

Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究*

毕艳军 郭志友[†] 孙慧卿 林 竹 董玉成

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2008 年 3 月 18 日收到, 2008 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的总体能量平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似, 对未掺杂 ZnO 与 Co 和 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 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度和光学性质, 并进行了详细的分析. 计算结果表明, 相对于未掺杂 ZnO, Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的禁带宽度有所减小, 对紫外-可见光的吸收能力明显增强.

关键词: ZnO, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

PACC: 7115A, 7115M, 7115H, 7865K

1. 引 言

稀磁半导体可以在不改变传统半导体其他性质的情况下将半导体的电荷性和电子间的自旋耦合集中于同一种材料, 使其具有优异的磁、磁光、磁电等性能, 在高密度非易失性存储器、磁感应器和自旋量子计算机等领域具有重要应用, 近年来已引起人们极大的兴趣. 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^[1,2]理论计算了各种稀磁半导体材料的居里温度, 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^[3]通过第一性原理计算, 证明了过渡金属元素(Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni)掺入 ZnO 中, 其磁矩表现为铁磁有序. Ueda 等^[4]在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中观察到居里温度高于 280 K 的铁磁行为, 但铁磁性的起因尚不清楚. 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, 在微电子技术领域将具有广阔的应用前景, 已成为当今材料科学研究中的一个

热点. Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 薄膜的实验研究已有很多报道^[5-7], 过渡金属掺杂 ZnO^[8]和过渡金属与 N 共掺杂 ZnO^[9]电子结构和光学性质的计算也已有报道, 但对于有不同种过渡金属元素 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的理论计算和分析还少见报道. 第一性原理赝势计算法已经广泛应用于材料模拟^[10-13]. 本文采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势法对未掺杂 ZnO 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化, 计算了未掺杂 ZnO 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度和光学性质, 并进行了分析. 计算结果表明, 相对于未掺杂 ZnO 而言, Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的禁带宽度有所减小, 对紫外-可见光的吸收能力显著增强.

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 $P6_3mc$, 对称性为 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 $u = 0.345$. ZnO 中的 c/a 为 1.602, 较理想的六角柱密堆

* 国家自然科学基金(批准号:10674051, 60877069), 广东省自然科学基金(批准号: D6025082), 广东省科技计划(批准号: 2007A010500011)和广州市科技攻关计划重大项目(批准号: 2005Z1-D0071)资助的课题.

[†] E-mail: guozhy@senu.edu.cn

积结构的 $c/a = 1.633$ 稍小, c 轴方向的 Zn—O 键键长为 0.1992 nm , 其他方向的 Zn—O 键键长为 0.1973 nm . ZnO 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 1(a) 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, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于中心原子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 四面体, Zn^{2+} 配位情况与 O 相似. 另外, Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 超晶胞的晶体结构模型如图 1(b) 所示.

本文中的 ZnO 晶体的超原胞中一共包含 32 个原子, 是在 ZnO 原胞的 a, b, c 基矢方向上分别扩展一个单位得到 $2 \times 2 \times 2$ 的超原胞, 共掺杂一个 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 原子是相邻的, 掺杂比例约为 6.25%.

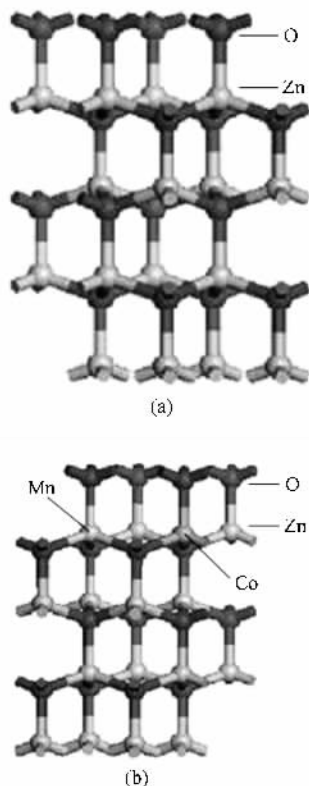


图 1 未掺杂 ZnO 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 超晶胞 (a) 未掺杂 ZnO 超晶胞 (b) Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 超晶胞

2.2. 计算方法

本文的计算工作是由基于 DFT 的从头算量子力学程序 CASTEP^[14] 完成的. 在晶体周期性势场中,

采用三维周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 为尽量减少平面波基个数, 我们采用超软赝势^[15] 来描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取 O, Zn, Co, Mn 的价电子组态分别为 $\text{O } 2s^2 2p^4$, $\text{Zn } 3d^{10} 4s^2$, $\text{Co } 3d^7 4s^2$, $\text{Mn } 3d^5 4s^2$, 其他轨道电子视为芯电子进行计算. 在倒易的 k 空间中, 平面波截止能 E_{cut} 选取为 340 eV , 交换-关联能采用由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 改进的广义梯度近似 (GGA-PBE) 方法^[16]. 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[17] 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水平上的收敛. 在自洽场运算中采用了 Pulay 密度混合法^[18], 自洽场精度设为平均每个原子 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$. 在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS 算法^[19]. 优化参数有以下四个: 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.3 eV/nm , 单原子能量的收敛标准为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 原子的最大位移收敛标准为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 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. 计算结果及讨论

3.1. 电子结构

为了与掺杂的情形进行比较, 在图 2(a) 和 (b) 分别给出了计算得到的未掺杂 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的能带结构和 ZnO 分波态密度 (PDOS), 可以看出纤锌矿 ZnO 具有直接带隙结构 ($E_g = 1.0 \text{ eV}$). 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^[20], 对 ZnO 晶体而言主要是计算中过高地估计了 Zn 3d 的能量, 造成 Zn 3d 与 O 2p 相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低. 这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析, 尤其是对于 Γ 点处的能带结构与以前的理论完全符合^[21]. 导带主要来自于 Zn 4s 电子贡献, 价带可分为以 Zn 3d 为主的较深层价带 ($-6.5 \sim -3.5 \text{ eV}$) 和以 O 2p 为主的价带顶附近 ($-3.5 \sim 0 \text{ eV}$). 能级变化较导带平缓, 这主要是由于 Zn 3d 轨道的全满结构所致. 在图 3(a) 和 (b) 中分别给出了计算所得 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO $2 \times 2 \times 2$

超晶胞的能带结构和 Zn, O, Co, Mn 的 PDOS, 在 Fermi 能级附近能带主要来自于 Co 和 Mn 原子的 d 轨道, 当未掺杂时该能带不存在, 说明 Co 和 Mn 离子的 d 轨道比 Zn 离子的 s 轨道对体系的电学、磁学性质等有更大的影响. 从图 3 还可以看出, 价带顶附近 ($-4.5 \sim -0.5$ eV) 主要是由 Co 和 Mn 的 3d 轨道组成, 较深层价带 ($-7.5 \sim -4.5$ eV) 主要由 Zn 3d 和 O 2p 构成. 相对于未掺杂的 ZnO, O 2p 能级向低能方向发生了较大的移动, 这是 O 2p 与 Co 和 Mn 的 3d 电子强烈杂化效应的结果. 导带主要来自于 Co 和 Mn 3d 电子和 Zn 4s 电子的贡献. Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的能带的简并能级普遍发生分裂 (如图 3(a) 中的 A 点与 K 点), 这是因为原 Zn 离子位置被 Co 和 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. 并且, Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的带隙有所减小, 与实验结果相符^[6,7], 主要原因是由于过渡金属离子的局域自旋态

与 sp 带之间的自旋交换相互作用, 使得价带和导带均向低能方向移动, 但导带移动较大, 价带移动较小, 从而使得带隙减小.

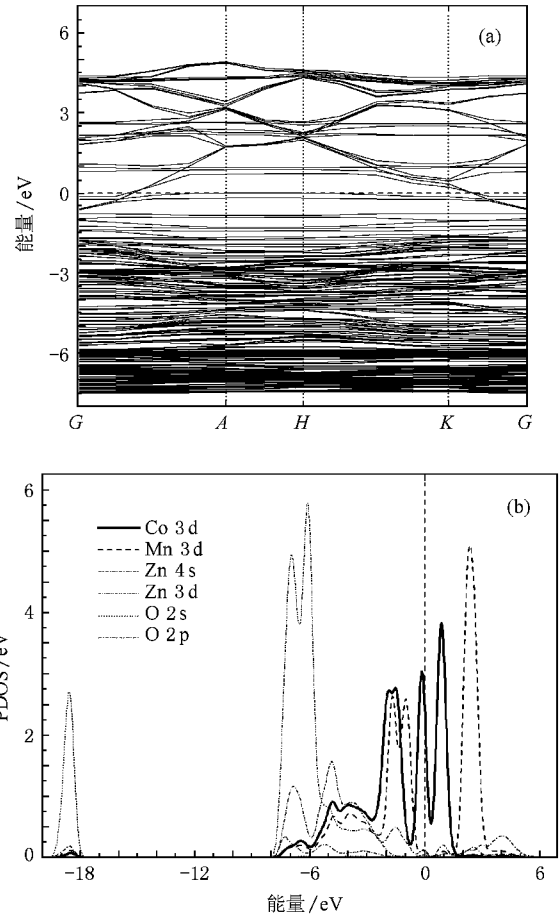


图 3 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 超晶胞能带结构和 PDOS (a) Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 能带结构 (b) Zn, O, Co, Mn 的 PDOS

Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的自旋向上和自旋向下态密度分布如图 4 所示. 自旋向上和自旋向下的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 (图中竖直虚线表示) 以下的占据态中, 经对态密度进行积分计算得知自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 因此对外表现出净磁矩.

3.2. 光学性质

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

或复折射率

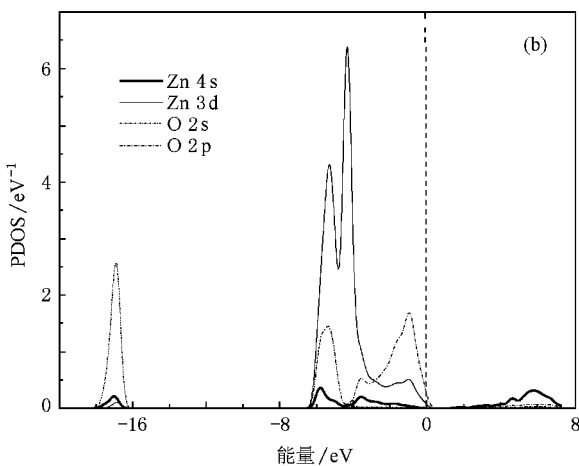
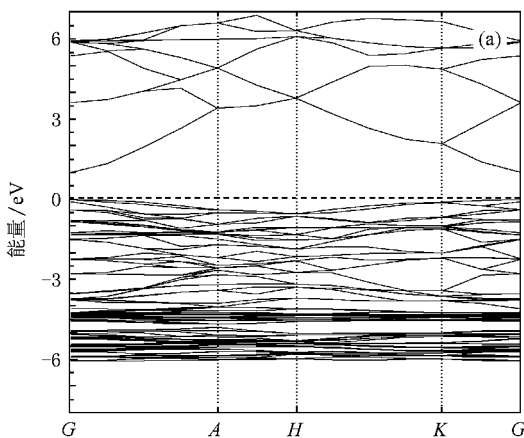


图 2 未掺杂 ZnO 能带结构和 PDOS (a) 未掺杂 ZnO 能带结构, (b) Zn, O 的 PDOS

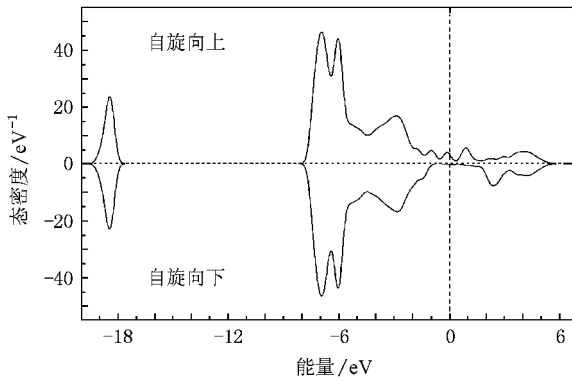


图 4 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的自旋向上和自旋向下的电子态密度分布 竖直虚线对应 Fermi 能级

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$$

来描述. 这里

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2,$$

$$\epsilon_2 = 2nK.$$

根据直接跃迁概率的定义和 Kramers-Kronig 色散关系可以推导出晶体介电函数虚部、吸收率等, 具体推导过程不再赘述. 这里给出与本文有关的结果^[22].

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |eM_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega], \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{cv}(K)|^2}{[E_c(k) - E_v(k)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(k) - E_v(k)]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (2)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2}, \quad (3)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{4\pi K(\omega)}{\lambda_0}, \quad (5)$$

式中 C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $|eM_{cv}(K)|$ 为动量跃迁矩阵元, η 为吸收系数, ω 为角频率, λ_0 为光在真空中的波长, $E_c(k)$ 和 $E_v(k)$ 分别为导带和价带上的本征能级. (1)–(5) 式是分析晶体能带结构和光学性质的主要理论依据, 它反映了能级间电子跃迁产生光谱的发光机理.

图 5(a) 给出了未掺杂 ZnO 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的介电函数虚部与能量的关系, 图 5(b) 是计算

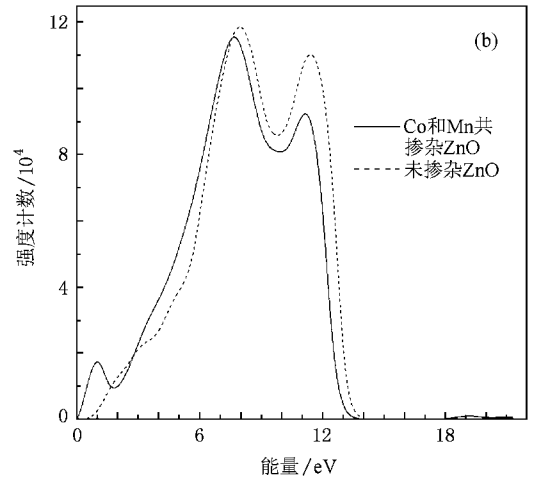
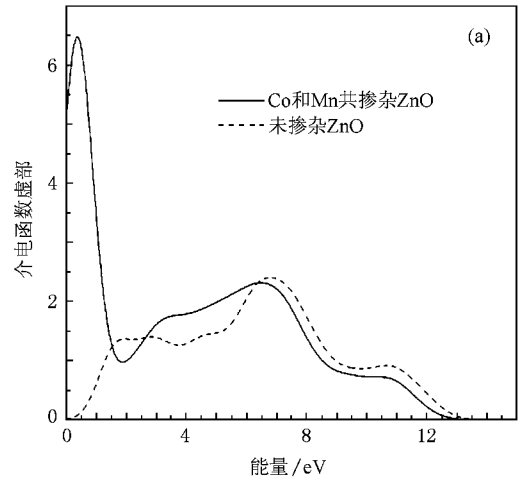


图 5 未掺杂 ZnO 与 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的介电函数虚部和光吸收谱 (a) 介电函数虚部 (b) 光吸收谱

两者得到的超晶胞的光吸收谱与能量的关系. 图 5(a) 中虚线所示为未掺杂 ZnO 介电函数虚部, 该结果与 Sun 等^[23]的计算结果一致. 位于 2 eV 附近的第一个峰来自于 O 2p 与 Zn 4s 轨道间的跃迁, 位于 7 eV 附近的第二个峰来自于 Zn 3d 和 O 2p 轨道间的跃迁, 位于 11 eV 附近的第三个峰来自于 Zn 3d 与 O 2s 轨道间的跃迁. Co 和 Mn 离子掺入后, 在 0.4 eV 附近出现了一个较强的峰, 且第二个峰和第三个峰向低能方向略有偏移. 这些现象可以从能带结构和电子态密度图上得到解释, 由于 Co 和 Mn 共掺杂, Co 和 Mn 的大部分 3d 电子位于 Fermi 能级附近且价带电子明显向低能方向移动, 所以位于 0.4 eV 附近的峰是 Co 和 Mn 的 3d 态电子引起的. 图 5(b) 为光学吸收谱, 对于未掺杂 ZnO, 在紫外-可见光区 1.0 eV 附近有一吸收边, 对应电子从导带向价带跃迁引起的辐射发光. Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 中, 在 1.0 eV 附

近出现了未掺杂 ZnO 所没有的吸收峰. 基于 DFT 计算带隙偏小的考虑, 我们认为该吸收峰主要是由 Co 和 Mn 离子的 d-d 轨道跃迁所致. 文献 [24, 25] 通过实验都在 Co 掺杂 ZnO 中的紫外-可见光区观测到了三个新的吸收峰, 他们都认为是由于处于四面体中的 Co 离子的 d-d 轨道跃迁引起的. 这些实验也证明了在 ZnO 中掺入过渡金属离子会出现 d-d 轨道跃迁引起的新吸收峰. 随着 Co, Mn 离子的掺入, 主吸收峰向低能方向移动, 并且在紫外-可见光区吸收率明显增大. 我们认为, 这可能是因为电子由 Co 离子和 Mn 离子的施主能级或受主能级到连续带之间的电荷转移跃迁和电子从低能态跃迁到高能态所引起的吸收共同作用的结果.

4. 结 论

本文采用基于 DFT 的总体能量平面波超软赝势方法结合 GGA, 计算了纤锌矿结构未掺杂 ZnO 及 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度和光学性质. 着重分析了 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的能带结构. 研究发现 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的禁带宽度有所减小, 这主要是由于过渡金属离子的局域自旋态与 sp 带之间的自旋交换相互作用造成的. 同时还研究了 Co 和 Mn 共掺杂 ZnO 的介电性质和光学吸收. 发现对紫外-可见光的吸收能力比未掺杂的 ZnO 显著增强, 这主要是由于引入 Co 离子和 Mn 离子所致.

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [3] Sato K, Katayama-Yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 555
- [4] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [5] Zheng B G, Chang S Y, Ming H L, Jing W, Di W, Shan T Z, Shi N Z, Yong Y Z, Yan F C 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053908
- [6] Du C L, Gu Z B, Lu M H, Wang S, Zhang T, Zhao J, Cheng G X, Heng H, Chen Y F 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123515
- [7] Du C L, Gu Z B, You Y M, Kasim J, Yu T, Shen Z X, Ni Z H, Ma Y, Cheng G X, Chen Y F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 023521
- [8] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣峰、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [9] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [10] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [11] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎、邓胜华、金慧、刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]
- [12] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、张瑾、朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]
- [13] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉、张跃、陈粤、尚家香、谷景华 2008 物理学报 **57** 438]
- [14] Segall M D, Lindan P, Probet M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Vispute R D, Talyansky V, Chooopum S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [19] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [20] Ching W Y, Xu Y N, Wong K W 1989 *Phys. Rev. B* **40** 7684
- [21] Yong N X, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [22] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (2nd ed) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质 (第2版) (北京: 科学出版社)]
- [23] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [24] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang W H, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、张伟华、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [25] Ramachandran S, Ashutosh T, Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255

The electronic structure and optical properties of Co and Mn codoped ZnO from first-principle study^{*}

Bi Yan-Jun Guo Zhi-You[†] Sun Hui-Qing Lin Zhu Dong Yu-Cheng

(*Institute of Optoelectronic Material and Technology , South China Normal University , Guangzhou 510631 , China*)

(Received 18 March 2008 ; revised manuscript received 15 July 2008)

Abstract

The geometrical structures of pure ZnO and Co and Mn codoped 32-atom supercell of ZnO were optimized by using the ultra-soft pseudopotential method of total-energy plane wave based on the density functional theory. Band structure , density of states and optical properties were calculated and discussed in detail. The results revealed that the band gap of Co and Mn codoped ZnO are reduced and the absorption to ultraviolet visible light is obviously enhanced.

Keywords : ZnO , first-principle , electronic structure , optical properties

PACC : 7115A , 7115M , 7115H , 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674051 , 60877069) , the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025082) , the Science and Technology Research Program of Guangdong Province , China (Grant No. 2007A010500011) and the Science and Technology Major Program of Guangzhou , China (Grant No. 2005Z1-D0071).

[†] E-mail : guozy@scnu.edu.cn