

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.06.020

Fe、Co、Ni 掺杂磷烯的第一性原理研究

刘远全

(重庆财经职业学院应用设计系, 永川 402160)

摘要: 本文基于第一性原理研究了 Fe、Co、Ni 在 P 位吸附和掺杂磷烯的稳定性、能带结构、态密度以及差分电荷密度分布。结果表明: 在吸附体系中, Co 在 P 位的吸附的稳定性强于 Fe、Ni 吸附体系; 在掺杂体系中, Fe、Co、Ni 在 P 位掺杂的稳定性较强的是 Ni 掺杂体系。Fe、Co、Ni 在 P 位吸附磷烯, 可以较好的调控能带结构, 从而得到可控性能的半导体材料。在 P 位掺杂 Fe、Co、Ni 原子的带隙值分别为 0.52、0.56 和 0.4 eV。在 Fe、Co、Ni 掺杂位点上, 邻近的两个磷原子周围出现了电子聚集的现象; 原因在于 Fe、Co、Ni 的 4s 轨道上都有两电子, 而非金属的磷原子较容易得到电子。

关键词: 磷烯; 掺杂; 能带结构; 第一性原理

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)06-1257-06

First-principles study on properties of single-layer phosphorene with doping iron, cobalt and nickel

LIU Yuan-Quan

(Department of Application Design, Chongqing College of Finance and Economics, Yongchuan 402160, China)

Abstract: In this work, the structural stabilities, band structures, densities of states and charge density differences of iron, cobalt and nickel doped single-layer phosphorene are studied by first principles method. The research can be mainly divided into following results, the adsorption stability of cobalt adsorption in top of phosphorus position is stronger than those of iron and nickel in the adsorption systems; as well as the stability of Ni doped system is the strongest in the doping systems. The adsorption of iron, cobalt and nickel on the surface of phosphorus can better regulate the energy band structure, so we can get controllable performance of semiconductor materials. The band gap values were 0.52, 0.56 and 0.4 eV as iron, cobalt and nickel doped single-layer phosphorene, respectively. The nearest neighbor phosphorus atoms around iron, cobalt and nickel dopings appear electronic aggregation phenomenon; because of iron, cobalt and nickel have two electrons in 4S orbit and phosphorus atoms are easier to get electrons.

Keywords: Phosphorene; Doped; Band structures; First-principles

1 引言

随着时代的进步, 传统的材料已经不能满足

科技的快速发展。电子产品的增多, 能耗也在与日俱增; 面对当下的发展现状, 人们在不断寻找新型材料来替代传统材料, 特别是高性能的能量

收稿日期: 2017-03-21

作者简介: 刘远全(1969-), 男, 汉族, 重庆人, 副教授, 主要从事电子材料与自动控制研究. E-mail: liuyuanquan19@163.com

存储器件和半导体电子器件的制造材料^[1-6]. 此时, 二维晶体材料进入到了研究者的视线, 其具有优越的电、光、磁学等特性以外, 还有独特的结构优势、大的比表面积、特殊的电子结构等特殊性质赋予了二维晶体材料广泛的应用前景^[2-3]. 同时, 二维晶体的晶格结构和电子结构可以通过原子吸附和替代掺杂等方式来进行可控的调制; 为能源的存储、性能的优化利用保证了条件. 在二维晶体材料研究的近几年内, 张远波课题组研究发现了性能比较优异的二维半导体材料—即磷烯, 单层或者多层的黑磷. 众所周知, 黑磷具有特殊的晶格结构与电子结构, 是直接带隙的半导体材料, 且带隙随层数的改变而改变^[6-9]; 黑磷带隙的可控性, 使它在光学和电学性能方面拥有巨大的优势, 为其研究的价值增光添彩; 同时, 也使它在半导体领域成为了新型二维材料研究的热点^[9]. 近来, 张远波、封东来、吴骅、陈仙辉等成功制备出了具有带隙的二维黑磷的场效应晶体管器件^[7]; 通过实验对二维黑磷材料做了性能测试表明, 二维黑磷材料的半导体性能优异, 在电子器件的应用方面有着美好的前景; 在不久的将来二维黑磷很可能替代硅材料, 成为集成电路的中的优等材料. 同时, 研究发现, 黑磷晶体材料可能会替代石墨晶体材料, 成为锂电池的阴极材料^[11-15]. Park 等^[4]合成了石墨/黑磷复合性的锂离子阴极材料, 首次检测充放电电容量时达到了 2000 mAh/g. 虽然黑磷的许多物性已有报道, 但在投入实际应用之际黑磷的相关物理特性产生机理还需进一步研究, 磷烯的性能也需要一定的改进和调控. 虽然研究者对磷烯的掺杂做了一些研究, 但对于 Fe、Co、Ni 掺杂磷烯的研究未有报道, 所以本文基于第一性原理方法研究了在磷烯中 P 位掺杂 Fe、Co、Ni 对磷烯的相关物理性质的影响, 最后阐明 Fe、Co、Ni 吸附和掺杂对于磷烯电子性质的调节机理, 为磷烯在半导体领域以及电子器件方面的应用提供理论依据.

2 计算模型和方法

本文所有研究都采用 Dmol³ 量子程序模块完成. 其中, 交换关联能采用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 的 PBE 泛函^[14]. 优化标准: 原子的最大位移 $\leq 5.0 \times 10^{-5}$ nm; 原子间作用力 ≤ 0.001 eV/nm; 能量收敛精度不大于 0.5×10^{-5} eV/atom; 晶体的内应力不大于 0.02

GPa. 同时, 布里渊区能量与电荷密度积分运用倒空间的 k 网格点来处理, k 点设为 $3 \times 3 \times 1$. 选取研究对象为黑磷, 设计出的磷烯的为 $3 \times 3 \times 1$ 超胞模型进行计算 (如图 1 所示), 该结构由 36 个 p 原子组成. 在计算中, 为了避免层间相互作用, 真空层设为 18 Å. 通过结构优化计算后, 原子的最大位移、原子间作用力、能量收敛精度、晶体的内应力等参数都优于收敛精度标准^[15]. 在研究的过程中, 参与计算的有: Fe 的 [Ar] $3d^6 4s^2$ 、Co 的 [Ar] $3d^7 4s^2$ 、Ni 的 [Ar] $3d^8 4s^2$ 、P 的 [Ne] $3s^2 3p^3$ 等电子态.

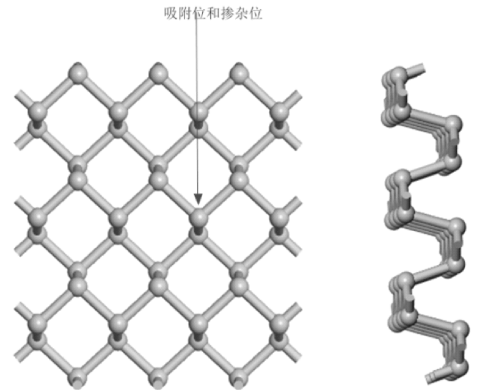


图 1 超胞模型俯视图和侧视图

Fig. 1 Top view and side view of the phosphorene

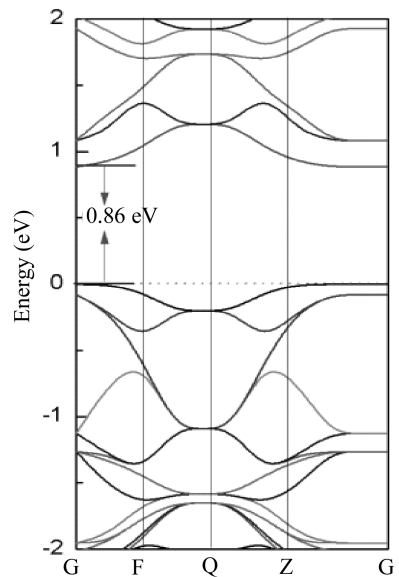


图 2 本征结构的能带

Fig. 2 The band structure of monolayer phosphorene

众所周知, 磷烯在二维材料中其几何结构是非常稳定, 单胞结构是由 4 个磷原子组成, 而本文所研究的磷烯超胞结构是由 36 个磷原子组成, 每

个 P 原子都与 3 个相邻的 P 原子结合形成了作用力比较强的共价键. 与石墨烯的结构非常相似, 由 6 个 P 原子形成一个环状的六角形结构, 有所不同的是磷烯的六角结构不在同一个平面上, 而是一个褶皱状的表面结构. 为了验证研究方法的科学性, 本文选择计算了磷烯本征结构的能带结构, 从图 2 中可以得到磷烯的导带底和价带顶部位于布里渊区的 G 点, 是直接带隙能带结构; 带隙宽度为 0.86 eV, 与实验值的 0.9 eV^[16] 相比较, 本文计算的带隙值误差允许的范围之内, 表明本文的研究方法切实可行.

3 结果与讨论

3.1 Fe、Co、Ni 在 P 的顶位吸附式掺杂磷烯的稳定性、能带结构和态密度

为了获得更优的吸附结构, 计算了 Fe、Co、Ni 在 P 位吸附的吸附能, 其定义式^[17]如下:

$$E_{ad} = E_{(X+p)} - E_p - E_X \quad (1)$$

式中, E_{ad} 为吸附能, $E_{(X+p)}$ 是吸附结构的总能, E_p 是未吸附时磷烯的总能, E_X 是孤立原子的总能. 通过计算, Fe、Co、Ni 在 P 位吸附的吸附能分别为 -0.001、-0.0095、0.00952 eV, Fe、Co 的吸附能都为负值, 说明吸附是放热的; 与之相反的是 Ni 在 P 位的吸附能为正值, 即为吸热反应. 对比分析 Fe、Co、Ni 在 P 位吸附的吸附能, 可得 Co 在 P 位的吸附稳定性强于 Fe、Ni 吸附.

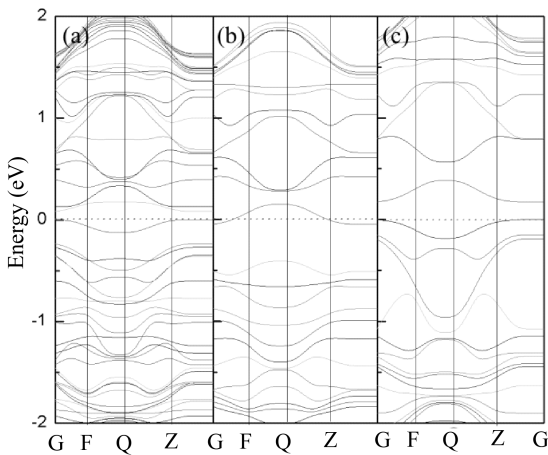


图 3 磷烯吸附 Fe、Co、Ni 的能带结构: (a) Fe 吸附结构, (b) Co 吸附结构, (c) Ni 吸附结构
Fig. 3 Band structures: (a) Fe adsorbed phosphorene; (b) Co adsorbed phosphorene; (c) Ni adsorbed phosphorene

构, 统一选取的能带结构的范围为包含费米能级在内的 -2.0~2.0 eV. 磷烯在 P 位吸附 Fe 原子时, 从图 3(a)中可知价带顶与导带底在布里渊区高对称点的 G 处, 为直接带隙, 但带隙很窄, 其值为 0.15 eV. 表明在磷烯表面吸附 Fe 原子时仍然呈现出半导体材料的特征, 但半导体特性较弱, 容易显现导体性质的趋势. 磷烯在 P 位吸附 Co 原子时, 从图 3(b)中可知价带顶与导带底在布里渊区高对称点的 G 处, 为直接带隙, 带隙值较本征结构的 0.866 eV 有所降低, 其值为 0.58 eV; 磷烯在 P 位吸附 Co 原子时导带底有一条能带穿过费米能级, 其峰值越过了费米面, 磷烯材料由半导体性质变成了导体材料. 从图 3(c)可以发现, 磷烯在 P 位吸附 Ni 原子时, 价带顶与导带底在布里渊区的 G 点处, 带隙值为 0.2 eV, 吸附体系呈半导体材料的特征. 对于磷烯在 P 位吸附 Fe、Co、Ni 的能带结构的改变, 主要原因在于吸附的原子都是金属原子, 其拥有良好的金属性, 使得吸附体系向导体转变. 由上述分析可知, 磷烯的能带结构可以通过表面吸附 Fe、Co、Ni 金属原子进行调制. 在实际应用中, 可以按照需要选择不同的原子吸附于磷烯表面, 得到可控性能的半导体器件.

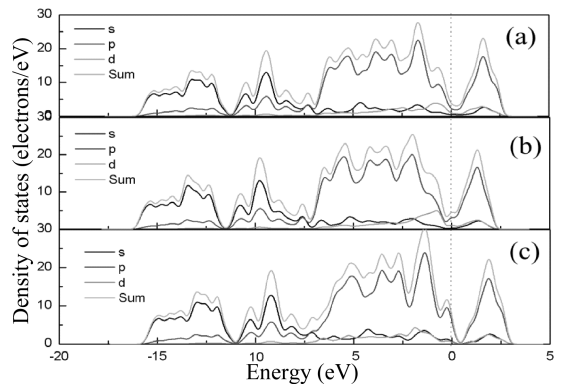


图 4 磷烯吸附 Fe、Co、Ni 的态密度: (a) Fe 吸附; (b) Co 吸附; (c) Ni 吸附
Fig. 4 Densities of states: (a) Fe adsorbed phosphorene; (b) Co adsorbed phosphorene; (c) Ni adsorbed phosphorene

为了更进一步地研究磷烯表面吸附 Fe、Co、Ni 原子的电子结构, 揭示电子密度的变化规律, 本文磷烯吸附 Fe、Co、Ni 体系的总电子态密度和分波态密度做了计算, 如图 4 所示. 为了更好地对比分析, 本文统一选取包含了上、下价带和导带的全部信息的能量范围 -20~5 eV, 图 4(a)、(b)、

图 3 为磷烯在 P 位吸附 Fe、Co、Ni 的能带结

(c)分别对应于磷烯在 P 位吸附 Fe、Co、Ni 的计算结果. 由图 4(a)可以看出, Fe 原子的吸附掺杂态密度的能量值在 $-15 \sim -7.5$ eV 的范围内, 总态密度峰值的主要来源是由 P 的 3s 轨道和 Fe 的 4s 轨道所贡献; 能量值在 $-7.5 \sim 0$ eV 的范围内, 总态密度峰值的主要来源是由 P 的 3p 轨道所贡献, 在费米能级附近 Fe、P 原子的 3d 态电子对总态密度有所贡献; 在能量值 $0 \sim 5.0$ eV 的范围内, 其峰值的主要来源是 P 原子的 2p 态电子贡献的结果. 总体来说, 磷烯吸附 Fe 原子体系, 费米能级处的峰值主要由 P 原子和 Fe 原子的电子贡献, 导带峰值主要由 P 原子的电子贡献.

由图 4(b)、(c)可以看出, Co、Ni 原子的吸附掺杂磷烯态密度的能量值在 $-15 \sim -7.5$ eV 时, 总态密度的主要贡献是由 P 的 3s 轨道以及 Fe 的 4s 轨道所贡献; 能量值在 $-7.5 \sim 0$ eV 的范围内, 总态密度峰值的主要来源是由 P 的 p 轨道所贡献; 在费米能级附近, Co 吸附的体系中 Co 3d 态电子对态密度有一定的贡献; 在能量值 $0 \sim 5.0$ eV 的范围内, 其峰值仍然来源于 P 的 3p 态电子贡献. 同时, 由图 4(c)可以看出, Ni 原子的吸附掺杂体系的价带峰值越过了费米面, 吸附体系由半导体性质变成了导体材料.

3.2 Fe、Co、Ni 在 P 位替代式掺杂磷烯的稳定性、能带结构和态密度

对于替代式掺杂的磷烯体系, 杂质使其稳定性也不同. 为了判定稳定性, 本文计算了 P 位掺杂 Fe、Co、Ni 的杂质替换能, 以能量极小值为判据来确定其稳定性. 杂质替换定义如下^[15]:

$$\Delta E = E_{\text{impurity}}^{\text{total}} + E_{(\text{p})} - E_{\text{perfect}}^{\text{total}} - E_{\text{impurity}} \quad (1)$$

式中, ΔE 为替换能; $E_{\text{impurity}}^{\text{total}}$ 为掺杂体系的总能量; $E_{(\text{p})}$ 为 P 单位原子的总能量; $E_{\text{perfect}}^{\text{total}}$ 为磷烯超胞的总能量; E_{impurity} 为杂质原子的能量. 替换能(ΔE)越小说明替换反应越容易进行. 研究发现, Fe、Co、Ni 在 P 位掺杂时, 杂质能分别为 11.142, -1.398 , -1.379 eV; 以能量极小值为判据可以得到 Ni 掺杂的磷烯体系的稳定性强于 Fe、Co 掺杂的体系.

图 5 为磷烯在 P 位掺杂 Fe、Co、Ni 的能带结构. 为便于分析, 统一选取的能带结构的范围为 $-2.0 \sim 2.0$ eV. 磷烯在 P 位掺杂 Fe 原子时, 从图 5(a)中可得价带顶与导带底在布里渊区高对称 G 点处, 为直接带隙材料, 与本征结构的带隙相比带隙变窄, 其值为 0.52 eV. 但价带的能带结构越

过了费米能级, 体系呈现出导体的特征. 磷烯在 P 位掺杂 Co 原子时, 从图 5(b)中可知价带顶与导带底在布里渊区高对称点的 G 处, 带隙其值为 0.56 eV, 掺杂体系呈半导体特征. 从图 5(c)可以发现, 磷烯在 P 位掺杂 Ni 原子, 能带结构的能量体系有下移趋势, 带隙变窄, 其值为 0.4 eV; 较 Fe、Co 掺杂体系而言, 价带顶与导带底不在布里渊区的同一点, 则该掺杂体系为间接带隙材料, 但体系仍呈半导体特征.

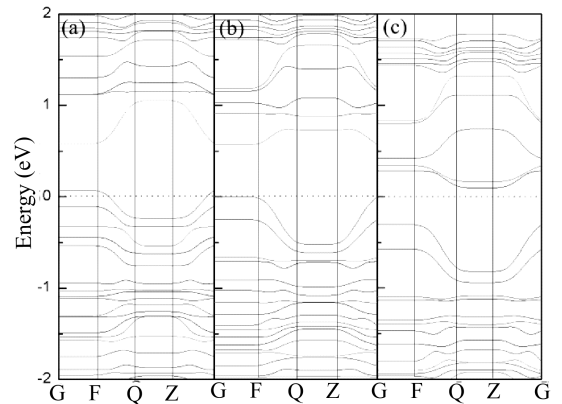


图 5 磷烯掺杂 Fe、Co、Ni 的能带结构: (a) Fe 掺杂结构; (b) Co 掺杂结构; (c) Ni 掺杂结构
Fig. 5 Band structures: (a) Fe doped phosphorene; (b) Co doped phosphorene; (c) Ni doped phosphorene

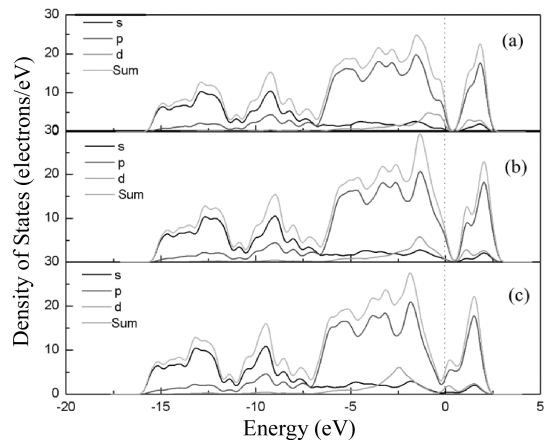


图 6 磷烯掺杂 Fe、Co、Ni 的态密度: (a) Fe 掺杂; (b) Co 掺杂; (c) Ni 掺杂
Fig. 6 Densities of states: (a) Fe doped phosphorene; (b) Co doped phosphorene; (c) Ni doped phosphorene

图 6 给出了 Fe、Co、Ni 掺杂磷烯体系的总态密度和分态密度的计算结果, 统一选取的能量范围从 $-20 \sim 5$ eV 之间, 主要包含上价带、下价带、

导带的全部信息. 图 5(a)、(b)、(c)分别对应于 Fe、Co、Ni 掺杂磷烯的计算结果. 由图 6(a)可以看出, Fe 原子掺杂磷烯体系的态密度能量值在 $-15 \sim -7.5$ eV 区域时, 总态密度峰值的主要来源是由 P、Fe 原子的 3s 和 4s 轨道的贡献; 能量值在 $-7.5 \sim -0$ eV 的范围内, 总态密度峰值的主要来

源是由 P 的 3p 轨道, 在费米能级附近 Fe 的 3d 态电子对总态密度有所贡献; 在能量值 $0 \sim 5.0$ eV 的范围内, 其峰值的主要来源是 P 原子 p 态电子贡献的结果. Co、Ni 掺杂磷烯体系态密度较 Fe 掺杂磷烯的不同的地方就在于 Co、Ni 3d 态电子对态密的贡献向远离费米能级的低能区移动.

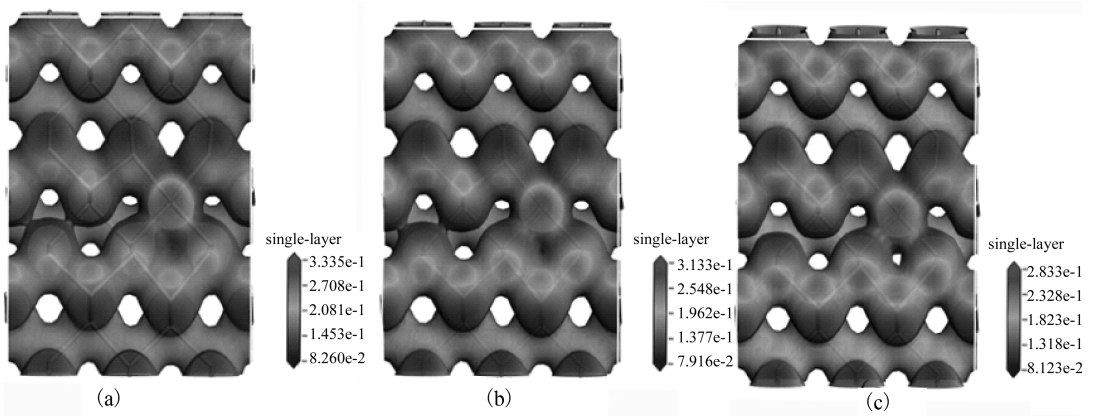


图 7 磷烯掺杂 Fe、Co、Ni 的差分电荷分布: (a) Fe 掺杂; (b) Co 掺杂; (c) Ni 掺杂

Fig. 7 Charge density differences of single-layer phosphorene doped with iron (a), cobalt (b) and nickel (c)

3.3 Fe、Co、Ni 在 P 位替代式掺杂磷烯的电荷密度分布

为了进一步研究 Fe、Co、Ni 掺杂对磷烯电子分布的影响, 图 7 给出了 Fe、Co、Ni 掺杂磷烯中自由原子与成键原子的差分电荷密度分布. 图片右侧给出了相应的颜色标尺. 从图 7(a)图可以看出, 对于 Fe 掺杂的磷烯体系, 在 Fe 的掺杂点出现了一个红色的区域, 其余大部分为浅绿色和蓝色区域, 红色区域对应的差分电荷密度为正值, 意味着电子损失; 在与掺杂位紧邻的两个 P 原子区域内出现了蓝色区域, 表明该区域部分的差分电荷密度为负值, 意味着电子聚集; 此时 Fe 原子的电负性为 0.075, 两近邻 P 原子的电负性分别为 0.022、0.052; 对于 Co 掺杂的磷烯体系, 在 Co 的掺杂的位点也出现红色区域, 电子损失; 在紧邻的 P 原子区域内出现了蓝色区域, 电子在此聚集, 体系 Co 原子的电负性为 0.079, 两近邻 P 原子的电负性分别为 0.037、0.048; 对于 Ni 掺杂的磷烯体系与前两者掺杂都出现了相同的电子聚集与电子损失, 体系中 Co 原子的电负性为 0.040, 两近邻 P 原子的电负性分别为 0.020、0.049; 分析原因在于 Fe、Co、Ni 的 4s 轨道上都有两电子, 所以非金属掺杂磷烯体系中都较容易失去电子, 呈现出正电性; 而非金属的磷原子较容易得到电子, 所以在其紧邻的两个磷原子周围出现了电子

聚集的现象. 总之, Fe、Co、Ni 掺杂体系中电子在掺杂位与紧邻的两个磷原子周围产生了强烈的作用.

4 结 论

本文基于第一性原理的方法研究了 Fe、Co、Ni 在 P 位吸附和掺杂磷烯的稳定性、能带结构、态密度以及掺杂体系的差分电荷分布. 结果表明: (1) Fe、Co、Ni 在 P 位吸附的稳定性较强的是 Co 在 P 位的吸附; Fe、Co、Ni 在 P 位掺杂的稳定性较强的是 Ni 掺杂体系. (2) Fe、Co、Ni 在 P 位吸附磷烯, 可以较好的调控能带结构. (3) 磷烯在 P 位掺杂 Fe、Co、Ni 原子的带隙值分别为 0.52、0.56、0.4 eV; 而 Co、Ni 掺杂体系的态密度较 Fe 掺杂磷烯的态密度向远离费米能级的低能区移动; (4) Fe、Co、Ni 掺杂对磷烯电子分布产生影响的原因在于 Fe、Co、Ni 的 4s 轨道上都有两电子, 而非金属的磷原子较容易得到电子, 所以在其紧邻的两个磷原子周围出现了电子聚集的现象.

参考文献:

- [1] Peng X, Wei Q, Copple A. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene [J]. Phys Rev B, 2014, 90: 085402.

- [2] Kulish V V, Malyi O I, Persson C, *et al.* Adsorption of metal ad atoms on single-layer phosphorene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 992.
- [3] Wu J, Mao N, Xie L, *et al.* Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved polarized Raman spectroscopy [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127: 2396.
- [4] Park S, Park C, Kim G. Interlayer coupling enhancement in graphene/hexagonal boron nitride heterostructures by intercalated defects or vacancies [J]. *J Chem Phys*, 2014, 140: 134706.
- [5] Liu Y, Xu F, Zhang Z, *et al.* Two-dimensional mono-elemental semiconductor with electronically inactive defects: the case of phosphorus [J]. *Nano Lett*, 2014, 14: 6782.
- [6] 其鲁, 胡晓光, 晨辉, 等. 黑磷作为锂离子电池负极材料的应用及其制成的蓄电池: 中国, CN1481040 [P]. 2004-03-10.
- [7] 吴长峰, 杨保国. 科学家成功制备二维黑磷场效应晶体管[J]. *化工管理*, 2014, 10: 61.
- [8] 徐环, 陈龙, 土雅东, 等. 锂离子了电池磷负极材料的研究进展[J]. *电源技术*, 2014, 38: 161.
- [9] Dai J, Zeng X C. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells [J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1289.
- [10] Guo H, Lu N, Dai J, *et al.* Phosphorene nanoribbons, phosphorus nanotubes, and van der waals multilayers [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14051.
- [11] Du Y, Ouyang C, Shi S, *et al.* Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus [J]. *J Appl Phys*, 2010, 107: 093718.
- [12] Li L, Yu Y, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotech*, 2014, 9: 372.
- [13] Li P, Appelbaum I. Electrons and holes in phosphorene [J]. *Phys Rev B* 2014, 90, 115439.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [15] 张培新, 陈建华, 魏群. 掺杂材料分子模拟与计算 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 131.
- [16] Seifert G, Hernandez E. Theoretical prediction of phosphorus nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 355.
- [17] 黄宗玉. 类石墨烯二硫钼的第一性原理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.