

Cu 掺杂的 AlN 铁磁性和光学性质的第一性原理研究*

林 竹 郭志友[†] 毕艳军 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, 广州 510631)

(2008 年 6 月 2 日收到, 2008 年 8 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(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 Cu 掺杂 AlN 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化,计算了 Cu 掺杂 AlN 的晶格常数、能带结构、电子态密度和光学性质.结果表明,Cu 掺杂 AlN 会产生自旋极化状态,能带结构显示半金属性质,掺杂后带隙变窄,长波吸收加强,能量损失明显减小.同传统的稀磁半导体(DMS)相比,Cu 掺杂 AlN 不会有铁磁性沉淀物的问题,因为 Cu 本身不具有磁性,因而,Cu 掺杂的 AlN 也许是一种非常有前途的稀磁半导体.

关键词: AlN, 第一性原理, 铁磁性, 光学性质

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

1. 引 言

新近发展的自旋电子学期望在同一种物质中同时运用电子的电荷和自旋,从而得到远高于传统半导体器件性能的新型器件.稀磁半导体(DMS)被认为是这个领域最理想的材料之一,它正日益激起人们的兴趣^[1].理想的 DMS 应该在室温下具有铁磁性,而大量研究表明掺入磁性金属能得到高于室温的 DMS^[2-5].作为 III 族氮化物中带隙最宽的材料,AlN 基的稀磁半导体具有相当重要的研究价值.当采用磁性过渡金属掺杂 AlN 时,由于掺杂金属本身具有磁性,它们的沉淀物以结团或者第二相的形式影响着铁磁性,因而在 AlN 基的 DMS 中,测量的平均磁动量要比预计的小得多,并且居里温度范围跨度也非常的大(10—945 K)^[6,7].这表明磁性杂质的贡献并不是一致的.Cui 等^[8]计算表明,在 GaN 基的 DMS 中,Cr 的结团导致较低的平均磁动量,结团的 Cr 原子只存在反铁磁性的基态,因而降低总的磁动量,增强平均磁动量.同样的机理也可以用来解释以相似方法得到的 AlN 基的 DMS.因而,在用磁性过渡金属掺杂 AlN 中,铁磁性的起源并不清楚.In 杂质在 GaAs 中是均匀的^[9,10],表明掺杂时用非磁性杂质

来代替磁性过渡金属是可行的.这种杂质首先必须是没有磁性的,当掺杂以后,这些杂质应该和有限磁动量进行自旋极化,它们相互耦合产生铁磁性.Cu 就是这样一种杂质,无论在理论上还是在实验上,它都引起了相当的兴趣.ZnO 中的单一 Cu 原子和有限磁动量形成一种自旋极化状态,并且 Cu 杂质只存在铁磁性的基态^[11-13].近年来,实验上已经实现了室温下的 Cu 掺杂 ZnO 的 DMS^[14].对于 GaN 来说,Cu, Pd 同样也可能是一种潜在的非磁性杂质^[15,16].以上的这些研究表明,用非磁性杂质来制作 DMS 是可能的.

在实验上,Cu 掺杂 AlN 已经有报道^[17],但是作为 DMS 的研究还没有报道.第一性原理赝势算法已经广泛应用于材料模拟^[18-20],本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)对 Cu 掺杂 AlN 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化,并对结果进行了分析,研究了 Cu 掺杂 AlN 的电子结构和光学性质,探讨了获得 Cu 掺杂 AlN 基的 DMS 的可能性.

2. 模型和计算方法

2.1. 理论模型

理想的 AlN 是六方晶系纤锌矿结构,属于

* 国家自然科学基金(批准号:10674051),广东省自然科学基金(批准号:06025082)广东省科技计划项目(批准号:0711020500090),广州市科技攻关重大项目(批准号:2005Z1-00071)课题的资助.

[†] E-mail: guozhy@senu.edu.cn

$P63_{mc}$ 空间群, 对称性为 C_{6v-4} . 晶格常数 $a = b = 0.311 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$ ^[21], $c/a = 1.601$. 晶胞由两个 hcp(六方密堆积结构)子格子沿 c 轴平移套构而成. 文中所有的计算模型都是基于超晶胞模型, 如图 1(a) 所示. 从图中可以看到, AlN 中配位体是一个三角锥, 沿 c 轴方向 Al—N 键长稍大于其他方向的

Al—N 键长. 本文中 AlN 晶体的超原胞中一共包含 32 个原子, 是在 AlN 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, Cu 单原子掺杂就是在超原胞中用一个 Cu 杂质原子替代 AlN 中的 Al 原子, 掺杂比例为 6.25%. Cu 掺杂的超晶胞结构模型如图 1(b) 所示.

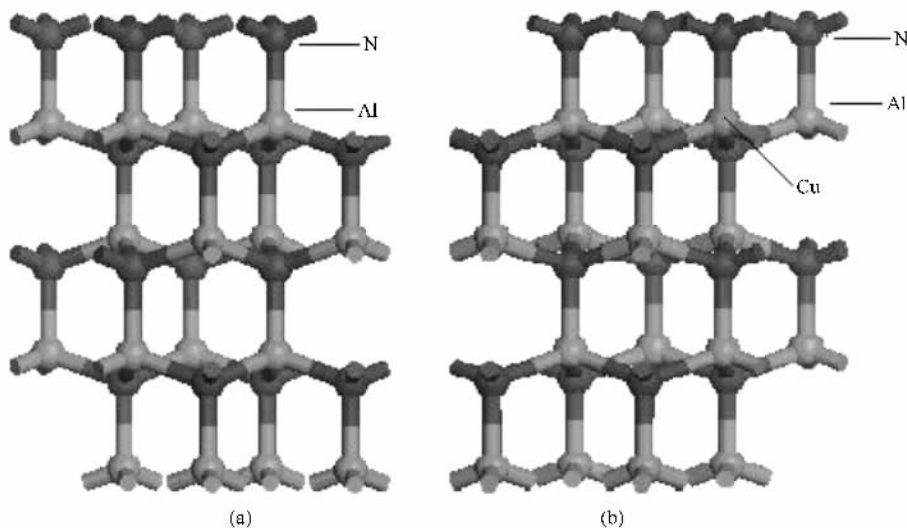


图 1 (a) AlN 超晶胞模型 (b) Cu 掺杂 AlN 超晶胞模型

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^[22]完成. 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, 采用超软赝势^[23]来描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取 Al, N, Cu 的价电子组态分别为 Al: $3s^2 3p^1$, N: $2s^2 2p^3$, Cu: $3d^{10} 4s^1$. 在倒易的 k 空间中, 平面波截止能(E_{cut})选取为 500 eV, 交换-关联能采用 GGA-PBE 近似法^[24]. 系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[25]方案来选择 k 网格点为 $6 \times 6 \times 4$, 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 $2 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$. 在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS^[26]算法, 优化参数有四个, 即原子间相互作用力的收敛标准设为 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$; 单原子能量的收敛标准设为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$; 晶体内应力的收敛标准设为 0.05 GPa ; 原子最大位移收敛标准设为 $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$. 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. 计算结果和讨论

3.1. 基本参数

计算可得纯 AlN 的晶格常数 $a = b = 0.306 \text{ nm}$, $c = 0.491 \text{ nm}$, 这和实验值($a = b = 0.311 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$)相当接近. 当我们用 Cu 来替代其中的一个 Al 原子时, 得到的晶格常数 $a = b = 0.307 \text{ nm}$, $c = 0.492 \text{ nm}$, 晶格常数 a, b, c 都有略微的变大, 这主要是由于无论是 Cu^+ 还是 Cu^{2+} , 离子半径要比 Al^{3+} 要大, 从而 Cu—N 键的键长就比 Al—N 键的键长要长, 从而增大了晶格常数.

对自旋极化状态和非自旋极化状态下的能量分别进行了计算, 结果自旋极化状态的能量要比非自旋极化状态的能量低 231 meV, 说明对于 Cu 掺杂的 AlN 来说, 自旋极化状态是相对稳定的. 计算所得的磁距有 $2.06 \mu\text{B}$, 这也比文献报道的^[13] Cu 掺杂的 ZnO 的 $1.0 \mu\text{B}$ 要大的多, 这些结果表明, 当 Cu 掺杂到 AlN 晶格中并替代 Al 以后, 确实产生了自旋极化状态.

3.2. 电子结构

为了与掺杂的情形进行比较,在图 2(a)和(b)分别给出了计算所得纯净 AlN $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的能带结构和 Al₁N 分态密度图.从图 2(a)中可以看出 AlN 的价带由 -15.5 eV 到 -11.5 eV 的下价带和 -6.0 eV 到 0 eV 的上价带组成.再结合图 2(b)的分态密度图可知,上价带主要由 N2p 和 Al3s3p 组成,还有少量的 N2s,价带顶主要由 N2p 组成.下价带主要由 N2s 和 Al3s3p 态构成,其中 N2s 在 -13 eV 处形成很强的局域态.导带主要由 Al3s3p 和 N2p 组成,还有少量的 N2s,导带的态密度比较弥散.从分态密度可以看出,AlN 的离子键性质比较明显.计算的带隙值 5.074 eV 较实验值还是偏低,这主要是由于广义梯度近似(GGA)不能准确计算带隙值,但这并不影响对于 AlN 的电子结构的理论分析.

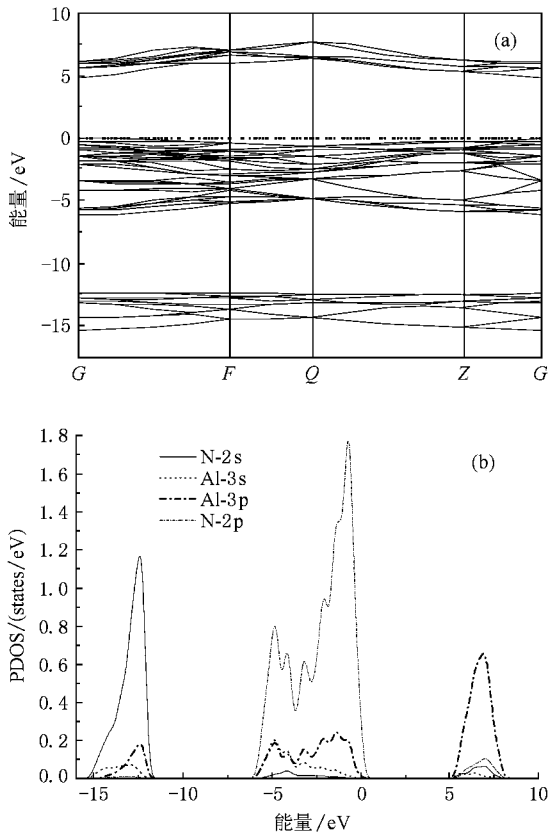


图 2 (a)AlN 能带结构 (b)AlN 的分态密度

图 3 出了 6.25% 浓度的 Cu 掺杂的 AlN 的自旋极化能带图.由图中可知,无论是上自旋还是下自旋的能带图,都存在带隙,这表明 Cu 的掺杂并没有破坏 AlN 整体上的半导体性质.上自旋的能带图中,还

是呈现半导体性质,带隙宽度达到了 4.22 eV,比上面计算所得的纯 AlN 的 5.074 eV 要小.而下自旋则有两个未充满的价带在费米能级的上方,从而表现出一定的金属性质,因而,整体上 (Al,Cu)N 呈现半金属性质.这也和上面能量计算得到的自旋极化结论相符,也与已有的实验结果相符合^[17].这两条离散的未充满的价带的作用就像是自由空穴一样,因此在 Cu 掺杂的 AlN 中,理论上可实现 100% 自旋极化载流子的注入,这表明 (Al,Cu)N 有可能用作自旋注入.从整体上来看,掺杂后体系的带隙明显减小.

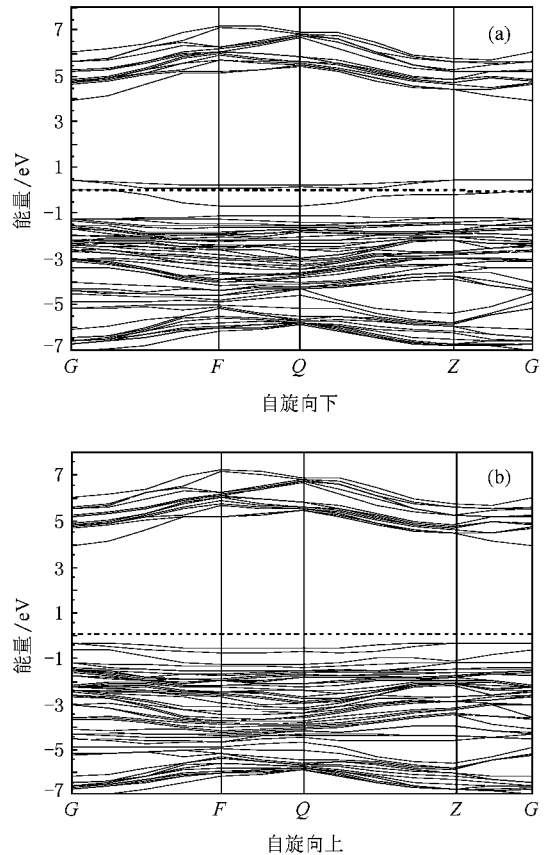


图 3 6.25% Cu 掺杂的 AlN 的下自旋 (Minority spin \downarrow a) 和上自旋 (Majority spin \uparrow b) 的能带结构图,费米能级被设定为 0

图 4 给出 Cu 掺杂 AlN 的分态密度图 (Al,Cu)N 的总的, Cu₁N 的自旋态密度图.由于费米面附近的态密度分布决定着物质的磁性性质,因此主要讨论费米面附近的态密度.从图 4(a)可知,在费米面附近,明显出现自旋向上的电子态密度和自旋向下的态密度分布的劈裂,这表明体系中的电子通过交换相互作用出现了自旋有序排列.自旋向下的电子跨过了费米面,表现出金属性,而自旋向上的电子在费

米面处张开了一个能隙,表现出半导体性,这与上面能带图的分析一致.因此,Cu掺杂的AlN具有半金属性质.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(图中竖直虚线表示)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.

在图4(b)中,对比之前纯净AlN的分波态密度图可知,下价带的峰值主要来源于N的2s电子,导带的峰值主要来源于Al的3p电子,和纯净的AlN相比并没有变化.最显著的变化来自于上价带,上价带的峰值主要由Cu的3d电子和N的2p电子构成.可以看出Cu的3d电子在费米能级以下有几个峰值与N2p电子想对应,这说明Cu3d电子和N2p电子有强烈的杂化效应,这一点也可以在图4(c)和图4

(d)中具体体现.比较图4(c)和图4(d)可知,对于上自旋来说,Cu-3d和N-2p在 $-5.5, -4.2, -1.6, -0.6$ eV重叠交迭,特别是在 -0.6 eV处几乎是完全重叠的出现非常强的杂化峰,显示了Cu和N之间的非常强的相互作用;对于下自旋来说,费米面上,Cu-3d和N-2p的贡献同样明显,再参照图4(a)可知,费米面附近的电子态密度主要来自Cu的3d态和N的2p态,且二者的形状极其相似,由此可知它们之间存在杂化作用.通过计算表明,在Fermi能级(图中竖直虚线表示)以下的占据态中,对Cu-3d和N-2p的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Cu和N的相互作用是铁磁态的,最近邻N原子的2p电子更趋向与Cu的3d电子铁磁序排列.这些结果都表明,Cu掺杂AlN的铁磁态是通过p-d杂化机理而稳定的.

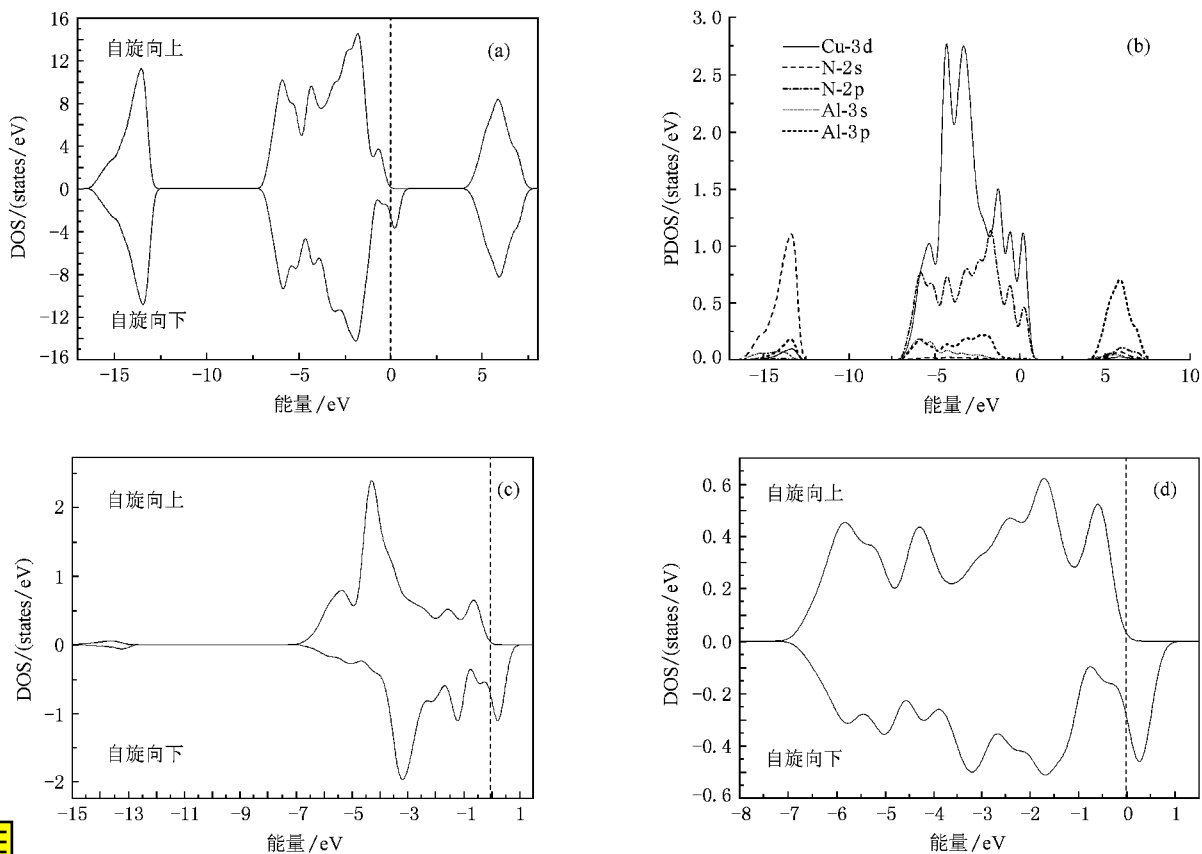


图4 总的自旋态密度图(a),分波态密度图(b),Cu-3d自旋态密度图(c),N-2p自旋态密度图(d),费米能级设为0,正值表示上自旋,负值表示下自旋

3.3. 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 $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ 来描述,其中 $\epsilon_1 = n^2 - K^2$, $\epsilon_2 = 2nK$. 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,具体推导过程不再叙述^[27].这里给出与本文有关的结果:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3 k \left(\frac{2}{2\pi} \right) |e \cdot M_{\mathbf{c}}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega], \quad (1)$$

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

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} + \epsilon_1]^{0.5}, \quad (3)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} - \epsilon_1]^{0.5} \quad (4)$$

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

其中 \mathbf{c}, \mathbf{v} 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $|e \times M_{\mathbf{c}}(\mathbf{K})|$ 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. $E_c(\mathbf{K}), E_v(\mathbf{k})$ 分别为导带和价带上的本征能级. 以上表达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所产生光谱的发光机理.

图 5(a) 给出了纯净 AlN 和 Cu 掺杂的 AlN 的介电函数虚部. 可以看到纯净 AlN 的介电函数虚部主要有两个峰, 峰 1 能量为 7.8 eV, 峰 2 能量为 11.3 eV. 掺杂了 Cu 以后, 介电函数虚部发生了变化, 在 0.4 eV 的地方出现一个更强的峰, 并且峰 1 和峰 2 向高能方向有一个略微的偏移, 这些现象可以从能带结构和电子态密度图上得到解释. 0.4 eV 左右的峰是因为掺入 Cu 的 3d 态电子引起的, 且由于杂质离子的引入, 导致了能带的略微偏移, 所以峰 1 和峰 2 都略有偏差. 掺杂后, 介电函数虚部的吸收边也发生了非常明显的红移, 这也和上面掺杂后禁带宽度变窄相符合. 图 5(b) 为掺杂前后的吸收峰图. 吸收边换算到能量就是 4.2 eV 左右, 和前面的计算值相符. 可以明显看到在 250 nm 以下吸收峰基本相符, 250 nm 以后掺杂的吸收峰明显向长波方向延展, 这也和掺杂后体系的带隙变小, 介电函数虚部的吸收边红移相符合. 图 5(c) 是能量损失谱, 纯净的 AlN 的损失峰位于 13.6 eV 左右, 掺杂后损失峰向高能方向偏移, 都正对应着反射谱的急剧下降, 但是掺杂后的能量损失明显要小得多, 大约只有之前的 30%.

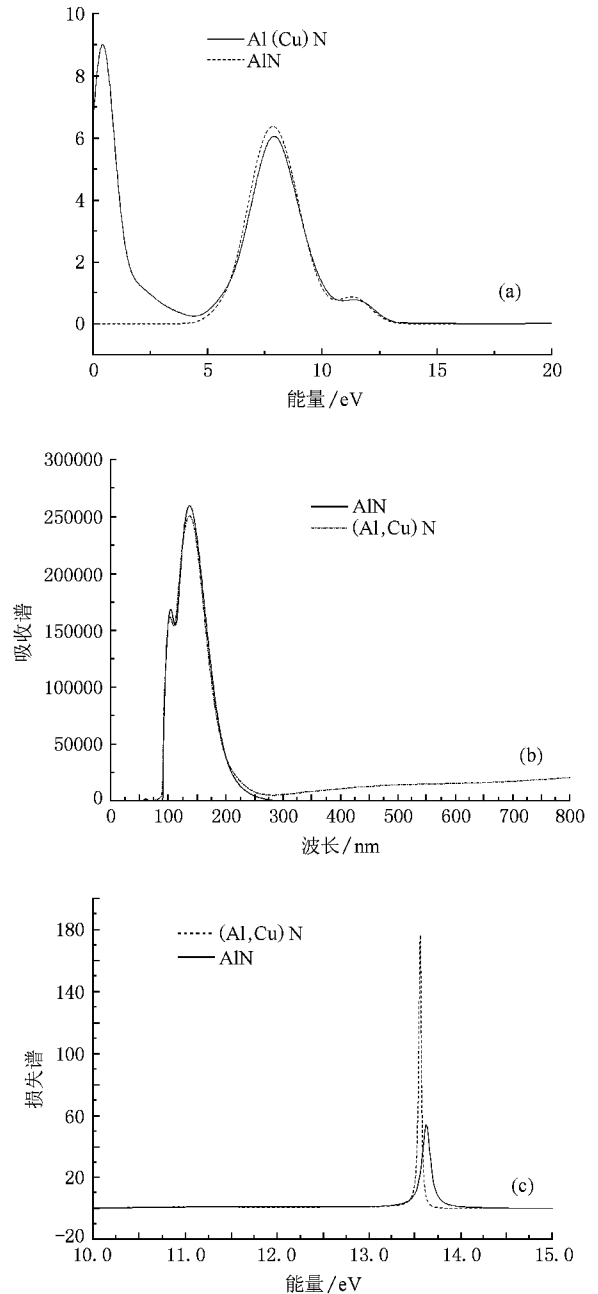


图 5 纯净 AlN, Cu 掺杂的介电函数虚部 (a), 吸收谱 (b), 能量损失谱 (c)

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论(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 Cu 掺杂 AlN 的晶格常数, 能带结构, 电子态密度, 研究了光学性质的介电函数虚部, 光吸收谱和光损失谱. 通过计算, 发现 Cu 掺杂 AlN 会产生自旋极化状态, 磁性的产生是通过 Cu 和相邻的 N 之间的

p-d 杂化来实现的,掺杂后带隙变窄,长波吸收加强,能量损失明显减小.同传统的 DMS 相比,Cu 掺杂 AlN 不会有铁磁性沉淀物的问题,因为 Cu 本身不

具有磁性.因而,Cu 掺杂的 AlN 也许是一种非常有前途的 DMS.

- [1] Fazio A , Caldas M J , Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3430
- [2] Dietl T , Ohno H , Matsukura F , Cibert J , Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [3] Dietl T , Ohno H , Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [4] Sato K , Katayama-Yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [5] Ueda K , Tabata H , Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [6] Wu S Y , Liu H X , Gu L , Singh R K , Budd L , Schilfgaarde M , McCartney M R , Smith D J , Newman N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3047
- [7] Frazier R M , Thaler G T , Leifer J Y , Hite J K , Gila B P , Abernathy C R , Pearson S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 052101
- [8] Cui X Y , Medvedeva J E , Delley B , Freeman A J , Stanfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [9] Cho J H , Zhang S B , Zunger A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3654
- [10] Zunger A , Wood D M 1989 *J. Cryst. Growth* **98** 1
- [11] Park M S , Min B I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224436
- [12] Chien C H , Chiou S H , Gao G Y , Yao Y-D 2004 *J. Magn. Mater.* **282** 275
- [13] Ye L H , Freeman A J , Delley B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033203
- [14] Buchholz D B , Chang R P H , Song J H , Ketterson J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504
- [15] Osuch K , Lombardi E B , Adamowicz L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165212
- [16] Wu R Q , Peng G W , Liu L , Feng Y P , Huang Z G , Wu Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 142501
- [17] Ji X H , Lau S P , Yu S F , Yang H Y , Heng T S , Chen J S 2007 *Nanotechnology* **18** 105601
- [18] 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]
- [19] 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]
- [20] Hou Q Y , Zhang Y , Chen Y *et al* 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉、张 跃、陈 粤等 2008 物理学报 **57** 438]
- [21] Ishihara M , Li S J , Yumoto H , Akashi K , Ide Y 1998 *Thin Solid Films* **316** 152
- [22] 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
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [24] Perdew J , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Fische T H , Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [27] Sheng X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (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)]

Ferromagnetism and the optical properties of Cu-doped AlN from first-principles study^{*}

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

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

(Received 2 June 2008 ; revised manuscript received 20 August 2008)

Abstract

The geometrical structure of Cu doped 32-atom supercell of AlN was optimized by using the ultra-soft pseudopotential method of total-energy plane wave based on density functional theory (DFT) . Density of states ,band structure and optical properties were calculated and discussed in detail. The results revealed that The Cu dopants were found spinpolarized. Band structures show a half metallic behaviour. The band gap of Cu-doped AlN reduced and the absorption ability to infrared visible light strengthened obviously ,the loss of energy decrease The ferromagnetic ground state in Cu-doped AlN can be explained in terms of p-d hybridization mechanism. These results suggest that Cu-doped AlN may present a promising dilute magnetic semiconductor.

Keywords : AlN , first-principles , ferromagnetism , optical properties

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

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10674051) ,the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China(Grant No.06025082) , the Research Project of Science and Technology of Guangdong Province ,China (Grant No. 0711020500090) ,the Key Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province ,China(Grant No. 2005Z1-D0071).

[†] E-mail :guozy@senu.edu.cn