

Mn 掺杂浓度对 Mn-N 共掺 ZnO 电子结构及磁性的影响*

秦盈星,符斯列,蒋联娇,丁罗城,吴先球

(华南师范大学 物理与电信工程学院,广东省量子调控工程与材料重点实验室,广州 510006)

摘要: 采用第一性原理的超软赝势法,分别计算单掺杂 Mn、Mn-N 按 1:1 和 2:1 共掺杂 ZnO 掺杂体系的形成能、能带结构、态密度以及铁磁性。计算结果表明,单掺 Mn 并不能得到稳定的 ZnO, Mn-N 共掺会形成 p 型 ZnO。相对 Mn-N 以 1:1 共掺(Mn 掺杂浓度 6.25%), Mn-N 以 2:1 共掺(Mn 掺杂浓度 12.5%)具有更低的形成能,更高的化学稳定性。进一步对 ZnO 掺杂体系的磁性研究表明,单掺 Mn 及 Mn-N 共掺均使 ZnO 体系呈现铁磁性,其磁性主要来源于 Mn3d 态电子;在 Mn-N 以 2:1 共掺 ZnO 体系中,由于 Mn 掺杂浓度提高,导致总磁矩增加,铁磁性增强明显。

关键词: ZnO; Mn-N 共掺杂; 形成能; 铁磁性

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2017.10.016

0 引言

纤锌矿型 ZnO 是一种 II-VI 宽禁带直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度约为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV,高温下热激发的离化能约为 26 meV^[1]。但由于本征半导体 ZnO 本身有诸多的施主缺陷,会产生较高的自补偿效应^[2],受主固溶度也比较低,使得很难获得稳定的 p 型 ZnO 半导体。目前采用的掺杂方法主要有单掺杂,施主-受主,双受主掺杂法,其中共掺杂可以获得稳定的性能良好的 p 型 ZnO^[3]。理论和实验表明^[4],N 与 Cu、In 等活性施主元素的共掺,能提高受主的掺杂浓度,降低受主能级。而对于过渡金属 Mn 掺杂而言,由于其在 ZnO 中具有良好的固溶度,且 Mn²⁺ 离子的电子组态为 3d⁵,最外层电子为半满态,自旋量子数 $S=5/2$,有效磁矩 $P_{\text{eff}}=5.92 \mu_{\text{B}}$,所以在过渡金属中,Mn 的有效磁矩最大,掺杂效应最明显^[5]。因此在双掺杂中,一般采用过渡金属与 N 共掺杂,如 Mn-N 共掺杂等。

近年来很多研究小组,如邹文琴等^[6],已经成功制备出相对较高空穴浓度的 p 型 ZnO,并发现,高空穴浓度的 Mn,N 掺杂 ZnO 薄膜具有相对较强的铁磁性。也有相关的理论,如陈立晶等研究成果表明,Mn-N 以 1:2 的比例共掺 ZnO 时,体系更加稳定,受主杂质在费米能级附近态密度更加弥散,非局域化特征明显^[2]。邓胜华等的 F,Na 共掺杂 p 型 ZnO 研究,探讨了掺杂比例对体系性质的影响^[7]。但在掺杂的过渡金属浓度对 ZnO 性质影响方面,鲜有研究。

本文采用第一性原理的超软赝势法,通过具体的结构建模、模拟计算。研究了 Mn-N 以 1:1 和 2:1

比例掺杂情况下,p 型 ZnO 的电子结构和磁学性质。理论分析结果,为实验室制备高质量的 p 型 ZnO 提供理论支持。

1 理论模型与计算方法

1.1 模型构建

六方纤锌矿结构 ZnO,空间群为 $P6_3mc$,对称性为 C_{6v}^{4-} ,其晶胞是由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积在 c 轴方向反向嵌套而成。其晶格常数为 $a=b=0.3249 \text{ nm}$, $c=0.5206 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ ^[8]。其中 c/a 为 1.6023,比理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小。本文中计算结构均基于超晶胞体模型,取 $2 \times 2 \times 2$ (32 个原子)超胞体系,16 个 Zn 原子和 16 个 O 原子,掺杂时 1 个 Mn 原子替换 1 个 Zn 原子,1 个 N 原子替换 1 个 O 原子实现掺杂。计算之前,分别对本征 ZnO、Mn 掺杂 ZnO、Mn-N 共掺杂 ZnO 以及 2Mn-N 共掺杂 ZnO 的结构模型进行了晶格优化。其中,本征 ZnO 超晶胞结构和 Mn-N 按 2:1 比例掺杂的超晶胞结构如图 1 所示。

1.2 计算方法

采用 CASTEP^[9] 软件包进行计算。计算中采用周期性边界条件,利用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE 方法处理电子间的交换关联能,并采用超软赝势描述离子实与价电子间的相互作用^[10]。选取的 Zn、N、Mn、O 各原子的价电子组态分别为 Zn: $3d^{10}4s^2$ 、O: $2s^22p^4$ 、Mn: $3d^54s^2$ 、N: $2s^22p^3$,其它轨道电子视为芯电子进行计算。综合考虑计算效率和计算结果的精确性,在倒易的 k 空间中,平面波截断能 E_{cut} 选取为 400 eV,不对称布里渊区

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(10575039);广东省自然科学基金资助项目(S2013010012548)

收到初稿日期:2017-03-27

收到修改稿日期:2017-06-09

通讯作者:符斯列, E-mail: fustl@scnu.edu.cn

作者简介:秦盈星 (1991-),男,河南洛阳人,师承符斯列教授,从事 ZnO 掺杂稀磁半导体研究。

取样采用 $4 \times 4 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack 格子; 在自洽场运算中, 晶格结构和原子坐标采用 BFGS 方法完全弛豫。在几何优化的过程中, 优化参数有 4 个, 即自洽场精度、原子间相互作用力、晶体内部应力和原子最大位移。优化的收敛标准精度分别被设置为 1.0×10^{-6} eV/atom,

0.3 eV/nm, 0.05 GPa 和 0.0001 nm。计算程序对 4 个参数同时进行优化, 结构优化使得 4 个参数均应达到或者优于收敛标准, 然后采用优化好的超胞进行能量计算。

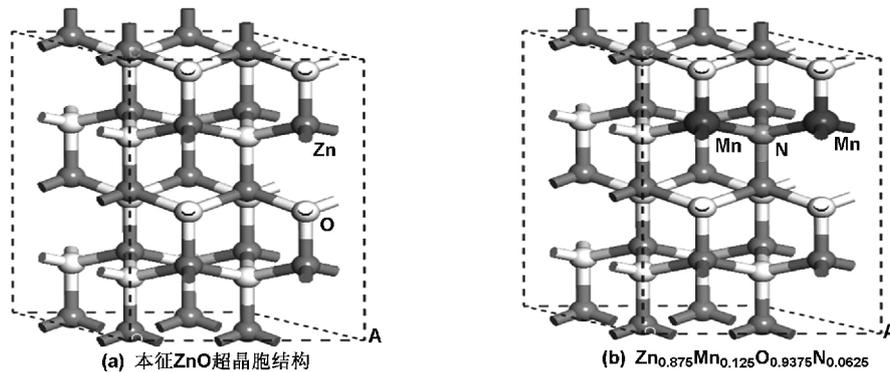


图 1 超胞模型

Fig 1 Supercell model of intrinsic ZnO supercell structure and $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$

2 结果分析

2.1 形成能及稳定性的分析

为了分析掺杂后的 ZnO 体系的稳定性, 分别对

$$E_f^Y(g) = E_T(\text{defect}, q) - E_T(\text{perfect}) - \sum_i n_i \mu_i + qE_f \quad (1)$$

其中, $E_f^Y(g)$ 表示含有掺杂元素的形成能; $E_T(\text{defect}, q)$ 为价态为 q 的缺陷的晶格体系的总能量; $E_T(\text{perfect})$ 为完整晶格体系总能量; $\sum_i n_i \mu_i$ 反映的是缺陷形成过程中, 由于杂质原子数目的改变而导致的自由能改变。其中 n_i 为超晶胞中增加或去除元素 i 的原子个数(增加为正, 去除为负), μ_i 即为该元素化学势, 取为掺杂 ZnO 体系中平均到每个原子 i 的能量。 qE_f 为形成带电电荷态过程中俘获或释放电子导致自由能的变化。但在实际晶体结构中和本模拟模型计算中, ZnO 满足电荷 $q=0$, 达到电中性平衡。所以, 最后一项可以忽略。根据上述的公式计算各 ZnO 体系形成能如表 1 所示。表 1 的计算结果表明, Mn 和 N 共掺^[11]相比单掺 Mn, 有更低的形成能, 且 Mn : N 以 2 : 1 比例掺杂时, ZnO 掺杂体系更加稳定。

表 1 各 ZnO 体系杂质形成能

Table 1 Impurity formation energy of each ZnO system

ZnO 掺杂系统	a/nm	c/nm	c/a	$E_f^Y(g)/\text{eV}$
ZnO(实验值) ^[12]	32.59	52.20	1.602	—
ZnO(计算值)	32.49	52.06	1.602	—
ZnO : Mn	32.91	53.12	1.614	-7.182
ZnO : Mn-N	32.72	53.17	1.625	-7.263
ZnO : 2Mn-N	32.74	53.37	1.630	-14.768

2.2 未掺杂及 Mn-N 共掺 ZnO 体系的电子结构及能带特征

理想纤锌矿 ZnO 与掺有杂质的 ZnO 的能带结构如图 2 所示。未掺杂的 ZnO, 其价带顶和导带底处在

Mn 单掺杂, Mn-N 以 1 : 1 和 2 : 1 掺杂时 ZnO 掺杂体系的缺陷形成能进行模拟计算。缺陷形成能的定义为组成物质的总能减去各个原子稳定存在状态平均到每个原子的能量^[11]

布里渊区的同一个 G 点处, 因此是直接带隙, 计算出纯 ZnO 的禁带宽度为 0.745 eV, 与往年的一些文献计算结果一致^[13], 均小于实验值 3.37 eV, 但这并不影响对整体体系的定性分析。这是因为计算采用的密度泛函理论(DFT)是基态理论, 而在 GGA 模型中, 由于能隙处于激发态, 电子之间的关联能作用被低估, 从而得到的结果偏低, 这种结果是采用该理论时, 普遍遇到的现象^[14]。

掺杂后图 2(a)与(b)对比发现, 单掺杂 Mn 呈现细微的导带分裂现象, 且导带向下扩展并接近费米能级。同时, Mn 替位 Zn, 会在费米能级附近中引入很窄的杂质带。另外, 图 2(b)-(d)能带图对比发现, Mn 和 N 以 1 : 1 比例掺杂时, N 掺杂引入深受主能级, 且在费米能级附近形成杂质带, 同时, 呈现出 p 型 ZnO 能带结构的特点。当 Mn-N 以 2 : 1 掺杂时, 导致 ZnO 掺杂体系导带整体向下移动, 有更多的杂质带穿过费米能级, 杂质带更加离域化, 形成轻空穴带, Mn, N 以及 Zn, O 原子之间的相互作用力增强, 使得导带电子排斥力增大, 价带空穴相互排斥力减弱, 呈现出稳定的 p 型半导体能带结构及性质。

图 3 表示不同掺杂情况下的分波态密度, 图 3(a)显示的 3 种掺杂的总体态密度, 其价带主要有两部分组成, 其中一部分价带分布在 $-20 \sim -12$ eV 附近; 另一部分价带主要分布在 $-8 \sim -1$ eV 之间, 由图 3(b)-(d)可看出, 此部分主要来自 Mn 的 3d 态电子, Zn 的 3d 态电子及 O 的 2p 态电子。在 $-15 \sim -14$ eV 之间, Mn-N 2 : 1 共掺杂体系比 1 : 1 共掺杂体系有更高

的峰值,且该峰主要来自于 N 2s 态电子。图 3(a)与 (c)、(d)对比可看出, Mn 3d 态电子与 N2p 和 O2p 态电子轨道杂化增强,轨道交叠明显,导致 Mn-N 2 : 1

比例掺杂体系的总体态密度峰值降低,费米能级附近的态密度趋于弥散状态,局域性减弱,易得到 p 型 ZnO。

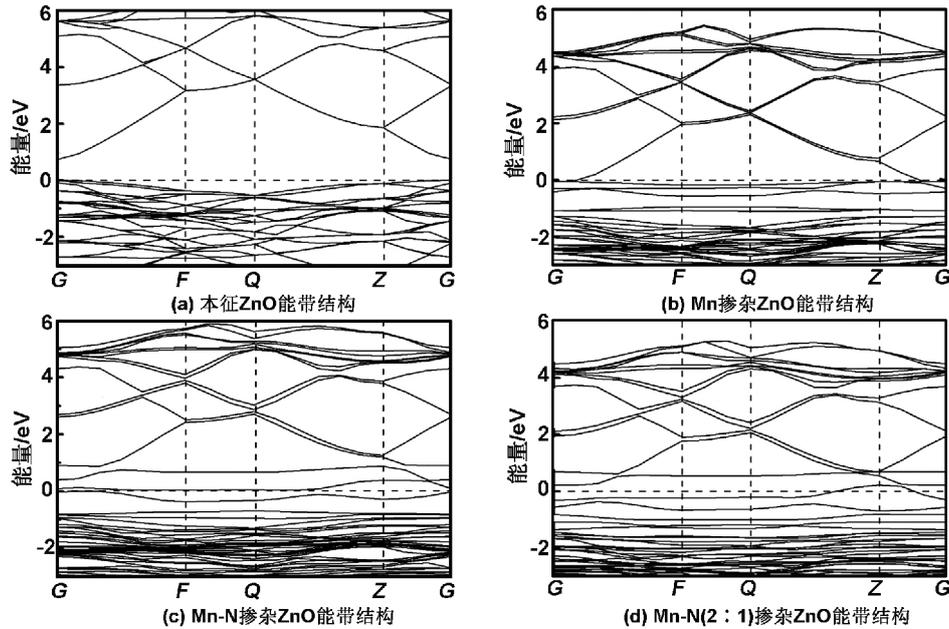


图 2 ZnO 及 ZnO 掺杂体系能带结构

Fig 2 Band structure of ZnO and ZnO doping systems; Intrinsic ZnO; ZnO : Mn; ZnO : Mn-N(1 : 1) and ZnO : Mn-N(2 : 1)

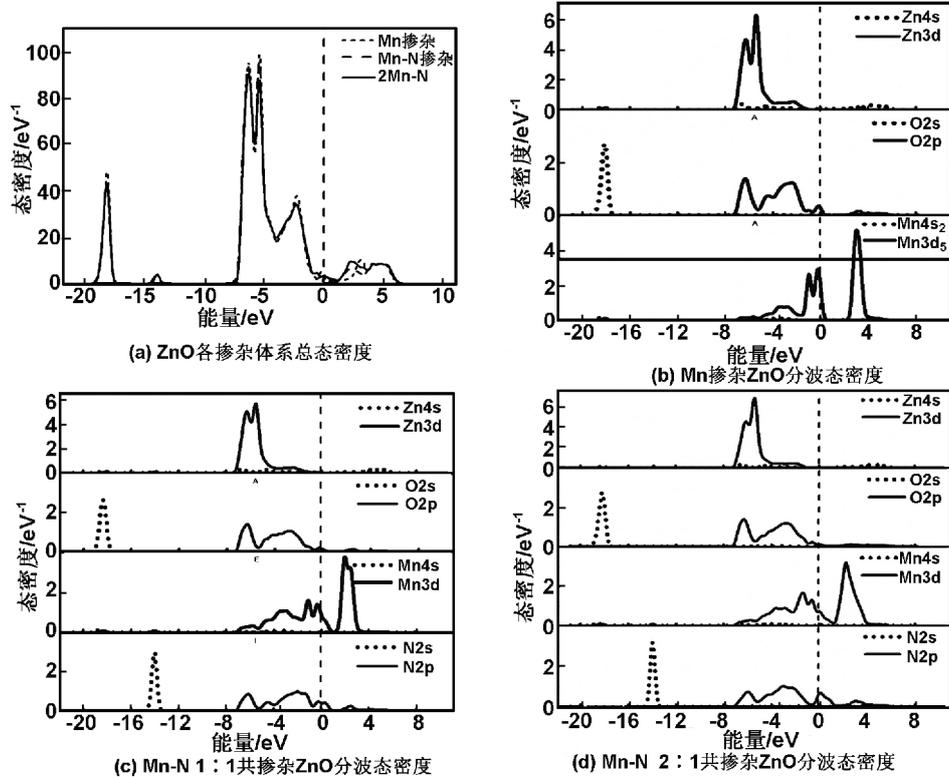


图 3 ZnO 掺杂体系总态密度及分波态密度

Fig 3 The total DOS and the partial DOS of ZnO doped systems

2.3 铁磁性分析

计算各个掺杂体系的自旋磁矩,表 2 给出了 Mn, Mn-N (1 : 1), Mn-N(2 : 1) 共掺杂的 ZnO 体系的原子磁矩大小与总磁矩的大小。图 4 给出了各个 ZnO 掺杂体系的自旋极化态密度。

表 2 数据说明,3 种掺杂体系的磁矩主要来源于 Mn 掺杂元素 3d 轨道电子的自旋极化,只有小部分来源于 O 和 N 原子 2p 轨道。本征半导体 ZnO 未掺杂前是没有自旋产生的,就是因为掺杂 Mn 破坏了价电子间的平衡,从而使电子转移导致了自旋的形成^[15]。

表 2 ZnO 掺杂体系的各原子磁矩

Table 2 The magnetic moment of each atom of ZnO doping system

ZnO 掺杂系统	Mn 磁矩 / μ_B	N 磁矩 / μ_B	Zn 磁矩 / μ_B	O 磁矩 / μ_B	总计 磁矩 / μ_B
ZnO : Mn	4.70	—	-0.02	0.24	4.96
ZnO : Mn-N	3.90	-0.16	0.10	0.14	3.98
ZnO : 2Mn-N	8.62	-0.16	0.08	0.34	8.90

对比图 4(a) Mn-N (1 : 1) 与图 4(b) Mn-N (2 : 1) 共掺 ZnO 体系总自旋态密度, 可看出, Mn 掺杂浓度提高后, 费米能级附近, 自旋劈裂更加明显, 能量在 0 ~ 5 eV 之间, 上、下自旋通道分裂出现不对称现象, 分裂程度明显增强, Mn-N 以 2 : 1 共掺 ZnO 体系整体有更明显的铁磁性。

图 4(c) 为 Mn-N 共掺 ZnO 体系分波态密度图, 其中 Mn3d 分波态密度上, 下自旋通道在费米能级附近发生明显的自旋劈裂。N 2p 态电子在费米能级处, 出现显著的不对称劈裂变化。同时对照表 2 数据发现, Mn-N 共掺对比单掺 Mn, 系统总磁矩减少, 从原来的 4.96 μ_B 降低到 3.98 μ_B , 其磁矩主要来源于 Mn3d 态

和 N2p 态电子的 p-d 轨道交换作用, 引起 Mn3d 态电子自旋劈裂减弱, 导致掺杂体系的铁磁性降低^[16]。

图 4(d) 中 Mn 和 N 以 2 : 1 掺杂体系, 磁性主要来源于 Mn3d 态, 及 N 2p 态电子和 O2p 态电子, 其对于体系分别贡献 8.62, -0.16 和 0.34 μ_B 。其中 N 2p 态电子出现在费米能级附近, 由于 Mn3d 电子与 N2p 电子之间有很强的 p-d 杂化作用, 使得自旋劈裂程度增强, 自旋向上劈裂明显。这种强的轨道杂化作用也促使了 N2p 的电子能级向上偏移, 并穿过费米面。当 Mn 掺杂浓度由 6.25% 变为 12.5% 时, Mn3d 态自旋劈裂程度加剧, 导致整个体系呈现较强的铁磁性。

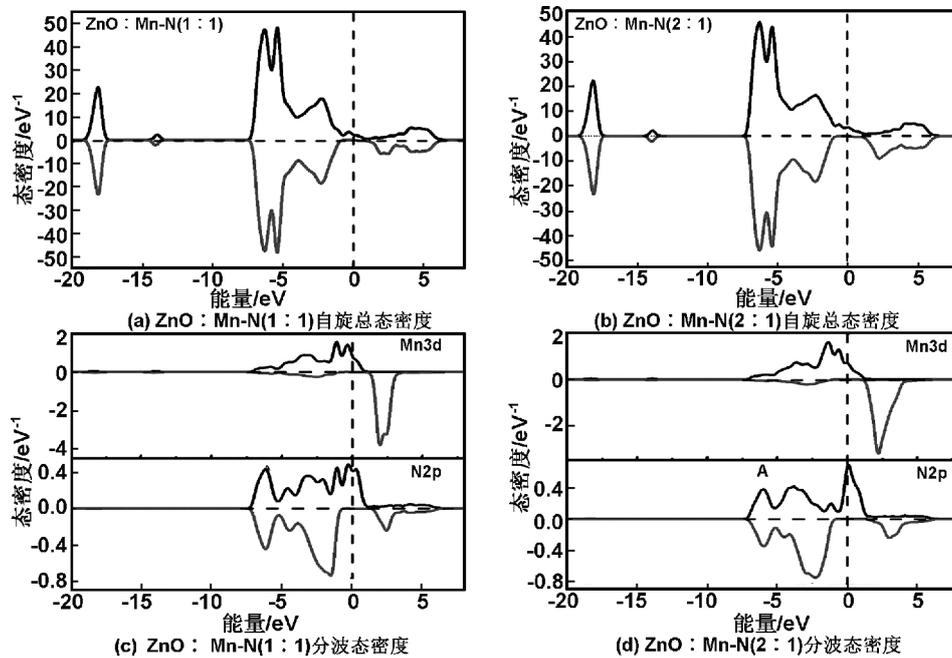


图 4 ZnO 掺杂体系总自旋态密度及分波态密度

Fig 4 The total spin-polarized DOS and the partial DOS of ZnO doped systems

3 结论

采用了第一性原理密度泛函理论的平面波超软赝势法, 通过建立 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞模型, 并采用广义梯度近似的 PBE 方法, 分别计算了 ZnO 单掺杂 Mn, 以及 Mn-N 按 1 : 1 和 2 : 1 共掺掺杂体系的形成能、能带结构、态密度以及铁磁性。掺杂时 Mn 原子替换 Zn 原子, N 原子替换 O 原子。模拟计算结果表明, 单掺 Mn 会使体系呈现出铁磁性, 但不能得到稳定的 ZnO 掺杂体系。Mn-N 共掺可以获得具有磁性的 p 型 ZnO, 其磁性主要来源于 Mn3d 态电子。相对 Mn-N 以 1 : 1 共掺 (Mn 掺杂浓度 6.25%), Mn-N 以 2 : 1 共

掺 (Mn 掺杂浓度 12.5%) 具有更低的形成能, 更多的杂质带穿过费米能级, 杂质能级更加弥散, 更高的化学稳定性, 且总磁矩增加, 铁磁性增强明显。

参考文献:

- [1] Hou Qingyu, Qu Lingfeng, Zhao Chunwang. Effects of Al-2N doping on the photoelectric properties of ZnO[J]. Acta Phys Sin, 2016, 65(5): 296-303(in Chinese). 侯清玉, 曲灵丰, 赵春旺. Al-2N 掺杂量对 ZnO 光电性能的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(5): 296-303.
- [2] Chen Lijin, Li Weixue, Dai Jianfeng, et al. First-principles study of Mn-N co-doped p-type ZnO[J]. Acta Phys Sin, 2014(19): 256-262(in Chinese). 陈立晶, 李维学, 戴剑锋, 等. Mn-N 共掺 p 型 ZnO 的第

- 一性原理计算[J]. 物理学报, 2014(19): 256-262.
- [3] Liu J S, Shan C X, Shen H, et al. ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6.8 h[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101 (1) :011106-011106-4.
- [4] Li P, Deng S H, Zhang L. Comparisons of ZnO codoped by group IIIA elements (Al, Ga, In) and N; a first-principle study[J]. Chin Phys B, 2010, 19 (11) :117102-117104.
- [5] Xing Haiying, Fan Guanghan, Zhao Degang, et al. Electronic structure and optical properties of GaN by Mn-doping[J]. Acta Phys Sin, 2008, 57(10) :6513-6519 (in Chinese).
- 邢海英, 范广涵, 赵德刚, 等. Mn 掺杂 GaN 电子结构和光学性质研究[J]. 物理学报, 2008, 57 (10) :6513-6519.
- [6] Zhou Wenqin, Lu Zhonglin, Wang Shen, et al. Activation of room temperature ferromagnetism in Mn doped ZnO thin films by N codoping[J]. Acta Phys Sin, 2009, 58 (8) :5763-5767 (in Chinese).
- 邹文琴, 路忠林, 王 申, 等. Mn 和 N 共掺 ZnO 稀磁半导体薄膜的研究[J]. 物理学报, 2009, 58 (8) :5763-5767.
- [7] Deng Shenghua, Jiang Zhilin. First-principles study on p-type ZnO codoped with F and Na[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63 (7) :77101-077101(in Chinese).
- 邓胜华, 姜志林. F, Na 共掺杂 p 型 ZnO 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63 (7) :77101-077101.
- [8] Li Chunping, Chen Xin, Zhang Baolin. First-principle study on electronic structure and optical properties of Au, N co-doped[J]. ActaPhys Sin, 2015, 29 (02) :159-162 (in Chinese).
- 李春萍, 陈 鑫, 张宝林. Au-N 共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 材料导报, 2015, 29 (02) :159-162.
- [9] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. Numerical challenges in the application of density functional theory to biology and nanotechnology [J]. Journal of Physics Condensend Matter, 2002, 14: 2717.
- [10] Perdew J P ,Burke K . Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77 (18) : 3865-3868.
- [11] Liu B, Gu M, Liu X L, et al. First-principles study of fluorine-doped zinc oxide[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97 (12) :2997.
- [12] Decrempe F, Dateci F, Saitta A M, et al. Local structure of condensed zinc oxide [J]. Phys Rev B, 2003, 68(10) : 104101.
- [13] Yao Guangrui, Fan Guanghan, Zheng Shuwen, et al. First-principles study of p-type ZnO by Te-Ncodoping [J].Acta Phys Sin, 2012, 61 (17) :389-395 (in Chinese).
- 姚光锐, 范广涵, 郑树文, 等.第一性原理研究 Te-N 共掺 p 型 ZnO[J].物理学报, 2012, 61 (17) :389-395.
- [14] Yuan Di, Huang Duohui, Luo Huafeng, et al. First-principles study of Li-N acceptor pair codoped p-type ZnO[J]. Acta Phys Sin, 2010, 59 (9) :6457-6465 (in Chinese).
- 袁 娣, 黄多辉, 罗华峰, 等. Li, N 双受主共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2010, 59 (9) :6457-6465.
- [15] Chen Zhiyuan, Zhang Jing, Chen Zhiquan. Half-metallic ferromagnetism and optical properties of Mn-dopedzincblende ZnO[J]. J Wuhan Univ (Nat Sci Ed), 2010, 56 (04):418-422 (in Chinese).
- 陈志远, 张 静, 陈志权. Mn 掺杂闪锌矿半导体 ZnO 的半金属铁磁性和光学性质[J]. 武汉大学学报(理学版), 2010, 56 (04) :418-422.
- [16] Jiang Lianjiao, Fu Silie, Qin Yingxing, et al. First-principles study of the effects of GaN: Mn with N vacancy and Ga vacancy on electronic structures, ferromagnetism and optical properties[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(12): 12139-12146(in Chinese).
- 蒋联娇, 符斯列, 秦盈星, 等. N 空位、Ga 空位对 GaN : Mn 体系电磁性质和光学性质影响的第一性原理研究 [J]. 功能材料, 2016,47 (12): 12139-12146.

Effects of Mn doping concentration on electronic structure and magnetic properties of Mn-N co-doped ZnO

QIN Yingxing, FU Silie, JIANG Lianjiao, DING Luocheng, WU Xianqiu

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The formation energy, energy gap structure, density of states and ferromagnetism of ZnO single-doped Mn and Mn-N co-doped dopant system at 1 : 1 and 2 : 1 were calculated respectively using first-principles super-soft pseudopotential method. The calculated results show that the single doped Mn can not obtain the stable ZnO doping system, but Mn-N co-doped can form p-type ZnO. Compared by Mn-N co-doped (Mn doping concentration of 6.25%), Mn-N co-doped dopant system at 2 : 1 (Mn doping concentration of 12.5%) has lower formation energy and a higher chemical stability. Further studies on the magnetic properties of ZnO doping system show that the single-doped Mn and Mn-N co-doped both make the ZnO system ferromagnetism, and its magnetic properties mainly come from Mn 3d electrons. The increase of Mn doping concentration in Mn-N co-doped dopant system at 2 : 1 leads to the increase of the total magnetic moment and the enhancement of ferromagnetism.

Key words: ZnO; Mn-N codoping; formation energy; ferromagnetism