

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.03.023

# 过渡金属掺杂 ZnO 纳米线结构、电子性质和磁性质

陈红霞, 谢建明, 童巧英, 庄国策

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224007)

**摘要:** 本文采用密度泛函理论系统地研究了过渡金属原子 Co 和 Ni 单掺杂和双掺杂 ZnO 纳米线的结构、电子性质和磁性质。所有掺杂纳米线的束缚能都为负值, 表明掺杂过程是放热的。Co 原子趋于占据纳米线中间位置, 而 Ni 原子趋于占据纳米线表面位置。所有掺杂纳米线能隙都小于纯纳米线能隙, 并显示出直接带隙半导体特性。纳米线的总磁矩主要来源于磁性原子的贡献。Co 掺杂纳米线出现了铁磁和反铁磁两种耦合状态; 而 Ni 掺杂纳米线出现了铁磁、反铁磁和顺磁三种耦合状态。

**关键词:** 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(2019)03-0518-05

## Structures, electronic and magnetic properties of transition metal doped ZnO nanowires

CHEN Hong-Xia, XIE Jian-Ming, TONG Qiao-Ying, ZHUANG Guo-Ce

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, China)

**Abstract:** The geometric structures, electronic and magnetic properties of the Co and Ni single doped and double doped ZnO nanowires are systematically studied by using density functional theory. It is found that the binding energies of the doped nanowires are negative, which indicates that the doping process is an exothermic reaction. The Co atom tends to occupy the intermediate position, while the Ni atom tends to occupy the surface position. All doped nanowires show direct band gap semiconductor behavior with the narrow energy gap. The magnetic moments of the nanowires mainly originate from the 3d orbitals of magnetic atoms. Two ferromagnetic and antiferromagnetic coupling states appear in the Co-doped nanowires, while three ferromagnetic, antiferromagnetic and paramagnetic coupling states appear in the Ni-doped nanowires.

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

## 1 引言

在非磁性的半导体材料中掺杂少量的磁性原子, 可形成稀磁半导体(DMS)<sup>[1-2]</sup>。由于 DMS 材料兼具磁性和半导体特性, 在自旋电子学领域有非常广阔的应用前景。比如自旋阀、自旋二极管、稳定

的存储器和逻辑器件等。ZnO 是一种宽带隙的半导体材料, 激子束缚能高达 60 meV, 具有优良的光电、压电、压敏、气敏等性质<sup>[3]</sup>。理论表明, 宽带隙半导体 ZnO 由于其禁带较宽而可能具有较高的居里温度<sup>[4]</sup>。这使得以 ZnO 基的 DMS 材料成为研究热点之一。

理论上开展了很多半导体材料掺杂的研究工

收稿日期: 2018-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程(QLP)

作者简介: 陈红霞(1977-), 女, 江苏洪泽人, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料物性研究。E-mail: 13961948017@sina.com

作,研究表明掺杂可以显著改变材料的各种物性<sup>[5-8]</sup>. Ghosh 等人研究了 Fe、Co 共掺杂 ZnO 纳米线,发现掺杂纳米线的磁性依赖于 Fe、Co 原子的位置<sup>[9]</sup>. 张燕如等人研究了 Gd 掺杂 ZnO 纳米线,发现 Gd 原子处于相邻位置时是铁磁性的相互作用<sup>[10]</sup>. 张富春等人研究了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线,发现 Cr 原子沿[0001]方向替代 ZnO 纳米线中的 Zn 原子时体系一般呈现铁磁耦合,并且掺杂纳米线的吸收峰发生了明显的红移<sup>[11]</sup>. 他们还研究了 Ni 双掺杂掺杂 ZnO 纳米线,发现掺杂位置的不同使得纳米线出现铁磁、反铁磁、顺磁三种不同耦合状态<sup>[12]</sup>,但是没有讨论单掺杂时表面掺杂和内部掺杂的差异. 此外,关于 Co 掺杂 ZnO 纳米线的理论研究工作非常少. 磁性原子掺杂进纳米线之后,会占据什么位置? 会对纳米线的电子结构和物理性能产生怎样的影响? 这些都需要进一步研究.

本文采用密度泛函理论系统地研究了 Co 原子和 Ni 原子单掺杂以及双掺杂 ZnO 纳米线的结构、电子性质和磁性质,为 ZnO 基的 DMS 材料的

实际应用提供理论指导.

## 2 计算方法

计算采用了 Dmol 软件包中自旋极化的密度泛函理论. 选择了全电子和 DND 基矢. 交换关联势选择了 GGA/PBE<sup>[13]</sup>. 自洽场计算时,总能量的收敛标准为  $10^{-6}$  Ha, 力的收敛标准  $0.002$  Ha/Å, 位置移动收敛标准为  $0.005$  Å. Mulliken 布局分析被用来分析电荷转移和原子磁矩<sup>[14]</sup>. PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnS 纳米线和 ZnO 团簇掺杂磁性质研究工作中已经得到检验<sup>[15-19]</sup>.

## 3 结果与讨论

纯 ZnO 纳米线是从纤锌矿 ZnO 体材料中沿 [0001]方向切割出来的. 超原胞包含 24 对 Zn、O 原子,记作 P-ZnO. 首先对 P-ZnO 进行结构优化和物性研究,优化后结构显示在图 1 中. 计算结果表明 P-ZnO 是带隙为  $1.73$  eV 的直接带隙半导体.

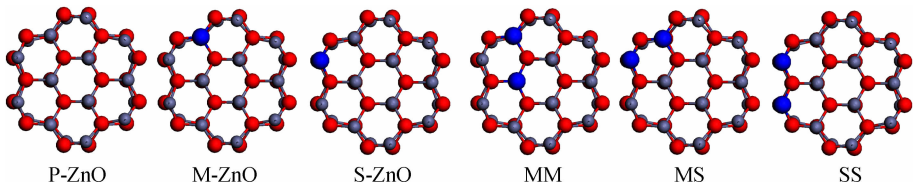


图 1 纯纳米线和掺杂纳米线结构图: 小球代表 Zn 原子; 中等球代表 O 原子; 大球代表磁性原子

Fig. 1 The top views of pristine and doped ZnO nanowires; the small, medium and big balls represent Zn, O and magnetic atoms, respectively

接着用一个磁性原子替代一个 Zn 原子,对应掺杂浓度为  $4.2\%$ . 考虑了两种替代掺杂位置,一种是替代中间位置的 Zn 原子,另一种是替代边缘位置带有一个悬挂键的 Zn 原子. 掺杂后纳米线分别记作 M-ZnO 和 S-ZnO. 首先对掺杂纳米线的结构进行优化,优化后的结果也显示在图 1 中. 结构优化后,所有掺杂纳米线中磁性原子都靠近了近邻的 O 原子,而且 Ni-O 键键长比 Co-O 键键长更短,说明 Ni 原子更趋于靠近 O 原子.

为了描述掺杂体系的稳定性,本文计算了掺杂纳米线的束缚能. 定义为  $E_b = (E_{tot} - E_p - E_{TM} + E_{Zn})$ , 其中  $E_{tot}$  和  $E_p$  分别代表掺杂纳米线和纯纳米线的总能量;  $E_{TM}$  和  $E_{Zn}$  分别代表单个磁性原子和 Zn 原子的能量. 计算结果显示在表 1 中. 所有掺杂纳米线的束缚能都为负值,说明掺杂过程是放热的. 对 Co 掺杂纳米线, M-ZnO 比 S-ZnO 的束缚能更低,表明 Co 原子趋于占据纳米线中间位置.

对 Ni 掺杂纳米线, S-ZnO 比 M-ZnO 的束缚能更低,表明 Ni 原子趋于占据纳米线表面位置. 而在磁性原子掺杂 ZnS 纳米线中, Co 原子和 Ni 原子都趋于占据纳米线表面位置<sup>[15]</sup>.

在结构优化的基础上进一步研究了掺杂纳米线的电子性质和磁性质. 表 1 列出了掺杂纳米线的能隙. 由于掺杂进磁性原子,纳米线的带隙显著减小. 这和 Co、Ni 单掺杂 ZnS 纳米线结果一致<sup>[15]</sup>. 特别是 Co 掺杂,两种掺杂纳米线的能隙都只有  $0.6$  eV 左右.

图 2 显示了掺杂纳米线的能带结构图. 发现在纯纳米线的带隙中出现了一些扁平的能带,使得纳米线能隙减小. 比较发现,四种掺杂纳米线导带底和价带顶都在  $\Gamma$  点,显示出直接带隙半导体特性,而 Co 和 Ni 单掺杂 ZnS 纳米线都是间接带隙半导体<sup>[15]</sup>.

表 1 单掺杂 ZnO 纳米线的束缚能( $E_b$ ),能隙( $E_g$ ),总磁矩( $\mu_{tot}$ ),磁性原子局域电荷( $Q$ ),局域磁矩( $\mu$ ),以及相邻的 O 原子和 Zn 原子的磁矩( $\mu_O, \mu_{Zn}$ )

Tab. 1 The binding energies ( $E_b$ , in eV), band gaps ( $E_g$  in eV), total magnetic moments ( $\mu_{tot}$ , in  $\mu_B$ ), local charges ( $Q$ , in a. u.), and local magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of magnetic atoms of pristine and monodoped ZnO nanowires. The nearest-neighboring magnetic moments of O atoms and second nearest-neighboring magnetic moments of Zn atoms ( $\mu_O$  and  $\mu_{Zn}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

	Isomer	$E_b$	$E_g$	$\mu_{tot}$	$Q$	$\mu$	$\mu_O$	$\mu_{Zn}$
Co	M-ZnO	-2.735	0.62	3	0.84	2.65	0.33	0.06
	S-ZnO	-2.655	0.66	3	0.79	2.61	0.38	0.04
Ni	M-ZnO	-1.672	0.85	2	0.91	1.67	0.32	0.02
	S-ZnO	-2.007	1.20	2	0.82	1.56	0.39	0.03

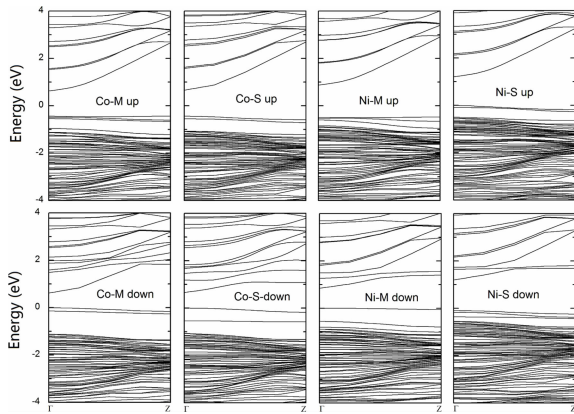


图 2 磁性原子单掺杂 ZnO 纳米线的能带图

Fig. 2 Electronic band structures of magnetic atom monodoped ZnO nanowires

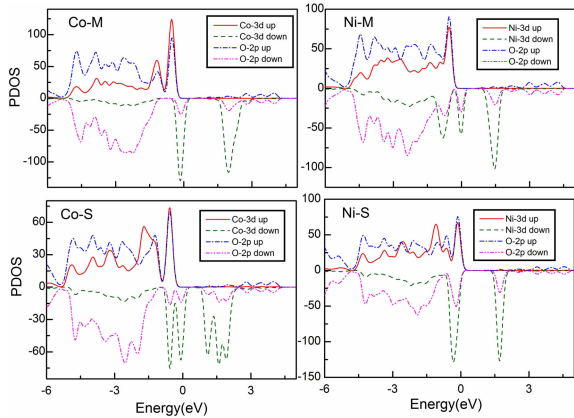


图 3 磁性原子单掺杂 ZnO 纳米线的分波态密度图

Fig. 3 The PDOSs of magnetic atom monodoped ZnO nanowires

为了研究掺杂纳米线的磁性,本文分析了四种掺杂纳米线的分波态密度(PDOS). 计算结果显示在图 3 中. 从图上可以看出,Co、Ni 原子掺杂进纳米线后,显著改变了费米能级附近的 PDOS. 可以观察到 O 原子 2p 轨道和磁性原子 3d 轨道在费米面附近的强杂化.

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. 所有掺杂纳米线的磁性质也显示在表 1 中. 两种 Co 掺杂纳米线的总磁矩都为  $3 \mu_B$ , 两种 Ni 掺杂纳米线的总磁矩都为  $2 \mu_B$ , 都等于磁性原子的自旋磁矩, 和掺杂位置无关. 总磁矩主要来源于磁性原子的贡献. 由于杂化, 相邻的 O 原子也产生了少量自旋. 磁性原子和相邻 O 原子磁矩方向相同, 表明它们之间是铁磁耦合. 这和 Co、Ni 单掺杂 ZnS 纳米线的结论一致<sup>[15]</sup>.

最后, 为研究磁性原子间相互作用, 用两个磁性原子替代纳米线中两个 Zn 原子. 考虑了三种可能的掺杂位置, 分别记为 MM、MS 和 SS. 优化后的结构见图 1. 计算了双掺杂纳米线的束缚能以及铁磁态和反铁磁态的能量差  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$ ), 结果见表 2. 磁性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. 对所有双掺杂纳米线, SS 和 MM 结构中两个磁性原子的磁矩大小相同, 而 MS 结构中, 由于两个磁性原子位置的不等价性, 原子磁矩的大小稍微有些差异. Co 和 Ni 双掺杂 ZnO 纳米线铁磁态的总磁矩分别为 6 和  $4 \mu_B$ , 主要来源于两个磁性原子的贡献. 反铁磁态的总磁矩都是  $0 \mu_B$ . 这和 Co、Ni 双掺杂掺杂 ZnS 纳米线的结论一致<sup>[15]</sup>.

对于 Co 双掺杂纳米线, 三种掺杂位置 MM 结构的能量最低. 此时, 两个 Co 原子替代了纳米线中间的两个 Zn 原子, 即 Co 原子趋于占据 ZnO 纳米线中间位置. 对于 Ni 双掺杂纳米线, SS 结构的能量最低. 此时, 两个 Ni 原子替代了纳米线表面的两个 Zn 原子, 即 Ni 原子趋于占据 ZnO 纳米线表面位置. 这和单掺杂结论一致. 此外, 三种掺杂纳米线的耦合状态也表现出差异. 对于 Co 双掺杂, MS 结构铁磁态能量低, 另外两种结构却是反

铁磁态能量更低. 即 Co 掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合体系出现了铁磁和反铁磁两种不同的耦合状态. 对于 Ni 双掺杂, MS 结构铁磁态能量低, SS 结构反铁磁态能量低, 而 MM 结构铁磁态和反铁磁

态能量几乎相同, 即 Ni 掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合体系出现了铁磁、反铁磁和顺磁三种不同的耦合状态, 和张等人<sup>[12]</sup>研究结果一致.

表 2 双掺杂纳米线磁性原子间距( $d$ ), 束缚能( $E_b$ ), 能量差( $\Delta E$ ), 总磁矩( $\mu_{\text{tot}}$ ), 磁性原子局域电荷( $Q$ ), 局域磁矩( $\mu$ )

Tab. 2 The distances between two magnetic atoms ( $d$ , in Å), binding energies ( $E_b$  in eV), energy differences ( $\Delta E$ , in meV), total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ), local charges ( $Q$ , in a. u.), and local magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of transition atoms in bidoped nanowires

Isomer	铁磁态						反铁磁态					
	$d$	$E_b$	$Q$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$	$d$	$E_b$	$Q$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$	$\Delta E$	
Co	MM	3.36	-5.364	0.83	2.65	6	3.32	-5.426	0.83	2.61	0	62
				0.77	2.60				0.76	2.52		
	MS	3.01	-5.354	0.84	2.64	6	3.03	-5.303	0.84	-2.59	0	-50
	SS	3.39	-5.202	0.78	2.62	6	3.31	-5.315	0.77	2.56	0	112
Ni	MM	3.46	-3.346	0.90	1.68	4	3.44	-3.341	0.89	1.66	0	-5
				0.80	1.56				0.80	1.52		
	MS	2.95	-3.631	0.90	1.64	4	2.99	-3.610	0.90	-1.63	0	-21
	SS	3.28	-3.928	0.82	1.56	4	3.25	-4.020	0.81	1.51	0	92

## 4 结 论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Co 和 Ni 原子单掺杂和双掺杂 ZnO 纳米线的电子性质和磁性. 所有掺杂纳米线的束缚能都为负值, 表明掺杂过程是放热的, 即掺杂增强了纳米线的稳定性. 计算结果表明 Co 原子趋于占据纳米线中间位置, 而 Ni 原子趋于占据纳米线表面位置. 所有掺杂纳米线都显示出直接带隙半导体特性, 并且带隙小于纯纳米线的带隙. 纳米线的总磁矩主要来源于磁性原子的贡献. 由于杂化, 相邻的 O 原子也产生了少量自旋. 在超原胞内, 磁性原子和 O 原子磁矩平行排列, 表明它们之间是铁磁耦合. 磁学性质计算结果显示 Co 掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合体系出现了铁磁和反铁磁两种耦合状态; 而 Ni 掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合体系出现了铁磁、反铁磁和顺磁三种耦合状态.

### 参考文献:

- [1] Stern R A, Schuler T M, MacLaren J M, *et al.* Calculated half-metallic behavior in dilute magnetically doped ZnS [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95: 7468.
- [2] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. *Science*, 1998, 281: 951.
- [3] 王岩, 黄英, 岳震南. ZnO 纳米线的掺杂及特性研究进展 [J]. *磁性材料及器件*, 2010, 41: 1.
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019.
- [5] 刘远全. Fe、Co、Ni 掺杂磷烯的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 1257.
- [6] 张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土(Sc、Y、La)掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 108.
- [7] 王婷, 谭欢, 边庆, 等. 新型稀磁半导体 Mn 掺杂 LiZnP 的电子结构和光学性质 [J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 954.
- [8] 袁俊辉, 高博, 汪文, 等. Ti, Cu 和 Zn 掺杂 AlN 纳米片电磁性质的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 31: 184.
- [9] Ghosh S, Wang Q, Das G P. Magnetism in ZnO nanowire with Fe/Co codoping: First-principles density functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81: 235215.
- [10] 张燕如, 张琳, 任俊峰, 等. Gd 掺杂 ZnO 纳米线磁耦合性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2015, 64: 178103.
- [11] 张富春, 张威虎, 董军堂, 等. Cr 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性 [J]. *物理学报*, 2011,

- 60; 127503.
- [12] 张富春, 张威虎, 董军堂, 等. Ni 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性 [J]. 物理化学学报, 2011, 27: 2326.
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C 掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1307.
- [17] 李俊生, 谢建明, 庄国策. Cu 掺杂 ZnS 纳米线结构和磁性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 1026.
- [18] 谢建明, 陈红霞. 过渡金属掺杂氧化锌团簇的物性研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31: 734.
- [19] 陈红霞, 巢丽洁, 刘成林. V 掺杂 ZnO 团簇的结构和磁性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 73.

#### 引用本文格式:

中文: 陈红霞, 谢建明, 童巧英, 等. 过渡金属掺杂 ZnO 纳米线结构、电子性质和磁性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 518.

英文: Chen H X, Xie J M, Tong Q Y, *et al.* Structures, electronic and magnetic properties of transition metal doped ZnO nanowires [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 518.