

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.02.024

# Cu, Ag, Au 掺杂磷烯的第一性原理研究

伏春平, 黄浩, 孙凌涛, 夏继宏, 程正富

(重庆文理学院物理系, 永川 402160)

**摘要:** 本文研究了 Cu、Ag、Au 在 P 位掺杂磷烯的几何结构、稳定性、能带结构和态密度, 得到以下结果: 几何结构畸变率最大的是 Au 原子掺杂的磷烯结构, 但 Cu 掺杂磷烯结构的稳定性强于 Ag、Au 掺杂的磷烯体系; 磷烯的能带结构可以通过掺杂 Cu、Ag、Au 金属原子进行调控; 磷烯掺杂体系中都出现了两条杂质能级, 一条施主能级和一条受主能级, 杂质能级的出现增加了体系的导电能力。

**关键词:** 磷烯; 掺杂; 能带结构; 第一性原理

**中图分类号:** O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)02-0360-04

## First-principles study on properties of single-layer phosphorene with doping copper, silver and gold

FU Chun-Ping, HUANG Hao, SUN Ling-Tao, XIA Ji-Hong, CHENG Zheng-Fu

(Department of Physics, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan 402160, China)

**Abstract:** In this paper, we studied the geometries, stabilities, band structures and densities of states of copper, silver and gold doped phosphonenes. The biggest distortion of geometric structure is the structure of gold doped phosphonene, however, it is the most stable structure among three doped systems. The band structure of phosphonene can be tuned by doping copper, silver and gold metal atoms. Meanwhile, there are two impurity levels in the doped phosphonene systems, one donor level and one acceptor level, respectively. The enhancement of the conductivity of phosphonene is undeniable due to the introduction of impurity levels.

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

## 1 引言

随着科技的快速发展, 电子产品日益普及, 能耗也日益突出. 为了更好地节能减排, 研究者们不断地寻求新材料来满足人们的日常需求, 特别是半导体材料、电子器件的制作材料以及拥有优良电学性能的存储材料等<sup>[1-14]</sup>. 随着研究者的不断努力, 人们先后找到了性能优异的石墨烯、二硫化钼

等金属过渡族硫化物二维材料, 这些材料的发现进一步促进了人们对二维层状材料的认识和利用<sup>[10-15]</sup>. 在二维晶体材料广泛研究中, 磷烯也进入了人们的视线. 与类石墨烯材料相似, 磷烯也具有优越的光、电、磁学等特性, 同时还具独特的结构优势、特殊的电子结构、大的比表面积等属性. 众所周知, 在二维晶体中磷烯的晶格结构和电子结构可以通过掺杂等方式来进行调控; 为磷烯新型

收稿日期: 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(21573030); 重庆市科技项目(cstc2017jcyjAX0308); 重庆市教委科技项目(KJ1601128); 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室开放课题(KF2016012); 重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心开放课题(KF20170106)

作者简介: 伏春平(1986-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事二维材料的物性研究. E-mail: fuchunping@163.com

材料的开发以及相关性能的提升给出了可靠的途径. 在二维晶体材料研究中, 谭心等<sup>[5]</sup>基于密度泛函理论研究了碱金属-磷烯体系, 得到 Li→Na→K 随着原子序数的递增, 碱金属原子越来越容易在磷烯表面进行迁移. 该课题组还进行了硝酸处理对 Li 在磷烯表面吸附和迁移行为影响的第一性原理研究. 朱晋潇等<sup>[6]</sup>概括了磷烯“自下而上”和“自上而下”的制备方法并讨论了磷烯的修饰改性方法. 朱国安等<sup>[7]</sup>研究了不同厚度黑磷的电子结构与光学性质, 结果表明黑磷的性质与其厚度密切相关, 可通过厚度调整实现能带与光学性质的可控性. 王靖辉等<sup>[8]</sup>用第一性原理方法, 研究了 4 种新型磷烯的电子结构及光学性质, 得到强烈的紫外吸收和紫外反射, 可用作紫外探测设备或紫外防护材料, 能量损失集中在紫外区域, 具有良好的储光性能. 还有一些研究者制备了具有带隙的二维黑磷晶体管器件<sup>[13]</sup>, 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, 成为集成电路中的优秀材料. Park 等<sup>[9]</sup>合成了石墨/黑磷复合性的锂离子阴极材料, 在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, 但相关物理特性产生机理尚不完全明确, 磷烯的性能也需要一定的改进和调控<sup>[10-18]</sup>. 而 Cu、Ag、Au 在对调控类石墨烯材料 MoS<sub>2</sub> 的电学等性质本人已在文献<sup>[19-20]</sup>做了研究, 得到了较好的结果. 为此, 本文研究了磷烯 P 位掺杂 Cu、Ag、Au 对磷烯的相关物理性质的影响, 阐明 Cu、Ag、Au 掺杂对磷烯电子性质的调节机理.

## 2 计算模型和方法

本文采用 Dmol<sup>3</sup> 量子程序模块完相关计算. 交换关联能采用 General Gradient Approximation (GGA) 的 PBE 泛函<sup>[16]</sup>处理计算所涉及相关问题. 研究模型的几何结构的优化标准设置原子间作用力  $\leq 0.001$  eV/nm; 最大位移  $\leq 5.0 \times 10^{-5}$  nm; 晶体的内应力  $\leq 0.02$  GPa. 能量收敛精度  $\leq 0.5 \times 10^{-5}$  eV/atom; 电荷密度积分、能量的 k 点设为  $4 \times 3 \times 2$ . 选取黑磷作为研究对象, 通过设计得到  $4 \times 4 \times 1$  超胞结构的磷烯模型(如图 1 所示), 该结构由 100 个 P 原子组成. 研究中, 为了避免层间作用, 真空层设为 15 Å. 通过几何结构优化收敛, 原子的最大位移、能量收敛精度、晶体的内应力、原子间作用力等参数都符合设置的标准<sup>[15]</sup>. 在研究

的过程中, 参与计算的是 P 的 [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup> 电子态以及掺杂原子 Cu 的 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>、Ag 的 4d<sup>10</sup> 5s<sup>1</sup>、Au 的 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>1</sup> 电子态. 为了验证研究方法是否适合磷烯体系, 选择计算磷烯本征体系的能带结构与相关研究作对比, 通过计算得到磷烯本征结构的能带结构的导带底、价带顶都在布里渊区 G 点, 是直接带隙能带结构, 带隙值 0.84 eV, 与实验值 0.9 eV 对比误差在科学的范围内, 表明研究方法适合磷烯体系<sup>[18]</sup>.

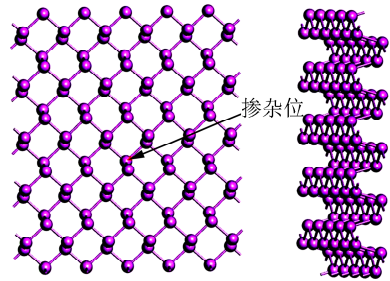


图 1 超胞模型俯视图和侧视图

Fig. 1 Top view and side view of the phosphorene

## 3 结果与讨论

表 1 给出了超胞结构的磷烯和 Cu、Ag、Au 掺杂的磷烯几何结构优化后的结果. 在 P 位掺杂时,  $d_{X-P}$  代表 X (X=P, Cu, Ag, Au) 原子与其最近邻 3 个 P 原子的键长.

表 1 未掺杂和掺杂磷烯体系的键长

Tab. 1 The bond lengths of the non-doped and doped phosphorenes

| 掺杂原子 | $d_{X-P}/\text{Å}$ | $d_{X-P}/\text{Å}$ | $d_{X-P}/\text{Å}$ |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 未掺杂  | 2.222              | 2.222              | 2.227              |
| Cu   | 2.270              | 2.270              | 2.318              |
| Ag   | 2.501              | 2.501              | 2.604              |
| Au   | 2.560              | 2.560              | 2.712              |

对于 Cu、Ag、Au 在 P 位掺杂, 杂质与最近邻的 3 个 P 原子的键长都发生了改变. Cu 与最近邻的 3 个 P 原子的键长分别为 2.270、2.270 和 2.318 Å, 畸变率分别为 2.2%、2.2% 和 4.3%. Ag 与最近邻的 3 个 P 原子的键长分别为 2.501、2.501 和 2.604 Å, 畸变率分别为 12.6%、12.6% 和 17.2%. Au 与最近邻的 3 个 P 原子的键长分别为 2.560、2.560 和 2.712 Å, 畸变率分别为 15.2%、15.2% 和 22.1%. 相较磷烯的未掺杂结构, 畸变率最大为 Au 原子掺杂的磷烯结构.

对于替代式掺杂的磷烯体系,为了判定掺杂体系的稳定性,本文计算了 P 位掺杂 Cu、Ag、Au 的杂质能,定义如下<sup>[17]</sup>:

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

式中,  $\Delta E$  为杂质能,  $E_{\text{impurity}}^{\text{total}}$  为掺杂 Cu、Ag、Au 后磷烯体系的总能量,  $E_{\text{P}}$  为磷原子的单个总能量,  $E_{\text{perfect}}^{\text{total}}$  为磷烯超胞结构的总能量;  $E_{\text{impurity}}$  为杂质原子 Cu、Ag、Au 的能量. 杂质能越小, 掺杂体系越稳定. 研究发现, Cu、Ag、Au 在 P 位掺杂的杂质能分别为  $-12\ 366.319$ 、 $-9\ 052.06$  和  $-8\ 779.579$  eV; 从杂质能都是负值来看, 三者体系在实验上均较容易实现, 但 Cu 掺杂体系的稳定性强于 Ag、Au 掺杂的磷烯体系.

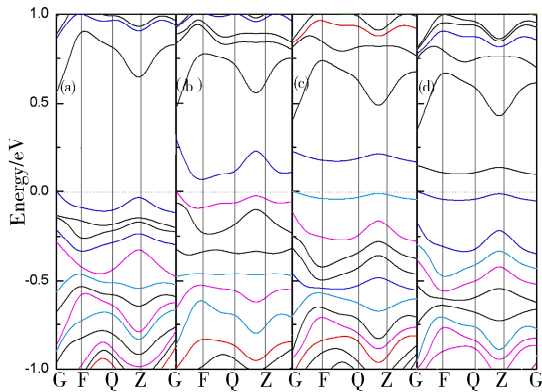


图 2 磷烯掺杂 Cu、Ag、Au 的能带结构: (a) 超胞结构; (b) Cu 掺杂结构; (c) Ag 掺杂结构; (d) Au 掺杂结构  
Fig. 2 Band structures; (a) supercellular structure; (b) Cu doped phosphorene; (c) Ag doped phosphorene; (d) Au doped phosphorene

图 2 展示了磷烯超胞结构与掺杂 Cu、Ag、Au 超胞结构的能带情况. 为便于分析, 截取能带结构的能量范围为  $-1.0 \sim 1.0$  eV. 对于磷烯的超胞结构, 其导带底和价带顶布里渊区的高对称 G 点处, 带隙值为  $0.59$  eV, 较本征单胞结构的带隙值有所降低. 对于 Cu 掺杂的磷烯结构, 价带顶出现了两条杂质能级, 一条位于费米能级以上, 一条位于费米能级以下. 但杂质能级都融入到价带中, 而此时的带隙值比超胞结构的带隙值小, 禁带宽度变窄, 有利于掺杂体系中电子的跃迁. 在 P 位掺杂 Ag 原子时, 从图 2(c) 中可知导带底与价带顶仍在布里渊区 G 点处, 与本征超胞结构的带隙值相比, 其值 ( $0.22$  eV) 变小, 带隙变窄. 在禁带中 Ag 原子掺杂也出现了两条杂质能级, 同样一条位于费米能级以上, 一条位于费米能级以下. 价带顶杂质能级越过了费米能级, Ag 掺杂体系呈现出导体的特性. 在 P 位掺杂 Au 原子时, 从图 2

(d) 中可知导带底与价带顶也在布里渊区 G 点处, 与本征超胞结构的带隙值相比, 其值 ( $0.25$  eV) 变小, 带隙变窄. 在禁带中同样出现了两条杂质能级, 一条位于费米能级以上, 一条位于费米能级以下. 价带顶杂质能级越过了费米能级, 体系呈现出导体的特性. 对于磷烯在 P 位掺杂 Cu、Ag、Au 能带结构的改变, 原因在于掺杂的原子都是金属原子, 其具有良好的金属性, 使得 Cu、Ag、Au 掺杂磷烯体系向导体转变. 为此, 磷烯的能带结构可以通过掺杂 Cu、Ag、Au 金属原子进行调制. 在生产应用中, 为了达到不同的目的, 选择不同的原子掺杂磷烯体系, 可得到实际需要的半导体器件. 对于掺杂体系都出现了两条杂质能级, 原因在于当 Cu、Ag、Au 掺杂到 P 位时, 会与周边的 P 原子形成一对失主能级和受主能级, 所以形成了两条杂质能级, 同时, 掺杂体系中多余的电子增加了体系的导电能力.

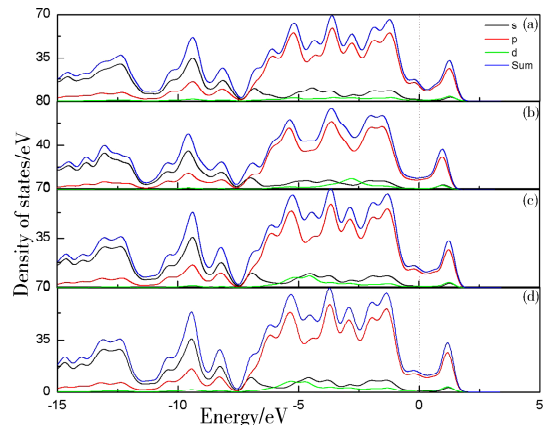


图 3 磷烯掺杂 Cu、Ag、Au 的态密度: (a) 超胞结构; (b) Cu 掺杂结构; (c) Ag 掺杂结构; (d) Au 掺杂结构  
Fig. 3 Densities of states; (a) supercellular structure; (b) Cu doped phosphorene; (c) Ag doped phosphorene; (d) Au doped phosphorene

图 3 给出了磷烯超胞结构与 Cu、Ag、Au 掺杂磷烯体系态密度的研究结果, 截取的能量范围  $-15 \sim 5$  eV, 包含体系态密度的所有信息. 图 3(a)~(d) 分别对应磷烯超胞结构与 Cu、Ag、Au 掺杂磷烯的计算结果. 从态密度来看, 超胞结构与掺杂结构的态密度能量值在  $-15 \sim -7.5$  eV 区域时, 总态密度峰值的主要来源是磷原子的 3s 轨道; 在  $-7.5 \sim 0$  eV 能量范围内, 总态密度峰值的主要来源为磷的 3p 轨道; 在  $0 \sim 5.0$  eV 能量范围内, 总态密度峰值的主要来源是磷原子 p 态电子贡献的结果, Cu、Ag、Au 三者的 d 态电子对这个区域的总态密度有一定的作用. 同时, Cu、Ag、Au 三者

的掺杂使体系的态密度向费米能级的低能区移动。

## 4 结 论

本文研究了 Cu、Ag、Au 在 P 位掺杂磷烯的几何结构、稳定性、能带结构和态密度。结果表明: (1) 相较磷烯的未掺杂结构, 畸变率最大 Au 原子掺杂的磷烯结构; (2) 从杂质能都是负值来看, 三者体系在实验上都较容易实现, 但 Cu 掺杂体系的稳定性强于 Ag、Au 掺杂的磷烯体系; (3) 磷烯的能带结构可以通过掺杂 Cu、Ag、Au 金属原子进行调制; (4) 对于 Cu、Ag、Au 掺杂体系中都出现了两条杂质能级, 原因在于杂质原子会与周边的 P 原子子形成一对施主能级和受主能级, 所以形成了两条杂质能级, 杂质能级的出现增加了体系的导电能力; (5) Cu、Ag、Au 三者的掺杂使体系的态密度向费米能级的低能区移动。

### 参考文献:

- [1] Wu J, Mao N, Xie L, *et al.* Identifying the crystal-line orientation of black phosphorus using angle resolved polarized Raman spectroscopy [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 127: 2396.
- [2] Kulish V V, Malys O I, Persson C, *et al.* Adsorption of metal ad atoms on single-layer phosphorene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 992.
- [3] 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.
- [4] Li L, Yu Y, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotech*, 2014, 9: 372.
- [5] 谭心, 李璇, 于长永, 等. 碱金属在磷烯表面吸附, 迁移行为的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 421.
- [6] 朱晋潇, 刘晓东, 薛敏钊, 等. 磷烯的制备、结构、性质及器件应用[J]. *物理化学学报*. 2017, 33: 2153.
- [7] 朱国安, 王靖辉, 谢中静, 等. 层数调控磷烯能带与光学性质的研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 970.
- [8] 王靖辉, 朱国安, 谢中静, 等. 四种新型磷烯电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. *中国科学*, 2018, 48: 056801.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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
- [14] Li L, Yu Y, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnol*, 2014, 9: 372.
- [15] Li P, Appelbaum I. Electrons and holes in phosphorene [J]. *Phys Rev B*, 2014, 90: 115439.
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [17] 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.
- [18] Seifert G, Hernandez E. Theoretical prediction of phosphorus nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 355.
- [19] 伏春平. 掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 电子结构的第一性原理计算[J]. *材料工程*, 2016, 44: 80.
- [20] 伏春平, 孙凌涛. IB 族金属掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 电子结构的研究[J]. *人工晶体学报*, 2018, 44: 658.

### 引用本文格式:

- 中文: 伏春平, 黄浩, 孙凌涛, 等. Cu, Ag, Au 掺杂磷烯的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 360.
- 英文: Fu C P, Huang H, Sun L T, *et al.* First-principles study on properties of single-layer phosphorene with doping copper, silver and gold [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 360.