

非金属掺杂对磷烯几何与电子结构的影响^①

张 洋¹, 夏继宏², 伏春平²

1. 重庆幼儿师范高等专科学校 儿童智能科学与技术系, 重庆 万州 404047;

2. 重庆文理学院 物理系, 重庆 永川 402160

摘要: 研究了 B,C,N,O 和 F 在 P 位掺杂磷烯的几何结构变化、稳定性差异、能带结构和态密度。发现: B,C 和 N 掺杂磷烯时, 与近邻磷原子的键长都呈现出缩短的现象; O 和 F 掺杂磷烯时, 与一个近邻磷原子的键长呈现出增长的现象, 增长率达到 45% 以上。B,C,N,O 和 F 掺杂磷烯体系都有较好的稳定性。同时, 磷烯的能带结构可以通过掺杂 B,C,N,O 和 F 等进行调控, 而杂质能级的出现有利于磷烯体系电子导电性能的增强。C,N,O 和 F 掺杂体系的态密度在费米能级处出现 1 个峰值, 表明体系电学性能的增强。

关 键 词: 磷烯; 能带结构; 非金属掺杂

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2020)09-0037-06

2004 年 Geim 采用机械剥离的方法制备出磷烯, 开启了研究二维材料的新时代^[1-2]。在 20 世纪 60 年代, 人们对黑磷开展了一定的研究, 取得了相关的研究成果, 而黑磷与石墨有相似的结构, 都是以范德瓦尔斯力结合的层状材料^[3-4]。人们在采用各种手段调控石墨烯的电子性质的同时也积极地寻找其他二维材料。2014 年研究者采用机械剥离法将单层黑磷从黑磷块体中剥离出来从而得到磷烯(图 1)^[5]。磷烯与石墨烯结构相似, 原子呈六边形排列, 但 P 原子的分布却不在同一平面上, 所以单层磷烯表面存在起伏的褶皱^[5]。随着对磷烯研究的深入, 磷烯在半导体 PN 结、场效应晶体管、太阳能电池以及气敏传感器方面得到了广泛的应用。例如: Li 等^[4]在场效应晶体管应用方面采用少层的磷烯将漏极电流调至 10^5 , 磷烯与 MoS_2 可制得性能良好的 PN 结; 王靖辉等^[6]研究了多层黑磷, 通过厚度调整实现能带与光学性质的可调控性; 朱国安等^[7]研究了 4 种新型磷烯的电子结构及光学性质, 得到新型磷烯具有良好的储光性能。在新型储能器件方面, Park 等^[8]合成了石墨/黑磷复合性的锂离子阴极材料, 在首次检测充放电容量时达到了 2 000 mAh/g。在物性调控方面, 谭心等^[9]研究了在碱金属-磷烯体系中, 碱金属原子越来越容易在磷烯表面进行迁移; 同时 Kou 等^[10]的研究表明气体分子吸附在磷烯上时, 会改变磷烯的电阻。在磷烯掺杂研究方面, Suvansinpan 等^[11]采用 Co,Ni,Pb,Al,Pd,Pt 和 Fe 等 17 种不同元素对磷烯进行了掺杂研究, 按照掺杂原子在元素周期表内的族进行了能量和电学特性等物理性质的分类比较。2015 年, Khan 等^[12]采用 Al,Si,S 和 Cl 原子掺杂磷烯体系时发现 Cl 和 Si 的引入可以使体系呈现出金属性, 同时产生磁性; 反观金属 Al 的掺杂却不能使磷烯体系产生磁性, 而整个体系仍然呈现出半导体的特性。2016 年, Son 等^[13]基于第一性原理研究了 Ga,Ge,As 和 Se 替位式掺杂磷烯的电学性质, 得到 As 和 Ga 掺杂磷烯体系为半导体, Ge 掺杂磷烯体系为金属, Se 掺杂磷烯体系显示出磁性; 同时通过对掺杂磷烯体系电荷载流子掺杂效应的研究, 发现外界电子或空穴掺杂时, Se 会相应的引入浅施主能级或浅受主能级。通过大量的国内外调研发现, 研究

① 收稿日期: 2019-06-04

作者简介: 张 洋(1982—), 男, 讲师, 主要从事电子材料的研究。

者们对 B,C,N,O 和 F 系列非金属原子掺杂磷烯的研究鲜有报道,而 Khan 等^[12]的研究发现,在磷烯体系中非金属的引入却可以使磷烯产生特殊的物理性质,为此,本研究计算了磷烯掺杂非金属元素(B,C,N,O 和 F)的相关物理性质的变化情况^[14-17].

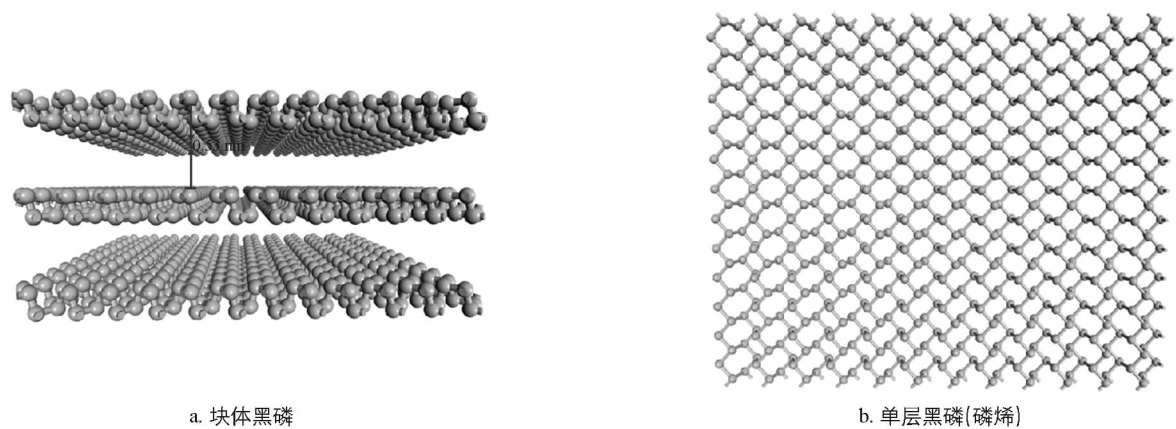


图 1 黑磷结构示意图

1 计算方法与研究结构

本研究选择 Dmol³ 程序完成相关的计算工作,计算结构是从黑磷中剥离出来的 4×4×1 的磷烯(图 2),该结构由 100 个 P 原子组成,本研究采用了 B,C,N,O 和 F 单掺杂的方式对磷烯体系进行替代式掺杂,杂质的质量分数为 1%,其中原子的掺杂位置见图 2. 在计算过程中,参与计算价态电子有 P 的 3s²3p³、B 的 1s²2s²2p¹、C 的 1s²2s²2p²、N 的 1s²2s²2p³、O 的 1s²2s²2p⁴ 和 F 的 1s²2s²2p⁵ 电子态. 为了便于计算,本研究采用广义梯度近似的 PBE 泛函^[15]来处理计算中所涉到的相关问题,同时采用数值函数描述原子轨道;为了达到计算的良好精度,计算几何结构的优化标准中原子间作用力、最大位移、内应力和能量收敛精度分别设置为不大于 0.001 eV/nm、不大于 5.0×10⁻⁵ nm、不大于 0.02 Gpa 和不大于 0.5×10⁻⁵ eV/个,能量的 k 点设为 4×3×2. 然而为了避免磷烯的层间作用,在计算时真空层设为 1.8 nm,通过几何结构优化收敛,原子间作用力、最大位移、内应力和能量收敛精度等参数都符合设置的标准^[15-22]. 本研究计算所得磷烯本征结构的带隙值(0.84 eV)与实验值(0.83 eV)符合得较好,证明计算方法适合磷烯体系^[19].

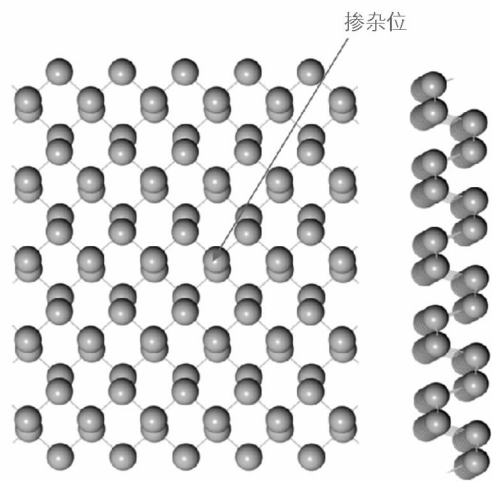


图 2 超胞模型俯视图和侧视图

2 计算结果

2.1 掺杂对磷烯的几何结构的影响

表 1 列出了磷烯和 B,C,N,O,F 掺杂磷烯几何结构的计算结果. d_{A-P} 代表 A(A=P,B,C,N,O,F)原子与最近邻 3 个 P 原子的键长变化情况.

在表 1 中杂质原子 B,C,N,O 和 F 与最近邻 3 个 P 原子的几何键长都发生了变化, B 原子与最近邻 P 原子的几何键长分别 0.192 1,0.192 1,0.191 5 nm, 键长畸变率分别为 13.5%,13.5%,13.8%. C 原子与最近邻 P 原子的几何键长分别为 0.179 1,0.179 1,0.182 7 nm, 键长畸变率分别为 19.4%,19.4%,

17.8%。N 原子与最近邻 P 原子的几何键长分别为 0.177 9,0.177 9,0.182 0 nm, 键长畸变率分别为 19.9%,19.9%,18.1%。O 原子与最近邻 P 原子的几何键长分别为 0.171 5,0.171 5,0.326 5 nm, 键长畸变率分别为 22.8%,22.8%,46.9%。F 原子与最近邻 P 原子的几何键长分别为 0.203 4,0.203 4,0.323 0 nm; 键长畸变率分别为 8.5%,8.5%,45.4%。与磷烯结构对比发现 B,C 和 N 掺杂磷烯结构的键长都有缩短的现象; 但 O 和 F 掺杂磷烯结构的键长却有一键长增长的趋势, 增长率最大的达到了 45%。掺杂必然导致晶体结构的变化, 本研究中 B,C,N,O 和 F 掺杂到磷烯中杂质原子与磷原子以共价键的形式存在, 杂质原子周围键长改变的原因主要是杂质原子与磷原子的共价半径不同, 在 B,C 和 N 掺杂体系中共价键缩短, 然而在 O 和 F 掺杂体系中一键长增长的原因在于体系中出现了倾斜式畸变。

表 1 未掺杂和掺杂磷烯体系的键长

非金属掺杂原子	d_{A-P}/nm	d_{A-P}/nm	d_{A-P}/nm
未掺杂	0.222 2	0.222 2	0.222 7
B	0.192 1	0.192 1	0.191 5
C	0.179 1	0.179 1	0.182 7
N	0.177 9	0.177 9	0.182 0
O	0.171 5	0.171 5	0.326 5
F	0.203 4	0.203 4	0.323 0

2.2 非金属掺杂磷烯的稳定性、能带结构和态密度

对于 B,C,N,O 和 F 掺杂磷烯稳定性的判定, 本研究采用杂质替换能来进行定义, 公式为^[18]

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

式中: E_{impurity} 为杂质 B,C,N,O 和 F 的能量; $E_{\text{perfect}}^{\text{total}}$ 为磷烯超胞的总能量; $E_{(p)}$ 为 P 原子的能量; $E_{\text{impurity}}^{\text{total}}$ 为磷烯掺杂 B,C,N,O 和 F 后体系的总能量; ΔE 为 B,C,N,O 和 F 掺杂磷烯的杂质替换能, 其值越小表明掺杂体系越稳定。计算结果得到 B,C,N,O 和 F 掺杂磷烯的杂质替换能分别为 -0.44, -0.45,0, -0.44, -0.43 eV。从杂质替换能除 N 为 0 外都是负值来看, 掺杂体系在实验上都较容易实现且稳定性较好。

图 3 给出了磷烯 4×4×1 超胞结构与掺杂非金属 B,C,N,O 和 F 超胞结构的能带结构; 为了比较分析, 统一截取的能带结构的范围为-1.0~2.0 eV, 其中包含了上价带和导带的全部信息。对于磷烯的 4×4×1 超胞结构的能带结构的信息中导带底与价带顶在高对称 Q 点, 带隙宽度为 0.68 eV, 较单胞结构的磷烯带隙而言带隙宽度变窄。对于 B 掺杂的结构, 在禁带中仅仅出现了 1 条杂质能级, 且位于导带的底部; 从费米能级处看, 禁带中的杂质能级对费米能级的影响较小, 但却有利于掺杂体系中电子的跃迁, 增强了磷烯体系的导电性。从图 3c 中可知, 在 P 位掺杂 C 原子的磷烯结构价带顶与导带底都未在布里渊区 Q 点, 而 C 原子掺杂让体系引入了 2 条杂质能级: 其中 1 条位于费米能级处且在价带顶部, 同时贯穿于费米面; 1 条位于导带底部。2 条杂质能分别融合在导带底和价带顶, 较图 3a 而言, C 原子掺杂磷烯体系能带结构的能量出现下沉的趋势。从图 3d 可知, 在 P 位掺杂 N 原子的磷烯中, N 原子掺杂也让禁带出现了 2 条杂质能级: 1 条位于费米能级处以及价带顶部, 1 条位于导带底部。2 条杂质能分别融合在导带底和价带顶, N 原子掺杂体系的能带结构的带隙值却较 C 原子掺杂体系的带隙值宽。从图 3e 可知, 在 P 位掺杂 O 原子时, 禁带中 O 原子掺杂也让体系出现了 2 条杂质能级: 1 条位于费米能级处, 1 条位于导带底部, 其中费米能级处的杂质能级孤立于价带, 但贯穿整个费米面。从图 3f 可知, 在 P 位掺杂 F 原子时, 禁带中 F 原子掺杂也让体系出现了 2 条杂质能级, 2 条杂质能级都孤立地存在于禁带中, 表明 F 掺杂体系更有利于电子的跃迁, 增强体系的导电性。对于 4×4×1 磷烯超胞结构在 P 位掺杂非金属 B,C,N,O 和 F 的能带结构变化的原因在于掺杂 B 原子时, 当 B 原子取代 1 个磷原子存在于体系中时, 体系中会多出一个游离的电子, 从而形成 1 条杂质能级, 增强体系的导电性; 而对于 C 和 N 掺杂而言, 体系中也出现了 2 条杂质能级, 原因在于当 C 和 N 掺杂到 P 位时, 与周边的 P 原子形成施主能级和受主能级, 2 条杂质能级分别位于价带顶和导带底, 使得掺杂体系的禁带宽度变窄; 对于 O 和 F 掺杂体系, 禁带中出现的孤立的杂质能级, 原因在于掺杂后存

在多余的电子,同时使体系的电子迁移变得更容易.

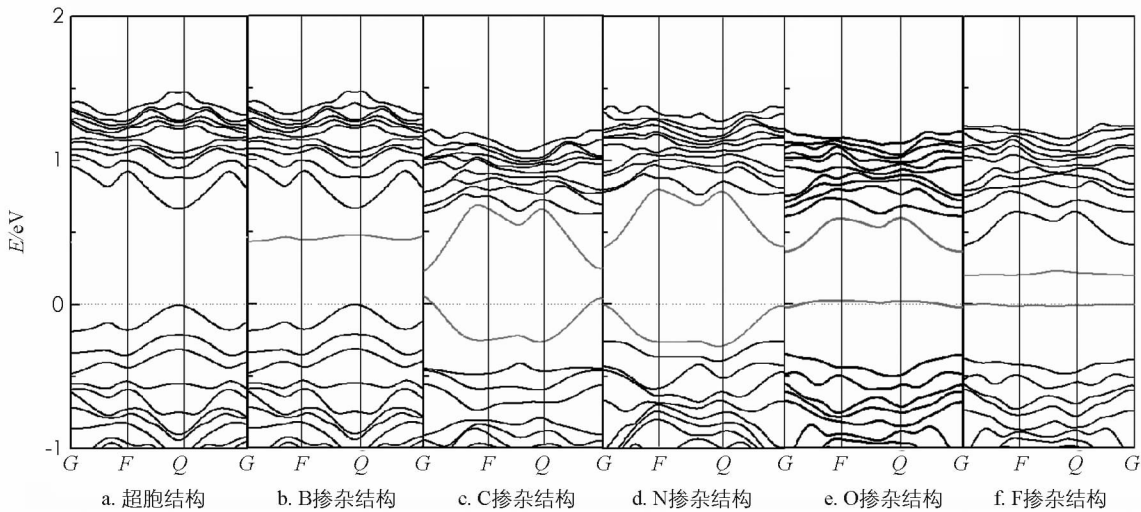


图 3 磷烯掺杂 B,C,N,O 和 F 的能带结构

图 4 给出了磷烯 $4\times4\times1$ 超胞结构与掺杂非金属 B,C,N,O 和 F 超胞结构的态密度的计算结果, 统一截取的能量范围为 $-20\sim5$ eV, 图 4a—f 分别对应磷烯超胞结构与非金属 B,C,N,O 和 F 掺杂磷烯的计算结果. 在 $-15\sim-7.5$ eV 区域, 超胞结构与 B,C,N,O 和 F 掺杂结构的态密度能量值的峰值的主要来源是 P 原子的 $3s$ 轨道, 但对于 C,N,O 和 F 掺杂结构的态密度而言在此区域内态密度能量值的峰值的来源是掺杂原子 p 轨道的作用. 在 $-7.5\sim0$ eV 的能量区域内, 超胞结构与 B,C,N,O 和 F 掺杂结构的总态密度能量值的峰值的主要来源是 P 原子的 $3p$ 轨道; 在 $0\sim5.0$ eV 的能量区域内, 态密度能量值的峰值的主要来源是 P 原子 p 态电子贡献的结果, 同时也有 B,C,N,O 和 F 的 d 态电子的贡献. 从态密度总能量值的峰值的变化情况来看, 非金属 C,N,O 和 F 掺杂体系的态密度能量值的峰值较超胞未掺杂结构的峰值高; 同时 C,N,O 和 F 掺杂体系在费米能级处的态密度出现 1 个峰值, 此峰值出现有利于体系电学性能的增强.

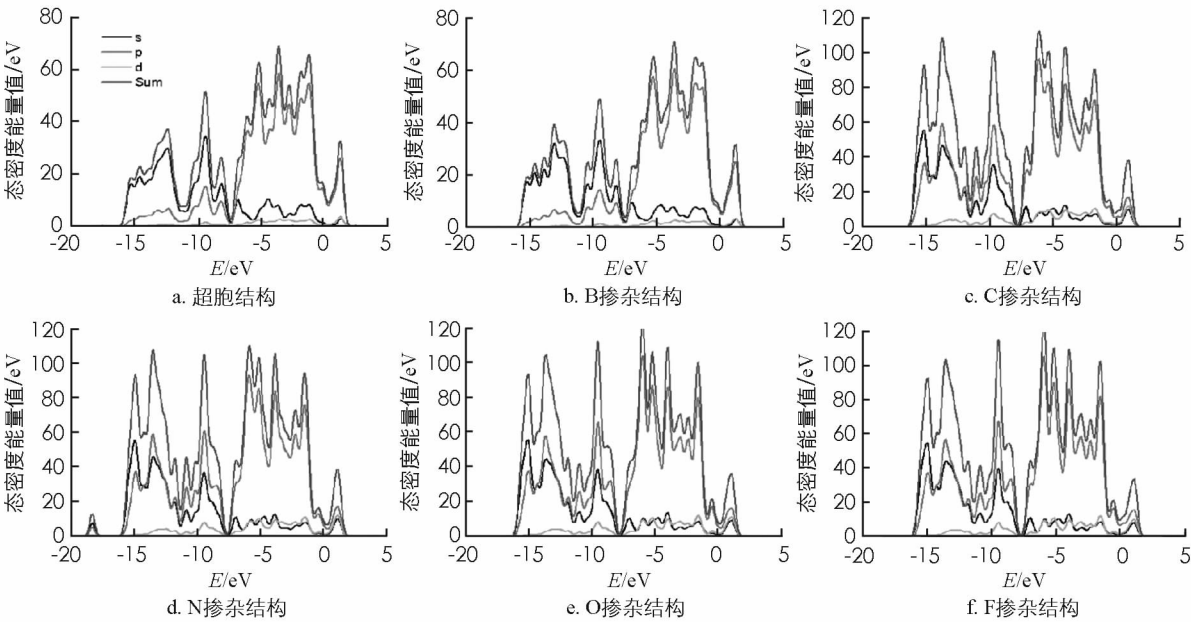


图 4 磷烯掺杂 B,C,N,O 和 F 的态密度

3 结 论

本研究计算了 B,C,N,O 和 F 在 P 位掺杂磷烯的几何结构变化、比较了稳定性差异、能带结构和态密

度. 得到结果表明: ①相较磷烯的未掺杂结构而言 B,C 和 N 三者掺杂与近邻磷原子的键长都呈现出缩短的现象, 而 O 和 F 掺杂与其中一个近邻磷原子的一键长却呈现出猛增的现象, 畸变率达到 45% 以上; ②所有体系在实验上都较容易实现, 但 O 掺杂体系的稳定性弱于其他非金属掺杂的磷烯体系; ③磷烯的能带结构可以通过掺杂 B,C,N,O 和 F 等非金属原子进行调控; ④C 和 N 掺杂磷烯体系中 C 和 N 与周边的 P 原子形成施主能级和受主能级, 2 条杂质能级分别位于价带顶和导带底, 有利于体系电子导电性能的增强; ⑤对于 O 和 F 掺杂体系禁带中出现的孤立的杂质能级的原因在于掺杂后存在多余的电子, 这些孤立的电子更有利于电子之间的迁移; ⑥C,N,O 和 F 掺杂的体系在费米能级处的态密度出现 1 个峰值, 此峰值出现有利于体系电学性能的增强.

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197.
- [3] BRENT J R, SAVJANI N, LEWIS E A, et al. Production of Few-Layer Phosphorene by Liquid Exfoliation of Black Phosphorus [J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2014, 50(87): 13338-13341.
- [4] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black Phosphorus Field-Effect Transistors [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372.
- [5] YU W Y, ZHU Z L, NIU C Y, et al. Anomalous Doping Effect in Black Phosphorene Using First-Principles Calculations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(25): 16351-16358.
- [6] 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: 物理学 力学 天文学, 2018, 48(5): 69-79.
- [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(6): 970-980.
- [8] PARK S, PARK C, KIM G. Interlayer Coupling Enhancement in Graphene/Hexagonal Boron Nitride Heterostructures by Intercalated Defects or Vacancies [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(13): 134706-1-134706-7.
- [9] 谭 心, 李 璇, 于长永, 等. 碱金属在磷烯表面吸附和迁移行为的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35(3): 422-428.
- [10] KOU L Z, FRAUENHEIM T, CHEN C F. Phosphorene as a Superior Gas Sensor: Selective Adsorption and Distinct I-V Response [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(15): 2675-2681.
- [11] SUVANSINPAN N, HUSSAIN F, ZHANG G, et al. Substitutionally Doped Phosphorene: Electronic Properties and Gas Sensing [J]. Nanotechnology, 2016, 27(6): 065708-1-065708-11.
- [12] KHAN I, HONG J S. Manipulation of Magnetic State in Phosphorene Layer by Non-magnetic Impurity Doping [J]. New Journal of Physics, 2015, 17(2): 023056-1-023056-8.
- [13] SON J, HASHMI A, HONG J S. Manipulation of n and p Type Dope Black Phosphorene Layer: a First Principles Study [J]. Current Applied Physics, 2016, 16(5): 506-514.
- [14] LIU Y Y, XU F B, ZHANG Z A, et al. Two-Dimensional Mono-elemental Semiconductor with Electronically Inactive Defects: The Case of Phosphorus [J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 6782-6786.
- [15] DAI J, ZENG X C. Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(7): 1289-1293.
- [16] GUO H Y, LU N, DAI J, et al. Phosphorene Nanoribbons, Phosphorus Nanotubes, and van Der Waals Multilayers [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(25): 14051-14059.
- [17] DU Y L, OUYANG C Y, SHI S Q, et al. Ab Initio Studies on Atomic and Electronic Structures of Black Phosphorus [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(9): 093718-1-093718-4.
- [18] 张培新, 陈建华, 魏 群, 等. 掺杂材料分子模拟与计算 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [19] LIU H, NEAL A T, ZHU Z, et al. Phosphorene: an Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility [J].

ACS Nano, 2014, 8(4): 4033-4041.

[20] Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

[21] 李 佐, 廖大麟, 王 朴, 等. 高压下 γ -Ca₃N₂ 晶体的结构, 电子和光学性质的第一性原理研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2018, 40(2): 78-84.

[22] 马天慧. LiNbO₃ 光学性质与热力学性质的第一性原理计算 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2014, 39(5): 22-26.

On Effect of Non-metallic Doping on Geometry and Electronic Structure of Phosphene

ZHANG Yang¹, XIA Ji-hong², FU Chun-ping²

1. Department of Childrenundefineds Intelligent Science and Technology Chongqing Preschool Education College, Wanzhou Chongqing 404047, China;
2. Department of Physics, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan Chongqing 402160, China

Abstract: In this paper, we have studied on the geometry, stability, band structure and density of states of boron, carbon, nitrogen, oxygenand fluorinedoped phosphonene. When boron, carbon and nitrogen doped phosphines, the bond lengths of the nearest phosphorus atoms were shortened; however, when oxygenand fluorine doped phosphines, the bond length with a neighbor phosphorus atom increased, and the growth rate reached more than 45%. From the analysis of impurity substitution energy, it is found that all doped phosphene systems have good stability. At the same time, the band structure of phosphene can be controlled by doping boron, carbon, nitrogen, oxygenand fluorine, and the presence of impurity levels is beneficial to the enhancement of electronic conductivity of phosphene systems. The density of states of carbon, nitrogen, oxygenand fluorine doped systems shows a peak at Fermi, which indicates that the electrical properties of the system are enhanced.

Key words: phosphorene; band structures; non-metallic doping

责任编辑 潘春燕