

文章编号: 1000-7032(2008)06-1031-05

Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 铁磁性的第一性原理

毕艳军, 郭志友*, 林 竹, 董玉成

(华南师范大学信息光电子科技学院 光电子材料与技术研究所, 广东 广州 510631)

摘要: 基于密度泛函理论 (DFT) 的总体能量平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似 (GGA), 对 Co 单独掺杂 ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化, 计算了纤锌矿结构 ZnO、Co-ZnO 及 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度, 并对此进行了详细的分析。计算结果表明, ZnO 中单独掺杂 Co 元素显示出铁磁性行为, Mn 的引入减弱了 Co-ZnO 的铁磁性。

关 键 词: 氧化锌; 第一性原理; 铁磁性

中图分类号: O482.5

PACC: 7115A; 7115M; 7115H; 7550P

文献标识码: A

1 引 言

自旋电子学是近年发展起来涉及凝聚态物理、电子学、信息学及新材料等诸多领域的一门新型交叉学科, 与之相关的自旋电子器件的实现将会推动信息科学等高科技领域的飞速发展。与传统电子器件相比, 自旋电子器件具有非易失性、数据处理速度快、功耗低以及集成度高等优点^[1]。在自旋电子学与电子自旋相关器件研究中, 磁性半导体, 特别是氧化物稀磁半导体 (oxide-diluted magnetic semiconductor) 被认为是利用电子自旋自由度制备微电子器件的主要材料, 吸引了更多研究者的目光。Dietl 等^[2-3]理论计算了各种稀磁半导体材料的居里温度, 其结果表明在具有宽禁带的氧化物半导体 ZnO 中掺入磁性离子后, 可能制备出具有室温磁性的稀磁半导体。Sato 等^[4]通过第一性原理计算, 证明了过渡金属原子 (Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni) 掺入 ZnO 中其磁距表现为铁磁有序。Ueda 等^[5]在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中观察到居里温度高于 280 K 的铁磁行为, 但铁磁性的起因不清楚。ZnO 基材料中的铁磁行为意味着可能制备出新型 ZnO 透明铁磁性材料, 这将会对磁光器件在工业上的应用产生深远的影响。因此, ZnO 基稀磁材料的研究越来越受到人们的关注。

到目前为止, 已有 Mn 掺杂 ZnO 的结构、光

学特性^[6]和 Fe 掺杂 ZnO 纳米薄膜的光致发光^[7]实验研究的报道, 过渡金属掺杂 ZnO^[8]和过渡金属与氮共掺杂 ZnO^[9]电子结构和光学性质的计算也已见报道, 但对于有不同过渡金属原子共掺杂的 Co-ZnO 的铁磁性的理论计算研究还少见报道。本文基于密度泛函理论的平面波赝势法 (PWP) 对 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化, 计算了 ZnO、Co-ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度, 并对此进行了细致的分析。计算结果表明, ZnO 中单独掺杂 Co 元素显示出微弱的铁磁性行为, Mn 的引入减弱了 Co-ZnO 的铁磁性。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

理想的 ZnO 是六角纤锌矿结构, 空间群为 $P6_3mc$, 对称性 C_{6v}^4 , 晶格常数 $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 内坐标 $u = 0.345$ 。其中 c/a 为 1.602, 较理想的六角柱紧堆积结构的 1.633 稍小。 c 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm, 其它方向的为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成。文中所有的计算模型都是基于超晶胞模型, 如图 1(a) 所示。从图中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原

收稿日期: 2008-05-30 修订日期: 2008-08-24

基金项目: 国家自然科学基金 (10674051, 60877069); 广东省自然科学基金 (06025082); 广东省科技计划 (2007A010500011); 广州市科技攻关重大项目基金 (2005Z1-D0071) 资助项目

作者简介: 毕艳军 (1978-), 男, 河北承德人, 主要从事光电子材料与器件及应用的研究。

* : 通讯联系人; E-mail: guozq@scau.edu.cn Tel: (020) 85215378

子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长。因此晶体中 O^{2-} 配位多面体为 $Zn-O_4$ 四面

展一个单位得到 $2 \times 2 \times 2$ 的超原胞, Co 原子单掺杂就是在超原胞中用一个 Co 杂质原子替代 ZnO 中的 Zn 原子, 掺杂比例为 6.25% (原子个数比); 共掺杂为一个 Co 原子和一个 Mn 原子分别替代一个 Zn 原子, 其中被取代的两个 Zn 是距离最近的, 掺杂比例分别为 6.25% (原子个数比)。

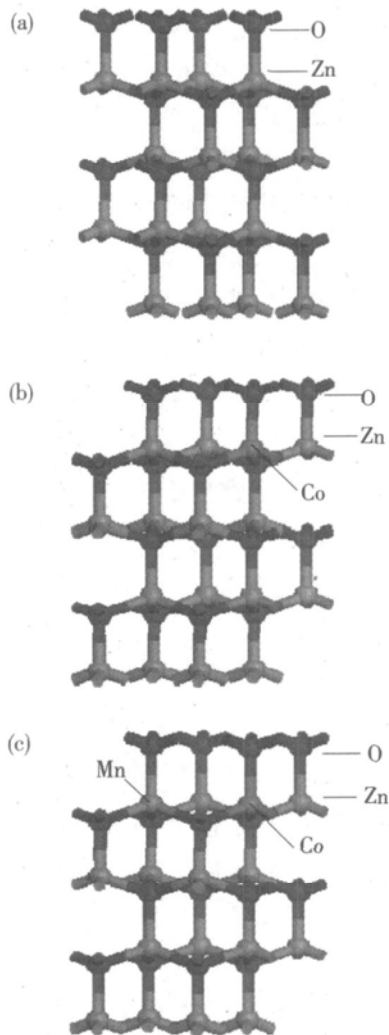


图 1 (a) 纯净 ZnO 超晶胞; (b) Co-ZnO 超晶胞; (c) Co (Mn)-ZnO 超晶胞

Fig 1 (a) Supercell of pure ZnO; (b) supercell of Co-doped ZnO; (c) supercell of (Co, Mn)-codoped ZnO.

2.2 计算方法

本文的计算工作是由基于密度泛函理论

(DFT) 的从头算量子力学程序 CASTEP 完成的。在晶体周期性势场中, 采用三维周期性边界条件,

行计算。在倒易的 k 空间中, 平面波截止能 (E_{cut}) 选取为 340 eV, 交换-关联能采用 GGA-PBE 近似法^[11]。系统的总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[12] 方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 5$, 快速傅里叶变换 (FFT) 网格取 $36 \times 36 \times 60$ 以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛。在自洽场运算中, 采用了 Pulay 密度混合法, 自洽场设为 1.0×10^{-6} eV/atom。在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS 算法, 优化参数有四个: 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.003 eV/Å, 单原子能量的收敛标准为 1.0×10^{-5} eV/atom, 原子的最大位移收敛标准为 0.0001 Å, 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa。程序对四个参数同时进行优化, 结构优化完成的标志是四个参数均达到或优于收敛标准, 计算结果令人满意。

3 结果与讨论

3.1 能带结构

为了与掺杂的情形进行比较, 在图 2(a) 中给出了计算所得纯净 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的能带结构, 可以看出纤锌矿 ZnO 具有直接带隙结构。尽管采用了广义梯度近似 (GGA), 但计算的带隙值仍然偏低, 这主要是由于 GGA 存在计算值偏低的普遍性问题^[13]。导带主要来自于 Zn-4s 电子贡献; 价带可分为以 Zn-3d 为主的下价带和以 O-2p 为主的上价带, 相对于导带来说, 能级变化较平缓, 这主要是由于 Zn 的 3d 轨道的全满结构所致。在图 2(b) 和 (c) 中分别给出了计算所得 Co-ZnO 和 (Co, Mn) 共掺杂 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的能带结构, 在 Fermi 能级附近, Co-ZnO 能带主要来自于 Co 位置的 d 轨道; (Co, Mn) 共掺杂 ZnO 能带也主要来自于 Co 位置的 d 轨道。当未掺杂时, 该能带不存在, 这说明 Co 离子的 d 轨道比 Zn 离子的 s 轨道更重要, 即在 Co 掺杂和 (Co, Mn) 共掺杂的 ZnO 中, Co 离子对材料的性质起主

导作用。而且, Co-ZnO 上价带主要是由 O-2p 和 Co-3d 轨道组成, 下价带主要由 Zn-3d 和 O-2p 构成, 导带主要来自于 Co-3d 和 Zn-4s 电子的贡献。在 (Co Mn)-ZnO 中, 上价带主要是由 (Co Mn)-3d 轨道组成, 下价带主要由 Zn-3d 和 O-2p 构成, 相对于纯净的 ZnO 来说, O-2p 能级向低能方向发生了较大的移动, 这是 O-2p 和 (Co Mn)-3d 电子强烈杂化效应的结果。导带主要来自于 (Co Mn)-3d 和 Zn-4s 电子的贡献。与纯净的 ZnO 相

比, Co 掺杂和 (Co Mn) 共掺杂的 ZnO 的能带的简并能级普遍发生分裂 (如图中的 A 点与 K 点), 这是因为原 Zn 离子位置被 Co 和 (Co Mn) 离子所取代, 杂质离子简并的 3d 轨道在周围 O 原子的晶场作用下发生分裂所造成的。图 3 (a) 和 (b) 分别给出了计算所得 Co-ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的上自旋与下自旋能带结构, 从图中可以看出, Mn 的引入使上自旋与下自旋的能带发生了交换。

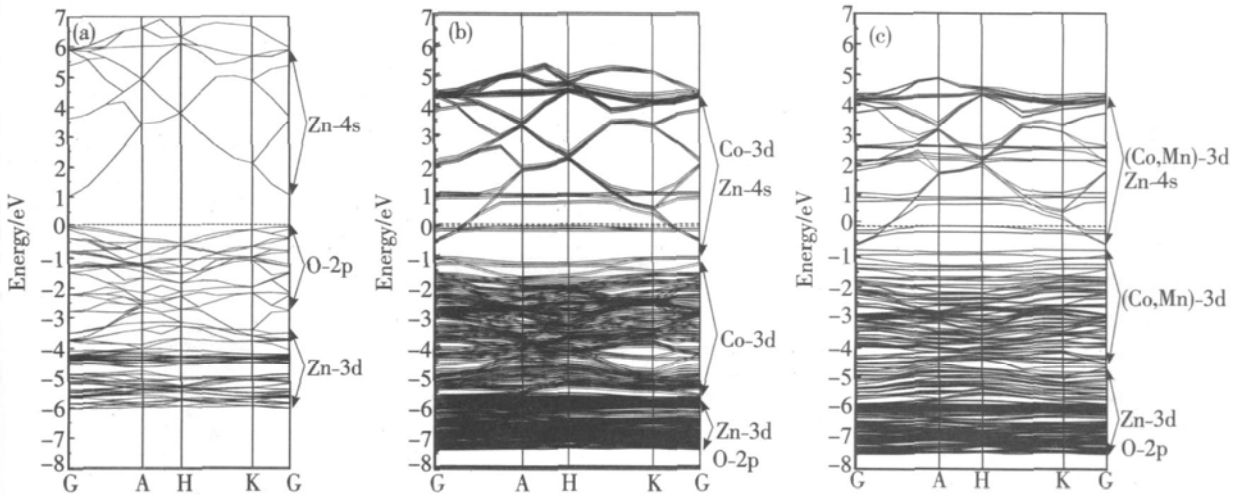


图 2 纯净 ZnO (a), Co-ZnO 超晶胞 (b) 和 (Co Mn)-ZnO (c) 超晶胞的能带结构
Fig 2 Energy band structures of ZnO (a), Co-doped ZnO (b) and (Co Mn)-codoped ZnO (c).

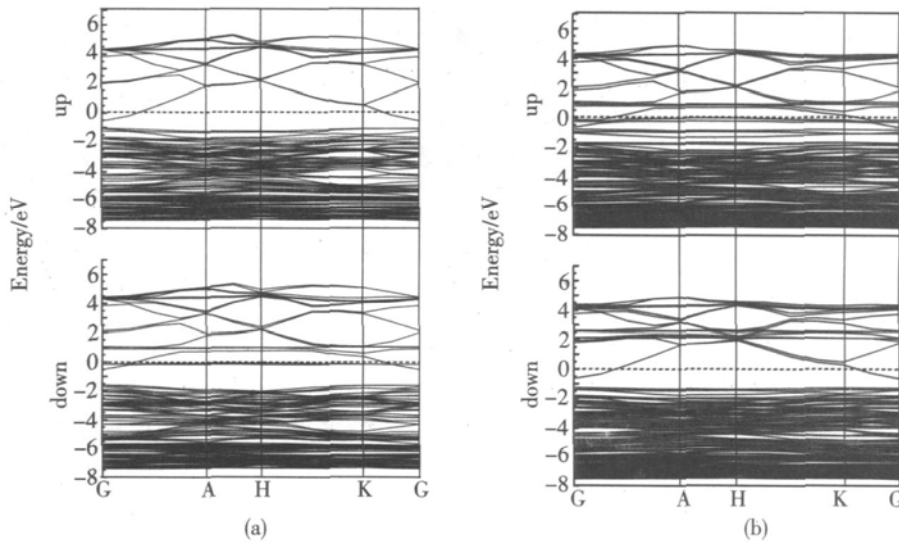


图 3 Co-ZnO 超晶胞 (a) 和 (Co Mn)-ZnO (b) 超晶胞的上自旋与下自旋能带结构

Fig 3 Band structure of the majority spin and the minority spin of Co-doped ZnO (a) and (Co Mn)-codoped ZnO (b).

3.2 态密度分布

Co-ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的上自旋与下自旋态密度分布如图 4 (a) 和 (b) 所示。从图中可以看出, 在 F_{ermi} 能级位置存在明显的不同: 对于 Co-ZnO 中, F_{ermi} 能级处下自旋有一尖锐的窄

带特征峰, 但上自旋有一带隙; 而对于 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 中, F_{ermi} 能级处上自旋有一尖锐的窄带特征峰, 下自旋有一带隙, 这都是半金属的标志。Co-ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的铁磁性可以从电子能量的态密度分布图上得到反映, 如图 4 (a)

和 (b) 所示。自旋向上和自旋向下电子态密度有一偏移, 表明存在磁有序。电子自旋向上和自旋向下的总态密度分布存在着差别, 具有不对称性, 在 $Fermi$ 能级 (图中垂直虚线表示) 以下的占据态中, 经对态密度进行积分计算知自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 因此对外均表现出净磁矩, 呈现铁磁性。并且, (Co Mn) 共掺杂 ZnO 中的积分结果比 Co-ZnO 中小, 因此, (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的铁磁性变弱, 其原因主要是由于 Mn 的引入使得 Co-3d 的自旋向上和自旋向下电子发生了交换, 如图 5(a) 和 (b) 所示。

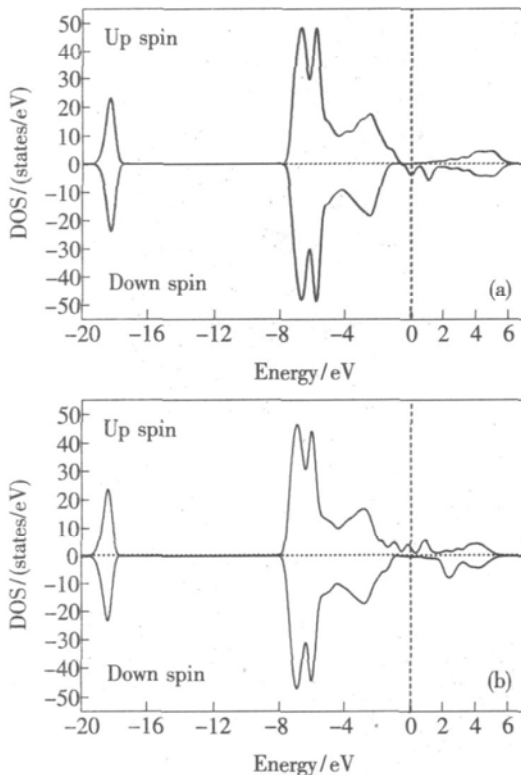


图 4 Co-ZnO (a) 和 (Co Mn)-ZnO (b) 的上自旋与下自旋态密度分布, 垂直虚线对应 $Fermi$ 能级

Fig 4 Density of states for the majority spin and the minority spin of Co-doped ZnO (a) and (Co Mn)-codoped ZnO (b). The $Fermi$ level is set to zero

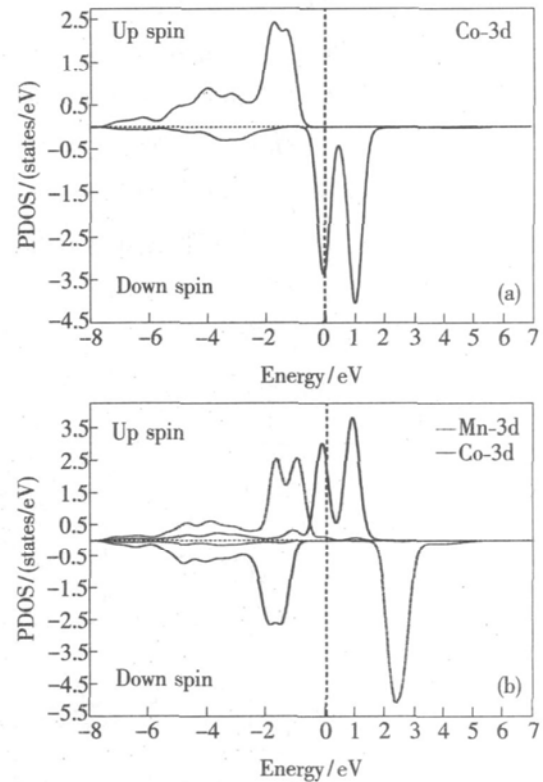


图 5 Co-ZnO (a) 和 (Co Mn)-ZnO (b) 中 Co Mn-3d 的上自旋与下自旋态密度分布, 垂直虚线对应 $Fermi$ 能级

Fig 5 Partial density of states for the majority spin and the minority spin of Co-doped ZnO (a) and (Co Mn)-codoped ZnO (b). The $Fermi$ level is set to zero

4 结 论

基于密度泛函理论 (DFT) 的总体能量平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似 (GGA), 计算了纤锌矿结构 ZnO、Co-ZnO 及 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度, 分析了 Co-ZnO 和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 的铁磁性。计算发现, ZnO 中单独掺杂 Co 元素和 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 均显示出铁磁性行为, 但在 (Co Mn) 共掺杂 ZnO 中由于 Mn 的引入, 使得 Co-ZnO 的铁磁性减弱。

参 考 文 献:

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, *et al* Spintronics: A spin-based electronics vision for the future [J]. *Science*, 2001, **294**(5546): 1488-1495
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, **287**(5455): 1019-1022
- [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 2001, **63**(19): 195205-1-21
- [4] Sato K, Katayama-Yoshida H. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(6B): L555-L558

- [5] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(7): 988-990
- [6] Yang Bingchu, Zhang Li, Ma Xuelong *et al*. The structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin film [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2007, **28**(6): 875-879 (in Chinese).
- [7] Li Jinhua, Zhang Jiyang, Zhao Dongxu *et al*. Photoluminescence of Fe-doped ZnO nanofilms [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(6): 976-980 (in Chinese).
- [8] Shen Yabin, Zhou Xun, Xu Ming *et al*. Electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metals [J]. *Acta Phys Sin.* (物理学报), 2007, **56**(6): 3440-3445 (in Chinese).
- [9] Duan Manyi, Xu Ming, Zhou Haiping *et al*. First-principles study on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal and N [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2007, **56**(9): 5359-5365 (in Chinese).
- [10] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, **41**(11): 7892-7895
- [11] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(18): 3865-3868
- [12] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, **13**(12): 5188-5192
- [13] Ching W Y, Xu Yongnian, Wong K W. Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals [J]. *Phys Rev B*, 1998, **40**(11): 7684-7695

First-principle Research on Ferrimagnetism of (Co/Mn)-codoped ZnO

BI Yan-jun, GUO Zhi-you, LIN Zhu, DONG Yu-cheng

(*Optoelectronic Material and Technology Institute, School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China*)

Abstract Spintronics is a multidisciplinary field whose central theme is the active manipulation of spin degrees of freedom in electron devices. Compared with conventional semiconductor devices, due to adding the spin degree of freedom to conventional charge-based electronic devices has the potential merits of nonvolatility, increased data processing speed, reduced electric power consumption, and added integration densities. Seeking right magnetic materials is also very important. ZnO has been recognized as a promising material for optoelectronic devices, such as ultraviolet light-emitting diodes, laser diodes, and photodetectors, owing to its wide band gap and large exciton binding energy at room temperature. Diluted magnetic semiconductors are attracting considerable attention because they are anticipated to be used in the spintronic devices. For the realization of spintronic devices, the ferrimagnetic semiconductors with Curie temperature above room temperature are highly expected. At present oxide-diluted magnetic semiconductors have been a focus especially based on ZnO material. First-principles study has already broadly been applied to the material calculation. So far, much of work has concentrated on Co- or Mn-doped ZnO and characterization of their structural, magnetic, and optical properties. However, little attention was paid to (Mn, Co)-codoped ZnO system. In this paper, the geometrical structure of pure ZnO, Co-doped and (Co/Mn)-codoped 32-atom supercell of ZnO was optimized by using the ultra-soft pseudopotential method of total-energy plane wave based on the density functional theory (DFT). Density of states and band structure were calculated and discussed in detail. The results revealed that Co-doped ZnO and (Co/Mn)-codoped ZnO showed ferrimagnetism, however, ferrimagnetism of (Co/Mn)-codoped ZnO was weakened because of Mn doping. These results will provide very good references for the experiment studies.

Key words ZnO; first-principles; ferrimagnetism