

新型稀磁半导体 Mn 掺杂 LiZnAs 的第一性原理研究*

王爱玲 毋志民[†] 王聪 胡爱元 赵若禹

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

(2012 年 12 月 16 日收到; 2013 年 3 月 25 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 对纯 LiZnAs, Mn 掺杂的 LiZnAs, Li 过量和不足下 Mn 掺杂的 LiZnAs 体系进行几何结构优化, 计算并对比分析了体系的电子结构、半金属性、光学性质及形成能. 结果表明新型稀磁半导体 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As, Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 和 Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 均表现为 100% 自旋注入, 材料均具有半金属性, Li 过量和不足下体系的半金属性明显增强. Li 过量可以提高体系的居里温度, 改善材料的导电性, 使体系的形成能降低. 说明 LiZnAs 半导体可以实现自旋和电荷注入机理的分离, 磁性和电性可以分别通过 Mn 的掺入和 Li 的含量进行调控. 进一步对比分析光学性质发现, 低能区的介电函数虚部和复折射率函数明显受到 Li 的化学计量数的影响.

关键词: Mn 掺杂 LiZnAs, 电子结构, 光学性质, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A-, 71.15.DX, 85.75.-d DOI: 10.7498/aps.62.137101

1 引言

随着信息存储密度迅猛增长, 为突破 Moor 定律瓶颈, 需要发展集成度更高、运行速率更快、能耗更低的新信息存储载体. 解决这个关键问题的最可能的突破口是在制作和研发工艺成熟的半导体中注入自旋, 形成兼具电荷属性和自旋特性的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor, DMS)^[1], DMS 这一潜在应用^[2] 使其得到广泛的研究^[3-7]. 但是传统的 III-V 和 II-VI 族半导体中掺入过渡金属, 存在两方面不足. 首先, 在引入自旋的同时也引入载流子, 这种自旋和电荷的捆绑效应严重制约了电性和磁性的调控维度. 其次, 基于 III-V 族 DMS 的不等价代替导致磁性离子化学溶解度严重受限, Mn 的平均溶解度不足 1%, 仅可形成亚稳态薄膜材料^[1], 材料的质量严重依赖于制备方法并对热处理过程有较高的敏感性^[8].

近期, Masek 等^[9] 和 Jin 等^[10] 通过理论和实验发现了一类新型的 I-II-V 族 Li_{1+y}(Zn_{1-x}Mn_x)As 稀磁半导体, 实现了电荷与自旋的分别注入和调控.

Masek 等^[9] 利用 LDA+*U* 的计算方法, 发现 Li(Zn, Mn)As 具有较高的 Mn 溶解性, 比 (Ga, Mn)As 具有较高的居里温度 (Curie temperature, T_C), 通过调节 Li 的化学计量数即可实现可控的载流子浓度. Jin 等^[10] 通过实验发现 Li(Zn, Mn)As 在 3% Mn 掺杂量即可具有接近 3 个 Bohr 磁子的饱和磁矩, 由于 LiZnAs, LiFeAs, LiMnAs 具有可匹配的晶格参数^[11-15], 这为设计基于磁性、半导体和超导体的异质结, 探索新的物理效应和新的应用特性提供了重要可能. 另外, Sato 等^[16] 利用 Korringa-Kohn-Rostoker 方法的相干近似理论计算了 Mn 掺杂 LiZnAs, LiZnP, LiZnN 体系的电子结构, 发现 Li 空位可抑制体系的亚稳态分解, 诱导 Mn 离子间的铁磁交换作用, 提高体系的 T_C .

为了进一步寻找探究提高 T_C 和磁性 Mn 离子溶解度, 同时实现自旋和电荷分离调控的方法, 本文利用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法^[17-20] 对新型稀磁半导体 Mn 掺杂 LiZnAs 体系进行研究. 采用平面波超软赝势法 (plane-wave pseudopotential, PWP), 对 24 原子超晶胞 LiZnAs, Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As,

* 国家自然科学基金 (批准号: 612011119)、教育部科学技术重点项目 (批准号: 211152)、重庆市教委科技项目 (批准号: KJ110634) 和重庆市高校创新团队项目 (批准号: 201013) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zmwu@cqnu.edu.cn

$\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 和 $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 进行了几何结构优化, 计算了体系的电子结构、自旋轨道态密度、能带、介电函数和复折射率函数. 对比分析了体系的晶格结构、电磁性质和光学性质, 发现 Li 过量可以提高体系的 T_C , 改善材料的导电性, 使体系的形成能降低. 从而实现自旋和电荷注入机理的分离, 为进一步的实验研究提供了有意义的参考.

2 模型结构与计算方法

2.1 模型构建

LiZnAs 属于反萤石结构 [21–23], 空间群为 $F-43m$, 阴离子 As 呈立方密堆积, 阳离子 Zn, Li 填充在四面体间隙中, 阴阳离子的配位数分别为 4 和 8. 构建模型 [9] 时可以将 LiZnAs 看做是一个闪锌矿 (zinc blende, ZB) 结构的 ZnAs 二元复合 (类似 GaAs), 然后在邻近 As 四面体间隙填上 Li. LiZnAs 是稳定的直接带隙半导体 [10,22], 且带隙与 GaAs 接

近 [24], 可以通过元素 Li, Zn, As 的高温反应生长制备. 文中计算基于超晶胞模型, 取 $2 \times 1 \times 1$ (24 个原子) 超晶胞体系, 每个超晶胞包含 8 个 Li, 8 个 Zn 和 8 个 As 原子. 掺杂时, 分别由 Mn_{Zn} (Mn 替换 Zn), $\text{Mn}_{\text{Zn}}-\text{I}_{\text{Li}}$ (Li 过量时 Mn 替换 Zn) 共存和 $\text{Mn}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Li}}$ (Li 缺陷时 Mn 替换 Zn) 三种方式来实现掺杂, 而 I_{Li} , V_{Li} 分别实现了 1, 2, 3 三个不同位置的优化计算. 超晶胞模型如图 1 所示.

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 [25] 完成的. 计算中采用周期性边界条件, 利用局域自旋密度近似 (located spin density approximation, LSDA) 处理电子间的交换关联能. 为减少平面波基矢组展开个数, 电子波函数采用平面波超软赝势法 [26] 描述离子实与价电子间的相互作用, 选取 Li, Zn, As, Mn 的价电子组态分别为 $\text{Li}:1s^1$, $\text{Zn}:3d^{10}4s^2$, $\text{As}:3d^{10}4s^24p^3$, $\text{Mn}:3d^54s^2$ (Mn 自旋态设

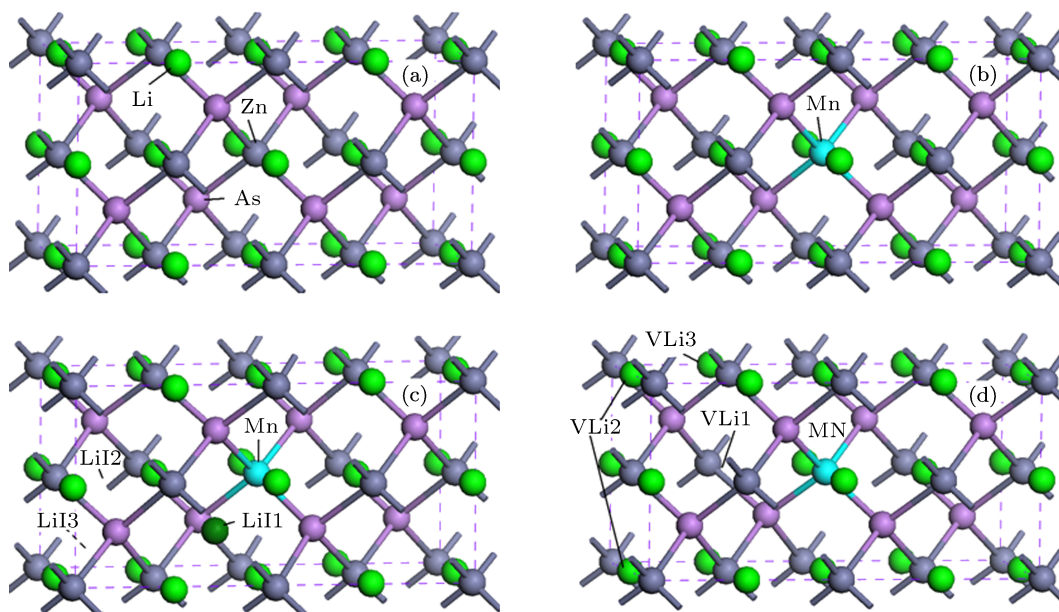


图 1 图 1 24 原子体系超晶胞结构图 (a) LiZnAs ; (b) $\text{Li}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$; (c) $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$; (d) $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$

定为向上). 为了得到可靠的计算结果, 计算开始时选取了不同的平面波截止能 (E_{cut}) 计算本征 LiZnAs 的晶格常数、自由能发现当 E_{cut} 由 380 eV 增至 440 eV 时体系各项参数趋于定值而达到收敛, 因此, 在倒易的 K 空间, 文中所有的计算都选取 $E_{\text{cut}} = 400$ eV. 体系总能和电荷密度在对布里渊 (Brillouin) 区的积分计算采用 Monkhorst-Park [27] 方

案, 对超晶胞体系 K 网格点均选取为 $4 \times 4 \times 4$, 以保证体系能量在准完备平面波基水平上的收敛. 其自洽收敛精度为 2×10^{-6} eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准为 0.5 eV/nm, 晶体应力收敛标准为 0.1 GPa, 原子的最大位移收敛标准为 0.002 nm. 为使计算结果更加精确, 计算中先优化晶胞结构, 根据所得晶胞参数再优化内坐标. 文中在 Mn 位置

固定下, 分别对 Li 在 1,2,3 不同位置过量 (I_{Li}) 和在 1/2/3' 位置不足 (V_{Li}) 的情况进行了计算. 优化后的晶格常数和自由能如表 1 所示, 分析发现最为稳定的 I_{Li} 和 V_{Li} 结构为 3 和 3' 位置, 最后以此结构为基础计算各种性质.

3 计算结果与讨论

3.1 LiZnAs 体相计算及其电子结构

为了与 $Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As$, $Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As$ 和 $Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As$ 电子结构进行分析比较, 首先利用 LSDA 和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 两种方法对 LiZnAs 超原胞进行几何结构优化, 所得晶格结构参数与实验值的比较如表 2 所示. 可以看出两种方法

优化后 $c/a = 1.000$, 与实验值 1.000 都能很好地符合^[10,24], 但是 LSDA 计算出的带隙 (E_g) 更接近实验值, 自由能更低, 因此本文选择了 LSDA 对体系进行电子结构等性质的计算.

图 2 为 LiZnAs($2 \times 1 \times 1$) 超原胞能带结构和态密度图. 可以看出, LiZnAs 为直接带隙半导体, 这与 Deng^[10] 和 Kuriyama^[24] 等实验报道结果一致. 导带底和价带顶都位于 Brillouin 的 G 点, 价带顶主要由 As4p 态构成, 导带底主要由 Zn4s, As4s4p 态构成, Zn3d 态位于能带结构深处. 计算所得的 $E_g = 0.858$ eV, 该结果与同等条件下 GGA 计算结果相比更接近实验值, 但仍小于实验值 $E_g = 1.61$ eV, 这是因为计算中采用的 DFT 为基态理论, 而能隙属于激发态, 因此计算结果偏低^[28]. 但这并不影响对 LiZnAs 及其掺杂体系电子结构和性质的理论分析.

表 1 不同位置 Li 过量或 Li 不足计算 LiZnAs:Mn 的晶格常数、自由能

晶胞	晶格常数/Å			自由能/eV
	a	b	c	
$Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-1$	0.5776	0.5782	0.5782	-15734.18750
$Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-2$	0.6053	0.5745	0.5745	-15731.56268
$Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-3$	0.5775	0.5781	0.5781	-15734.19397
$Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-1'$	0.5734	0.5714	0.5715	-15356.63782
$Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-2'$	0.5724	0.5721	0.5721	-15356.58747
$Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As-3'$	0.5721	0.5720	0.5722	-15356.64584

表 2 LSDA 和 GGA+S 优化后 LiZnAs 晶格常数、带隙与实验值^[10,24] 比较

晶格结构常数	计算值 (LSDA)	计算值 (GGA)	实验值 ^[10,24]
a/nm	0.5758	0.5960	0.5940
c/nm	0.5758	0.5960	0.5940
c/a	1.00	1.00	1.00
带隙 E_g /eV	0.858	0.551	1.61 ^[10] 1.51(300 K) 1.61(77 K) ^[24]
自由能/eV	-8394.04103	-8294.04103	—

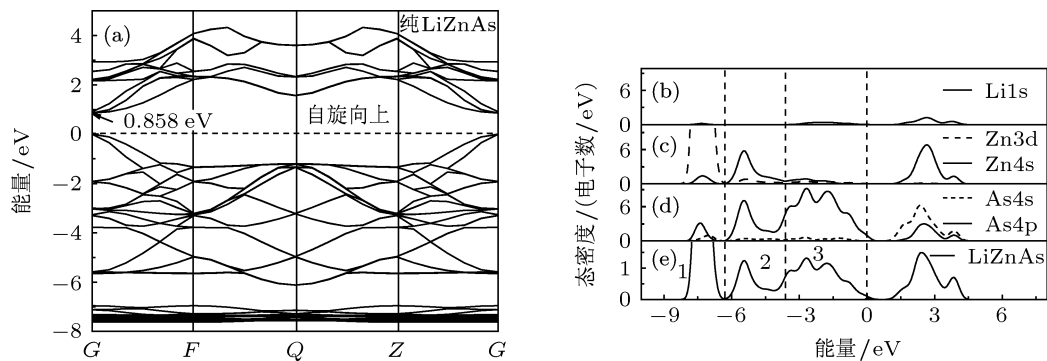


图 2 (a) 纯 LiZnAs($2 \times 1 \times 1$) 超原胞能带结构图; Li(b), Zn(c), As(d), LiZnAs(e) 的分波态密度图

图 2(b), (c), (d) 和 (e) 给出了 LiZnAs 的分波态密度和总态密度, LiZnAs 的价带顶主要有 3 组能级组成, 即 -8.23 eV 到 -6.35 eV 的带 1, -6.35 eV 到 -3.62 eV 的带 2 和 -3.62 eV— 0.00 eV 的带 3(见图 2(e) 中标注的 1, 2, 3). 带 1 主要来源于 Zn3d 和少量的 Zn4sAs4pAs4sLi1s 电子, Zn 原子的 3d 态电子峰值很尖锐, 显示出较强的局域性, 处于能级深处, 与其他价带之间无明显的相互作用. 带 2 主要分布 Zn4sAs4p 和少量的 Zn3dAs4p 电子. 带 3 宽度大约 3.62 eV, 该区域主要分布 As4p 和少量的 Li1sZn4sAs4sZn3d 电子, 且 As4p 态电子决

定了价带顶的位置. LiZnAs 的导带主要来源于 Zn4sAs4sAs4p 和少量的 Li1sZn3d 电子.

3.2 LiZn_{0.875}Mn_{0.125}As 的电子结构

图 3(a), (b) 为超胞 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的自旋能带结构图, Mn 掺杂后仍然为直接禁带半导体, 导带底和价带顶都在 Brillouin 区 G 点, 其带隙 $E_g = 1.643$ eV, 较未掺杂的 0.858 eV 明显增大, 应该是加入合金 Mn 成分所致. Mn 掺入后显著的变化是出现了与 Mn 有关的自旋极化杂质带, 杂质带

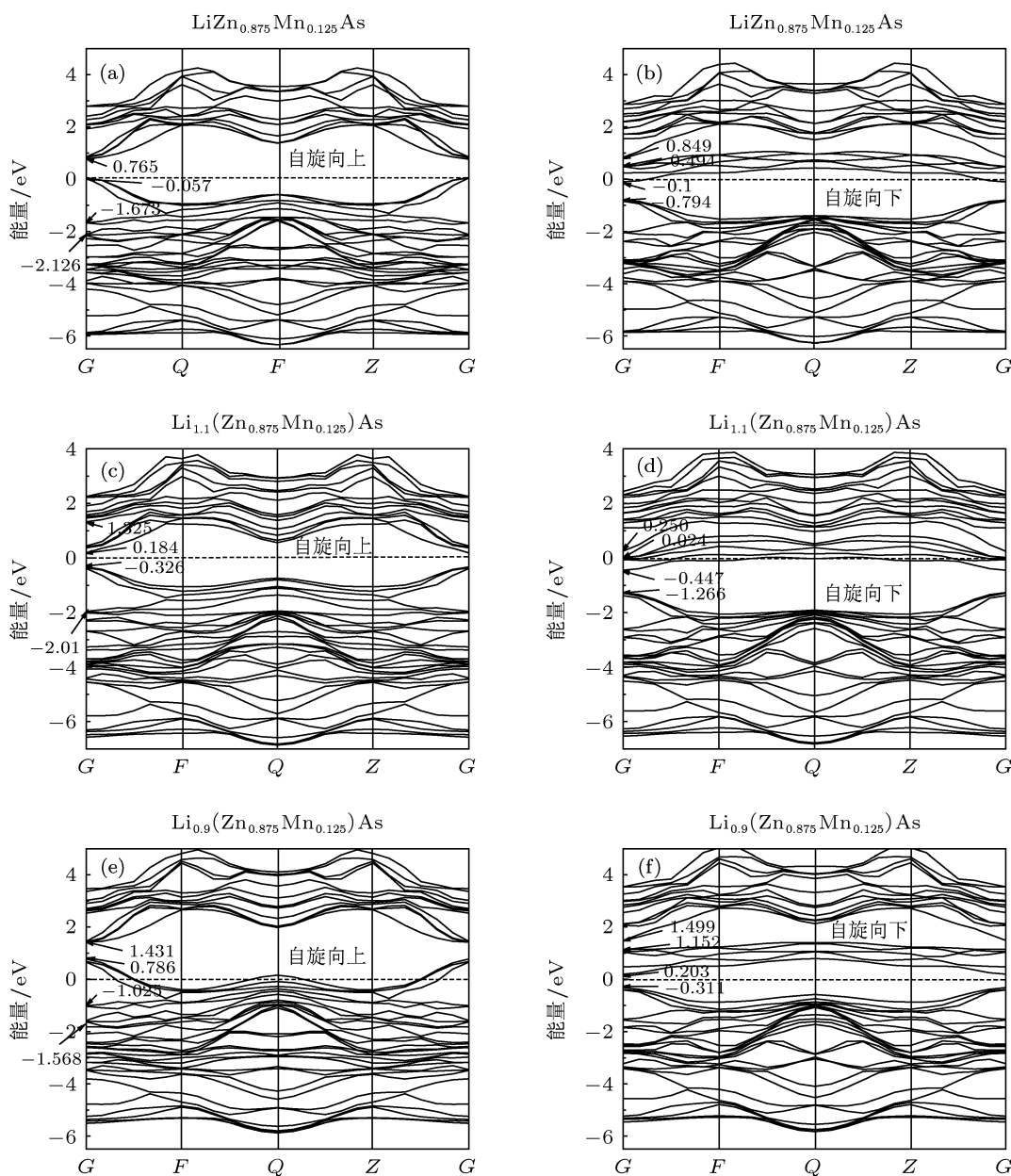


图 3 自旋极化能带结构 (a), (b) LiZn_{0.875}Mn_{0.125}As; (c), (d) Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As; (e), (f) Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As

宽度为 0.594 eV, 位于价带顶上方 $E_V + 0.694$ eV 处, 费米能级 (E_F) 贯穿于杂质带中, 材料表现为半金属性, 半金属能隙为 0.057 eV(如表 3 所示). 自旋向

下贯穿 E_F , 而自旋向上 E_F 上移, 靠近导带, 明显表现为自旋注入, 即杂质带中通过有效质量传输产生 100% 的自旋极化载荷子注入.

表 3 LiZnAs:Mn 与 Li 过量和不足下 LiZnAs:Mn 的能隙相关值

晶胞	晶格常数		带隙 E_g /eV	杂质带度/eV	半金属能隙/eV	磁矩 / μ_B	形成能/eV
	a	$b = c$					
Li(Zn _{0.875} Mn _{0.125})As	0.5759	0.5763	1.643	0.594	0.057	4.92	-2.212
Li _{1.1} (Zn _{0.875} Mn _{0.125})As	0.5776	0.5782	1.516	0.471	0.184	4.00	-4.235
Li _{0.9} (Zn _{0.875} Mn _{0.125})As	0.5721	0.5721	1.810	0.949	0.203	4.00	1.015

3.3 Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 和 Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的电子结构

图 3(c), (d) 为 Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的自旋极化能带结构图, Li 过量时材料仍然为直接禁带半导体, 导带底和价带顶都在 Brillouin 区 G 点. 结合表 3 可看出, 其 $E_g = 1.516$ eV, 比只掺 Mn 时的 1.643 eV 略微减小, 对比态密度图可知, 这是因为 Li 过量情况下杂质带宽度为 0.471 eV, 较只掺 Mn 时的 0.594 eV 变窄, E_F 向导带移动的缘故. 杂质带位于价带顶上方 $E_V + 0.819$ eV 处, 自旋向下 E_F 贯穿于杂质带中, 而自旋向上未占据费米面, 明显表现为自旋注入, 即杂质带中通过有效质量传输产生 100% 的自旋极化载荷子注入, 材料仍然表现为半金属性, 半金属能隙为 0.184 eV, 较只掺 Mn 时半金属性明显增强.

图 3(e), (f) 为 Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的自旋能带结构图, Li 不足时仍然没有改变材料直接禁带半导体的性质, 导带底和价带顶都在 Brillouin 区 G 点. 其 $E_g = 1.810$ eV 比只掺 Mn 时的 1.643 eV 和 Li 过量时的 1.516 eV 都有所增大, 这是因为与 Mn 有关的自旋极化杂质带宽度为 0.949 eV, 比只掺 Mn 时的 0.594 eV 和 Li 过量时的 0.471 eV 都明显变宽, E_F 向价带移动的缘故. 杂质带位于价带顶上方 $E_V + 0.514$ eV 处. 自旋向上 E_F 贯穿于杂质带中, 材料仍表现为半金属性, 半金属能隙为 0.203 eV, 相对于 Li 过量时 Mn 掺杂的半金属性稍有增强, 半金属性更加稳定.

图 4(a), (b) 分别为纯 LiZnAs, Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的自旋轨道分波态密度图, 0 以上和 0 以下部分分别表示自旋向上和自旋向下. 1, 2, 3 峰分别对应无掺杂时的带 1, 2, 3(图 2(e) 标注). 图 4(b) 中 1 峰在 -8.53 eV 到 -6.65 eV 之间, As4pZn4s 电子分态密度对 1 峰总态密度贡献最大, 因此 1 峰主要来

自 As 原子的 4p 轨道电子, Zn 原子的 4s 轨道电子和少量的 As4s, Li1s 和 Mn3d 电子的贡献. 2 峰在 -6.65 eV 到 -3.92 eV 之间, 主要来自 As4pZn4s 电子与少量的 Li1sZn4sAs4s 和 Mn3d 电子, 1 峰和 2 峰自旋向下和自旋向上的状态数基本相等. 3 峰在 -3.92 eV—0 eV 之间, 主要来自 As4pMn3d 与少量的 Zn4sAs4s 和 Li1s 电子. 1, 2, 3 峰比无掺杂时的能量位置 (-8.23 eV—0 eV) 整体下降了 0.30 eV, 这是由于 Mn 的掺入使得 Mn3d 和 As4pLi1sZn4sAs4s 轨道杂化引起的. 对比图 4(a), (b) 的自旋轨道分波态密度“共振”峰可知, 半导体能隙中的 10 条杂质能级对应的 3, 4 峰都是由 sp-d 杂化形成, 并且 Mn3d 电子对总态密度的贡献最大. 由于 sp-d 杂化使自旋产生劈裂, 自旋向上部分 3 峰变得更尖锐, 左次峰消失, 右次峰变强, 自旋向下部分出现新的峰值 4 峰. 3, 4 峰都穿过费米能级, 3 峰对应的 e_g 能级和 4 峰对应的 t_{2g} 能级都被部分填充, 材料的自旋向上的电子数稍多于自旋向下的电子数, 这从一定程度上解释了 Mn 掺杂 LiZnAs 的磁性. 由于 3, 4 峰都穿越费米面, Mn 引起的自旋劈裂较小, 导致 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的半金属能隙比较小.

图 4(c) 为 Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的情况, 1, 2, 3, 4 峰都向低能级方向移动, 3 峰对应空能级, 4 峰穿过费米能级, 因此整个体系的磁性来源主要是 4 峰, 对应的 t_{2g} 能级被两个自旋向下的电子全部填满, 从而导致材料自旋向下的电子数多于自旋向上的电子数. 与 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 相比, Mn 引起的自旋劈裂明显增大, 半金属能隙显著加宽, 半金属稳定性增强. 图 4(d) 为 Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的态密度图, 呈现与 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 相似的规律, 只是 3, 4 峰都向较高能级移动, 自旋向上电子数更多于自旋向下的电子数, Mn 引起的自旋劈裂较 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 和 Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 更大, 因此半金属能隙最大, 半金属性最稳定.

图4(b), (c), (d)的插图分别为三种情况下Mn3d在 E_F 处的放大值. 结合表3可看出, Li过量后 E_F 处Mn3d浓度 $n_{3d}(E_F)$ 从只掺Mn时的0.72增大至2.41, 杂质带宽度从0.594 eV变窄至0.471 eV, Li不足时的 $n_{3d}(E_F)$ 为0.42, 杂质带宽度为0.949 eV. 根据Zener理论, T_c 与 $n_{3d}(E_F)$ 和杂质带宽度 W 存在如下关系^[29]:

$$T_c \propto W \cdot n_{3d}(E_F). \quad (1)$$

由(1)式计算结果推知, Li过量后体系的 T_c 升高, Li不足时 T_c 降低. 而从图4显示的 E_F 处的Li1s, As4s, Zn4s态密度可以看出, Li过量后不仅提高材料的 T_c , 还使载流子浓度增加, 从而增强了材料的导电性. 表3还给出了磁矩计算结果, $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 和 $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 的磁矩较只掺Mn时都有所减小, Li含量对体系磁性的影响, 可能是由于Li含量的变化导致Zn有效载流子浓度的变化引起的. 这与Jin等^[10]提到的霍尔测试显示Mn掺杂浓度为0—0.15的Li过量体系都为p型的结果是一致的. 我们还计算了体系的

形成能(如表3), $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 形成能比 $\text{LiZn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}$ 降低了2.023 eV.

由以上分析可以看出, 新型稀磁半导体Mn掺杂LiZnAs通过增加Li的化学计量数可以增强材料的导电性, 提高 T_c , 同时使体系的形成能降低, 材料的稳定性增强. 说明LiZnAs半导体可以通过Mn的掺入和改变Li的化学计量数实现自旋与电荷注入机理的分离, 对实验有重要的指导意义.

3.4 光学性质

对材料光学性质的研究, 是分析研究材料电子结构等各种相关物理性质的有效技术手段^[30], 本文计算并分析了掺杂前后的介电函数和复折射率函数. 根据半导体光学性质, 在线性响应范围内半导体的宏观光学性质能够用复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ 来描述, 其中, $\epsilon_r = n^2(\omega) + k^2(\omega)$, $\epsilon_i = 2nk$. 根据直接跃迁定义和克喇末-克朗尼格(Kramers-Kronig)色散关系可推得晶体的介电函数实部、虚部、反射率、吸收系数、复折射率等^[18,19,31].

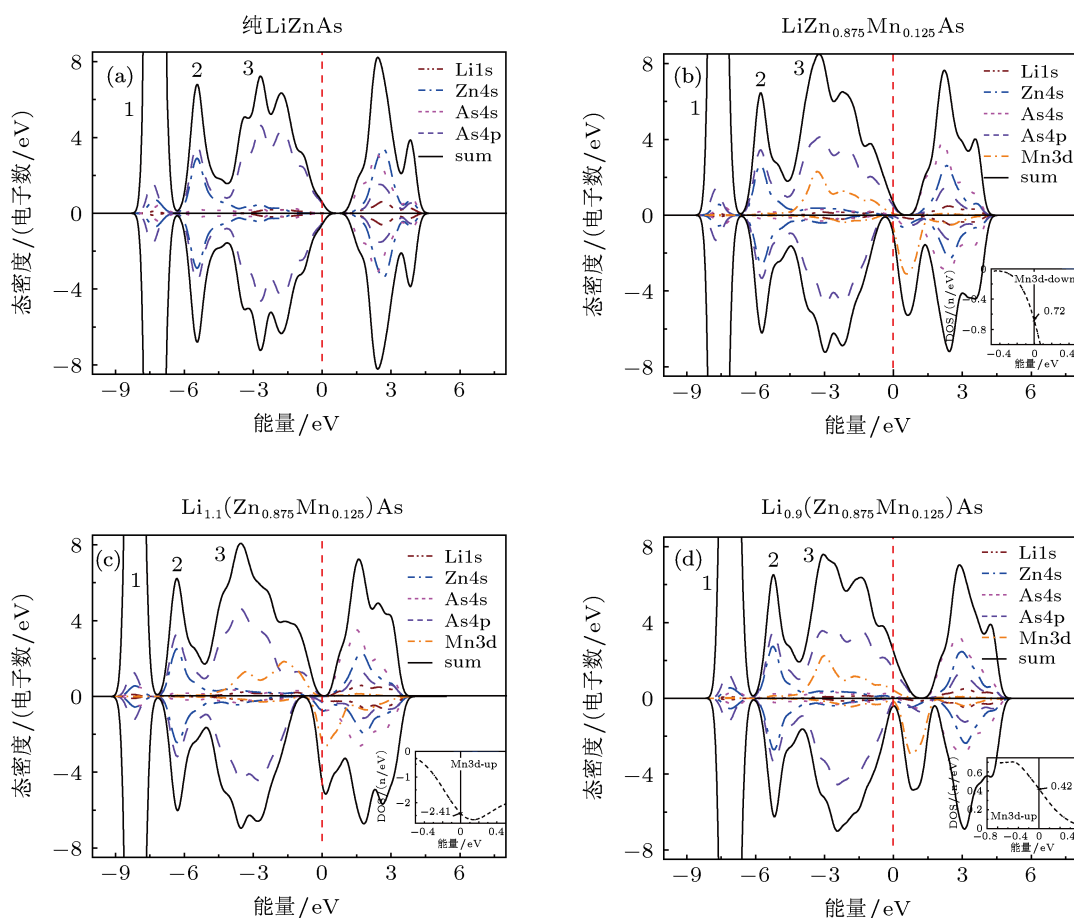
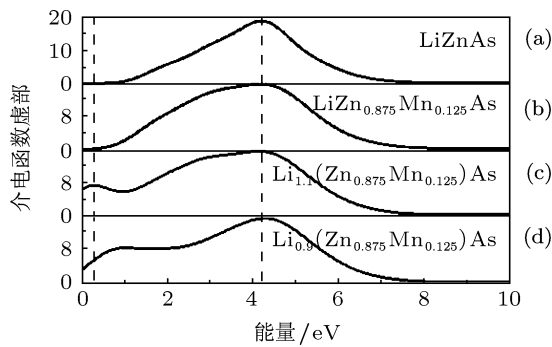


图4 自旋极化态密度图 (a) LiZnAs ; (b) $\text{LiZn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}$; (c) $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$; (d) $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$; (b), (c)和(d)图中插图分别为三种情况下Mn3d在 E_F 处的态密度放大值

3.4.1 介电函数虚部

纯 LiZnAs, Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As, Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 和 Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的介电函数虚部如图 5(a), (b), (c), (d) 所示. 材料都为直接带隙半导体, 能级间的跃迁产生了其光谱, 可由能带结构和态密度来解释其介电峰的来源 [18,19]. 从图 5(a) 中可以看, LiZnAs 只在能量为 4.21 eV 处出现介电峰, 对比态密度图 2(b), (c) 和 (d), 在能量为 4.10 eV 处对应直接跃迁, 与价带顶到导带底的跃迁有关, 主要是 As4p 态跃迁的结果, 但它的值偏大, 这是由于计算方法采用 LDA 造成的. 图 5(b), (c) 和 (d) 与图 5(a) 的曲线形状类似, 只是直接跃迁对应的介电峰稍偏高能量移动, 且峰值略有减小, 这是由于三种情况下 Mn 的掺入使得光学带隙都增大的缘故. 图 5(c), (d) 的明显变化是在低能区都出现了新的介电峰, 对应的能量分别为 0.29 eV 和 1.03 eV, 这是由于掺入 Li 的化学计量数发生变化所引起的.



3.4.2 复折射率函数

本文还计算了 LiZnAs, Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As, Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 和 Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的复折射率函数, 如图 5(e), (f), (g), (h) 所示. 纯 LiZnAs 的 $n_0 = 3.27$, 在光子能量 $E < 0.83$ eV 的低能区虚部 $n(\epsilon_i)$ 几乎为 0, 而实部为常数; 在光子能量 $E > 12.8$ eV 的高能区虚部 $n(\epsilon_i)$ 的值接近 0, 实部 $n(\epsilon_r)$ 的值变化比较小, 表明 LiZnAs 体系对高频率的电磁波吸收较弱, 在高频区它们的折射率几乎为常数. 比较图 5(f) 和 (e), 图形形状基本一样, 只是图 5(f) 峰值略微向高能方向偏移, $n_0 = 3.55$, 稍有增大, 这是由于 Mn 的加入引起 sp-d 轨道杂化使能带偏移而引起的. 图 5(g) 与图 5(h) 中 $n_0 = 5.68$ 和 $n_0 = 5.07$, 较 $n_0 = 3.27$ 明显增大, 这是由于 Li 的化学计量数变化引起的. 在光子能量 $E > 12.8$ eV 高能区与本征 LiZnAs 趋势相同, 但在低能区实部和虚部都有所变化, 主要是因为 Li 的化学计量数改变后, 电磁波通过的介质密度不同, 造成折射率函数发生变化.

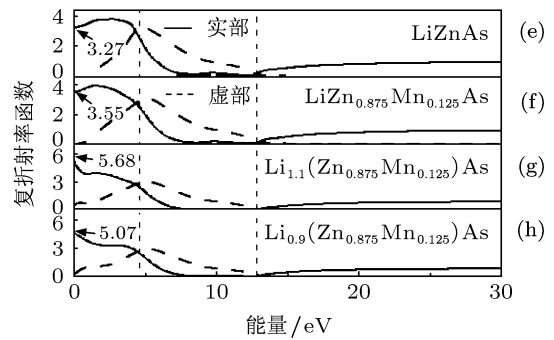


图 5 纯 LiZnAs 及掺杂体系的介电函数虚部 (a), (b), (c), (d) 和复折射率函数 (e), (f), (g), (h)

4 结论

本文采用平面波超软赝势和局域自旋密度近似的第一性原理计算方法, 对本征 LiZnAs 和新型稀磁半导体 Li(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As, Li_{1.1}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As, Li_{0.9}(Zn_{0.875}Mn_{0.125})As 的超晶胞进行几何优化, 计算了它们的电子结构、能带、态密度、光学性质及形成能等. 结果表明: Mn 的掺入使得 Mn3d 与 As4pAs4sZn4sLi1s 发生 sp-d 轨道杂化, 产生自旋极化杂质带, 体系均表现

为半金属性. Li 过量和不足下体系的半金属性都明显增强, 半金属能隙从原来的 0.057 eV 分别增加到 0.203 eV 和 0.857 eV. Li 过量可以提高体系的居里温度, 改善材料的导电性, 使材料的形成能降低. 表明 LiZnAs 半导体可以实现自旋和电荷注入机理的分离. 通过分析比较光学性质发现, Mn 的掺入使得光学带隙增大, 直接跃迁对应的介电峰稍向偏高能方向移动, 且峰值略有减小, Li 的化学计量数的变化使得介电函数虚部在低能区出现了新的介电峰, 复折射率函数也发生明显的变化.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [3] Dietl T 2010 *Nature Mater.* **9** 965
- [4] Marques M, Ferreira L G, Teles L K, Scolfaro L M R, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224409
- [5] Liu C, Yun F, Morkoç H 2005 *Journal of Materials Science: Materials in electronics* **16** 555
- [6] Sasaki T, Sonoda S, Yamamoto Y, Suga K, Shimizu S, Kindo K, Hori H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7911
- [7] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovsky J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [8] Potashnik S J, Ku K C, Chun S H, Berry J J, Samarth N, Schiffer P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1495
- [9] Mašek J, Kudrnovský J, Máca F, Gallagher B L, Champion R P, Gregory D H, Jungwirth T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 067202
- [10] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, Wang X C, Zhu J L, Feng S M, Chen L C, Yu R C, Arguello C, Goko T, Ning F L, Zhang J S, Wang Y Y, Aczel A A, Munsie T, Williams T J, Luke G M, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T U, Gu Bo, Maekawa S, Morris G D, Uemura Y J 2011 *Nature Communications* **2** 422
- [11] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C, Li F Y, Jin C Q 2008 *Solid State Communications* **148** 538
- [12] Chu C W, Chen F, Gooch M, Guloyd A M, Lorenza B, Lvd B, Sasmala K, Tangd Z J, Tappd J H, Xuea Y Y 2009 *Physica C* **469** 326
- [13] Pitcher M J, Parker D R, Adamson P, Herkelrath S J C, Boothroyd A T, Ibberson R M, Brunelli M, Clarke S J 2008 *Chem. Commun.* **45** 5918
- [14] Jungwirth T, Novák V, Martí X, Cukr M, Máca F, Shick A B, Mašek J, Horodyská P, Němec P, Holý V, Zemek J, Kužel P, Němec I, Gallagher B L, Champion R P, Foxon C T, Wunderlich J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 035321
- [15] Wijnheijmer A P, Martí X, Holý V, Cukr M, Novák V, Jungwirth T, Koenraad P M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 112107
- [16] Sato K, Fujimoto S, Fujii H, Fukushima T, Katayama-Yoshida H 2012 *Physica B: Condensed Matter* **407** 2950
- [17] 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]
- [18] Xing H Y, Fan G H, Zhao D G, He M, Zhang Y, Zhou T M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6513 (in Chinese) [邢海英, 范广涵, 赵德刚, 何苗, 章勇, 周天明 2008 物理学报 **57** 6513]
- [19] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0450 (in Chinese) [邢海英, 范广涵, 章勇, 赵德刚 2009 物理学报 **58** 0450]
- [20] Zhang X Y, Chen Z W, Qi Y P, Feng Y, Zhao L, Qi L, Ma M Z, Liu R P, Wang W K 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1032
- [21] Wood D M, Zunger A, Groot R de 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2570
- [22] Kuriyama K, Nakamura F 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4439
- [23] Wei S H, Zunger A 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 528
- [24] Kuriyama K, Kato T, Kawada K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11452
- [25] Gonze X, Amadon B, Anglade P M, Beuken J M, Bottin F, Boulanger P, Bruneval F, Caliste D, Caracas R, Côté M, Deutsch T, Genovese L, Ghosez Ph, Giantomassi M, Goedecker S, Hamann D R, Hermet P, Jollet F, Jomard G, Leroux S, Mancini M, Mazevet S, Oliveira M J T, Onida G, Pouillon Y, Rangel T, Rignanese G M, Sangalli D, Shaltaf R, Torrent M, Verstraete M J, Zerah G, Zwanziger J W 2009 *Computer Phys. Comm.* **180** 2582
- [26] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Shang G, Peacock P W, Robertson J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 106
- [29] Dinh V A, Sato K, Katayama-Yoshida H 2004 *J. Phys: Condens. Matter* **16** S5705
- [30] Tong H Y, Gu M, Tang X F, Liang L, Yao M Zh 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1549 (in Chinese) [童宏勇, 顾牡, 汤学峰, 梁玲, 姚明珍 2000 物理学报 **49** 1549]
- [31] Shen X C 1992 *Semiconductor Spectra and Optical Properties* 76 (The Second Edition) (Beijing: Science Press) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质 (第 2 版) (北京: 科学出版社) 第 76 页]

First-principles study on Mn-doped LiZnAs, a new diluted magnetic semiconductor*

Wang Ai-Ling Wu Zhi-Min[†] Wang Cong Hu Ai-Yuan Zhao Ruo-Yu

(College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

(Received 16 December 2012; revised manuscript received 25 March 2013)

Abstract

The electronic structures, half-metallic and optical properties, as well as formation energy of pure LiZnAs, Mn-doped LiZnAs and Mn-doped LiZnAs with excess and deficient of Li are geometrically optimized and calculated by using the first principle density functional theory based on the full potential linearized augmented plane wave method. Results show that in the systems of $\text{Li}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$, $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ and $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ a 100% spin injectors is revealed, and the materials exhibit half metallic. The half metallic materials with excess and deficient of Li are more stable than Mn-doped LiZnAs. Excess of Li could improve the Curie temperature and conductivity of the material, and cause the formation energy of the system decrease. So the separation of spin and charge injection mechanisms may be achieved in LiZnAs semiconductor, and the magnetic and electrical properties of diluted magnetic semiconductor may be regulated respectively by Mn doping and Li stoichiometry. In addition, the dielectric function and the complex refractive index function in the low-energy region are found to be influenced by the stoichiometry of Li.

Keywords: Mn-doped LiZnAs, electronic structures, optical properties, first-principle

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A–, 71.15.DX, 85.75.–d

DOI: 10.7498/aps.62.137101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61201119), the Key Project of Chinese Ministry Education, China (Grant No. 211152), the Basic Research Foundation of Chongqing Education Committee of China (Grant No. KJ110634), and the Foundation for the Creative Research Groups of Chongqing Higher Education of China (Grant No. 201013).

[†] Corresponding author. E-mail: zmwu@cqu.edu.cn