局域电荷 (Q_C), 局域磁矩 (μ_C).

Tab. 2 The distances between two C atoms (d , in Å), formation energy (E_f , in eV), energy difference (ΔE , in meV), total magnetic moment (μ_{tot} , in μ_B), local charge (Q_C , in a. u.), and local magnetic moment (μ_C , in μ_B) of C atom in bidoped ZnS NWs.

Isomer	铁磁态					反铁磁态					ΔE
	d	E_f	Q_C	μ_C	μ_{tot}	d	E_f	Q_C	μ_C	μ_{tot}	
B1	3.31	-2.9517	-0.71	0.72	2	3.33	-2.9518	-0.76	0.80	0	8
B2	3.55	-2.9522	-0.54	0.71	2	3.55	-2.9511	-0.55	0.30	0	-122
B3	7.48	-2.9503	-0.56	1.55	4	7.39	-2.9509	-0.56	1.51	0	23
B4	7.50	-2.9470	-0.76	1.18	4	7.46	-2.9472	-0.76	1.13	0	61
B5	13.74	-2.9470	-0.76	1.18	4	13.7	-2.9470	-0.76	1.18	0	0

对于 B1 和 B2 结构,当 C 原子间距较小时. 铁磁态纳米线的总磁矩为 $2\mu_B$. 而 B3、B4 和 B5 构型铁磁态的总磁矩为 $4.00\mu_B$. 这与物理图像是一致的,原子间距离减少导致原子轨道重叠相对更强,这反过来减少了磁矩. 所有反铁磁态纳米线的总磁矩都为零. 在五种掺杂位置中, B2 结构的能量最低. 此时,两个 C 原子替代了纳米线表面最近邻的两个 S 原子. 表明 ZnS 纳米线有可能实现高浓度的 C 表面掺杂. 并且这两个 C 原子之间是铁磁耦合,铁磁态的能量比反铁磁态能量低了 121meV . 铁磁态和反铁磁态的能量差表明 C 掺杂 ZnS 纳米线可能获得室温磁性.

4 结 论

运用第一性原理方法研究了 C 掺杂两种不同尺寸的 ZnS 纳米线的电子性质和磁性质. 结果显

示 C 原子趋于替代表面的 S 原子. 所有的 C 掺杂 ZnS 纳米线显示了半导体特性. 磁矩主要是由 C- $2p$ 轨道贡献的. 在超原胞内, C、Zn 和 S 原子磁矩平行排列,表明它们之间是铁磁耦合. 铁磁态和反铁磁态的能量差达到了 121meV ,表明 C 掺杂 ZnS 纳米线可能存在室温铁磁性,这在自旋电子学领域有很大应用前景.

参考文献:

- [1] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. Science, 1998, 281: 951.
- [2] Yu L, Wang Z Y, Guo M, *et al.* Effects of carbon on the weak ferromagnetism in doped GaN [J]. Chem Phys Lett, 2010, 487: 251.
- [3] Pan H, Yi J B, Shen L, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in Carbon-doped ZnO[J]. Phys Rev

- Lett, 2007, 99: 127201.
- [4] Zhou S Q, Xu Q Y, Potzger K, *et al.* Room temperature ferromagnetism in carbon-implanted ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93 (23): 232507.
- [5] Peng H W, Xiang H J, Wei S H, *et al.* Origin and enhancement of hole-induced ferromagnetism in first-row d^0 semiconductors [J]. Phys Rev Lett, 2009, 102: 017201.
- [6] Shen L, Wu R Q, Pan H, *et al.* Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle calculations [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 073306.
- [7] El Amiri A, Lassri H, Hlil E K, *et al.* Explanation of ferromagnetism origin in C-doped ZnO by first principle calculations [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2015, 374: 338.
- [8] Pan H, Feng Y P, Wu Q Y, *et al.* Magnetic properties of carbon doped CdS: A first-principles and Monte Carlo study [J]. Phys Rev B, 2008, 77: 125211.
- [9] Tran T K, Park W, Tong W, *et al.* Photoluminescence properties of ZnS epilayers [J]. J Appl Phys, 1997, 81: 2803.
- [10] Ong H C, Chang R P H. Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3612.
- [11] Fan SW, Yao K L, Liu Z L. Half-metallic ferromagnetism in C-doped ZnS: Density functional calculations [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94: 152506.
- [12] Long R, English N J. Magnetic properties of first-row element-doped ZnS semiconductors: A density functional theory investigation [J]. Phys Rev B, 2009, 80: 115212.
- [13] Chen H X. First-principles study on the magnetic property of C-doped wurtzite ZnS [J]. Phys Lett A 2011, 375: 2444.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [15] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO? MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies [J]. J Chem Phys, 1955, 23: 1841.
- [16] Xie J M, Chen H X. Researches on the stability and magnetic property of V-doped ZnS clusters [J]. J At Mol Phys, 2016, 33: 627.
- [17] Chen H X. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnTe cluster [J]. J At Mol Phys, 2014, 31: 909.
- [18] Xie J M. Research on physical properties of transition metal doped ZnO cluster [J]. J At Mol Phys, 2014, 31: 734.
- [19] Chen H X, Shi D N, Qi J S, *et al.* The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires [J]. Phys Lett A, 2009, 373: 371.
- [20] Chen H X, Shi D N, Qi J S. Comparative studies on magnetic properties of ZnS nanowires doped with transition-metal atoms [J]. J Appl Phys, 2011, 109: 084338.