

Ni 掺杂对 ZnO 磁光性能的影响

侯清玉 贾晓芳 许镇潮 赵春旺

Effect of Ni doping on optical and magnetic properties of ZnO

Hou Qing-Yu Jia Xiao-Fang Xu Zhen-Chao Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 117401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.117401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.117401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

采用第一性原理研究钼掺杂浓度对 ZnO 物性的影响

Effect of Mo doping concentration on the physical properties of ZnO studied by first principles

物理学报.2017, 66(6): 067401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067401>

Al-2N 掺杂量对 ZnO 光电性能的影响

Effects of Al-2N doping on the photoelectric properties of ZnO

物理学报.2016, 65(5): 057401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057401>

强关联效应下非磁性元素 Ir 掺杂的 SmFeAsO 电子结构理论研究

Study on the electronic structures of Iridium-doped SmOFeAs under the strongly correlated electrons effects

物理学报.2013, 62(21): 217401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217401>

Ni掺杂对ZnO磁光性能的影响*

侯清玉^{1)2)†} 贾晓芳¹⁾ 许镇潮¹⁾ 赵春旺¹⁾³⁾

1)(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2)(内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

3)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

(2017年2月12日收到; 2017年3月2日收到修改稿)

在掺杂浓度范围为2.78%—6.25% (物质的量分数) 时, Ni掺杂ZnO体系吸收光谱分布的实验结果存在争议, 目前仍然没有合理的理论解释. 为了解决存在的争议, 在电子自旋极化状态下, 采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 构建不同Ni掺杂量的ZnO超胞模型, 分别对模型进行几何结构优化和能量计算. 结果表明, Ni掺杂量越大, 形成能越高, 掺杂越难, 体系稳定性越低, 掺杂体系带隙越窄, 吸收光谱红移越显著. 采用LDA(局域密度近似)+ U 方法调整带隙. 结果表明, 掺杂体系的铁磁性居里温度能够达到室温以上, 磁矩来源于p-d态杂化电子交换作用. Ni掺杂量越高, 掺杂体系的磁矩越小. 另外还发现Ni原子在ZnO中间隙掺杂时, 掺杂体系在紫外光和可见光区的吸收光谱发生蓝移现象.

关键词: Ni掺杂ZnO, 电子结构, 磁光性能, 第一性原理

PACS: 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

DOI: 10.7498/aps.66.117401

1 引言

在室温条件下ZnO的直接带隙为3.37 eV^[1], 激子束缚能为60 meV, 具有优异的物理和化学性能, 并且原料丰富、价廉、环境友好. ZnO在室温下可能实现铁磁性. 因此, ZnO基稀磁半导体(DMS)成为人们关注的焦点^[2-13].

目前, 在理论计算方面, 以往的研究主要集中在过渡金属Ni掺杂的ZnO的磁性能上, Gerami等^[14]采用第一性原理广义梯度近似(GGA)研究了Ni掺杂对ZnO磁性的影响, 结果表明, Ni的掺杂浓度为2.8%—12.5%(物质的量分数, 下同)时, Ni掺杂量越大, 磁矩越小, 磁矩主要来源于Ni-3d态和O-2p态强杂化电子的交换作用. Haq等^[15]采用第一性原理GGA+ U 方法研究了Ni掺杂对ZnO铁磁性的影响, 结果表明, Ni的掺杂浓度为6.25%—25%时, Ni掺杂ZnO具有铁磁性, 同时, 掺

杂体系具有半金属化的特性. 肖振林等^[16]采用第一性原理局域密度近似(LDA)研究了Ni掺杂对ZnO铁磁性的影响, 结果表明, 掺杂体系铁磁性更稳定, 磁矩主要来源于Ni-3d态和O-2p态杂化在费米能级附近电子态自旋极化交换作用, 且掺杂体系表现出半金属化特征.

在实验方面, 过渡金属Ni掺杂对ZnO磁光性能影响的研究有大量报道^[17-21], 虽然取得了一定的成果, 但是Ni掺杂ZnO中吸收光谱的分布颇有争议. 文献^[20]实验指出, 当ZnO中Ni的掺杂浓度为3%时, 掺杂体系吸收光谱发生蓝移. 该结论与文献^[21]实验结果相悖. 为了解决这一问题, 本文在Ni掺杂浓度与文献^[20, 21]相近的情况下, 在电子自旋极化条件下, 用第一性原理研究了Ni掺杂对ZnO磁光性能的影响. 研究显示, Ni掺杂量越大, 掺杂体系吸收光谱红移越显著, 这与文献^[21]实验结果相符合. 其次, ZnO中掺杂Ni能够实现室温以上的居里温度. 另外, 我们还发现ZnO中掺杂

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 61664007, 11672175)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

Ni时, 掺杂体系在紫外光和可见光区的吸收光谱发生蓝移现象. 这对设计和制备新型磁光功能材料有一定的理论参考价值.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

理想 ZnO 模型为六方纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 , 其晶格参数 $a = b = 3.2342 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)^[22], $c = 5.1901 \text{ \AA}$ ^[22]. 构建未掺杂的 ZnO 单胞模型、一个 Ni 原子替换一个

Zn 原子的模型分别为 $Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O$ ($3 \times 3 \times 2$), $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$ ($2 \times 2 \times 3$) 和 $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}O$ ($2 \times 2 \times 2$) 超胞, Ni 在体系中的质量分数为 1.99%—4.50%(用 Ni 原子的相对原子质量除以掺杂体系超胞的总相对分子质量). 为了研究掺杂体系的铁磁性 (FM) 和反铁磁性 (AFM), 还构建了三种双掺杂 Ni-Ni 不同间距的 $Zn_{0.875}Ni_{0.125}O$ ($2 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 一个 Ni 原子替换 Zn 原子的位置固定, 用 1, 2 和 3 分别代表另一个 Ni 原子的掺杂位置. 另外, 构建一个 Ni 原子间隙在中央位置 (0.5, 0.5, 0.5) 的 $Zn_{16}Ni_iO_{16}$ ($2 \times 2 \times 2$) 超胞模型. 所有构建模型如图 1 所示.

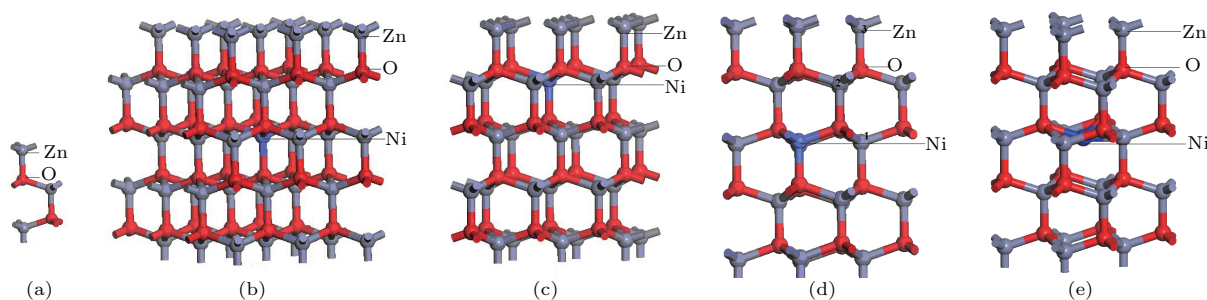


图 1 (网刊彩色) 构建掺杂模型 (a) ZnO; (b) $Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O$; (c) $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$; (d) $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}O$; (e) $Zn_{16}Ni_iO_{16}$

Fig. 1. (color online) Constructed doping models: (a) ZnO; (b) $Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O$; (c) $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$; (d) $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}O$; (e) $Zn_{16}Ni_iO_{16}$.

2.2 计算方法

所有体系都采用密度泛函理论 (DFT) 平面波基组的总能超软赝势方法 (Cambridge sequential-total energy package, CASTEP) 模块计算. 交换关联能采用 Ceperlev 和 Alder 提出的局域密度近似, 将密度相同的均匀电子的交换泛函看作对应的非均匀系统的近似值, 可以得到较好的效果. 原子核和电子间的相互作用采用超软赝势 (Vanderbilt) 来描述. 在电子自旋极化状态下, 计算中为了修正带隙使之与实验结果相符合, 在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能) 来描述强相关作用, 称为 LDA+ U 方法. 取 $U_{d,Zn} = 10 \text{ eV}$ ^[23], $U_{s,Zn} = 0 \text{ eV}$ ^[23], $U_{p,O} = 7 \text{ eV}$ ^[23], $U_{d,Ni} = 7.1 \text{ eV}$ ^[15]. 构建赝势的电子组态分别为 Zn: $3p^63d^{10}4s^2$, O: $2s^22p^4$, Ni: $4s^23d^8$. 计算中几何结构优化、能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$; 作用在每个原子上的力不超过 0.5 eV/nm , 内应力不超过 0.1 GPa , 公差偏移为 0.0002 nm . 计算采用电子自旋极化处理, 平面波截断能设置为 340 eV . 判断掺

杂体系是否具有铁磁性时, 所有原子自旋向上; 判断掺杂体系是否具有反铁磁性时, 一半原子自旋向上, 另一半原子自旋向下.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构、稳定性和形成能分析

对掺杂前后所有体系进行几何结构优化, 优化后的晶胞参数、体积和总能量及形成能如表 1 所示. 未掺杂 ZnO 单胞的晶格常数与实验结果相符合^[22], 偏差在 2% 左右, 说明选取的参数设置是合理的. 计算得出 Ni 掺杂后 ZnO 的晶格参数与相近浓度的文献结果^[14] 非常接近. Ni 掺入对 ZnO 体系的体积有一定的影响. Ni 掺杂量越大, 掺杂体系体积越小. 由量子化学理论可知, Ni^{2+} 离子半径为 0.072 nm , 比 Zn^{2+} 离子半径 0.074 nm 小^[18], 当离子半径小的 Ni^{2+} 取代离子半径大的 Zn^{2+} 时, 掺杂体系体积减小. 计算结果与实验结果相符合^[20]. 本文使用 Mulliken 方法计算了轨道电荷分布, 结果发现, 掺杂体系 $Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O$, $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$

和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 超胞中, 价电子组态 $4s^23d^8$ 中 Ni^{2+} 离子的 s 态轨道和 d 态轨道电荷转移之和趋近 +2, 因此可以认为 Ni 掺杂在 ZnO 中的化合价为 +2, Ni 以 Ni^{2+} 离子的形式存在, 这与文献 [18] 实验结果相符合.

根据文献 [24] 可知, 当 Ni 的掺杂浓度达到 15% 时, 晶体不发生相变. 之所以选取 Ni 的掺杂浓度为 0—12.5% 这一范围进行探究, 是因为 Ni 的掺杂浓度不超过 15%, 掺杂体系的结构就不会发生相变, 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, 也可以表征掺杂对 ZnO 体系结构稳定性的影响. E_f 的表达式为 [25–27]

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

式中 $E_{\text{ZnO:Ni}}$ 为 Ni 掺杂后体系的总能量, E_{ZnO} 为与掺杂体系大小相同的未掺杂 ZnO 超胞体系总能量, μ_{Ni} 为 Ni 最稳定 (基态) 金属相的每个分子

的能量来替代的化学势. 设 μ_{Zn} 和 μ_{O} 分别为 Zn 原子和 O 原子的化学势, 化学势依赖于材料制备过程中的实验条件. 为了确定 μ_{Zn} 和 μ_{O} , 考虑到热平衡条件下 ZnO 满足关系 $\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}}$, 而且化学势 $\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}_2}/2$, $\mu_{\text{Zn}} \leq \mu_{\text{Zn}}(\text{bulk})$, 在样品制备过程中, 满足富氧条件时有 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}/2$, 在富锌条件下则有 $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}(\text{bulk})$, 其他化学势可以由以上热平衡关系推算得到. 在富氧条件下, $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{ZnO}}(\text{bulk}) - E_{\text{O}_2}/2$; 在富锌条件下, $\mu_{\text{O}} = E_{\text{ZnO}}(\text{bulk}) - E_{\text{Zn}}(\text{bulk})$, 其中 $E_{\text{ZnO}}(\text{bulk})$, $E_{\text{Zn}}(\text{bulk})$ 和 E_{O_2} 分别为块体 ZnO, Zn 和 O 分子的总能量. 在富氧或富锌条件下, 掺杂体系中杂质形成能的计算结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 富氧条件下同种掺杂体系的形成能比富锌条件下小, 掺杂体系稳定性高. 掺杂量越大, 掺杂体系的形成能越高, 掺杂越难, 结构越不稳定. 另外, 在相同结构体系中, ZnO 中 Ni 以间隙掺杂或替位掺杂方式掺入, 掺杂体系的形成能差别不大.

表 1 几何结构优化后体系 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0278, 0.0417, 0.0625$) 折合的物理参数

Table 1. Physical parameters of doping systems $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.0278, 0.0417, 0.0625$) after geometry optimization.

类型	$a, b, c/\text{\AA}$		$V/\text{\AA}^3$	E/eV	E_f/eV
	Calculated	Experimental	Calculated	Calculated	Calculated
ZnO	$a = 3.285, c = 5.299$	$a = 3.234$ [22], $c = 5.190$ [22]	49.981	-4294.27	
富氧, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$	$a = 3.295, c = 5.318$	$a = 3.241$ [18], $c = 5.205$ [18]	49.953	-4274.64	2.36
富锌, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$	$a = 3.295, c = 5.318$	$a = 3.241$ [18], $c = 5.205$ [18]	49.953	-4274.64	2.54
富氧, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$	$a = 3.295, c = 5.316$		49.902	-4264.68	3.21
富锌, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$	$a = 3.295, c = 5.316$		49.902	-4264.68	3.45
富氧, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$	$a = 3.284, c = 5.312$	$a = 3.240$ [14], $c = 5.200$ [14]	49.625	-4249.63	3.78
富锌, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$	$a = 3.284, c = 5.312$	$a = 3.240$ [14], $c = 5.200$ [14]	49.625	-4249.63	3.95
富氧, $\text{Zn}_{16}\text{Ni}_i\text{O}_{16}$	$a = 3.324, c = 5.414$		51.625	-4463.38	3.61
富锌 $\text{Zn}_{16}\text{Ni}_i\text{O}_{16}$	$a = 3.324, c = 5.414$		51.625	-4463.38	3.78

3.2 简并化分析

根据文献 [28] 可知, ZnO 半导体简并化的临界浓度计算公式为

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

式中 a_{H} 为波尔半径, $a_{\text{H}} = 2.03 \text{ nm}$ [29]; n_c 为简并化临界浓度. 将已知数据代入 (2) 式中可得临界浓度 $n_c = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 超胞浓度分别约为 1.12×10^{21} , 1.68×10^{21} , $2.51 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

结果表明, 电离杂质浓度均超过 ZnO 半导体简并化的临界浓度, 掺杂体系均发生了半导体简并化. 这在能带结构分布和态密度分布中获得进一步验证.

3.3 电子自旋极化状态掺杂前后体系带隙和磁性分析

在电子自旋极化状态下, 计算出 ZnO, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总能带结构分布和总态密度 (DOS) 分布如图 2 和图 3 所示.

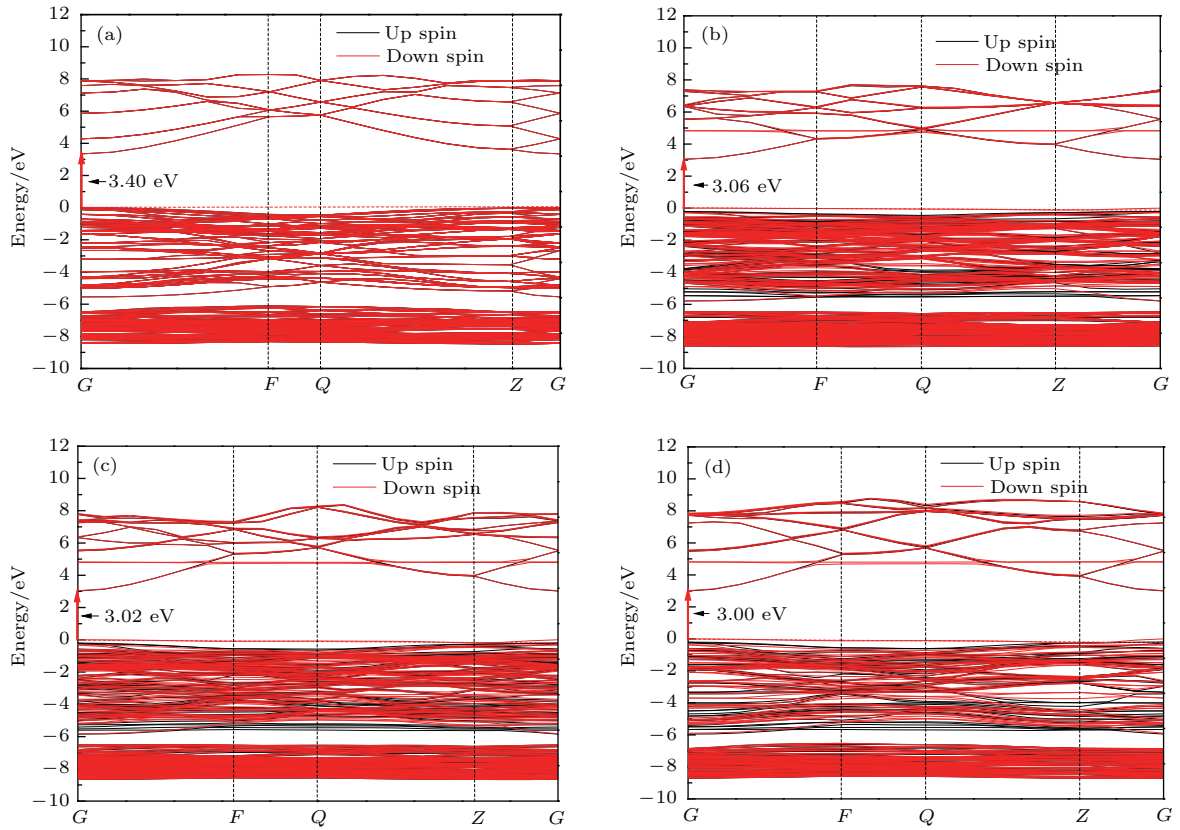


图2 (网刊彩色) 能带结构分布 (a) ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$; (d) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$
 Fig. 2. (color online) Band structures: (a) ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$; (d) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$.

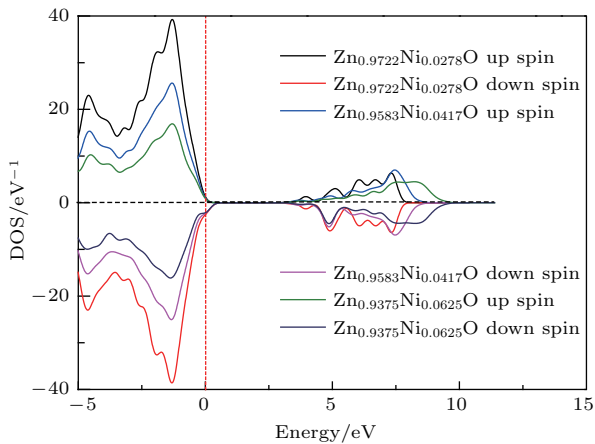


图3 (网刊彩色) 掺杂体系总态密度分布
 Fig. 3. (color online) Total density of states in the doping system.

由图2(a)可以看出, 未掺杂ZnO单胞采用LDA+U方法进行带隙调整后, 未掺杂ZnO带隙宽度 E_g 约为3.40 eV, 这与文献[30]实验结果一致. 计算结果表明, 未掺杂ZnO采用LDA+U的方法调整带隙宽度是合理的.

由图2(b)—图2(d)可以看出, 掺杂体系带隙宽度分别约为3.06, 3.02, 3.00 eV. 采用LDA+U方

法, 由于Ni-3d轨道不满, Ni掺杂后, 掺杂体系的电子在分布和成键时发生不同自旋状态电子间的重新分布, 表现为占据在相近能级上的电子因分子场的影响而发生能级分裂, 自旋向上的电子和自旋向下的电子在能量尺度上分离开, 就是所谓的自旋劈裂. 劈裂的过程是自发的, 导致掺杂体系导带下移, 且掺杂量越大, 能级分裂越严重, 导带下移越明显. 由图2(b)—(d)和图3可以看出, 价带顶有轻微带尾效应, 使价带顶略微上移, 掺杂体系带隙变窄, 随着掺杂量增大, 价带顶上移几乎不变. 计算结果表明, 在电子自旋极化状态下, 掺杂体系带隙变窄, 且Ni掺杂量越大, 掺杂体系带隙越窄, 这与文献[21]实验结果相符合.

3.4 重整化理论分析

由重整化理论分析可知在电子自旋极化状态下 Ni掺杂量越大, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的带隙越窄的原因是: 1) Ni高掺杂量产生Burstein-Moss移动, 使光学吸收边向低能方向移动, 从而使带隙加宽; 2) 电荷之间相互作用产生多体效应或杂

质及缺陷带之间的重叠,使带隙变窄^[31].这两种因素互相竞争,在电子自旋极化状态下,前者的作用小于后者,Ni掺杂量越高,掺杂体系带隙越窄.

由图3可以看出,所有掺杂体系中自旋向下的电子数大于自旋向上的电子数,所以,所有的掺杂体系具有磁性,且费米能级进入下旋价带中,没有

进入上旋价带中.计算结果表明,所有掺杂体系表现出半金属化的特征,Ni掺杂ZnO的传导空穴极化率将近100%,这对设计和制备空穴注入源新型稀磁半导体非常有利.

在电子自旋极化状态下,计算得出ZnO, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的分波态密度(PDOS)分布,如图4所示.

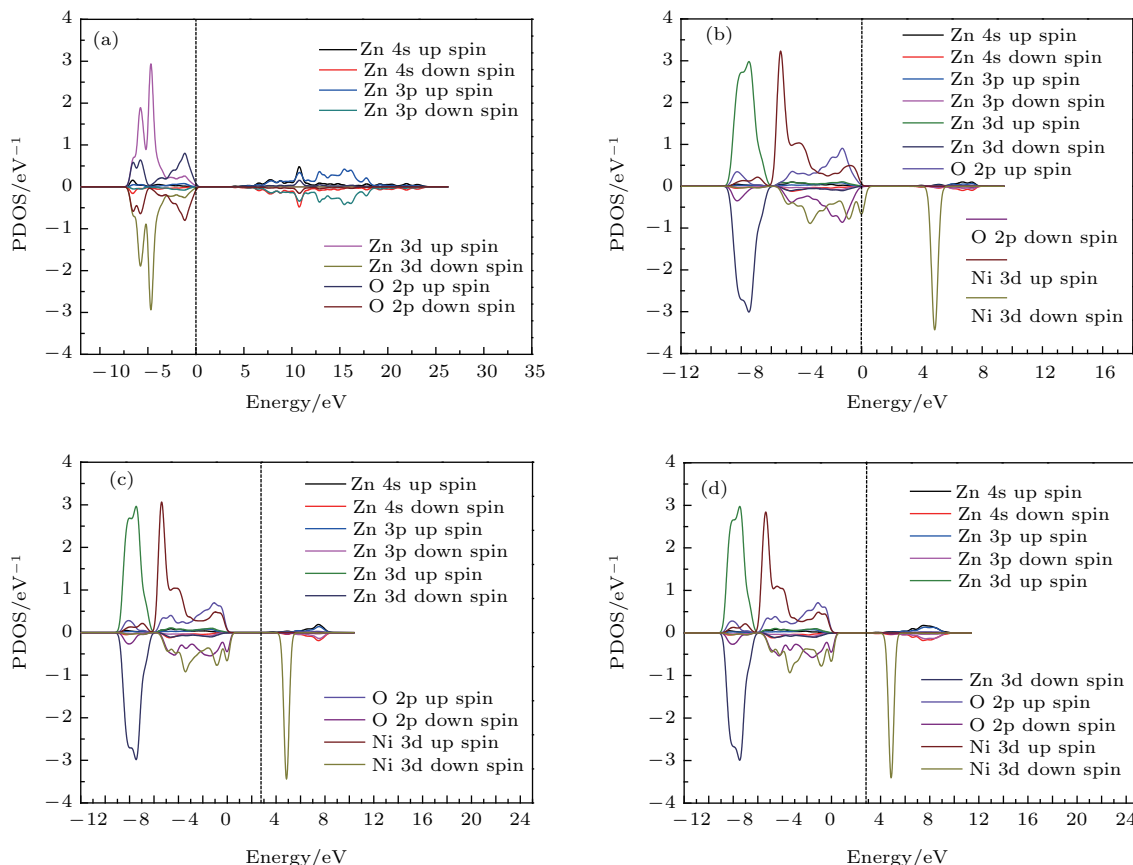


图4 (网刊彩色) 分波态密度分布 (a) ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$; (d) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$

Fig. 4. (color online) Partial density of states: (a) ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$; (d) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$.

由图4(a)可以看出,所有分波态密度都是对称的,所以,未掺杂ZnO没有磁性.由图4(b)—图4(d)看出, O-2p态和Ni-3d态电子自旋向上和电子自旋向下的分波态密度电子数明显不相同,所以,掺杂体系产生磁矩.计算得出, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ni}_{0.0278}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}$ 磁矩分别为 $2.04244\mu_B$, $2.04148\mu_B$ 和 $2.04067\mu_B$,其中 μ_B 为玻尔磁子.掺杂体系的磁矩都非常接近整数2.这与实验结果变化趋势相符合^[17,18].掺杂体系磁矩与文献^[14]的理论计算结果相符合.根据文献^[32]报

道可知,这是掺杂体系都表现为铁磁性的重要特征.在限定掺杂浓度范围(2.78%—6.25%)内,Ni掺杂量越大,掺杂体系磁矩越小.这是由于随着Ni掺杂量的增加,掺杂体系p-d态电子交换作用会减弱.这与RKKY相互作用磁性理论相符合^[33-35].Ni掺杂ZnO中磁性来源为O-2p态和Ni-3d态电子的交换作用.

计算得出 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ni}_{0.0417}\text{O}$ 超胞的净自旋密度分布如图5所示.由图5可以看出,掺杂体系的总磁矩主要由自旋极化的Ni原子和近邻的O原子所贡献.这与态密度分布结果相符合.

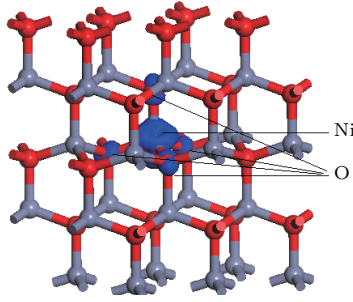


图5 (网刊彩色) $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$ 超胞的净自旋密度分布图

Fig. 5. (color online) Spin density distribution of $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$ supercell.

3.5 掺杂体系居里温度分析

计算得出不同空间有序占位Ni双掺ZnO的AFM和FM总能量、总能量之差 $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (E_{AFM} 为AFM总能量, E_{FM} 为FM总能量)和总磁矩如表2所示. Ni双掺ZnO体系的总磁矩与文献[36]的理论计算结果相符合.

由表2可知, 当掺杂Ni-Ni间距最短时, 体系

表2 不同空间有序占位Ni双掺ZnO的AFM和FM总能量、总能量之差和总磁矩

Table 2. Total energies of AFM and FM, difference between total energies of AFM and FM, and total magnetic moments for different double Ni-doped ZnO systems.

Material	E_{AFM}/eV	E_{FM}/eV	$\Delta E/meV$	Sort	D_{Ni-Ni}/nm	Total magnetic moments/ μ_B
$Zn_{14}Ni_2O_{16}^1$	-33621.647	33621.187	-460	AFM	0.3249	0
$Zn_{14}Ni_2O_{16}^2$	-33621.558	33621.595	37	FM	0.5604	3.99999
$Zn_{14}Ni_2O_{16}^3$	-33621.557	33621.596	39	FM	0.6136	3.99994

3.6 电子自旋极化掺杂前后ZnO吸收光谱分析

光波在介质中传播, 当需要考虑吸收的影响时, 介电函数可由复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$, $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$, $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 分别表示折射率和消光系数. $\epsilon_2(\omega)$ 可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到; $\epsilon_1(\omega)$ 可以根据直接跃迁概率定义以及Kramers-Kronig色散关系求出. 所有其他光学性质, 如吸收系数 $\alpha(\omega)$ 等均可由 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出. 具体推导过程不再详细叙述, 只给出与本文计算有关的内容.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{c}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{CV}(k)|^2$$

$Zn_{14}Ni_2O^1$ 超胞模型磁矩淬灭, 体系 $Zn_{14}Ni_2O^1$ 表现为反铁磁性; 当掺杂Ni-Ni间距较远时, 体系 $Zn_{14}Ni_2O_{16}^2$ 和 $Zn_{14}Ni_2O_{16}^3$ 表现为铁磁性. 计算结果表明, 当双掺Ni-Ni间距最短时, 掺杂体系磁矩淬灭; 当双掺Ni-Ni间距较远时, 掺杂体系有一定磁矩, 随着Ni-Ni间距增大, 掺杂体系磁矩略微减弱, 但是差别不大. 由平均场近似给出的DMS居里温度(T_C)可近似表示为[37]

$$k_B T_C = \frac{2\Delta E}{3}, \quad (3)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, T_C 为估算的DMS居里温度, ΔE 为磁性过渡金属原子AFM与FM之间的能量差. 从(3)式可见, ΔE 越大, T_C 越大. 将 $\Delta E = 37$ 和 39 meV分别代入(3)式中, 计算得出掺杂体系居里温度分别为370和390 K. 计算结果表明, 掺杂体系能够实现铁磁性的居里温度在室温以上. 这与实验中室温下观察到了掺杂体系铁磁性相符合[38].

$$\cdot \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (4)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (5)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

式中BZ为第一布里渊区, 下角标C和V分别表示导带和价带, \hbar 为普朗克常量, k 为倒格矢, ω' 和 ω 分别为末状态和初状态的角频率, ρ_0 为极化响应, $|M_{CV}(k)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, E_C^k 和 E_V^k 分别为导带和价带上的本征能级. 以上关系是分析晶体能带结构分布和吸收光谱分布的理论依据.

在电子自旋极化状态下, 计算得出未掺杂ZnO, $Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O$, $Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}O$ 掺杂体系的吸收光谱分布, 如图6所示. 从图6可以看出, 在波长320—600 nm

范围内, Ni 掺杂量越大, 掺杂体系吸收光谱红移越显著. 这与实验结果^[21]相符合, 也与文献^[39]掺杂体系吸收光谱红移分布的理论计算结果相符合. 其次, 计算得到了间隙掺杂体系 $\text{Zn}_{16}\text{NiO}_{16}$ 的吸收光谱分布(图 6), 掺杂体系 $\text{Zn}_{16}\text{NiO}_{16}$ 的吸收光谱发生蓝移现象. 文献^[20]得到了吸收光谱分布蓝移的实验结果, 这种情况下 Ni 可能是间隙掺杂, 但文献^[20]疏忽了这一点, 认为 Ni 替位掺杂 Zn, 掺杂体系吸收光谱分布与文献^[21]的结果相悖. 得到的结果对设计和制备新型 Ni 掺杂 ZnO 光催化剂有一定的理论参考价值.

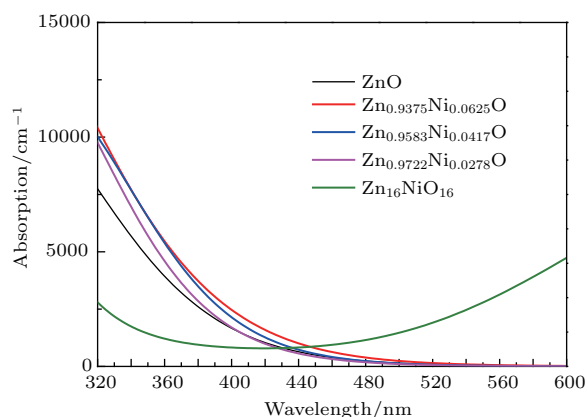


图 6 (网刊彩色) 电子自旋极化状态下掺杂前后 ZnO 体系的吸收光谱分布

Fig. 6. (color online) Absorption spectra of pure and doped ZnO at electron spin polarization state.

4 结 论

本文在电子自旋极化状态下, 用第一性原理分别对 Ni 掺杂对 ZnO 电子结构和磁光性能的影响进行了研究, 结论如下.

在限定的掺杂浓度范围(2.78%—6.25%)内, 富氧条件下同种掺杂体系的形成能比富锌条件下小, 掺杂体系稳定性高, 形成容易. Ni 掺杂量越高, 与未掺杂 ZnO 的晶格常数相比, 掺杂体系沿 a 轴和 c 轴方向的晶格常数越小, 体积越小, 掺杂体系 ZnO 形成能越大, 掺杂越难, 能量越高, 稳定性越低, 带隙越窄, 吸收光谱红移越显著. 另外 Ni 间隙掺杂体系 $\text{Zn}_{16}\text{NiO}_{16}$ 的吸收光谱分布显示光谱发生蓝移现象. 这对设计和制备新型光催化剂有一定的理论指导作用.

在限定的掺杂浓度范围内, 获得了半金属稀磁半导体, Ni 掺杂量越高, 掺杂体系磁矩越小, 磁矩来源于 p - d 态电子交换作用, 且掺杂体系能够实现居里温度在室温以上.

参考文献

- [1] Mocatta D, Cohen G, Schattner J, Millo O, Rabani E, Rabani E, Banin U 2011 *Science* **332** 77
- [2] Beaulac R, Schneider L, Archer P I, Bacher G, Gamelin D R 2009 *Science* **325** 973
- [3] Risbud A S, Spaldin N A, Chen Z Q, Stemmer S S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205202
- [4] Bouloudene M, Viart N, Colis S, Kortus J D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052501
- [5] Thota S, Dutta T, Kumar J 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** 2473
- [6] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [7] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [8] Wang X, Xu J, Zhang B, Yu H, Wang J, Zhang X, Yu J, Li Q 2006 *Adv. Mater.* **18** 2476
- [9] Pearton S J, Abernathy C R, Overberg M E, Thaler G T, Norton D P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1
- [10] Azarang M, Shuhaimi A, Yousefi R, Sookhikian M 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 084307
- [11] Yousefi R, Sheini F J, Cheraghizade M, Gandomani S K, Sa'aedi A, Huang N M, Basirun W J, Azarang M 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32** 152
- [12] Khan I, Khan S, Nongjai R, Ahmed H, Khan W 2013 *Opt. Mater.* **35** 1189
- [13] Rekha K, Nirmala M, Nair M G, Anukaliani A 2010 *Physics B* **405** 3180
- [14] Gerami A M, Zadeh M V 2016 *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 1295
- [15] Haq B U, Ahmed R, Abdellatif G, Shaari A, Butt F K, Kanoun M B, Said S G 2016 *Front. Phys.* **11** 117101
- [16] Xiao Z L, Shi L B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027502 (in Chinese) [肖振林, 史力斌 2011 物理学报 **60** 027502]
- [17] Guruvammal D, Selvaraj S, Sundar S M 2016 *J. Alloy. Compd.* **682** 850
- [18] Vijayaparkavi A P, Senthilkumaar S 2012 *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** 427
- [19] Jadhav J, Biswas S 2016 *J. Alloy. Compd.* **664** 71
- [20] Pal B, Sarkar D, Giri P K 2015 *Appl. Surf. Sci.* **356** 804
- [21] Wahab M S A, Jilani A, Yahia I S, Ghamdi A A A 2016 *Superlattice. Microst.* **94** 108
- [22] Wang S, Li P, Liu H, Li J B, Wei Y 2010 *J. Alloy. Compd.* **505** 362
- [23] Ma X G, Wu Y, Lv Y, Zhu Y F 2013 *Phys. Chem. C* **117** 26029
- [24] Vijayaprasath G, Muruganrn R, Mahalingam T, Ravi G 2015 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26** 7205
- [25] Feng Y, Huang B J, Li S S, Zhang B M, Ji W X, Zhang C W, Wang P J 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 6993
- [26] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [27] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijumnong S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [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, Anderson R L 1990 *Cryogenics* **30** 1064
- [30] Saravanakumar B, Mohan R, Thiyagarajan K, Kim S J 2013 *J. Alloy. Compd.* **580** 538
- [31] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [32] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39
- [33] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [34] Kasuya T 1956 *Prog. Theor. Phys.* **16** 45
- [35] Yosida K 1956 *Phys. Rev.* **106** 893
- [36] Haq B U, Ahmed R, Abdellatif G, Shaari A, Butt F K, Kanoun M B, Said G 2016 *Front. Phys.* **11** 117101
- [37] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama Y H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [38] Dana A S, Kevin R K, Daniel R G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1395
- [39] Liu Y, Hou Q Y, Xu H P, Zhao C W, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **551** 72

Effect of Ni doping on optical and magnetic properties of ZnO*

Hou Qing-Yu^{1)2)†} Jia Xiao-Fang¹⁾ Xu Zhen-Chao¹⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾³⁾

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

2) (Key Laboratory of Thin Films and Coatings of Inner Mongolia, Hohhot 010051, China)

3) (College of Arts and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

(Received 12 February 2017; revised manuscript received 2 March 2017)

Abstract

Nowadays, the experimental results of absorption spectrum distribution of Ni doped ZnO suffer controversy when the mole fraction of impurity is in a range from 2.78% to 6.25%. However, there is still lack of a reasonable theoretical explanation. To solve this problem, the geometry optimizations and energies of different Ni-doped ZnO systems are calculated at a state of electron spin polarization by adopting plane-wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density function theory. Calculation results show that the volume parameter and lattice parameter of the doping system are smaller than those of the pure ZnO, and they decrease with the increase of the concentration of Ni. The formation energy in the O-rich condition is lower than that in the Zn-rich condition for the same doping system, and the system is more stable in the O-rich condition. With the same doping concentration of Ni, the formation energies of the systems with interstitial Ni and Ni replacing Zn cannot be very different. The formation energy of the system with Ni replacing Zn increases with the increase of the concentration of Ni, the doping becomes difficult, the stability of the doping system decreases, the band gap becomes narrow and the absorption spectrum is obviously red shifted. The Mulliken atomic population method is used to calculate the orbital average charges of doping systems. The results show that the sum of the charge transitions between the s state orbital and d state orbital of Ni²⁺ ions in the doping systems Zn_{0.9722}Ni_{0.0278}O, Zn_{0.9583}Ni_{0.0417}O and Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}O supercells are all closed to +2. Thus, it is considered that the valence of Ni doped in ZnO is +2, and the Ni is present as a Ni²⁺ ion in the doping system. The ionized impurity concentrations of all the doping systems exceed the critical doping concentration for the Mott phase change of semiconductor ZnO, which extremely matches the condition of degeneration, and the doping systems are degenerate semiconductors. Ni-doped ZnO has a conductive hole polarization rate of up to nearly 100%. Then the band gaps are corrected via the LDA (local density approximation)+*U* method. The calculation results show that the doping system possesses high Curie temperature and can achieve room temperature ferromagnetism. The magnetic moment is derived from the hybrid coupling effect of p-d exchange action. Meanwhile, the magnetic moment of the doping system becomes weak with the increase of the concentration of Ni. In addition, the absorption spectrum of Ni-interstitial ZnO is blue-shifted in the ultraviolet and visible light bands.

Keywords: Ni-doped ZnO, electronic structure, optical and magnetic properties, the first principles

PACS: 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

DOI: 10.7498/aps.66.117401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 61664007, 11672175).

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