

Al 掺杂和空位对 ZnO 磁性影响的第一性原理研究

侯清玉 李勇 赵春旺

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

Hou Qing-Yu Li Yong Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 067202 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁热效应材料的研究进展

Research progress in magnetocaloric effect materials

物理学报.2016, 65(21): 217502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502>

$Dy_3Al_5O_{12}$  磁热性质研究

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of  $Dy_3Al_5O_{12}$

物理学报.2015, 64(17): 177502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

$PrNi_2$  的磁和磁热性能研究

Investigation on the magnetic and magnetocaloric properties of  $PrNi_2$

物理学报.2014, 63(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227501>

磁性材料磁有序的分子场来源

Investigation on the molecular field origin for magnetic ordering

物理学报.2017, 66(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067501>

高压调控的磁性量子临界点和非常规超导电性

Pressure-tuned magnetic quantum critical point and unconventional superconductivity

物理学报.2017, 66(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037401>

# Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究\*

侯清玉<sup>1)3)†</sup> 李勇<sup>1)</sup> 赵春旺<sup>1)2)</sup>

1)(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

3)(内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

(2016年11月11日收到; 2016年12月6日收到修改稿)

Al掺杂和Zn空位在ZnO中或Al掺杂和O空位在ZnO中的磁性来源和机理的认识颇有争议. 为了解决本问题, 本文采用基于自旋密度泛函理论框架下的广义梯度近似(GGA+ $U$ )平面波超软赝势方法, 用第一性原理对其进行了研究, 发现Al掺杂和O空位共存在ZnO中没有磁性; Al掺杂和Zn空位在ZnO中有磁性, 并且, 磁性来源主要由Zn空位产生的空穴为媒介, 使得Zn空位附近O 2p态和Zn 4s态电子交换作用形成的. 其次, Al掺杂和Zn空位在ZnO中或Al掺杂和O空位在ZnO中, Al掺杂和Zn空位或O空位相对位置较近时, 掺杂体系形成能最低, 掺杂和空位越容易, 稳定性越高.

**关键词:** Al掺杂和空位, ZnO, 磁性, 第一性原理

**PACS:** 72.25.Dc, 74.25.Jb, 75.30.Sg

**DOI:** 10.7498/aps.66.067202

## 1 引言

ZnO在室温下, 带隙宽度为3.37 eV<sup>[1]</sup>, 激子束缚能为60 meV, 具有优异的物理和化学性能, 而且原料丰富、价廉、环境友好. ZnO在室温下可能实现铁磁性, 因此, 迄今为止, ZnO基稀磁半导体(DMS)成为人们关注的焦点<sup>[2-8]</sup>.

目前, 实验中ZnO DMS研究主要集中在掺杂过渡金属上, Baset等<sup>[9]</sup>采用低温共沉淀合成法研究了Fe掺杂ZnO结构和磁性的影响, 结果表明, 减小粒径会增加铁磁性. Shatnawi等<sup>[10]</sup>采用固相反应法研究了Co掺杂ZnO磁光性能的影响, 结果表明, 在室温下Co掺杂ZnO体系吸收光谱发生红移现象, 并且磁性来源于sp-d态的交换作用. Jadhav和Biswas<sup>[11]</sup>采用化学合成法研究了Ni掺杂ZnO磁性能的影响, 结果表明, 在Ni摩尔掺杂量

为0.01—0.1的范围内, 掺杂量越增加, 掺杂体系磁性越增强. Köseoğlu<sup>[12]</sup>采用燃烧合成法研究了过渡金属掺杂ZnO磁性的影响, 结果表明, Mn, Ni, Fe, Cu摩尔掺杂量为0.1时, 掺杂体系能够达到室温以上铁磁性. 在实验上, Al掺杂和空位对ZnO光电性能影响的研究也有广泛报道, Mickan等<sup>[13]</sup>采用磁控溅射法研究了Al掺杂ZnO光电性能的影响, 结果表明, Al掺杂摩尔数为0.03的条件下, Al掺杂ZnO体系获得了低电阻率和高透射率的光电功能材料. Kumar等<sup>[14]</sup>采用脉冲激光沉积法研究了Al和Fe共掺对ZnO磁性的影响, 结果表明, Al和Fe共掺对ZnO具有室温铁磁性. Hong等<sup>[15]</sup>使用旋转喷雾法研究了Al掺杂对ZnO光电性能的影响, 结果表明, 当Al掺杂摩尔百分数为0—40 mol%时, 掺杂体系电阻率最低为 $5.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见光透射率最高为85%. Sreedhar等<sup>[16]</sup>采用磁控溅射法研究了Al掺杂ZnO光学性能的影响, 结果表

\* 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](mailto:by0501119@126.com)

明, 在外磁场的条件下, 从紫外光区到可见光区掺杂体系透射率达到90%.

目前, 在理论计算中 ZnO DMS 研究也主要集中在掺杂过渡金属上. Zhang 等<sup>[17]</sup>采用广义梯度近似(GGA)方法, 用第一性原理研究了分别掺杂过渡金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)对 ZnO 的电子结构和磁性的影响, 结果表明, 在相同掺杂量的条件下, Mn 掺杂体系磁矩最大, 并且 Mn, Fe, Co, Cu 掺杂体系具有半金属化的特性. 在理论计算中 Al 掺杂对 ZnO 光电性能影响的研究也有广泛报道, Khuili 等<sup>[18]</sup>采用 GGA 方法, 用第一性原理研究了 Al/Ga/In 掺杂对 ZnO 电子结构和光学性质的影响, 结果表明, 当掺杂摩尔百分数为 3.125 mol% 时, 从紫外光区到可见光区内 Al 掺杂体系的透射率最高, Al 掺杂体系的电导率最高, 电导性能最强. Zhang 等<sup>[19]</sup>采用第一性原理研究了 (Co, Al) 共掺对 ZnO 磁性机理的影响, 结果表明, 掺杂体系磁性来源于 Al 3p 态和 Co 3d 态的双交换作用. 侯清玉等<sup>[20]</sup>采用 GGA 方法, 用第一性原理研究了 Al 掺杂对 ZnO 电子结构和光学性质的影响, 结果表明, ZnO 高掺杂 Al 的条件下, 掺杂 Al 原子浓度越大, 带隙越变窄, 蓝移越减弱.

虽然 Al 掺杂对 ZnO 物性影响的研究取得了一定的进展, 但是迄今为止, Al 掺杂和 O 空位在 ZnO 中或 Al 掺杂和 Zn 空位在 ZnO 中的磁性来源和机理的认识明显不足. 文献<sup>[21]</sup>中猜测 Al 掺杂在 ZnO 中形成 O 空位, 即掺杂体系的铁磁性是 Al 和 O 空位共同影响下引起的. 而这一猜测目前还没有从理论计算进行验证. 因此, 为了验证文献<sup>[21]</sup>的实验结果是否正确, 本文在电子自旋极化的条件下, 用第一性原理研究了 Al 掺杂和点缺陷对 ZnO 磁性的影响. 研究发现本文结果与文献<sup>[21]</sup>的实验结果相悖. 本文的计算结果与文献<sup>[22]</sup>的研究结果相符合.

研究表明<sup>[23,24]</sup>, 在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, 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 DMS 的元素作为掺杂物. 由于 Al 元素掺杂是本征非磁性的, Al 元素掺杂在 ZnO 中能够分别存在 O 空位或 Zn 空位<sup>[25,26]</sup>, 并且, Al 的原子半径 0.143 nm 与 Zn 的原子半径 0.139 nm 接近,

晶格尺寸失配非常小, Al 掺杂可以降低因高掺杂浓度引起的晶格畸变, 能够获得较高的晶体质量<sup>[16]</sup>. 基于以上考虑, Al 掺杂和 Zn 空位对 ZnO 磁性影响的研究很有意义.

## 2 计算方法和模型

本文采用 CASTEP(MS8.0) 软件中的自旋密度泛函理论框架下的 GGA+*U* 平面波超软赝势方法, 用 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述. 截断能取 340 eV, 把每个原子平面波能量的精度设为  $1.0 \times 10^{-5}$  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  $1.0 \times 10^{-4}$  nm, 用于构建赝势的价电子组态分别为 Zn  $3d^{10}4s^2$ , Al  $3s^23p^1$  和 O  $2s^22p^4$ . 由于密度泛函理论是一个基态理论, 传统的 GGA 方法对于多粒子体系的激发态通常只有实验值的 30% 左右, 所以, 为了修正带隙, 本文根据文献<sup>[27]</sup>的  $U_{p,O} = 7$  eV 和  $U_{d,Zn} = 10$  eV 的值, 对所有体系采用 GGA+*U* 的方法. 构建纯的  $Zn_{16}O_{16}$  超胞模型, 构建一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的  $Zn_{15}AlO_{16}$  超胞模型. 由于 ZnO 具有单极性结构, 掺杂和点缺陷的相对位置不同, 掺杂体系稳定性不同, 所以构建一个 Al 原子替换一个 Zn 原子和一个 Zn 空位共存时, 在相同掺杂量的条件下, 有 8 种掺杂方式的  $Zn_{14}AlO_{16}$  超胞模型, 删除 Zn 空位分别用 1—8 位置来表示; 一个 Al 原子替换一个 Zn 原子和一个 O 空位共存时, 有 8 种掺杂方式的  $Zn_{15}AlO_{15}$  超胞模型, 删除 O 空位分别用 a—1 位置来表示, 掺杂前后构建的模型一共有 18 种, 如图 1 (a) 所示. 为了判断掺杂体系是铁磁性还是反铁磁性, 考虑掺杂量问题, 重新构建两个 Al 原子替换两个 Zn 原子和两个 Zn 空位的  $Zn_{28}Al_2O_{32}$  超胞模型. 另外, 为了比较不同配比浓度 Al 原子替换 Zn 原子和 Zn 空位共存时掺杂体系磁矩的大小关系, 又重新构建 Al 原子替换一个 Zn 原子和一个 Zn 空位的  $Zn_{30}Al_1O_{32}$  超胞模型, 所构建的模型如图 1 (b) 所示. 判断掺杂体系是否铁磁性时, 所有原子自旋向上; 判断掺杂体系是否反铁磁性时, 一半原子自旋向上, 另一半原子自旋向下. 以上所有模型分别进行几何结构优化计算, 在此基础上进行能量计算. 最后对结果分析和讨论.

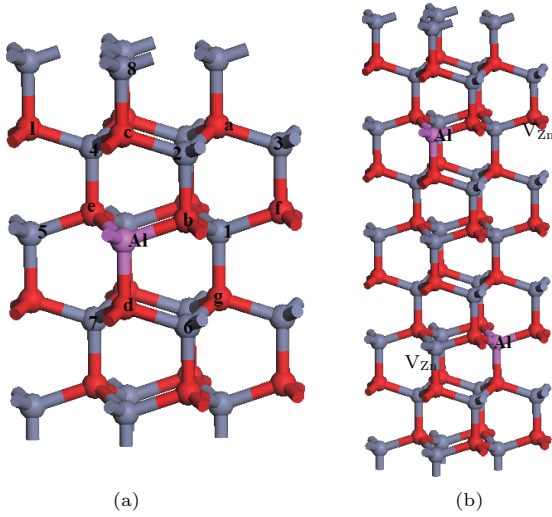


图1 (网刊彩色) 超胞模型 (a)  $Zn_{16}O_{16}$ ,  $Zn_{15}AlO_{16}$ ,  $Zn_{14}AlO_{16}$  和  $Zn_{15}AlO_{15}$ ; (b)  $Zn_{28}Al_2O_{32}$  和  $Zn_{30}Al_1O_{32}$   
 Fig. 1. (color online) Supercell models: (a)  $Zn_{16}O_{16}$ ,  $Zn_{15}AlO_{16}$ ,  $Zn_{14}AlO_{16}$  and  $Zn_{15}AlO_{15}$ ; (b)  $Zn_{28}Al_2O_{32}$  and  $Zn_{30}Al_1O_{32}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 体系结构、稳定性和形成能分析

对所有模型进行几何结构优化, 几何结构优化后的折合晶胞参数、体积和总能量及形成能见表1. 掺杂体系  $Zn_{15}AlO_{16}$  的晶格参数与纯的  $Zn_{16}O_{16}$  晶格参数比较, 发现  $c$  轴方向减小, 与实验值<sup>[28]</sup> 非常符合, 说明本文的参数设置是合理的. 计算得出 Al 掺杂和 Zn 空位或 Al 掺杂和 O 空位共存于 ZnO 中, 所有掺杂体系的体积都减小. 这是由于  $Al^{3+}$  离子半径  $0.054 \text{ nm}$ <sup>[27]</sup> 要比  $Zn^{2+}$  离子半径  $0.074 \text{ nm}$ <sup>[29]</sup> 小, 虽然 Zn 空位作为负电中心与周围的 O 离子有排斥作用, 但是  $Al^{3+}$  离子半径对体系结构的影响比排斥作用大, 所以 Al 掺杂和 Zn 空位共存于 ZnO 中, 体系的体积减小; 同理, 虽然 O 空位作为正电中心与周围的 Zn 离子有排斥作用, 但是  $Al^{3+}$  离子半径对体系结构的影响比排斥作用大. 所以 Al 掺杂和 O 空位共存于 ZnO 中, 体系的体积仍减小. 以上计算结果与相近的实验结果<sup>[30]</sup> 的变化趋势相符合.

形成能是分析掺杂体系稳定性和掺杂容易与否的物理量, 分别计算 Al 掺杂和 Zn 空位或 O 空位共存在 ZnO 中, 掺杂体系、Zn 空位或 O 空位的形成能  $E_f$  公式<sup>[31]</sup> 为

$$E_f(Al + V_{Zn}) = E_{ZnO:Al+V_{Zn}} - E_{ZnO} - \mu_{Al} + 2\mu_{Zn}, \quad (1)$$

$$E_f(Al + V_O)$$

$$= E_{ZnO:Al+V_O} - E_{ZnO} - \mu_{Al} + \mu_O + \mu_{Zn}, \quad (2)$$

$$E_f(V_{Zn}) = E_{ZnO:Al+V_{Zn}} - E_{ZnO:Al} + \mu_{Zn}, \quad (3)$$

$$E_f(V_O) = E_{ZnO:Al+V_O} - E_{ZnO:Al} + \mu_O, \quad (4)$$

其中,  $E_{ZnO:Al+V_{Zn}}$ ,  $E_{ZnO:Al+V_O}$  分别表示 Al 掺杂和 Zn 空位或 O 空位共存时体系的总能量,  $E_{ZnO}$  和  $E_{ZnO:Al}$  分别表示与前两者相同大小超胞的纯的和 Al 掺杂体系的总能量;  $\mu_{Al}$  为 Al 原子的化学势, 用块体中一个 Al 原子的基态能量来替代;  $\mu_{Zn}$  和  $\mu_O$  分别是 Zn 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  $\mu_{Zn}$  和  $\mu_O$  这些量, 考虑到在热平衡条件下, ZnO 中将满足关系  $\mu_{Zn} + \mu_O = \mu_{ZnO}$ , 而且化学势必须  $\mu_O \leq 1/2\mu_{O_2}$  和  $\mu_{Zn} \leq \mu_{Zn}(\text{bulk})$ . 在样品制备过程中, 满足富氧条件时有  $\mu_O = 1/2\mu_{O_2}$ , 在富锌条件下则有  $\mu_{Zn} = \mu_{Zn}(\text{bulk})$ , 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,  $\mu_{Zn} = \mu_{ZnO}(\text{bulk}) - 1/2E_{O_2}$ ; 在富锌条件下,  $\mu_O = E_{ZnO}(\text{bulk}) - E_{Zn}(\text{bulk})$ . 此处  $E_{ZnO}(\text{bulk})$ ,  $E_{Zn}(\text{bulk})$  和  $E_{O_2}$  分别是块体 ZnO, Zn 和  $O_2$  的总能量.

考虑 ZnO 的单极性结构, 计算得到掺杂体系、Zn 空位或 O 空位的形成能见表1. 由表1可以看出, 在相同掺杂量和不同掺杂方式的条件下, Al 掺杂和 Zn 空位共存于 ZnO 中, Al 和 Zn 空位间距较近时, 掺杂体系  $Zn_{14}AlO_{16}^2$  的形成能最低, Zn 空位形成能最低, Al 掺杂和 Zn 空位最容易, 稳定性最高. 由于体系对称性, Al 掺杂和 Zn 空位共存于 ZnO 中, 体系  $Zn_{14}AlO_{16}^1$  和  $Zn_{14}AlO_{16}^5$  等价;  $Zn_{14}AlO_{16}^2$ ,  $Zn_{14}AlO_{16}^4$ ,  $Zn_{14}AlO_{16}^6$  和  $Zn_{14}AlO_{16}^7$  等价. 同理, 由于体系对称性, Al 掺杂和 O 空位共存于 ZnO 中, Al 和 O 空位间距较近时, 掺杂体系  $Zn_{15}AlO_{15}^c$  的形成能最低, O 空位形成能最低, Al 掺杂和 O 空位最容易, 稳定性最高. 由于体系对称性, Al 掺杂和 O 空位共存在 ZnO 中, 体系  $Zn_{15}AlO_{15}^a$ ,  $Zn_{15}AlO_{15}^e$  和  $Zn_{15}AlO_{15}^1$  等价;  $Zn_{15}AlO_{15}^b$  和  $Zn_{15}AlO_{15}^c$  等价. 本文所有计算结果见表1. 计算结果表明, Al 掺杂和 Zn 空位或 O 空位分别共存在 ZnO 中, Al 掺杂和 Zn 空位或 O 空位相对位置较近时, 掺杂体系形成能最低, Al 掺杂和空位越容易, 稳定性越高, 这与掺杂体系总能量结果相符合.



表1 Zn<sub>16</sub>O<sub>16</sub>, Zn<sub>15</sub>AlO<sub>16</sub>, Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 掺杂体系总能量、掺杂体系、Zn 空位或 O 空位的形成能以及晶格常数  
Table 1. Total energy, formation energy of doping system, Zn vacancy or O vacancy, as well as lattice constants of Zn<sub>16</sub>O<sub>16</sub>, Zn<sub>15</sub>AlO<sub>16</sub>, Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub>, and Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> after geometric structure.

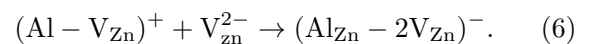
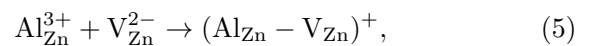
类型	<i>a</i> , <i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	<i>E</i> /eV	<i>E<sub>f</sub></i> (V <sub>Zn</sub> or V <sub>O</sub> )/eV	<i>E<sub>f</sub></i> (Al+V <sub>Zn</sub> or Al+V <sub>O</sub> )/eV
Zn <sub>16</sub> O <sub>16</sub>	<i>a</i> = 0.3298, <i>c</i> = 0.5318	0.05000	-34356.40	—	—
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>16</sub>	<i>a</i> = 0.3249, <i>c</i> = 0.5205	0.04750	-34699.03	—	—
	<i>a</i> = 0.3376 [26], <i>c</i> = 0.5123 [26]	—	—	—	—
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>1</sup>	<i>a</i> = 0.3268, <i>c</i> = 0.5263	0.04888	-30993.04	1.77	-0.92
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>2</sup>	<i>a</i> = 0.3276, <i>c</i> = 0.5296	0.04900	-30993.06	1.75	-0.94
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>3</sup>	<i>a</i> = 0.3268, <i>c</i> = 0.5291	0.04889	-30992.95	1.85	-0.84
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>4</sup>	<i>a</i> = 0.3276, <i>c</i> = 0.5296	0.04900	-30993.06	1.75	-0.94
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>5</sup>	<i>a</i> = 0.3268, <i>c</i> = 0.5263	0.04888	-30993.04	1.77	-0.92
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>6</sup>	<i>a</i> = 0.3276, <i>c</i> = 0.5296	0.04900	-30993.06	1.75	-0.94
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>7</sup>	<i>a</i> = 0.3276, <i>c</i> = 0.5296	0.04900	-30993.06	1.75	-0.94
Zn <sub>14</sub> AlO <sub>16</sub> <sup>8</sup>	<i>a</i> = 0.3285, <i>c</i> = 0.5232	0.04887	-30992.72	2.08	-0.61
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>a</sup>	<i>a</i> = 0.3256, <i>c</i> = 0.5268	0.04825	-32267.36	0.65	-2.12
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>b</sup>	<i>a</i> = 0.3282, <i>c</i> = 0.5263	0.04875	-32266.36	1.65	-1.12
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>c</sup>	<i>a</i> = 0.3256, <i>c</i> = 0.5256	0.04825	-32267.43	0.58	-2.19
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>d</sup>	<i>a</i> = 0.3266, <i>c</i> = 0.5302	0.04900	-32266.19	1.82	-0.95
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>e</sup>	<i>a</i> = 0.3282, <i>c</i> = 0.5263	0.04875	-32266.36	1.65	-1.12
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>f</sup>	<i>a</i> = 0.3256, <i>c</i> = 0.5268	0.04825	-32267.30	0.71	-2.06
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>g</sup>	<i>a</i> = 0.3256, <i>c</i> = 0.5268	0.04825	-32267.36	0.65	-2.12
Zn <sub>15</sub> AlO <sub>15</sub> <sup>h</sup>	<i>a</i> = 0.3268, <i>c</i> = 0.5284	0.04825	-32267.36	0.65	-2.12

注: 在 Al 掺杂固定时, 用 1—8 分别表示构建 8 种 Zn 空位方式的模型; 用 a—h 分别表示构建 8 种 O 空位方式的模型。

### 3.2 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 磁性来源分析

下面探讨 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 所诱发的磁性来源。根据稳定性分析可知, 由于两类体系中 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub><sup>2</sup> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub><sup>c</sup> 结构最稳定, 所以, 选取体系 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub><sup>2</sup> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub><sup>c</sup> 作为研究对象是合理的, 这是由于体系基态最稳定 (以下分别简称 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 和 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 体系)。由磁矩计算得出, 体系 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 无磁性, 这在 3.3 节掺杂体系磁性机理分析中将进一步证实。体系 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 的总磁矩为 1.09450 μ<sub>B</sub>, μ<sub>B</sub> 为玻尔磁子。其中 Al 和 Zn 空位附近一个 O 原子的磁矩最大为 0.87 μ<sub>B</sub>, 其他 Zn 空位附近 O 原子的磁矩都是 0.02 μ<sub>B</sub>, Zn 空位较远的 O 原子磁矩为 0。Zn 空位次近邻的 Zn 原子磁矩都是 0.03 μ<sub>B</sub>。计算结果表明: Al 掺杂和 Zn 空位共

存时, 体系 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 有磁性; Al 掺杂和 O 空位共存在 ZnO 中, 体系 Zn<sub>15</sub>AlO<sub>15</sub> 无磁性。另外, 体系 Zn<sub>14</sub>AlO<sub>16</sub> 的总磁矩几乎为整数 1, 根据文献 [32] 报道可知, 这是掺杂体系表现为铁磁性的重要特征。这将在 3.4 节中分析掺杂体系磁性特征时进一步证实。其次, 不同配比浓度 Al 原子替换 Zn 原子和 Zn 空位共存于 ZnO 中, 为了比较不同配比浓度的掺杂体系磁矩大小关系, 计算得出 Zn<sub>30</sub>AlO<sub>32</sub> 超胞的磁矩为 1.09756 μ<sub>B</sub>。计算结果表明: Al 掺杂和 Zn 空位共存于 ZnO 中, 掺杂体系具有磁性; 并且配比浓度越低, 掺杂体系磁矩越大。这与实验结果 [22] 变化趋势相符合。这也可以从缺陷化学理论和差分电荷密度分布解释, 由于 Al 替位掺杂 Zn 和 Zn 空位共存于 ZnO 中, 其反应式如下 [33]:



(5) 和 (6) 式表明, 掺杂体系中形成了  $\text{Al}_{\text{Zn}} - 2\text{V}_{\text{Zn}}$  复合体.

在平衡的状态下,  $\text{ZnO}$  的缺陷化学反应为

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{V}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{O}_{\text{O}}^{\times}, \quad (7)$$

$$\text{V}_{\text{Zn}}^{\times} = \text{V}'_{\text{Zn}} + h^{\cdot}, \quad (8)$$

$$\text{V}'_{\text{Zn}} = \text{V}''_{\text{Zn}} + h^{\cdot}, \quad (9)$$

从 (7)—(9) 式知道,  $\text{Zn}$  空位形成后, 掺杂体系出现空穴载流子, 为了保持电中性,  $\text{Zn}$  空位近邻  $\text{O}$  原子的价电子将减少, 周围电荷将向  $\text{Zn}$  空位及其近邻  $\text{Zn}$  原子转移. 为了在电子层面上直观分析电荷转移的现象, 以下采用掺杂前后的差分电荷密度分布加以说明. 计算得到的  $(1, 0, 0)$  面纯的  $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$  和  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  体系差分电荷密度分布如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 比较图 2(a) 和图 2(b) 发现,  $\text{Al}$  掺杂和  $\text{Zn}$  空位共存于  $\text{ZnO}$  中,  $\text{Al}$  和  $\text{Zn}$  空位近邻的  $\text{O}$  原子的价电子明显减少, 周围电荷向  $\text{Zn}$  空位及其近邻  $\text{Zn}$  原子转移. 这与上述理论分析相符合, 也与实验结果相符合 [22], 且与以载流子为媒介的双交换作用的理论解释相符合 [34,35].  $\text{Al}$  原子替换  $\text{Zn}$  原子能产生空位和降低  $\text{Zn}$  空位的形成能, 进而稳定了这个包含  $\text{Zn}$  空位的体系, 导致了一个较大的总磁矩.

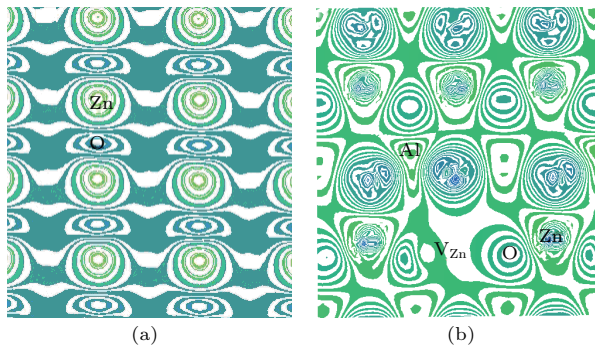


图2 (网刊彩色)  $(1, 0, 0)$  面差分电荷密度分布 (a)  $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ ; (b)  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$   
 Fig. 2. (color online) Difference in electric density distribution on  $(1, 0, 0)$  surface: (a)  $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ ; (b)  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$ .

### 3.3 $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$ 和 $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$ 磁性机理分析

为了说明体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  和  $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$  的磁性机理, 分别计算了体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  和  $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$  的总态密度以及体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  分波态密度分布, 结果如图 3(a)—(c) 所示. 由图 3(a) 和图 3(b) 总态密度分布可知,  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  的总态密度不对称, 自

旋向下的电子数多于自旋向上的电子数. 这是由于虽然  $\text{Al}$  替位掺杂  $\text{Zn}$  对体系总磁矩没有直接的贡献, 但是  $\text{Al}$  替位掺杂  $\text{Zn}$  后引起体系形成  $\text{Zn}$  空位, 正是  $\text{Al}$  替位掺杂  $\text{Zn}$  后引起的  $\text{Zn}$  空位产生的空穴, 导致体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  产生了磁性.  $\text{Al}$  替位掺杂  $\text{Zn}$  后在体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  产生的磁性中起到间接作用.  $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$  的总态密度对称, 自旋向下的电子数与自旋向上的电子数相等. 计算结果表明,  $\text{Al}$  掺杂和  $\text{Zn}$  空位共存于  $\text{ZnO}$  中, 体系  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  产生磁

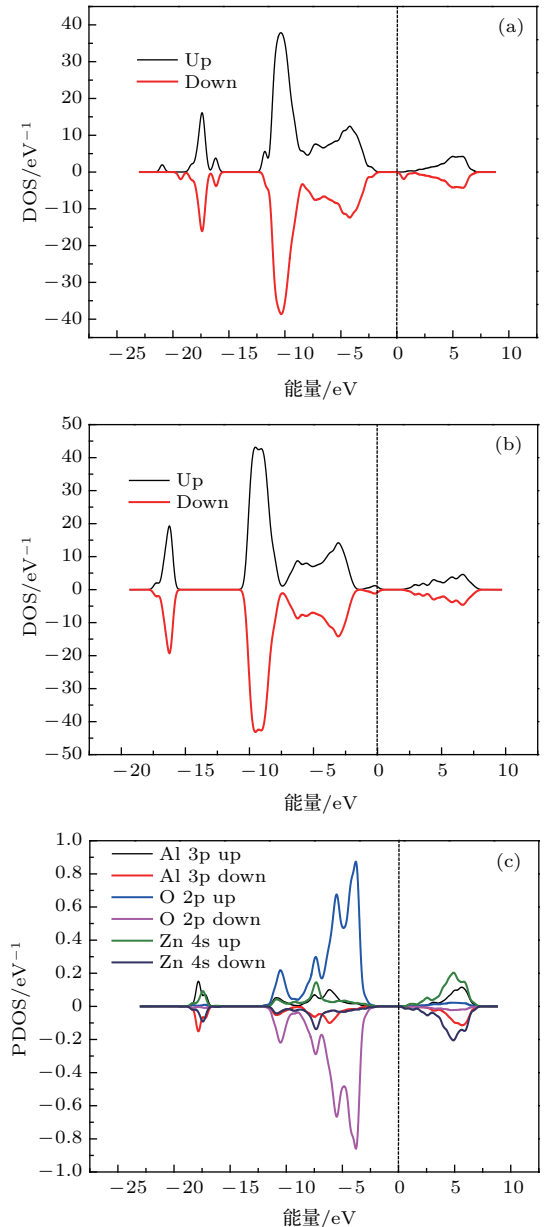


图3 (网刊彩色) 态密度分布 (a)  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  总态密度分布; (b)  $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$  的总态密度分布; (c)  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$  分波态密度分布  
 Fig. 3. (color online) Density of states (DOS): (a) Total DOS of  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$ ; (b) total DOS of  $\text{Zn}_{15}\text{AlO}_{15}$ ; (c) partial density of states (PDOS) distribution of  $\text{Zn}_{14}\text{AlO}_{16}$ .

性, 而Al和O空位共存于ZnO中, 体系 $Zn_{15}AlO_{15}$ 没有磁性. 这与3.2节的分析结果相符合. 由图3(c)分波态密度分布可知, O 2p轨道、Zn 4s轨道和Al 4p轨道间存在着很强的电子交换作用, 这一电子交换作用引起了O 2p分波态密度是不对称的, Al 4p分波态密度是对称的, 而Zn 4s分波态密度是不对称的. 这说明体系的磁性主要由Zn空位形成后的空穴以载流子为媒介的双交换作用, 使得Zn空位附近的O原子未配对的2p电子轨道和次近邻Zn原子未配对的4s电子轨道的电子交换作用形成的. 这与3.2节的磁性来源的理论解释相符合.

由图3(a)总态密度很容易发现, 掺杂体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 的费米能级附近上旋和下旋的态密度不对称, 产生了掺杂体系的磁性. 这可以由图3(c)分波态密度很容易看出, O的2p态分波态密度不对称, Zn的4s态分波态密度不对称, 这是掺杂体系磁性的主要来源. 根据自旋极化率 $p$ 的定义, 多数载流子的态密度( $N \uparrow$ )减去少数载流子的态密度( $N \downarrow$ )比上多数载流子和少数载流子的态密度之和, 则

$$p = N \uparrow - N \downarrow / N \uparrow + N \downarrow. \quad (10)$$

由(10)式和图3(a)可知, 掺杂体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 形成了DMS. 计算结果表明, 掺杂体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 具有传导空穴极化率, 可以作为空穴注入源, 是理想的新型DMS功能材料. 这一结论也能在掺杂体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 上旋和下旋的能带结构分布(图4)中获得验证.

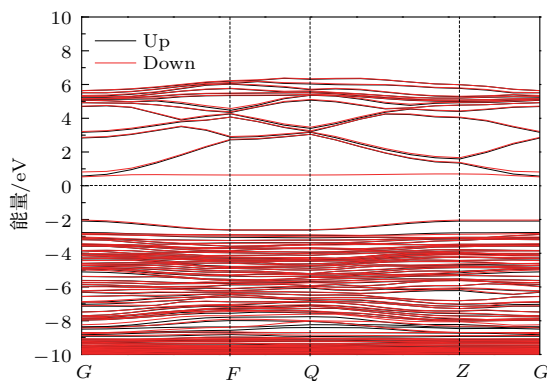


图4 (网刊彩色)  $Zn_{14}AlO_{16}$  能带结构分布 (黑色曲线表示自旋向上分布; 红色曲线表示自旋向下分布)  
Fig. 4. (color online) Energy band structure distribution of  $Zn_{14}AlO_{16}$  (black curves, spin-up; red curves, spin-down).

计算得出体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 上旋和下旋的能带结构分布如图4所示. 从图4可以看出, 无论是自旋向上和自旋向下的体系,  $Zn_{14}AlO_{16}$ 能带结构分布中均存在带隙宽度, 这表明体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 并没有破坏整体上半导体的性质. 从图4可见, 自旋向上和自旋向下体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 的费米能级附近能级结构分布不对称, 即自旋向上和自旋向下不同的占据数, 从而体系 $Zn_{14}AlO_{16}$ 表现出具有磁性. 这与态密度分析结果相符合.

### 3.4 $Zn_{28}Al_2O_{32}$ 磁性特征和居里温度分析

根据平均场近似的海森伯模型, 由 $\Delta E$ 可以估算DMS的居里温度<sup>[36]</sup>. 海森伯模型为

$$k_B T_C = 2\Delta E / 3C, \quad (11)$$

其中,  $C$ 为磁性杂质的浓度,  $k_B$ 为玻尔兹曼常数,  $T_C$ 是估算DMS的居里温度, 而 $\Delta E$ 是反铁磁态和铁磁态之间的能量差. 计算得出 $Zn_{28}Al_2O_{32}$ 模型铁磁性设置的总能量为 $-61951.496$  eV,  $Zn_{28}Al_2O_{32}$ 模型反铁磁性设置的总能量为 $-61951.460$  eV. 其反铁磁排列与铁磁排列相应的总能量之差为 $36$  meV. 计算结果与文献<sup>[22]</sup>的计算结果相一致. 结果表明, Al掺杂和Zn空位共存于ZnO中, 掺杂体系表现为铁磁性. 这与3.2节的磁性来源分析结果相一致. 把已知数据代入(11)式进行了近似估算, 结果得出 $T_C$ 为 $360$  K. 因此, 掺杂体系实现了室温以上居里温度.

## 4 结 论

1) 用第一性原理研究发现Al掺杂和Zn空位共存于ZnO中, 能够实现室温以上居里温度, 并且掺杂体系是铁磁性DMS, 同时掺杂体系磁性来源主要由Zn空位形成后的空穴载流子为媒介的双交换作用, 使得Zn空位附近O 2p态和次近邻的Zn 4s态电子交换作用形成的. Al掺杂和O空位共存于ZnO中无磁性.

2) Al掺杂和Zn空位或O空位分别共存于ZnO中, Al掺杂与Zn空位或O空位相对位置较近时, 掺杂体系形成能最低, 掺杂和空位越容易, 稳定性越高.

## 参考文献

- [1] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [2] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B, Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [3] Kittilstved K R, Liu W K, Almelin D R 2006 *Nat. Mater.* **5** 291
- [4] Liu S H, Hsu H S, Venkataiah G, Qi X, Lin C R, Lee J F, Liang K S, Huang J C A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 262504
- [5] Fukuma Y, Odawara F, Asada H, Koyanagi T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104417
- [6] Tian Y F, Li Y F, He M, Putra I A, Peng H Y, Yao B, Cheong S A, Wu T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 162503
- [7] Yan H L, Wang J B, Zhong X L, Zhou Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 142502
- [8] Yan H L, Zhong X L, Wang J B, Huang G J, Ding S L, Zhou G C, Zhou Y C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 082503
- [9] Baset T A A, Fang Y W, Anis B, Duan C G, Hafiez M A 2016 *Nanoscal. Res. Lett.* **11** 115
- [10] Shatnawi M, Alsmadi A M, Bsoul I, Salameh B, Alnawashi G A, Dweri F A, Akkad F E 2016 *J. Alloy. Compd.* **655** 244
- [11] Jadhav J, Biswas S 2016 *J. Alloy. Compd.* **664** 71
- [12] Köseoğlu Y 2016 *Ceram. Int.* **42** 9190
- [13] Mickan M, Helmersson U, Rinnert H, Ghanbaja J, Mülle D, Horwat D 2016 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **157** 742
- [14] Kumar S, Deepika, Tripathi M, Vaibhav P, Kumar A, Kumar R, Choudhary R J, Phase D M 2016 *J. Magn. Mater.* **419** 68
- [15] Hong J, Katsumata K I, Matsushita N 2016 *J. Electron. Mater.* **45** 4875
- [16] Sreedhar A, Kwon J H, Yi J, Jin S G 2016 *Ceram. Int.* **42** 14456
- [17] Zhang J M, Gao D, Xu K W 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55** 428
- [18] Khuili M, Fazouan N, Makarim H A E, Halani G E, Atmani E H 2016 *J. Alloy. Compd.* **688** 368
- [19] Zhang T, Song L X, Chen Z Z, Shi E W, Chao L X, Zhang H W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172502
- [20] Hou Q Y, Dong H Y, Ying C, Ma W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167102 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 迎春, 马文 2012 物理学报 **61** 167102]
- [21] Alo D Q, Zhang J, Yang G J, Zhang J L, Shi Z H, Qi J, Zhang Z H, Xue D S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13477
- [22] Liu Y Y, Zhou W, Wu P 2014 *J. Alloy. Compd.* **615** 401
- [23] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **62** 1
- [24] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [25] Kodu M, Arroval T, Avarmaa T, Jaaniso R, Kink I, Leinberg S, Savi K, Timusk M 2014 *Appl. Surf. Sci.* **320** 756
- [26] Hsu C H, Chen D H 2010 *Nanotechnology* **21** 285603
- [27] Ma X G, Wu Y, Lü Y H, Zhu Y F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 26029
- [28] Yingsamphancharoen T, Nakarungsee P, Herng T S, Ding J, Tang I M, Thongmee S 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **419** 274
- [29] Zhou B, Wu Y S, Wu L L, Zou K, Gai H D 2009 *Physica E* **41** 705
- [30] Srivastava A K, Kumar J 2013 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14** 065002
- [31] Wang Q J, Wang J B, Zhong X L, Tan Q H, Hu Z, Zhou Y C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 132407
- [32] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39
- [33] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, Chang S L, Rao K V 2013 *Prog. Mater. Sci.* **58** 874
- [34] Zener C 1951 *Phys. Rev* **82** 403
- [35] Zener C 1951 *Phys. Rev* **81** 440
- [36] Sato K, Dederichs P H, Katayama Y H 2003 *Europhys. Lett.* **61** 403



# First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO\*

Hou Qing-Yu<sup>1)3)†</sup> Li Yong<sup>1)</sup> Zhao Chun-Wang<sup>1)2)</sup>

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

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

3) (Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, Hohhot 010051, China)

( Received 11 November 2016; revised manuscript received 6 December 2016 )

## Abstract

There is a controversy over the magnetic source and mechanism of the coexistence of Al-doping and Zn vacancy or Al doping and O vacancy in ZnO systems. In order to solve the problem, the combined influence mechanism of Al doping and Zn vacancy or Al doping and O vacancy on magnetism of ZnO is studied by using the first-principle calculation in this work. The coexistence of Al doping and Zn vacancy can achieve Curie temperature higher than room temperature. Moreover, the magnetism of the doping system of Al doping and Zn vacancy is mainly contributed by electron exchange interaction through O 2p and Zn 4s states near the Zn vacancy through taking carrier as medium. However, the system of Al doping and O vacancy is non-magnetic. Meantime, in the coexistence of Al doping and Zn vacancy or O vacancy, a close relative distance between doping and vacancy will reduce the formation energy of the doping system, increase the easiness of accomplishment of doping and vacancy, and enhance the stability of the doping system.

**Keywords:** Al doping and vacancies, ZnO, magnetism, first-principles

**PACS:** 72.25.Dc, 74.25.Jb, 75.30.Sg

**DOI:** 10.7498/aps.66.067202

---

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

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