

# 氮掺杂(1120) ZnO 薄膜磁性质研究\*

李明标 张天羨 史力斌<sup>†</sup>

(渤海大学数理学院, 锦州 121013)

(2010年10月22日收到; 2010年12月7日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)和局域密度近似(LDA)的第一性原理分析了氮掺杂(1120) ZnO 薄膜的磁性质. 首先, 研究了一个N原子掺杂ZnO薄膜的磁性质, 结果表明N 2p, O 2p 和Zn 3d发生自发自旋极化. 其次, 研究了二个N原子掺杂ZnO薄膜的磁性质, 9个不同几何结构的计算结果表明N原子之间具有FM耦合稳定性, 而且具体分析了N掺杂ZnO铁磁稳定性的产生原因. 最后, 讨论了氮掺杂ZnO磁交换系数和居里温度. 计算结果表明N掺杂(1120) ZnO薄膜具有弱铁磁性.

**关键词:** 第一性原理, 半导体, 铁磁性

**PACS:** 75.50. Pa, 71.55. Gs, 75.30. Hx

## 1. 引言

稀磁半导体(DMS)由于同时具有半导体材料的传导特性和磁性材料的存储特征, 在新型自旋电子器件中具有潜在应用前景, 因此得到了广泛重视<sup>[1]</sup>. 特别是寻找具有较高居里温度DMS成为了人们关注的焦点. 尽管人们已经在Ⅲ-V族稀磁半导体上做了大量研究工作, 但由于它们的居里温度较低, 这使其无法投入实际应用<sup>[2,3]</sup>. 目前, 人们不得不集中精力去寻找具有更高居里温度的新型稀磁半导体.

ZnO是一种六角结构的Ⅱ-VI族直接带隙半导体(室温下带隙为3.37 eV), 由于它具有低介电常数、大光电耦合系数、高化学稳定性、高激子结合能(高达60 m eV)及优良的光电、压电特性, 因此在发光二极管、光电探测器、表面声波器件及太阳能电池等领域有广泛的应用前景<sup>[4,5]</sup>. ZnO半导体的稀磁特性也引起了高度重视. 人们已经对过渡金属掺杂的ZnO做了大量研究工作<sup>[6-8]</sup>. 过渡金属掺杂的ZnO中过渡金属团簇和第二相等问题限制了其应用. 解决这些问题的一个有效办法是在ZnO中掺杂非过渡金属元素. 近来, 在C或N掺杂的ZnO中发现了铁磁性质<sup>[9-12]</sup>. 非过渡金属掺杂ZnO的铁磁性质不同于过渡金属掺杂的ZnO. 首先, C或N原子在

离子态没有不成对的自旋. 其次, 在C或N的2p轨道比过渡金属的d轨道具有更强的非局域特征. 因此, C或N掺杂ZnO可能具有长程铁磁耦合的特点. 再次, 对于C或N的2p轨道来说, 自旋和轨道之间的相互作用是弱的. 尽管, 目前对C或N掺杂的ZnO铁磁性做了一些研究工作. 但对C或N掺杂ZnO铁磁性产生的原因还没有彻底弄清. 鉴于以上这些原因, 本文利用第一性原理研究了N掺杂(1120) ZnO薄膜中的铁磁性质, 并且对其磁耦合系数和居里温度进行了讨论. 我们期望我们的工作能为这类新型稀磁半导体的应用提供一些参考.

## 2. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论和平面波赝势技术的CASTEP程序对N掺杂ZnO铁磁性质进行了计算<sup>[13]</sup>. 交换关联函数采用Ceperley, Alder, Perdew和Zunger(CA-PZ)的局域密度近似(LDA)<sup>[14,15]</sup>. 另外, 我们采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用. 选取Zn, O, N原子价电子组态分别为 $3d^{10}4s^2$ ,  $2s^22p^4$ ,  $2s^22p^3$ , 其他轨道电子视为芯电子来进行计算. ZnO在常温和常压下稳定结构是纤锌矿结构, 它的晶格常数是 $a = 3.246 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.200 \text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>. 因此本文计算是在B4相ZnO上进行的.

\* 辽宁省教育厅项目(批准号:L2010003)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: slb0813@sohu.com

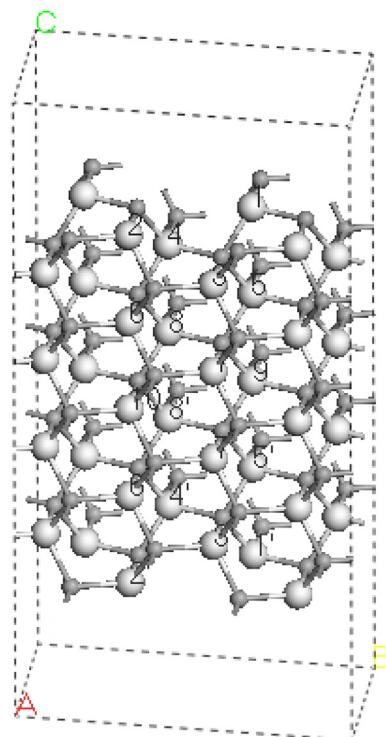


图 1 ZnO 薄膜示意图(图中浅色大原子表示 O 原子,深色小原子表示 Zn 原子)

通过在 ZnO 超晶胞中沿  $(11\bar{2}0)$  方向切割可以获得 11 层 ZnO 平板, 这平板被一定厚度的真空层隔开, 由此我们获得了 ZnO 薄膜结构(见图 1)。在 ZnO 薄膜结构中包含 36 个 Zn 原子和 36 个 O 原子。这种薄膜结构考虑了表面效应。为了研究 N 掺杂 ZnO 的自旋极化, 我们分别用一个 N 和两个 N 取代 ZnO 薄膜中 O, 使得 N 浓度分别为 2.8% 和 5.6%。为了研究 N 掺杂 ZnO 磁性质, 我们计算了包含一个 N 原子 ZnO 超晶胞在自旋极化和非自旋极化下的系统能量。另外, 为了研究 N 原子之间的磁相互作用, 我们也计算了包含二个 N 原子 ZnO 超晶胞在铁磁(FM)和反铁磁(AFM)态的能量。为了保证计算的精度, 我们对截断能和真空层厚度进行了认真核查, 计算中对 Brillouin 区的积分计算使用了 Monkhorst-Pack 方案,  $K$  点选取为  $3 \times 3 \times 2$ 。从图 2 可以看出当  $E_{\text{cut}} = 400$  eV 时总能几乎不再发生变化, 因此平面波截断能最终设置为 400 eV。在  $E_{\text{cut}} = 400$  eV 时, 晶格常数为  $a = 3.184 \text{ \AA}$  和  $c = 5.149 \text{ \AA}$ , 略小于实验值。计算发现当真空层厚度达到 10  $\text{\AA}$  时, 系统总能基本不发生变化, 因此我们把 ZnO 薄膜的真空层厚度设为 10  $\text{\AA}$ 。本文对晶格常数和内坐标同时进行几何优化, 所有性质的计算都是在几何

优化条件下进行的。模型优化采用了 BFGS 算法。

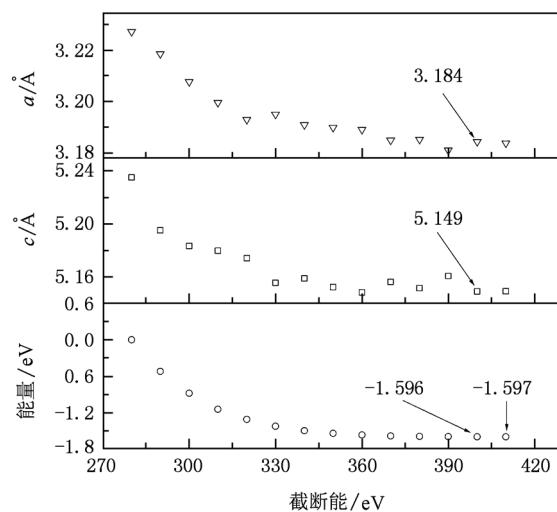


图 2 ZnO 晶格常数和系统能量随截断能的变化

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. N 掺杂 ZnO 的自发自旋极化

为了研究 N 掺杂 ZnO 薄膜铁磁性质起源, 我们首先在构建的  $(11\bar{2}0)$  ZnO 薄膜中引入一个 N 原子。在原子充分弛豫的情况下计算了 10 个不同的几何结构在自旋极化和非自旋极化下的能量, 计算结果可见表 1。为了对不同几何结构的能量进行了比较, 我们把几何结构 4 在自旋极化下能量作为参考能量。从表 1 可以看出结构 3 和结构 4 具有更低的能量, 这表明 N 原子将优先取代薄膜表面下第二层 O 原子。这是因为 O 原子得到二个电子便可以形成稳定结构, N 原子则需要三个电子才能形成稳定的结构, 而薄膜表面具有断键特征, 因此 N 原子取代薄膜表面 O 原子不利于形成稳定结构。又由于 N 离子半径( $1.46 \text{ \AA}$ )大于 O 离子半径( $1.38 \text{ \AA}$ )<sup>[17]</sup>, N 取代 O 将引发晶格畸变。N 离子从薄膜表面深入到薄膜内部, 引发晶格畸变将越发严重, 导致系统能量升高。因此从 N 原子成键和晶格畸变角度分析 N 取代薄膜表面第二层 O 更有利于结构稳定。先前, Wang 等<sup>[18]</sup>研究了过渡金属元素掺杂  $(11\bar{2}0)$  ZnO 薄膜的铁磁性质, 发现过渡金属原子 Cr, Fe, Co 和 Ni 优先占据薄膜表面。这是因为薄膜表面的断键特征对过渡金属原子结构稳定性影响不大, 而过渡金属离子半径不同于锌离子半径, 取代薄膜表面以下锌离子将导致更大的晶格畸变, 因此对于过渡金属

离子在薄膜表面更有利于结构稳定。从表 1 也可以看出系统在自旋极化下能量小于系统在非自旋极

化下能量。因此 N 掺杂的 ZnO 可以产生自发自旋极化。

表 1 在  $(1\bar{1}20)$   $\text{Zn}_{36}\text{NO}_{35}$  薄膜中 N 原子在不同位置时自旋极化下能量  $E_{\text{spin}}$ ，非自旋极化下能量  $E_0$ ，N 原子最近邻 Zn 磁矩  $M_{\text{Zn}}$ ，N 原子次近邻 O 磁矩  $M_0$ ，居里温度  $T_{\text{cl}}$  和磁耦合系数  $J_{\text{N-O}}$ 。几何结构 4 在自旋极化下能量作为参考能量，且

$$\Delta E_1 = E_{\text{spin}} - E_0。小括号里数字表示发生自旋极化的近邻 Zn 和次近邻 O 离子个数$$

N 位置	$E_{\text{spin}}/\text{eV}$	$E_0/\text{eV}$	$\Delta E_1/\text{eV}$	$M_{\text{N}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Zn}}/\mu_{\text{B}}$	$M_0/\mu_{\text{B}}$	$T_{\text{cl}}/\text{K}$	$J_{\text{N-O}}/\text{eV}$
1	0.275	0.428	-0.153	0.74	0.02(1)	0.06(4)	591	1.723
2	0.281	0.432	-0.151	0.74	0.02(1)	0.06(4)	584	1.700
3	0.002	0.055	-0.053	0.46	0.03(2)	0.06(7)	205	0.549
4	0.000	0.052	-0.052	0.46	0.03(2)	0.06(7)	201	0.538
5	0.218	0.260	-0.042	0.46	0.03(2)	0.05(10)	162	0.365
6	0.221	0.264	-0.043	0.46	0.03(2)	0.05(10)	166	0.374
7	0.221	0.269	-0.048	0.48	0.03(2)	0.05(9)	186	0.444
8	0.217	0.263	-0.046	0.48	0.03(2)	0.05(9)	178	0.426
9	0.222	0.269	-0.047	0.48	0.03(2)	0.05(9)	182	0.435
10	0.227	0.274	-0.047	0.48	0.03(2)	0.05(9)	182	0.435

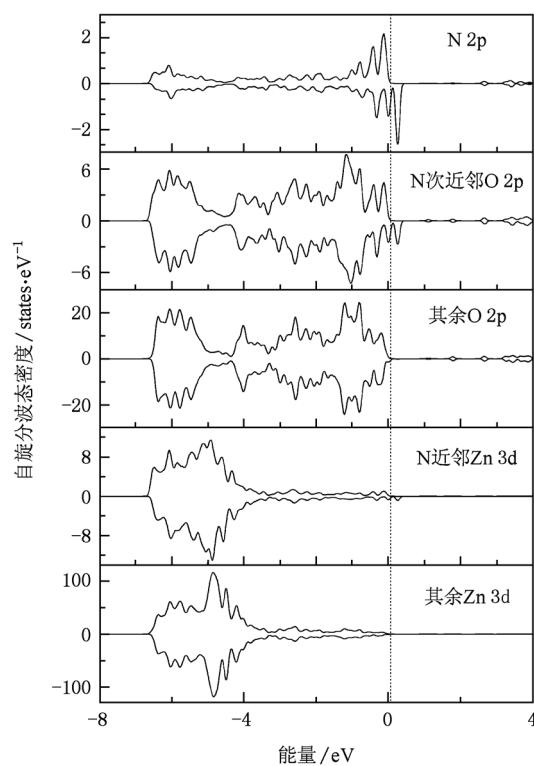


图 3  $(1\bar{1}20)$   $\text{Zn}_{36}\text{NO}_{35}$  薄膜中几何结构 4 下的自旋分波态密度(正值表示主自旋态,负值表示小自旋态)

图 3 显示了系统在自旋极化基态(几何结构 4)的自旋分波态密度。图中竖直点线表示费米能量。从图 3 可以看出在费米能级处 N 2p 电子态几乎 100% 自旋极化。在费米能级处的电子态属于 N 2p

的小自旋态。N 2p 主要和次近邻 O 2p 发生杂化,导致次近邻 O 2p 态密度在费米能级附近发生了自旋极化。但其他的 O 并不发生自旋极化。图 3 也可以看出 N 近邻 Zn 3d 的自旋也发生了部分极化。图 4 显示了 N 掺杂  $(1\bar{1}20)$  ZnO 薄膜在自旋极化下的自旋电荷密度。对于几何结构 1, N 原子取代了 ZnO 薄膜表面的 O, 由于表面结构存在断键特征, 从图 4(a)可以看出 N 自旋电荷密度沿表面很快衰减为零。几何结构 4 与几何结构 1 相比, 发生自旋极化的最近邻 Zn 和次近邻 O 原子个数增多。磁矩的计算结果也显示 N 掺杂  $(1\bar{1}20)$  ZnO 薄膜磁矩主要来源于 N 2p, 部分来源于 O 2p, 少量来源于 Zn 3d (具体见表 1)。

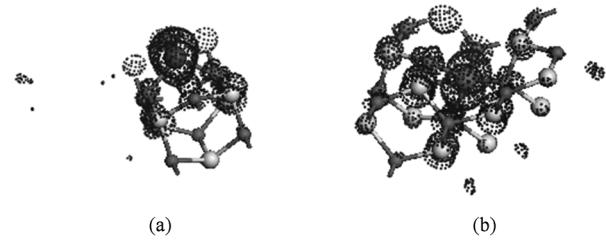


图 4  $(1\bar{1}20)$   $\text{Zn}_{36}\text{NO}_{35}$  薄膜的自旋电荷密度图(大浅色球表示 O 原子, 小暗球表示 Zn 原子, 大暗球表示 N 原子) (a) 表示几何结构 1 的自旋电荷密度图; (b) 表示几何结构 4 的自旋电荷密度图

### 3.2. N 离子间 FM 耦合

为了分析 N 掺杂 ZnO 薄膜中 N 原子之间的 FM

耦合,我们也计算了两个 N 原子掺杂 ZnO 薄膜在 FM 和 AFM 耦合的能量. 表 2 显示了 9 个不同的几何结构的计算结果. 从 FM 和 AFM 态能量的差 ( $\Delta E_2 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ ), 我们能估计那个态是更稳定的, 负的  $\Delta E$  表示 FM 态更稳定, 正的  $\Delta E$  表示 AFM 态更稳定. 表 2 的计算结果显示 N 原子间 FM 态比 AFM 态更稳定. 对于几何结构 4, N 原子间的距离为 9.856 Å, 计算结果显示它在 FM 态的能量最低, 并且  $\Delta E_2 = -111$  meV. 从表 2 也可以看出 N 原子间具有长程铁磁耦合的特点, 这与文献[12]报道是一致的.

现给出一个清晰的物理图像去描述 N 掺杂 ZnO 中铁磁性起源. 在 B4 相结构中, 近似认为 N 原子处于四面体晶体场 ( $T_d$ ) 中<sup>[19]</sup>. 这  $T_d$  晶体场劈裂 N 成低能 s 态和高能三重 p 态. 假设晶体场中每个 N 原子从 Zn 原子中获得两个电子, 图 5 显示了 N 能

表 2 在 (1120)  $\bar{\text{Zn}}_{36}\text{N}_2\text{O}_{34}$  薄膜中 9 个不同几何结构在 FM 和 AFM 态能量, N 离子磁矩  $M_N$ , 居里温度  $T_{c2}$ , N 离子间磁性耦合系数  $J_{\text{N-N}}$  和 N 原子之间距离. 几何结构 4 中 FM 态的能量作为参考能量, 且  $\Delta E_2 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$

N 位置	$E_{\text{FM}}$ /eV	$E_{\text{AFM}}$ /eV	$\Delta E_2$ /eV	$M_N/\mu_B$	$T_{c2}/\text{K}$	$J_{\text{N-N}}$ /eV	N 距离
1,1'	0.553	0.705	-0.152	0.74	—	—	13.037
2,2'	0.559	0.861	-0.302	0.74	—	—	13.037
3,3'	0.005	0.118	-0.113	0.46	—	—	9.852
4,4'	0.000	0.111	-0.111	0.46	—	—	9.856
5,5'	0.437	0.516	-0.079	0.46	—	—	6.548
6,6'	0.443	0.485	-0.042	0.46	—	—	6.547
7,7'	0.394	0.428	-0.034	0.48	131	0.295	3.266
8,8'	0.387	0.420	-0.033	0.48	128	0.286	3.268
9,10	0.402	0.453	-0.051	0.46	—	—	6.972

### 3.3. N 掺杂 ZnO 薄膜中磁交换系数和居里转变温度

在晶体中, 如果离子间存在磁相互作用, 那么 Heisenberg Hamiltonian 方程可以写为<sup>[20]</sup>

$$\hat{H} = -J_e \sum_{i,j} S_i \cdot S_j, \quad (1)$$

其中  $S_i$  是磁性离子的自旋,  $J_e$  是第  $i$  个离子与第  $j$  个离子的交换积分, 也称为磁性耦合系数. 因为  $J_e$  取决于两个离子轨道之间的重叠, 在晶体中通常只考虑近邻离子之间的交换能, 交换能的作用也相当于一个有效场

$$H = \frac{2J_e}{g_s^2 \mu_B^2} \sum_j \mu_j = \frac{2zJ_e}{g_s^2 \mu_B^2} \mu, \quad (2)$$

其中  $z$  是参考离子的近邻数目,  $g_s$  是朗德因子,  $\mu_B$

级分布. 图 5(a) 和 (b) 分别显示了 N 原子之间 FM 和 AFM 耦合. 对于 FM 耦合, 所有主自旋 ( $s_1, p_1$ ) 和小自旋态 ( $s_2$ ) 被电子完全占据, 而小自旋 ( $p_2$ ) 态被电子部分占据, 费米能级附近态密度主要来源于小自旋  $p_2$  态, 这符合态密度计算结果(见图 3). 对于电子完全占据的主自旋  $s_1, p_1$  和小自旋  $s_2$ , FM 耦合使得一个能级被抬高, 而另一个能级被降低相同的高度. 能级被抬高的电子数等于能级被降低的电子数, 系统没有能量释放. 而在小自旋  $p_2$  之间的 FM 耦合, 根据能量最低原理, 电子优先占据低能态, 因此占据低能态的电子数大于占据高能态的电子数, 导致系统有能量释放. 对于 AFM 耦合, 一个 N 离子的  $p_1$  ( $s_1$ ) 主自旋与另一个 N 离子的  $p_2$  ( $s_2$ ) 小自旋进行耦合, 系统没有净能量释放. 因此对于 N 掺杂的 ZnO 在 FM 态更有利系统稳定. 这可以解释为何 N 掺杂 ZnO 拥有铁磁性稳定性.

是玻尔磁子,  $\mu$  是磁矩. 假设磁体单位体积内有  $N$  个离子, 尽管磁体内各离子磁矩可以取不同的值, 但平均值可以写为  $\bar{\mu} = \frac{M}{N}$ ,  $M$  是磁化强度, 由此可以获得平均场为

$$H = \lambda M = \frac{2zJ_e}{N g_s^2 \mu_B^2} M, \quad (3)$$

其中  $\lambda$  是平均场常数, 如果磁体内的磁矩主要来源于离子的自旋磁矩, 磁化强度可以写为

$$M = N g_s \mu_B \frac{S+1}{3} \chi, \quad (4)$$

其中

$$\chi = \frac{S g_s \mu_B}{k_B T} (B + \lambda M), \quad (5)$$

方程(5)中  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 如果在方程(4)和

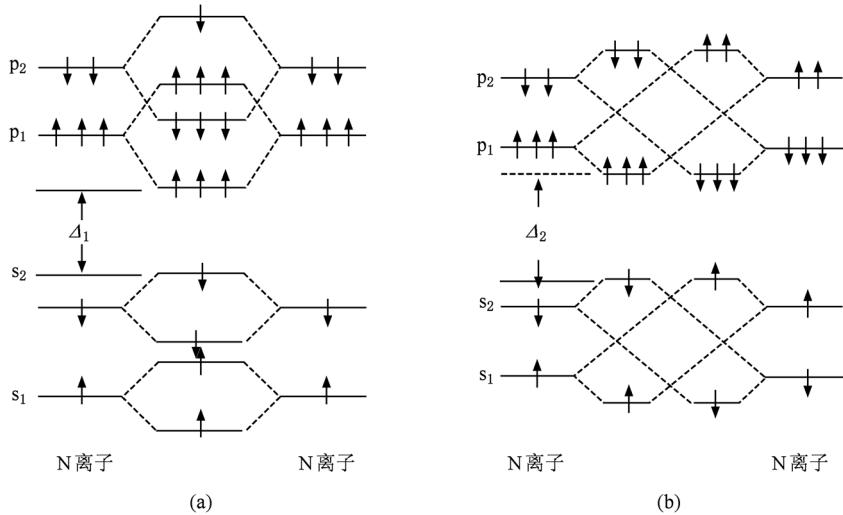


图 5 N 离子间能级间耦合示意图 (a) 表示 N 离子之间的 FM 耦合示意图; (b) 表示 N 离子间 AFM 耦合示意图

(5) 中把  $\chi$  当做自变量, 那么在  $T = T_c$  时, 方程(4) 和(5) 的斜率应相同, 由此得

$$T_c = \frac{\lambda}{3k_B} NS(S+1) g_s^2 \mu_B^2. \quad (6)$$

在平均场近似下, 如果把方程(3) 中的  $\lambda$  代入方程(6), 那么铁磁性居里温度

$$T_c = \frac{z\mu_s^2 J_e}{6k_B \mu_B^2}, \quad (7)$$

$\mu_s$  为离子的自旋磁矩, 如果磁矩由多种离子共同贡献, 那么离子之间的磁相互作用可以分为同种离子之间的磁相互作用和异种离子之间的磁相互作用. 对于异种离子之间的磁性耦合具体可以分为 N-Zn 和 N-O 离子之间的耦合, 这类耦合中一种耦合发生在 N 的 2p 和 Zn 的 3d 轨道上, 因此磁性耦合系数可写为  $J_{N-Zn}$ , 另一种耦合发生在 N 2p 和 O 2p 轨道上, 磁性耦合系数可写为  $J_{N-O}$ . 在 N 掺杂 ZnO 中与异种离子间磁相互作用相联系的居里温度可表示为

$$T_{c1} = J_{N-Zn} \frac{z_1 \mu_N \mu_{Zn}}{6k_B \mu_B^2} + J_{N-O} \frac{z_2 \mu_N \mu_O}{6k_B \mu_B^2}, \quad (8)$$

$J_{N-Zn}$  表示参考离子 N 与最近邻 Zn 离子之间的耦合系数,  $J_{N-O}$  表示参考离子 N 与次近邻 O 离子之间的耦合系数.  $\mu_N$  是 N 离子的自旋磁矩,  $\mu_{Zn}$  和  $\mu_O$  分别表示 N 离子最近邻 Zn 和次近邻 O 离子磁矩.  $z_1$  和  $z_2$  分别表示与 N 离子耦合的最近邻 Zn 和次近邻 O 离子个数. 因为 N 掺杂 ZnO 薄膜中磁矩主要由 N 和次近邻 O 决定, N 最近邻 Zn 磁矩很小, 而且在 N 掺杂 ZnO 薄膜中发生自旋极化 Zn 离子个数也远小于 O 离子个数. 因此我们认为 N 掺杂 ZnO 中异种离子

之间的磁相互作用主要由 N-O 相互作用决定. 图 3 态密度图谱显示 N 2p 态和次近邻 O 2p 态发生杂化, 并且他们在费米能级附近的态密度发生自旋极化, 而最近邻 Zn 3d 态在费米能级处态密度很小, 仅有少量极化. 态密度的结果也证实异种离子之间的磁相互作用主要由 N-O 作用决定. 因此与异种离子磁相互作用相联系的居里温度可近似为

$$T_{c1} = J_{N-O} \frac{z_2 \mu_N \mu_O}{6k_B \mu_B^2} = -\frac{\Delta E_1(A)}{3k_B}, \quad (9)$$

$\Delta E_1(A) = E_{\text{spin}} - E_0$ ,  $E_{\text{spin}}$  是一个 N 原子(用编号 A 表示)掺杂 ZnO 自旋极化下的能量,  $E_0$  是非自旋极化系统的能量. 对于 N-N 同种离子间的耦合, 磁性耦合系数可以写为  $J_{N-N}$ . 那么与同种离子间磁相互作用相联系的居里温度可表示为<sup>[21]</sup>:

$$T_{c2} = J_{N-N} \frac{z\mu_s^2}{6k_B \mu_B^2} = -\frac{\Delta E_2(A, A')}{3k_B}, \quad (10)$$

其中,  $\mu_s$  表示 N 离子磁矩.  $\Delta E_2(A, A') = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  表示在两个 N 原子(编号分别为 A, A')掺杂 ZnO 超晶胞中 FM 与 AFM 态能量差. 之前的一些理论只能对同种原子之间的磁相互作用给出理论描述, 对于异种离子之间的磁相互作用没有做出具体的说明<sup>[22, 23]</sup>. 但实际的磁性半导体中往往同时存在同种离子间耦合与异种离子间耦合, 我们的理论模型包含了同种、异种离子磁耦合特征, 所得的结论更具有普遍意义.

表 1,2 分别给出了计算的异种离子之间的磁耦合系数  $J_{N-O}$  和同种原子间的有磁耦合系数  $J_{N-N}$ . 从

表中我们可以看出对于不同的几何结构,磁耦合系数有所不同. 氮掺杂(1120) ZnO 薄膜具有自发自旋极化特征,而且具有铁磁稳定性,因此耦合系数均为正值. 先前,Wu 等<sup>[24]</sup>研究了  $Zn_{1-x}Co_xO$  稀磁半导体的磁耦合系数,计算结果表明,磁耦合系数  $J < 0.1$  eV, 远小于我们的结果,这是因为过渡金属元素 Co 的磁矩( $\sim 3\mu_B$ )远大于 N,O 的磁矩(见表 1). (9) 和 (10) 式表明磁耦合系数和磁矩的平方成反比. 因此我们的结果是合理的.

本文利用 Heisenberg 的局域电子模型来处理 N 掺杂 ZnO 薄膜中磁交换系数和居里温度,该模型适合分析最近邻 N 离子之间以及 N 与次近邻的 O 离子之间的磁相互作用. 表 1 给出了 N 与次近邻 O 离子之间的磁相互作用相联系的居里温度( $T_{c1}$ ). 在表 1 中共有 10 种几何结构,其中几何结构 3,4 能量较低,是 FM 基态,因此几何结构 3,4 得出的结果更能反映实际情况. 为了分析 N 原子之间的磁性耦合,我们也分析了两个 N 原子掺杂 ZnO 磁性质. 由于本文的模型只适合分析最近邻 N 原子之间的相互作用. 因此表 2 中我们只给出了最近邻几何结构 7 和 8 的结果. 由于结构 7 和 8 的能量较高,该结构很难在实际样品中形成,计算得到的  $T_{c2}$  并不能反应样品的实际情况. 因此该模型未能对 N 离子之间的磁性耦合作出有效的描述. 由于 N,O 磁矩较小,暗示 N 掺杂 ZnO 薄膜具有弱铁磁特性.

ZnO 薄膜结构中由于真空层的存在,考虑了表面效应. 这使得 N 掺杂 ZnO 薄膜与块体材料中的磁性质有所不同. 先前,N 掺杂 ZnO 晶体的磁性质已被研究<sup>[25]</sup>,研究发现 N 在 ZnO 晶体中具有团簇趋势,而

我们在氮掺杂(1120) ZnO 薄膜并没有发现 N 离子的团簇趋势. Shen 等<sup>[12]</sup>利用第一性原理分析了 N 掺杂 ZnO 晶体的磁性质,计算 N 掺杂 ZnO 离子磁矩,结果表明每个 N 离子引入系统,将带来  $1.0\mu_B$  磁矩,其中大约  $0.4\mu_B$  来源于 N 离子,其中  $0.4\mu_B$  来源于次近邻 O 离子,并且有大约  $0.1\mu_B$  来源于最近邻 Zn 离子. 而我们对薄膜结构的计算结果表明,N,Zn,O 离子磁矩随 N 位置的不同而发生变化(见表 1). 对于 N 掺杂 ZnO 晶体研究表明 N 和 O 之间的相互作用对其铁磁性有着重要的影响,这与我们对 N 掺杂(1120) ZnO 薄膜的研究结果相一致.

## 4. 结 论

一个 N 原子掺杂的 ZnO 薄膜显示出自旋极化现象,这自旋极化来源于 N 2p, O 2p 和 Zn 3d. 对于两个 N 原子掺杂的 ZnO 薄膜,N 原子之间显现 FM 稳定性,这 FM 稳定性可以通过 N 原子能级之间的耦合进行解释,并且这 FM 耦合具有长程的特征. 利用 Heisenberg 的局域电子模型分析了磁交换系数和居里转变温度,因为磁交换系数与原子磁矩的平方成反比,N,O,Zn 离子磁矩相对较小,导致 N 掺杂的 ZnO 磁交换系数较大. 该模型能分析 N 与次近邻 O 离子之间的磁相互作用,但未能有效分析 N 原子之间的 FM 耦合. N 掺杂的 ZnO 薄膜中由于磁矩较小,因此该薄膜显示弱铁磁特征.

本工作在计算中得到了西南大学物理科学与技术学院袁宏宽老师的帮助,在此我们表示衷心的感谢.

- 
- [1] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F, 2008 *Materials Science and Engineering R* **62** 1
- [2] Schallenberg T, Munekata H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042507
- [3] Nazmul A M, Sugahara S, Tanaka M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 241308
- [4] Shi L B, Kang L, Jin J W, Chi F 2009 *Chin Phys. B* **18** 4418
- [5] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺、李祥、高院玲、于宙、龙雪、刘颖 2009 物理学报 **59** 2018]
- [6] Liu X C, Lu Z H, Zhang F M 2010 *Chin Phys. B* **19** 027502
- [7] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056101
- [8] Shi H L, Duan Y F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 073903
- [9] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
- [10] Zhou S Q, Xu Q Y, Potzger K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 232507
- [11] Herng T S, Lau S P, Wang L, Zhao B C, Yu S F, Tanemura M, Akaike A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 012505
- [12] Shen L, Wu R Q, Pan H, Peng G W, Yang M, Sha Z D, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 073306
- [13] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [14] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [15] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [16] Yang Y, Qi J, Zhang Y, Liao Q, Tang L, Qin Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 183117
- [17] Assadi M H N, Zhang Y B, Li S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043906

- [18] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115407
- [19] WaLsh A, Silva J L F, Wei S H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 256401
- [20] Dev P, Xue Y and Zhang P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 117204
- [21] Turek I, Kudrnovsk J, Bihlmayer G, Blugel S 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 2771
- [22] Kurz P, Bihlmayer G, Blugel S 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 6353
- [23] Bergqvist L, Kudrnovsky J, Drchal V, Korzhavyi P, Turek I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 137202
- [24] Wu Q Y, Chen Z G, Wu R, Xu G G, Huang Z G, Zhang F M, Du Y W 2007 *Solid State Communications* **142** 242
- [25] Shi L B, Jin J W, Xu C Y 2010 *Modern Physics Letters B* **21** 71

## Magnetic properties of N-doped(11 $\bar{2}$ 0) ZnO thin films\*

Li Ming-Biao Zhang Tian-Xian Shi Li-Bin<sup>†</sup>

(School of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

(Received 22 October 2010; revised manuscript received 7 December 2010)

### Abstract

By using the first principles method based on the density function theory (DFT) and the local density approximation (LDA), we study the ferromagnetic properties in N-doped(11 $\bar{2}$ 0) ZnO thin films. Magnetic properties in one-N-doped ZnO are investigated. The spontaneous spin polarization comes from N 2p, O 2p and Zn 3d. Magnetic properties in two-N-doped ZnO are also investigated. The calculated results show that ferromagnetism (FM) coupling between N atoms is more energetically favorable for nine geometrically distinct configurations. The origin of the FM state in N-doped ZnO is also discussed by analyzing the coupling of N levels. Finally, the magnetic exchange coefficient and the Curie temperature are discussed. The result indicates that N-doped ZnO thin films show weak FM properties.

**Keywords:** the first principles, semiconductor, ferromagnetism

**PACS:** 75.50. Pa, 71.55. Gs, 75.30. Hx

\* Project supported by the Science Foundation from Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. L2010003).

† E-mail: slb0813@sohu.com