

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.022

# Cu 掺杂 ZnS 纳米线结构和磁性质

李俊生, 谢建明, 庄国策

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

**摘要:** 本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Cu 原子掺杂 ZnS 纳米线的结构、电子性质和磁性质。所有掺杂纳米线的形成能比纯纳米线的形成能低, 说明掺杂过程是放热的, 并且 Cu 原子趋于替代纳米线的表面的 Zn 原子。电子结构显示 Cu 掺杂纳米线是半金属铁磁半导体材料, 在自旋电子学方面有重要应用。

**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(2017)05-1026-03

## Structures and magnetic properties of Cu-doped ZnS nanowires

LI Jun-Sheng, XIE Jian-Ming, ZHUANG Guo-Ce

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002, China)

**Abstract:** The electronic and magnetic properties of ZnS nanowires doped with Cu atoms are comparatively studied in terms of the first-principles calculation. The formation energies of doped nanowires are smaller than that of the pristine one, indicating that the doing process is an exothermic reaction. The calculation shows Cu atom preferring to the surface position. The electronic structures show that ZnS doped with Cu atoms are the half-metallic ferromagnetic semiconductors and have important applications in spintronics.

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

## 1 引言

ZnS 是一种重要的 II-VI 化合物半导体, 由于它是直接宽禁带半导体, 在电子学和光电学等领域有着潜在的应用价值。它通常存在两种结构, 一种是立方相闪锌矿结构, 带隙为 3.72 eV<sup>[1]</sup>; 另一种为六方相纤锌矿结构, 带隙为 3.77 eV<sup>[2]</sup>。前者是稳定的低温相, 后者是高温相, 大约在 1 296 K 时形成<sup>[3]</sup>。实验表明, 纳米尺度下的 ZnS 材料显示出更好的光学特性和光电特性, 而且其物理特性与体材料差别很大<sup>[4,5]</sup>。

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<sup>[6]</sup>。过去的几

年, 报道了很多关于过渡金属原子掺杂半导体(包括 ZnS)获得室温铁磁性的研究工作。然而, 没有令人信服的证据可以证实所观察到的铁磁性是内在属性。为了避免这些争论, 一些课题组报道了非磁性金属原子, 如 Li<sup>[7]</sup>、Mg<sup>[8]</sup> 和 Cu<sup>[9]</sup> 掺杂半导体获得磁性的研究。我们课题组之前开展了磁性原子掺杂 ZnS 纳米线的研究工作<sup>[10]</sup>。然而 Cu 掺杂 ZnS 纳米线的相关报道却非常少, 有必要开展进一步的研究工作。

在本文中, 我们系统地研究了 Cu 原子掺杂 ZnS 纳米线的结构、电子性质和磁性质, 研究结果表明 Cu 掺杂纳米线是半金属铁磁半导体材料, 在自旋电子学方面有重要的应用。

收稿日期: 2016-03-30

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

作者简介: 李俊生(1983-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料和性质的第一性原理计算。E-mail: junsheng-li@163.com

## 2 计算方法

我们的计算采用了 Dmol 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<sup>[11]</sup>. 自洽场计算时, 总能量的收敛标准为  $10^{-6}$  Ha, 力的收敛标准为  $0.002$  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>[12]</sup>. PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnTe 和 ZnO 团簇掺杂磁性质研究工作中已经得到检验<sup>[13,14]</sup>.

## 3 结果和讨论

我们首先对纤锌矿 ZnS 体材料进行结构优化. 优化后的晶格参数是  $a = 3.89$  Å 和  $c = 6.37$  Å, 和实验结果  $a = 3.82$  Å 和  $c = 6.26$  Å 基本一致<sup>[15]</sup>. 我们还计算了电子结构. 在我们的理论计算中, 其带隙是  $2.23$  eV, 和 Chin Yu Yeh 的理论结果一致<sup>[16]</sup>.

纯 ZnS 纳米线(P-ZnS)是从纤锌矿 ZnS 体材料中沿[0001]方向切割出来的. 超原胞包含 24 个 Zn 原子和 24 个 S 原子. 我们用一个 Cu 原子替代一个 Zn 原子, 对应掺杂浓度为 2%. 我们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 Zn 原子, 一种是替代边缘带有一个悬挂键的 Zn 原子. 考虑到纳米线的两种表面状况, 共有两种构型, 分别记作 M-ZnS 和 S-ZnS.

我们首先对纯 ZnS 纳米线进行结构优化, 结果显示在图 1 中. 接着我们计算了掺杂纳米线的电子性质. 结果表明纯 ZnS 纳米线是直接带隙半导体, 带隙为  $2.89$  eV. 然后, 对两种掺杂 ZnS 纳米线的结构进行优化, 优化后的结果图显示在图 1 中. 结构优化后, 发现 Cu 原子向 S 原子靠近了.

在我们的计算中, 为了描述掺杂体系的稳定性, 我们计算了两种掺杂纳米线的形成能  $E_f$ .  $E_f = (E_{\text{tot}} - \sum_i E_{\text{atom}}^i) / \sum_i n_i$ , 其中  $E_{\text{tot}}$ ,  $E_{\text{atom}}^i$ , 和  $n_i$  分别代表纳米线的总能量, 每个原子的能量以及原子总数. 形成能  $E_f$  越小, 表示纳米线越稳定. 结果显示在表 1 中. 所有掺杂纳米线的形成能比纯纳

米线的形成能低, 说明掺杂过程是放热的. 此外, S-ZnS 形成能更低, 表明 Cu 原子趋于替代表面的 Zn 原子.

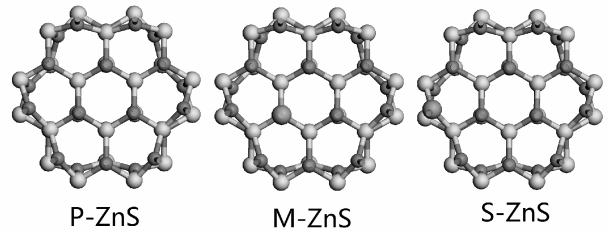


图 1 纯纳米线和掺杂 ZnS 纳米线的结构图

Fig. 1 The top-view maps of P-ZnS, M-ZnS, and S-ZnS. The small, medium, and big balls represent Zn, S, and Cu atoms, respectively.

表 1 掺杂 ZnS 纳米线的晶格常数 ( $c$ ), 束缚能 ( $E_f$ ), 总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), Cu 原子局域电荷 ( $Q_{\text{Cu}}$ ), 局域磁矩 ( $\mu_{\text{Cu}}$ ), 以及相邻的 S 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{S}}$ ).

Tab. 1 The lattice constants  $c$  (Å), the formation energies ( $E_f$ , in eV), total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ), local charge ( $Q_{\text{Cu}}$ , in a. u.), and local magnetic moments ( $\mu_{\text{Cu}}$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ) of Cu atom in Cu monodoped ZnS nanowires. The nearest-neighboring magnetic moments of S atoms ( $\mu_{\text{S}}$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ) are also shown.

Isomer	$c$	$E_f$	$\mu_{\text{tot}}$	$Q_{\text{Cu}}$	$\mu_{\text{Cu}}$	$\mu_{\text{S}}$
P-ZnS	6.34	-2.934	0	/	/	0
M-ZnS	6.34	-2.940	0.721	-0.65	0.234	0.338
S-ZnS	6.35	-2.944	0.562	-0.64	0.213	0.229

图 2 显示了掺杂 ZnS 纳米线的能带结构图. 对于 M-ZnS, 自旋向上能带显示出半导体特性, 带隙  $2.68$  eV, 而自旋向下能带显示出金属性. 电子结构计算结果显示 Cu 掺杂纳米线是半金属铁磁半导体材料, 在自旋电子学方面有重要应用. 对于 S-ZnS, 自旋向上和自旋向下能带显示出金属性. 结果表明掺杂位置能显著改变 ZnS 半导体纳米线的电子性质.

为了研究掺杂 ZnS 纳米线的磁性, 我们分析了两种掺杂纳米线的分波态密度(PDOS). 我们计算了 Cu 原子和相邻 S 原子的 PDOS. 图 3 画出了 PDOS 结果. 从图上可以看出 Cu 原子显著改变了费米能级附近的 PDOS. 导致了价带顶的自旋极化. 可以观察到 S 原子和 Cu 原子  $p$  轨道的强杂化.

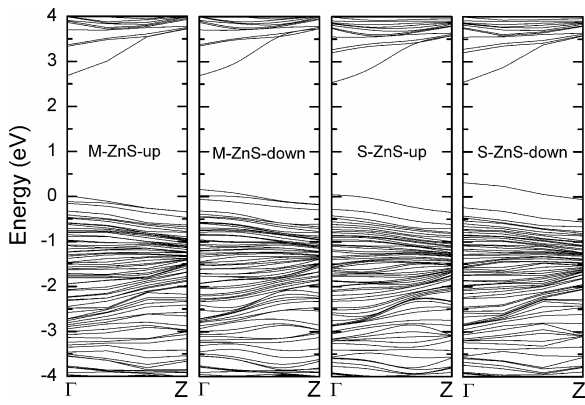


图 2 C 掺杂 ZnS 纳米线的能带图

Fig. 2 Electronic band structures for M-ZnS and S-ZnS.

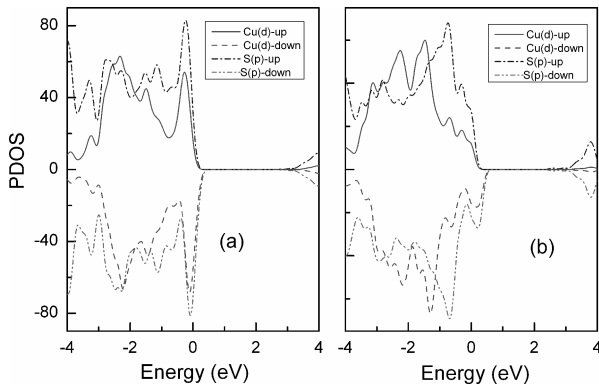


图 3 掺杂 ZnS 纳米线的分波态密度图

Fig. 3 The PDOSs for the M-ZnS (a) and S-ZnS (b).

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. 总磁矩主要来源于 Cu 原子和相邻 S 原子的贡献. 并且 Cu 原子和相邻 S 原子原子磁矩方向相同, 表明它们之间是铁磁耦合.

## 4 结 论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Cu 原子掺杂 ZnS 纳米线的结构、电子性质和磁性. 所有掺杂纳米线的形成能比纯纳米线的形成能低, 说明掺杂过程是放热的. 电子结构显示 Cu 掺杂纳米线是半金属铁磁半导体材料, 在自旋电子学方面有重要应用. Cu 原子和相邻 S 原子原子磁矩方向相同, 表明它们之间是铁磁耦合.

### 参考文献:

[1] Tran T K, Park W, Tong W, *et al.* Photoluminescence properties of ZnS epilayers [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81: 2803.  
 [2] Ong H C, Chang R P H. Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry

[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 79: 3612.

- [3] Skinner B J, Barton P B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite [J]. *Am Mineral*, 1960, 45: 612.  
 [4] Dinsmore D, Hsu D S, Gray H F, *et al.* Mn-doped ZnS nanoparticles as efficient low-voltage cathodoluminescent phosphors [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 802.  
 [5] Denzler A D, Olschewski M, Sattler K. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals [J]. *J Appl Phys*, 1998, 84: 2841.  
 [6] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. *Science*, 1998, 281: 951.  
 [7] Yi J B, Lim C C, Xing G Z, *et al.* Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 137201.  
 [8] Zhang C H, Yan S S. First-principles study on ferromagnetism in Mg-doped SnO<sub>2</sub> [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 232108.  
 [9] Buchholz D B, Chang R P H, Song J H, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 082504.  
 [10] 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.  
 [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.  
 [12] 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.  
 [13] Chen H X. First-principles investigations on the structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped (ZnTe)<sub>12</sub> clusters [J]. *J At Mol Sci*, 2011, 2: 262.  
 [14] Xie J M. Research on physical properties of transition metal doped ZnO cluster [J]. *J At Mol Sci*, 2014, 31: 734.  
 [15] Zhou X T, Kim P-S G, Sham T K, *et al.* Fabrication, morphology, structure, and photoluminescence of ZnS and CdS nanoribbons [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 024312.  
 [16] Yeh C Y, We S H, Zunger A. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50: 2715.