

Cu 掺杂 ZnO 稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算

侯清玉 许镇潮 乌云 赵二俊

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation

Hou Qing-Yu Xu Zhen-Chao Wu Yun Zhao Er-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 167201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.167201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Nb 高掺杂量对锐钛矿 TiO_2 导电和光学性能影响

Effects of Nb doping concentration on TiO_2 electrical conductivity and optical performance

物理学报.2015, 64(1): 017201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017201>

自旋场效应晶体管中隧道磁阻的势垒相关反转效应

Barrier-dependent tunneling magnetoresistance reversal effect in spin field effect transistors

物理学报.2014, 63(21): 217202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217202>

In-2N 高共掺位向对 ZnO(GGA+U) 导电性能影响的研究

Study on the effect of In-2N co-doping at preferential locality on the photoelectric function of ZnO (GGA+U)

物理学报.2014, 63(13): 137201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137201>

高氧空位浓度对金红石 TiO_2 导电性能影响的第一性原理研究

Effects of the concentration of heavily oxygen vacancy of rutile TiO_2 on electric conductivity performance from first principles study

物理学报.2013, 62(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167201>

改进型异质栅对深亚微米栅长碳化硅 MESFET 特性影响

Effects of the improved hetero-material-gate approach on sub-micron silicon carbide metal-semiconductor field-effect transistor

物理学报.2012, 61(17): 177201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177201>

Cu掺杂ZnO稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算*

侯清玉^{1)†} 许镇潮¹⁾ 乌云²⁾ 赵二俊¹⁾

1)(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2)(内蒙古化工职业学院化学工程系, 呼和浩特 010071)

(2015年2月22日收到; 2015年4月14日收到修改稿)

在Cu重掺杂量摩尔数为0.02778—0.16667的范围内, 对ZnO掺杂体系磁电性能影响的第一性原理研究鲜见报道. 采用基于自旋密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 用第一性原理计算了两种不同Cu单掺杂量 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.02778, 0.03125$) 超胞的能带结构分布和态密度分布. 结果表明, 掺杂体系是半金属化的稀磁半导体; Cu掺杂量越增加、相对自由空穴浓度越增加、空穴有效质量越减小、电子迁移率越减小、电子电导率越增加. 此结果利用电离能和Bohr半径进一步获得了证明, 计算结果与实验结果相符合. 在限定的掺杂量0.02778—0.0625的条件下, Cu单掺杂量越增加、掺杂体系的体积越减小、总能量越升高、稳定性越下降、形成能越升高、掺杂越难. 在相同掺杂量、不同有序占位Cu双掺ZnO体系的条件下, 双掺杂Cu-Cu间距越增加, 掺杂体系磁矩先增加后减小; 当沿偏 a 轴或 b 轴方向Cu—O—Cu相近邻成键时, 掺杂体系会引起磁性猝灭; 当沿偏 c 轴方向Cu—O—Cu相近邻成键时, 掺杂体系居里温度能够达到室温以上的要求. 在限定的掺杂量0.0625—0.16667的条件下, 沿偏 c 轴方向Cu—O—Cu相近邻成键时, Cu双掺杂量越增加, 掺杂体系总磁矩先增加后减小. 计算结果与实验结果变化趋势相符合.

关键词: Cu掺杂ZnO, 电子结构, 磁电性能, 第一性原理

PACS: 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.167201

1 引言

稀磁半导体具有独特的自旋电子学特性和潜在的实际应用价值, 受到了科技工作者的广泛关注. ZnO是典型的直接宽禁带半导体材料, 具有高的激子束缚能, 能够实现室温高紫外发光; 其原料丰富、价廉、环境友好. 因此, ZnO基稀磁半导体成为人们关注的焦点^[1-4].

在实验研究方面, Cu掺杂ZnO体系的磁电光性能的研究比较广泛. Drmosh等^[5]在室温下用脉冲激光沉积(PLD)方法研究了Cu掺杂ZnO体系的光学性质, 结果表明, Cu掺杂量越增加、掺杂体

系带隙宽度越变窄、吸收光谱越红移. Muthukumar和Gopalakrishnan^[6]采用共沉淀方法研究了Cu掺杂ZnO体系的红外光谱和光致发光特性的影响, 结果表明, 在Cu掺杂摩尔量为0.04—0.06的范围内, Cu掺杂量越增加, ZnO体系的吸收光谱越红移. Kim等^[7]采用磁控溅射法研究了Cu掺杂ZnO体系的导电性能的影响, 结果表明, 在Cu掺杂摩尔量为0.01—0.03的范围内, Cu掺杂量越增加, 掺杂体系电导率越强.

在理论计算研究方面, Cu掺杂ZnO体系的磁光性能的研究也比较广泛. Nia等^[8]采用基于自旋极化密度泛函理论(DFT)的第一性原理研究了Cu掺杂ZnO磁特性的影响, 结果表明, Cu单掺杂

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 21261013)、教育部“春晖计划”和内蒙古自治区高等学校科学研究项目(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

ZnO 中, 掺杂体系铁磁性稳定; Cu 双掺杂 ZnO 中, 掺杂体系铁磁性稳定. Wan 等^[9]采用基于自旋极化 DFT 的第一性原理分别研究 Cu 单掺杂和 V 单掺杂 ZnO 的磁特性, 结果表明, Cu 单掺杂和 V 单掺杂 ZnO 中, 在相同掺杂量的条件下, Cu 单掺杂 ZnO 中的磁性弱于 V 单掺杂 ZnO 中的磁性. ElAmiri 等^[10]采用 Korringa-Kohn-Rostoker 和相干势近似从头计算方法研究了 Cu 和 Fe 共掺杂 ZnO 的磁特性, 结果表明, Fe 掺杂量一定的条件下, Cu 掺杂量越增加, 掺杂体系磁性越强. Gong 等^[11]采用基于自旋极化 DFT 的第一性原理研究了 Cu 单掺杂 ZnO 中, 沿 c 轴方向加压对结构和磁特性的影响, 结果表明, 沿 c 轴方向加压为 7—8 GPa 的范围内, 掺杂体系发生相变, 稳定性下降, 铁磁性转变为顺磁性. 王锋等^[12]利用 DFT + U 计算了 CuZnO 体系的 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{O}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{O}^{++}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{O}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 磁交换耦合作用, 给出了不同束缚电荷的氧空穴 V_O 与 Cu^{2+} 离子之间的超交换机理, 提出了 CuZnO 体系中铁磁性机理为 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{O}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 束缚磁极化子模型.

大量的研究表明^[13,14], 在过渡金属掺杂的氧化物中, 室温铁磁性或反铁磁性可能来自于磁团簇的沉淀析出, 或者是来自于第二磁性相. 从实际应用的角度来看, 这些非本征的磁性行为是不受欢迎的. 为了解决磁沉淀析出的问题, 人们改用本征非磁性而又易于将其整合进入半导体母体、从而形成稀磁半导体 (DMS) 的元素作为掺杂物. 由于这些掺杂物是本征非磁性的, 它们的沉淀析出对铁磁性或反铁磁性没有任何贡献. 由于与 Cu 相关的第二相, 包括金属 Cu 和它的氧化物 (Cu_2O 和 CuO) 在内都是非磁性的^[15]. 同时, Cu 和 Zn 的晶格尺寸失配非常小, 具有较低的形成能^[16]. 因此, 为了避免关于 ZnO 中稀磁半导体铁磁性起源的争议, Cu 是用于取代过渡金属最理想的掺杂元素之一. 最近, 已有几个实验研究小组报道了 Cu 掺杂 ZnO 室温稀磁半导体的特性^[17-21]. 虽然 Cu 掺杂 ZnO 体系磁光电性能影响的研究在国内外取得了一定的成果, 但是, Cu 掺杂 ZnO 体系磁电性能影响的第一性原理研究鲜见报道. 因此, 本研究采用基于自旋极化 DFT 的第一性原理研究了 Cu 掺杂 ZnO 体系的磁光电性能, 研究发现所有不同 Cu 掺杂量的 ZnO 体系都是空穴自旋极化率 100% 的半金属化稀磁半导体. 并且, 在本文限定的掺杂

量 0.02778—0.0625 的条件下, Cu 单掺杂量越增加, 掺杂体系磁矩越增强、导电性能越强. 另外, 由于 ZnO 有单极性结构, 因此, 相同掺杂量、不同空间有序占位 Cu 双掺 ZnO 体系是铁磁性 (FM) 还是反铁磁性 (AFM), 其影响是不同的. 研究发现, 在本文限定的掺杂量 0.0625—0.16667 的条件下, 沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键时, 随 Cu 双掺杂量的增加, 掺杂体系总磁矩先增加后减小, 并且, 所有掺杂体系的居里温度都能达到室温以上的要求. 这对设计和制备新型理想的 Cu 掺杂 ZnO 空穴注入源稀磁半导体或导电功能材料有一定的理论指导作用.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

ZnO 是六方纤锌矿晶体结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 . 单胞由两个六方密堆积结构格子沿 c 轴平移套构而成. 晶格参数 $a = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5205 \text{ nm}$. 为研究 Cu 单掺杂 ZnO 体系的晶体结构、稳定性、导电性能以及判断铁磁性特征, 分别构建一个 Cu 原子替换一个 Zn 原子的 $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 超胞模型, 如图 1(a)—图 1(c) 所示; 为了判断 Cu 双掺杂 ZnO 体系是 FM 或 AFM, 由于 ZnO 具有单极性结构, 分别构建了两个 Cu 原子替换两个 Zn 原子的四种相同掺杂量不同空间有序占位的 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 超胞模型, 如图 1(d)—图 1(g) 所示; 在此基础上, 为了判断不同掺杂量 Cu 双掺沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键磁性耦合, 又分别构建了 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Cu}_{0.0833}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.8333}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$ 两种超胞模型, 如图 1(h) 和图 1(i) 所示. 判断 Cu 双掺杂 ZnO 体系是否 FM 时, 所有原子自旋向上; 判断 Cu 双掺杂 ZnO 体系是否 AFM 时, 一半原子自旋向上, 另一半原子自旋向下.

2.2 计算方法

本文采用 CASTEP(MS6.0) 软件中的自旋 DFT 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA+ U) 平面波赝势方法, 用 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述. 对所有体系超胞模型进行了几何结构优化和能量计算. 对截断能

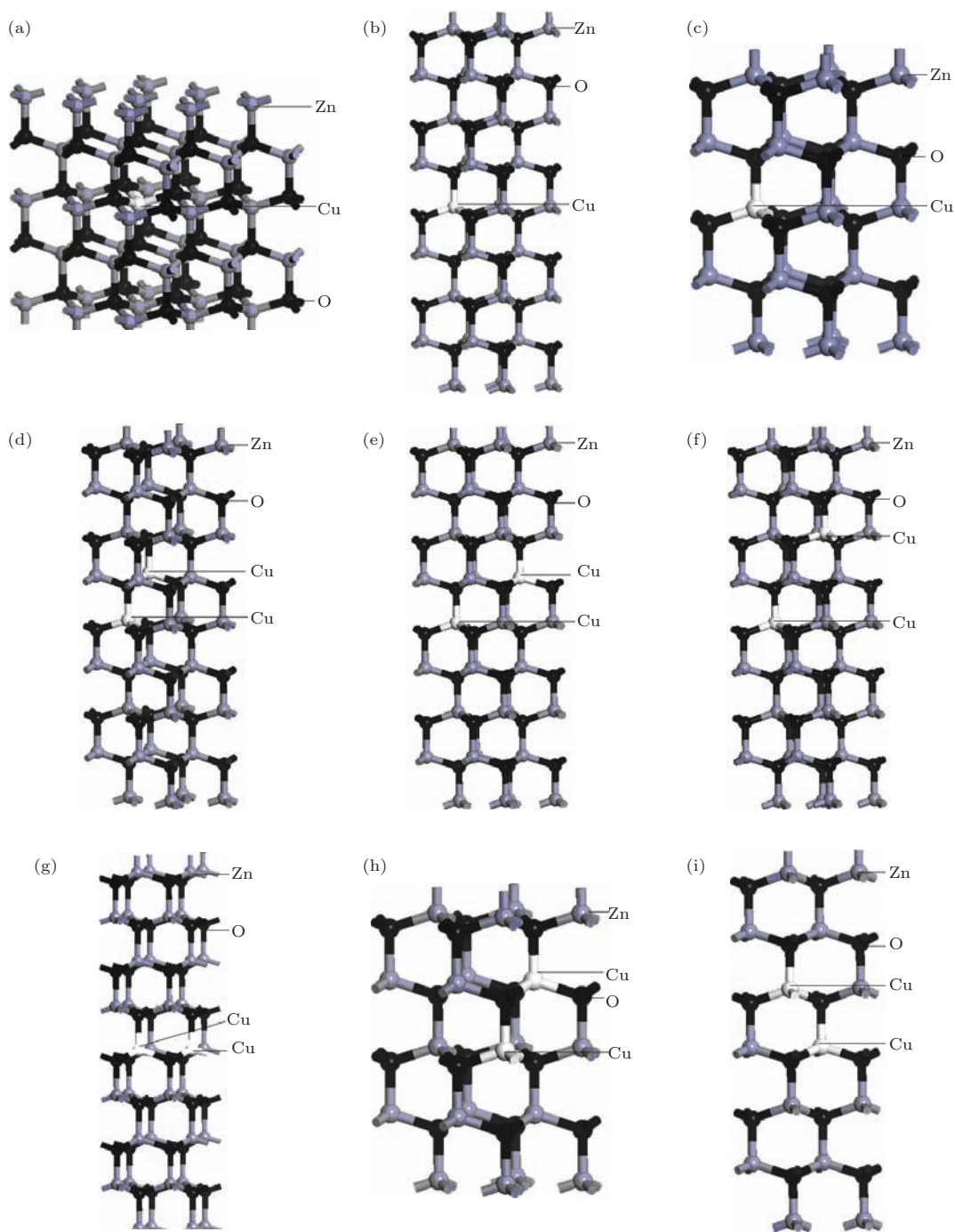


图1 模型 (a) 单掺 $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$; (b) 单掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$; (c) 单掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$; (d)–(g) 双掺不同有序占位 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$; (h) 双掺 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Cu}_{0.0833}\text{O}$; (i) 双掺 $\text{Zn}_{0.8333}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$ 超胞
 Fig. 1. Models for (a) single-doped $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$, (b) single-doped $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$, (c) single-doped $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$, (d)–(g) four configurations of double-doped $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$, (h) double-doped $\text{Zn}_{0.9167}\text{Cu}_{0.0833}\text{O}$, (i) double-doped $\text{Zn}_{0.8333}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$.

收敛性进行了计算测试, 发现截断能取 340 eV 较理想. 其次, 由于传统的密度泛函理论计算 (LDA 或 GGA) 不能精确地描述掺杂 3d 电子的过渡族元素的氧化物, 在一些情况下可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来替换 LDA 或 GGA 的计算, 即在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能) 来描

述这种强相关作用, 称为 (LDA+ U 或 GGA+ U) 方法. GGA+ U 能够精确地描述掺杂过渡族金属的氧化物的电子结构和磁性参数, 该方法包含了两个部分, 即对于强局域化的 d 电子, 采用平均场 Hubbard 模型, 然而对于一些非局域化的 s 电子和 p 电子, 仍然按照标准的 GGA 方法来处理. 本文采

用 GGA+ U 方法进行计算, 通过 Cu-3d 态采用软件默认的 $U = 2.5$ eV^[22], 把每个原子平面波能量的精度设为 1.0×10^{-5} eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移为 1.0×10^{-4} nm, 用于构建赝势的价电子组态分别为 Zn3d¹⁰4s², Cu3d¹⁰4s¹ 和 O2s²2p⁴.

3 结果与讨论

3.1 体系结构和稳定性分析

在电子自旋的条件下, 对所有超胞模型进行了几何结构优化, 几何结构优化后的折合晶胞参数、体积和总能量及形成能列于表 1. 计算得出 Cu 替代掺杂后 ZnO 的晶格参数与实验值^[23] 非常接近, Cu 的掺入对 ZnO 体系体积有一定的影响. 本文使用 Mulliken 方法计算了轨道电荷分布, 结果发现, 掺杂体系 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O, Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 和 Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O 超胞中, 作为价电子组态 Cu3d¹⁰4s¹ 中的 Cu 原子的 s 态轨道和 d 态轨道电荷转移之和趋近 +2, 所以, 我们认为 Cu 掺杂在 ZnO 中的化合价为 +2, Cu 以 Cu²⁺ 离子的形式存

在, 这与文献^[24] 报道的结果相符合. 由量子化学理论知道, Cu²⁺ 离子半径 0.072 nm 要比 Zn²⁺ 离子半径 0.074 nm 小^[25], 当离子半径小的 Cu²⁺ 取代离子半径大的 Zn²⁺ 时, Cu 替位掺杂体系的体积减小.

文献^[26] 指出, 当 Cu 的掺杂量达到 30 mol% 时, 晶体发生相变. 本文之所以选取 Cu 掺杂量在摩尔数为 0.02778—0.16667 范围内, 是因为 Cu 掺杂量不超过 30 mol% 临界值时掺杂体系的结构不会发生相变, 满足本文限定的 ZnO 为六方纤锌矿结构的要求.

杂质形成能 E_f 是用来判断原子掺杂难易程度的物理量, 也可以表征 Cu 掺杂对 ZnO 体系结构稳定性的影响, E_f 的表达式^[27] 为

$$E_f = E_{\text{ZnO:Cu}} - E_{\text{ZnO}} - E_{\text{Cu}} + E_{\text{Zn}}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{ZnO:Cu}}$ 是 Cu 掺杂后体系的总能量, E_{ZnO} 是与掺杂体系相同大小的未掺杂 ZnO 超胞体系总能量, E_{Cu} 和 E_{Zn} 分别是 Cu 和 Zn 最稳定 (基态) 金属相的每个分子的能量, 掺杂体系杂质形成能的计算结果见表 1. 结果表明, 随掺杂量的增加, Cu 替代掺杂体系的形成能越增加、掺杂越难、结构越不稳定.

表 1 几何结构优化后 Zn_{1-x}Cu_xO ($x = 0.02778, 0.03125, 0.0625$) 的物理参数

Table 1. Physical parameters for Zn_{1-x}Cu_xO ($x = 0.02778, 0.03125, 0.0625$) after geometry optimization.

类型	$a, b, c/\text{nm}$		V/nm^3	E/eV	E_f/eV
	本文工作	文献	本文工作	本文工作	本文工作
Zn _{0.97222} Cu _{0.02778} O	$a = 0.3282, c = 0.5291$	$c = 0.5202$ ^[23]	0.04934	-77067.88	-3.07
Zn _{0.96875} Cu _{0.03125} O	$a = 0.3280, c = 0.5290$	$c = 0.5202$ ^[23]	0.04931	-68478.66	-2.68
Zn _{0.9375} Cu _{0.0625} O	$a = 0.3279, c = 0.5290$	$c = 0.5199$ ^[23]	0.04925	-34121.43	-1.40

3.2 简并化分析

根据文献^[28] 报道, ZnO 半导体莫特 (Mott) 相变 (掺杂体系半金属化, 即掺杂简并化) 的临界浓度由 (2) 式来判断:

$$a_H n_c^{1/3} = 0.2, \quad (2)$$

其中, a_H 是玻尔半径为 2.03 nm^[29], n_c 是莫特相变掺杂浓度. 把已知数据代入 (2) 式中, 得出 $n_c = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 本文 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O, Zn_{0.96875}Cu_{0.03125} 和 Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O 超胞体浓度 N_1, N_2, N_3 分别约为 $1.11 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $1.29 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.01 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 电离杂质浓度均超过 ZnO 半导体莫特相变的临界浓度, 即

掺杂体系满足简并化 (半金属化) 的条件. 这在后面的态密度分布和能带结构分布中进一步得到验证, 即掺杂体系均是 p 型简并半金属化半导体.

3.3 相同掺杂量不同有序占位 Cu 双掺 ZnO 体系的磁性分析

由于 ZnO 有单极性结构, 因此, 相同掺杂量、不同空间有序占位 Cu 双掺 ZnO 体系是 FM 还是 AFM, 影响是不同的. 对两个 Cu 原子替换两个 Zn 原子的 Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O 超胞模型分别设置四种不同空间有序占位如图 1 (d)—图 1 (g) 所示的超胞模型. 计算得到 Cu-Cu 间距、FM 和 AFM 的总能量、 $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ 和总磁矩见表 2. 从表 2 可

以看出, 图 1(d) 超胞模型的掺杂方式沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键最理想, 这是根据稀磁半导体实际利用价值考虑的, 即掺杂体系铁磁性较强 (磁矩约为 $1.99857\mu_B$)、居里温度能够达到室温以上的要求. 对图 1(d) 超胞模型的 FM 和 AFM 进行总能量计算, 得出掺杂体系 FM 设置的总能量约为 -68242.968 eV; 掺杂体系 AFM 设置的总能量约为 -68242.926 eV. 二者的总能量之差, 即磁交换能 $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}} = 42$ meV. 从表 2 可

以看出, 虽然图 1(e)—图 1(f) 模型的磁矩分别约为 $2.00008\mu_B$ 和 $1.99836\mu_B$, 但是, AFM 和 FM 总能量之差分别为 11 和 17 meV, 二者居里温度达不到室温以上的要求; 图 1(g) 模型 AFM 和 FM 总能量之差为 -228 meV, 居里温度达到室温以上的要求, 但是 AFM 的磁矩猝灭为 $0\mu_B$. 计算结果表明, 随双掺杂 Cu—Cu 间距的增加, 掺杂体系磁矩先增加后减小; 当沿偏 a 轴或 b 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键时, 掺杂体系会引起磁性猝灭.

表 2 双掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 的 Cu—Cu 间距、AFM 和 FM 的总能量、总能量之差和总磁矩

Table 2. Spacing of Cu—Cu, total energies of AFM and FM, difference of total energies and total magnetic moments for double-doped $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$.

模型	E_{AFM}/eV	E_{FM}/eV	$\Delta E/\text{meV}$	磁性	$d_{\text{Cu—Cu}}/\text{nm}$	总磁矩/ μ_B
图 1(d) 模型	-68242.926	-68242.968	42	FM	0.3208	1.99857
图 1(e) 模型	-68242.848	-68242.859	11	FM	0.4566	2.00008
图 1(f) 模型	-68242.848	-68242.865	17	FM	0.6136	1.99836
图 1(g) 模型	-68242.930	-68242.702	-228	AFM	0.1973	0

根据平均场近似的海森伯模型, 由 ΔE 可以估算 DMS 的居里温度^[30,31]. 海森伯模型为

$$H_{ij} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3)$$

式中, J_{ij} 是 i 位置和 j 位置之间的交换作用系数; $\mathbf{S}_i$ 是 i 位置磁矩矢量. 由海森伯模型计算可得

$$\Delta E^{\text{H}} = S^2 C^2 \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (4)$$

式中 C 是磁性离子的浓度; n 是对所有阳离子求和; ΔE^{H} 可近似地认为是根据第一性原理计算的 AFM 态与 FM 态之间的能量差 ΔE . 另一方面, 由分子场理论的 Brillouin 公式

$$k_B T_c = \frac{2}{3} S^2 C \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (5)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数. 由 (4), (5) 两式可推得

$$k_B T_c = 2\Delta E / (3C), \quad (6)$$

其中, T_c 是估算 DMS 的居里温度, 而 ΔE 是反铁磁态和铁磁态之间的能量差. 从 (6) 式可见, ΔE 越大, T_c 越大. 结果表明, 构建图 1(d) 的 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 模型, 其反铁磁排列与铁磁排列相应的总能量之差为 ($\Delta E = 42$ meV), 这与 Ye 等^[32] 报道的结果 ($\Delta E = 43$ meV) 较符合. 众所周知, 与热电子波动相应的能量大约

是 $k_B T$ 量级, 在 $T = 300$ K 时, 约为 30 meV^[33]. 由于 ΔE 值较大, 对 Cu 双掺杂 ZnO 体系而言, 室温铁磁性应该能够达到. 实验上已经观测到 Cu 掺杂 ZnO 体系具有相对较高的居里温度, 约为 350 K^[34]. 这与文献^[7] 报道的结果一致.

3.4 不同掺杂量、相同有序占位 Cu 双掺杂体系的磁性分析

前面已证明沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键时, 掺杂体系铁磁性较强, 居里温度达到室温的要求. 那么, 在相同沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相邻成键时, 不同掺杂量体系的磁性和居里温度又有怎样的变化规律呢? 为回答该问题, 本文分别计算了 Cu 双掺体系 $\text{Zn}_{0.8750}\text{Cu}_{0.1250}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$ 的磁性耦合, 计算得出, $\text{Zn}_{0.8750}\text{Cu}_{0.1250}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$ 体系的 AFM 和 FM 总能量、总能量之差、总磁矩见表 3. 从表 3 可以看出, 两种体系都能达到室温铁磁性的要求, 并且磁性较强. 同时结合表 2 和表 3 的数据发现, 在本文限定的 0.0625—0.1667 掺杂量范围内, 沿偏 c 轴方向 Cu—O—Cu 相近邻成键时, Cu 双掺杂的量越增加, 掺杂体系磁性先增加后减小. 计算结果与文献^[35] 实验结果的变化趋势相符合.

表3 双掺 $\text{Zn}_{0.8750}\text{Cu}_{0.1250}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$ 的 AFM 和 FM 的总能量、总能量之差和总磁矩

 Table 3. Total energies of AFM and FM, difference of total energies and total magnetic moments for double-doped $\text{Zn}_{0.8750}\text{Cu}_{0.1250}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$.

体系	E_{AFM}/eV	E_{FM}/eV	$\Delta E/\text{meV}$	磁性	总磁矩/ μ_{B}
$\text{Zn}_{0.8750}\text{Cu}_{0.1250}\text{O}$	-33885.541	-33885.580	39	FM	1.99911
$\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1667}\text{O}$	-25296.563	-25296.603	40	FM	1.96543

3.5 不同掺杂量Cu单掺ZnO体系的磁性分析

为了证明Cu单掺ZnO体系随掺杂量的增加,掺杂体系磁性增强以及具有铁磁性的特征,本文分别计算了掺杂体系 $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的磁矩. 计算结果发现,三者的磁矩分别约为 $0.9999\mu_{\text{B}}$, $1.0005\mu_{\text{B}}$ 和 $1.9349\mu_{\text{B}}$, 可见随Cu掺杂量增加,掺杂体系磁性越增加. 计算结果与文献[25]的实验结果相一致. 计算结果表明,在Cu单掺ZnO体系的磁矩非常接近整数1或整数2. 根据表2和表3,所有掺杂体系在铁磁性下,其磁矩都非常接近整数2. 那么,根据文献[36]可知,这是掺杂体系都表现为半金属化铁磁性的重要特征. 这在下面态密度分布分析中将进一步得到验证.

3.6 掺杂体系磁性机理分析

为了说明Cu单掺ZnO体系磁性的主要来源,本研究根据计算结果分别给出 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总态密度和分波态密度分布,如图2所示. 由图2(a)和图2(b)总态密度分布可知, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 的总态密度不对称,自旋向下电子数多于自旋向上电子数,说明Cu掺杂体系产生了磁矩. 通常定义自旋极化率 p 为在费米面处多数载流子的态密度 ($N_{\uparrow}$) 与少数载流子 ($N_{\downarrow}$) 归一化的态密度之差.

$$p = N_{\uparrow} - \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}, \quad (7)$$

而自旋极化率与磁化强度 M 相关

$$M = \mu_{\text{B}} \int (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) dE, \quad (8)$$

其中, μ_{B} 是玻尔磁子.

$$p \propto M, \quad (9)$$

显然,自旋极化率与磁化强度成正比,自旋极化率越高,磁化强度越大,稀磁半导体中自旋极化电子注入到半导体的效率越高. 由图2(a)总态密度很容易发现,费米能级进入了下旋的价带中,费米能级上旋的价带顶附近,形成了掺杂体系半金属化p型简并半导体. 计算结果表明,掺杂体系 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 具有高达近100%的传导空穴极化率,可作为空穴注入源极为有利的DMS功能材料,是非常有前途的新型半金属化DMS. 由图2(b)分波态密度分布可知,Cu掺杂ZnO体系的磁性主要是Cu3d轨道在价带顶与O2p轨道杂化耦合电子交换作用引起的,这与文献[25]的实验结果相符合. 这与3.5节的计算结果相符合.

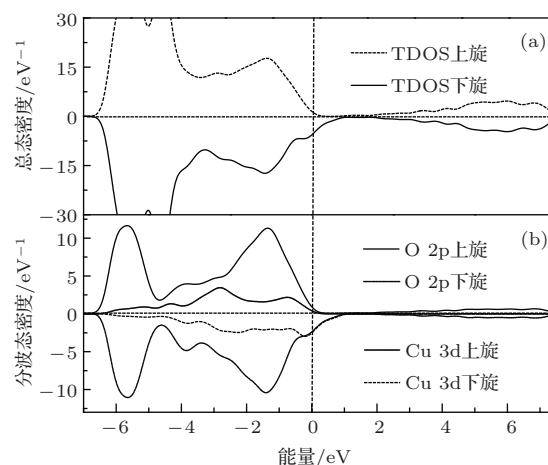

 图2 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的 (a) 总态密度和 (b) 分波态密度分布

 Fig. 2. (a) Total density of states, (b) partial density of states for $\text{Zn}_{0.9375}\text{Cu}_{0.0625}\text{O}$ supercell.

3.7 掺杂体系空穴浓度分析

计算得出掺杂体系 $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$ 超胞总态密度和分波态密度分布,如图3和图4所示. 掺杂体系 $\text{Zn}_{0.97222}\text{Cu}_{0.02778}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.96875}\text{Cu}_{0.03125}\text{O}$ 都是半金属化的p型DMS,空穴极化率为100%.

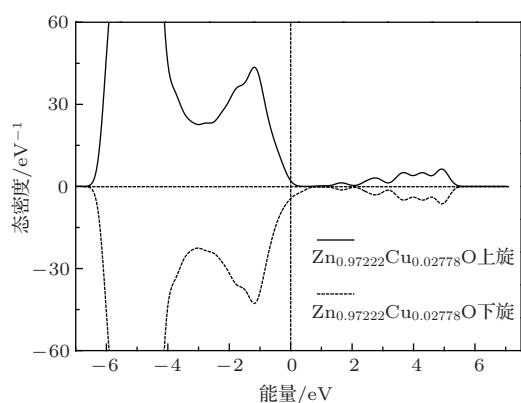


图3 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 超胞的总态密度分布
Fig. 3. Total density of states for Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O supercell.

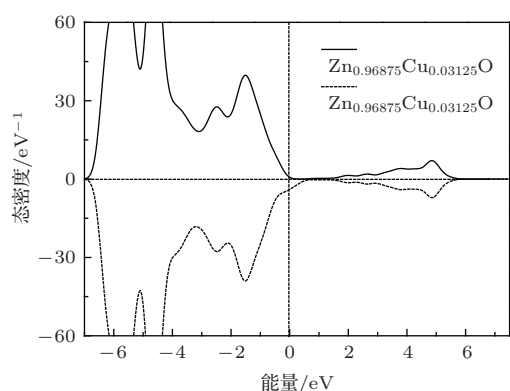


图4 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的总态密度分布
Fig. 4. Total density of states for Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O supercell.

根据图3和图4的下旋价带内占据空穴的部分态密度,用OriginPro 8.0软件从价带顶到费米能级之间积分运算,得到进入价带的相对空穴数.为了区别方便,设Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O超胞的价带内相对空穴浓度设为 p_1 ,计算结果约为 $1.24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的价带内相对空穴浓度设 p_2 ,计算结果约为 $1.75 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.计算结果表明,在Cu掺杂摩尔量0.02778—0.03125范围内,随Cu掺杂量的增加,掺杂体系价带内占据相对空穴浓度越增加.

3.8 掺杂体系空穴有效质量分析

计算得出掺杂体系Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O和Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的能带结构分布如图5和图6所示.从图5和图6很容易看出,掺杂体系Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O和Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的

费米能级均深入价带变为p型简并半导体,这与态密度分布相符合.

根据掺杂体系Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O和Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的能带结构分布图5和图6以及空穴有效质量计算(10)式,可计算价带顶沿[0, 1, 0] F 高对称点和[0, 0, 1] Z 高对称点的空穴有效质量:

$$\frac{1}{m_p^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\kappa)}{d\kappa^2}, \quad (10)$$

其中, m_p^* 是价带顶空穴有效质量, κ 为波矢, $E(\mathbf{k})$ 为波矢 κ 处所对应的能量, h 为Planck常数.为讨论方便,设沿[0, 1, 0] F 高对称点和沿[0, 0, 1] Z 高对称点的Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O和Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的空穴有效质量分别为 m_{b1}^* , m_{c1}^* ; m_{b2}^* , m_{c2}^* .经计算分别得出沿[0, 1, 0] F 高对称点和沿[0, 0, 1] Z 高对称点的Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O和Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的空穴有效质量见表4.从表4可以看出,Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O超胞沿[0, 1, 0] F 高对称点和沿[0, 0, 1] Z 高对称点的空穴有效质量均大于Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O超胞的空穴有效质量.

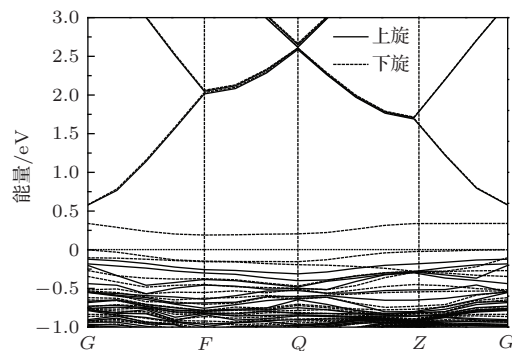


图5 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 超胞能带结构分布
Fig. 5. Band structure for Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O.

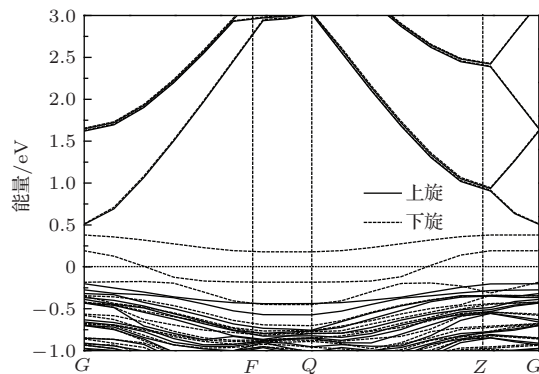


图6 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞能带结构分布
Fig. 6. Band structure for Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O.

表4 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 和 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的空穴有效质量
Table 4. Effective mass of holes for Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O and Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O.

体系	价带顶方向	空穴有效质量	值/ m_0
Zn _{0.97222} Cu _{0.02778} O	[0, 0, 1], [0, 1, 0]	m_{c1}^*, m_{b1}^*	2.21, 2.73
Zn _{0.96875} Cu _{0.03125} O	[0, 0, 1], [0, 1, 0]	m_{c2}^*, m_{b2}^*	2.04, 2.26

根据平均空穴有效质量 (11) 式, 分别计算沿 [0, 1, 0] F 高对称点和沿 [0, 0, 1] Z 高对称点的 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 和 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的价带顶平均空穴有效质量:

$$\frac{1}{m_p^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{[0,0,1]}^*} + \frac{2}{m_{[0,1,0]}^*} \right). \quad (11)$$

把表4的已知数据分别代入 (11) 式中, 计算得出 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 和 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的价带顶平均空穴有效质量分别约为 2.52 m_0 和 2.18 m_0 (m_0 是自由电子的质量). 结果表明, 在 Cu 掺杂摩尔量 0.02778—0.03125 的范围内, Cu 掺杂量越增加, 掺杂体系的平均空穴有效质量越减小 ($m_{p1}^* > m_{p2}^*$).

3.9 空穴迁移率分析

由于第一性原理研究半导体的散射以电离杂质散射为主, 那么, 电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关. 随掺杂量的增加, 空穴和电离杂质相遇而被散射的机会越大. 设电离杂质浓度为 N_i , 电离杂质对载流子的散射概率为 P_i , 温度为 T , 三者的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (12)$$

由于平均自由时间 τ 和散射概率成反比关系, 则

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}. \quad (13)$$

根据空穴迁移率公式

$$\mu_i = q\tau_i/m_p^*, \quad (14)$$

其中, μ_i 是空穴迁移率, q 是基本电荷量, 那么, 结合 (13) 和 (14) 式, 把上述已知电离杂质浓度和空穴平均有效质量代入 (14) 式中, 计算得出 $\mu_1/\mu_2 \approx 1.012$. 结果表明, 随 Cu 掺杂量的增加, 掺杂体系空穴迁移率越减小. 计算结果与半导体常规理论 [37] 相符合.

3.10 空穴电导率分析

根据半导体物理学可知, 空穴电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{p_i q^2 \tau_i}{m_p^*}, \quad (15)$$

其中, p_i 是进入价带的相对自由空穴浓度, m_p^* 是空穴的有效质量. 令 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 超胞的空穴电导率为 σ_1 , Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的空穴电导率为 σ_2 , 那么

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\frac{p_2 q^2 \tau_2}{m_{p2}^*}}{\frac{p_1 q^2 \tau_1}{m_{p1}^*}}. \quad (16)$$

把上面已知空穴迁移率和相对自由空穴浓度数据代入 (16) 式中得: $\sigma_2/\sigma_1 \approx 1.38$. Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 超胞的空穴电导率小于 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的空穴电导率. 结果表明, 随 Cu 掺杂量的增加, 掺杂体系空穴电导率越增加. 计算结果与实验结果 [8] 相符合.

3.11 电离能和 Bohr 半径分析

从电离能和 Bohr 半径分析同样可验证 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 和 Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 超胞的电导率大小关系. 根据文献 [38] 可知, 空穴电离能和 Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_p^* E_0}{m_0 \varepsilon_r^2}, \quad (17)$$

$$a = \frac{\varepsilon_r m_0 a_0}{m_p^*}. \quad (18)$$

其中, m_0 是自由电子的质量; E_0 是类氢原子基态电子的电离能, 为 13.6 eV; ε_r 是 ZnO 的相对介电常数, 为 8.66 [39,40]. 从 (17) 和 (18) 式可见, 由于其他物理量是常数, 所以, 电离能与有效质量成正比, Bohr 半径与空穴有效质量成反比. 空穴有效质量越小, 电离能越小, Bohr 半径越大, 掺杂体系电导率越强. 根据 (17) 和 (18) 式并结合 ($m_{p1}^* > m_{p2}^*$) 可知, Zn_{0.96875}Cu_{0.03125}O 体系电离能小于 Zn_{0.97222}Cu_{0.02778}O 体系的电离能, Bohr 半径恰好相反. 结果表明, 随 Cu 掺杂量增加, 掺杂体系导电越强. 这对设计和制备 Cu 掺杂 ZnO p 型简并半导体具有一定的理论参考价值.

4 结 论

用第一性原理研究了不同掺杂量Cu对ZnO的磁电性能的影响,得出如下结论:

1)在本文限定的Cu掺杂量摩尔数为0.02778—0.0625的范围内,随着Cu掺杂量增加、掺杂体系的体积减小、总能量升高、稳定性下降,则形成能升高、掺杂越难,并且,所有掺杂体系均转化为p型简并半金属化稀磁半导体,空穴极化率100%;

2)在本文限定的掺杂量摩尔数为0.02778—0.03125的范围内,随着Cu掺杂量增加、掺杂体系的相对空穴浓度增加、掺杂体系的空穴有效质量减小、掺杂体系的空穴迁移率减小;

3)在本文限定的掺杂量摩尔数为0.02778—0.03125的范围内,随Cu掺杂量的增加,掺杂体系的空穴电导率增加,利用电离能和Bohr半径进一步验证了此结果,计算结果与实验结果相符合;

4)在相同掺杂量0.0625的条件下,Cu双掺ZnO中不同空间有序占位,随着Cu-Cu间距增加,掺杂体系磁矩先增加后减小,当沿偏c轴方向Cu—O—Cu相近邻成键时,掺杂体系居里温度能够达到室温以上的要求;

5)在本文限定掺杂量0.0625—0.16667的条件下,沿偏c轴方向Cu—O—Cu相近邻成键时,掺杂体系居里温度能够达到室温以上的要求,并且随Cu双掺杂量增加,体系总磁矩先增加后减小,计算结果与实验结果变化趋势相符合.

参考文献

- [1] Lu J, Li Z, Yin G L, Ge M Y, He D N, Wang H 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 123102
- [2] Liu W J, Tang X D, Tang Z, Chu F H, Zeng T, Tang N Y 2014 *J. Alloy. Compd.* **615** 740
- [3] Wu Z F, Cheng K, Zhang F, Guan R F, Wu X M, Zhuge L J 2014 *J. Alloy. Compd.* **615** 521
- [4] Li W C, Zuo Y L, Liu X H, Wei Q Q, Zhou X Y, Yao D S 2015 *Chin. Phys. B* **24** 047503
- [5] Drmosh Q A, Rao S G, Yamani Z H, Gondal M A 2013 *Appl. Surf. Sci.* **270** 104
- [6] Muthukumar S, Gopalakrishnan R 2012 *Opt. Mater.* **34** 1946
- [7] Kim C O, Kim S, Oh H T, Choi S H, Shon Y, Lee S, Hwang H N, Hwang C C 2010 *Physica B* **405** 4678
- [8] Nia B A, Shahrokhi M, Moradian R, Manouchehri I 2014 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** 20403
- [9] Wan Z Z, Wan X L, Liu J P, Wang Q B 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 1945
- [10] ElAmiri A, Lassri H, Abid M, Hlil E K 2014 *Bull. Mater. Sci.* **37** 805
- [11] Gong J J, Chen J P, Zhang F, Wu H, Qin M H, Zeng M, Gao X S, Liu J M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037505
- [12] Wang F, Lin W, Wang L C, Ge Y M, Zhang X T, Lin H R, Huang W W, Huang J Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157502 (in Chinese) [王锋, 林闻, 王丽兹, 葛永明, 张小婷, 林海容, 黄伟伟, 黄俊钦 2014 物理学报 **63** 157502]
- [13] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **62** 1
- [14] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [15] Wei M, Braddon N, Zhi D, Midgley P A, Chen S K, Blamire M G, Driscoll J L M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 072514
- [16] Ahn K S, Deutsch T, Yan Y, Jiang C S, Perkins C L, Turner J, Jassim M A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 023517
- [17] Ando K, Saito H, Jin Z 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7284
- [18] Wang X F, Xu J B, Cheung W Y, An J, Ke N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 212502
- [19] Seehra M S, Dutta P, Singh V, Zhang Y, Wender I 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 09H107
- [20] Sudakar C, Padmanabhan K, Naik R, Lawes G, Kirby B J, Kumar S, Naik V M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 042502
- [21] Tiwari A, Snure M, Kumar D, Abiade J T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 062509
- [22] Anisimov V V, Zaanen J, Andersen K 1991 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **44** 943
- [23] Sung N E, Kang S W, Shin H J, Lee H K, Lee I J 2012 *Thin Solid Films* **547** 285
- [24] Tian Y, Li Y, He M, Putra I A, Peng H, Yao B, Wu T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 162503
- [25] Narendra G L, Sreedhar B, Rao J L, Lakshman S V J 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 5342
- [26] Singhal S, Kaur J, Namgyal T, Sharma R 2012 *Physica B* **407** 1223
- [27] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [28] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun.* **39** 1269
- [29] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L 1990 *Cryogenics* **30** 1064
- [30] Sato K, Dederichs P H, Katayama Y H 2003 *Europhys. Lett.* **61** 403
- [31] Lin Q B, Li Q R, Zeng Y Z, Zhu Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 873 (in Chinese) [林秋宝, 李仁全, 曾永志, 朱梓忠 2006 物理学报 **55** 873]
- [32] Ye L H, Freeman A J, Delley B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033203
- [33] Gopal P, Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418
- [34] Buchholz D B, Chang R P H, Song J Y, Ketterson J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504
- [35] Pawar R C, Choi D H, Lee J S, Lee C S 2015 *Mater. Chem. Phys.* **151** 167
- [36] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39

- [37] Lu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p103 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1998 半导体物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第 103 页]
- [38] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *J. Phys. Rev. B* **73** 245212
- [39] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [40] Zhou C, Kang J 2004 *13th Proceedings of the International Conference on Semiconducting and Insulating Materials* Beijing China, September 20–25, 2004 pp81–84

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation^{*}

Hou Qing-Yu^{1)†} Xu Zhen-Chao¹⁾ Wu Yun²⁾ Zhao Er-Jun¹⁾

¹⁾ (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

²⁾ (Chemistry Department, Inner Mongolia Vocational College of Chemistry Engineering, Hohhot 010071, China)

(Received 22 February 2015; revised manuscript received 14 April 2015)

Abstract

At present, the effects on the magnetic and electrical properties of Cu heavily doped ZnO with the mole amount of Cu being in a range of 0.02778–0.16667 are rarely studied by first-principles. Therefore two models for $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ supercells ($x = 0.02778, 0.03125$) are set up to calculate the band structures and density of states by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential based on the spin-polarized density functional theory. The calculation results indicate that the doped systems are degenerate semiconductors, and they are semimetal diluted magnetic semiconductors. As the doping amount of Cu increases, the relative concentration of free holes increases, the effective mass of holes decreases, the electron mobility decreases and the electronic conductivity increases. These results are validated again by the analysis of ionization energy and Bohr radius, and they are consistent with the experimental data. As the doping amount of single-Cu increases from 0.02778 to 0.0625, the volume of doping system decreases, the total energy increases, the stability decreases, the formation energy increases and doping is more difficult. As the same concentration and the different doping modes for double-Cu doped, the magnetic moment of doping system first increases and then decreases with the increasing of spacing of Cu-Cu; while the bonds of nearest Cu—O—Cu lie along the *a*-axis or *b*-axis, the magnetic moment of doping system disappears; while the bonds of nearest Cu—O—Cu lie along the *c*-axis, the Curie temperature reaches a temperature above room temperature. As the doping amount of double-Cu increases from 0.0625 to 0.16667, the total magnetic moment of doping system first increases and then decreases, while the bonds of nearest Cu—O—Cu lie along the *c*-axis. The calculation results are consistent with the experimental data.

Keywords: Cu doped ZnO, electronic structure, magnetic and electrical properties, first-principles

PACS: 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.167201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 21261013), the “Spring Sunshine” Project of Ministry of Education of China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

[†] Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com