

三元化合物 ZnVSe_2 半金属铁磁性的第一性原理计算*

王 风¹⁾ 王新强^{2)†} 聂招秀²⁾ 程志梅¹⁾²⁾ 刘高斌²⁾

1) (重庆师范大学初等教育学院, 重庆 400700)

2) (重庆大学物理学院, 重庆 400044)

(2010年6月5日收到; 2010年7月1日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理平面波赝势(PWP)方法, 结合广义梯度近似(GGA), 对三元化合物 ZnVSe_2 晶体的电子结构进行了计算, 分析了 ZnVSe_2 晶体自旋极化的能带结构、电子态密度、电荷布居、磁矩等. 计算结果表明, 三元化合物 ZnVSe_2 会产生自旋极化状态, 能带结构和态密度显示为半金属特征, 表现出显著的铁磁性行为, 具有高达近 100% 的传导电子自旋极化率, 其半金属能隙为 0.443 eV, 理论预测其可能是一种具有一定应用潜能的自旋电子学材料. 本文结果可望为实验中合成及制备这种半金属铁磁体提供一定的理论依据.

关键词: ZnVSe_2 , 平面波赝势方法, 半金属铁磁性, 第一性原理

PACS: 63.20.Dk, 75.50.Cc, 76.50.+g, 71.20.Lp

1. 引言

半金属铁磁性材料是一种具有极大应用潜能的半导体自旋电子学 (spintronics) 材料, 它以电子的两种自旋行为 (设定为自旋向上和自旋向下) 为特征, 形成两个不同的自旋子能带, 分别呈现出金属性和非金属性. 由于其特殊的能带结构, 导致半金属铁磁体具有近 100% 的传导电子自旋极化率^[1,2]. 自 1983 年由 de Groot 等人^[1]对三元合金 NiMnSb 和 PtMnSb 等化合物进行计算时发现半金属铁磁体以来, 更多的半金属铁磁体已经被理论所预测或被实验所发现, 如 CrO_2 ^[3], Fe_3O_4 ^[4], Fe_3F_4 ^[5] 和 ScM ($M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[6], 以及二元闪锌矿相 (ZB) 的过渡金属 V 族和 VI 族化合物 CrSb ^[7], MnBi ^[8], CrS ^[9], CrTe , CrSe 和 VTe ^[10] 等. 目前, 关于半导体自旋电子学技术上存在的一个关键性问题就是如何高效率地将极化电子注入到半导体材料中. 理论上已经证明, 从电阻率较小的铁磁材料向电阻率较大的半导体材料中注入自旋极化电子的效率小于 2%^[11,12]. 电阻率的失配和铁磁金属的电子自旋极化率不高是导致自旋电子注入效率低的直接原因^[13]. 如果以半

金属作为自旋电子注入材料, 其近 100% 的传导电子自旋极化率将有利于解决注入电阻不匹配的问题^[14]. 由此可见, 半金属铁磁性材料无疑是一种理想的半导体自旋电子注入源.

ZnSe 是 II-VI 族半导体材料中的一种非常重要的半导体材料, 它有两种不同的结构, 即闪锌矿和纤锌矿结构. ZnSe 是一种很好的发光材料, 它具有有别于硅基半导体材料的直接跃迁型能带结构, 禁带宽度为 2.7 eV, 其发光光谱正好位于蓝光范围, 因而, 在制造蓝色光致、电致发光等装置中有着重要的应用^[15-18]. 同时, ZnSe 有着较宽的透光范围 (0.5—2.2 μm)^[19-21]、较高的发光效率^[22,23] 和较低的吸收系数, 成为近年来研制蓝绿光发光二极管^[24] 的热门材料. 正是由于 ZnSe 具有如此优良的电光特性和广泛的应用前景, 因此越来越受到人们的广泛关注和倾力研究^[25-32].

由于在常温常压下, ZnSe 的闪锌矿结构是稳定相, 纤锌矿结构是亚稳相, 要形成稳定的纤锌矿 ZnSe 一般需要极限条件^[33,34]. 同时, ZnSe 具有和主流半导体 Si 和 GaAs 相近的晶体结构和很小的晶格失配, 与它们具有很好的相容性, 而性能优越的 III-V 族和 II-VI 族半导体大都是闪锌矿结构^[35], 且大

* 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC-2007BB4137) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xqwang@cqu.edu.cn

多数闪锌矿相的三元化合物能与半导体很好地相容^[36]. 因此,我们以闪锌矿结构的 ZnSe 作为基底构建三元化合物 ZnVSe₂. 从国内外现有的文献^[37]上看,目前对 ZnVSe₂ 的实验研究尚未展开,理论研究也鲜见报道.

本文采用基于密度泛函理论 (DFT)^[38] 框架下的第一性原理平面波赝势 (PWP) 方法,对 ZnVSe₂ 的能带结构、态密度、半金属性和磁性进行了模拟计算,从理论上预测到三元化合物 ZnVSe₂ 是半金属铁磁体,从而为实验中合成及制备这种半金属铁磁体提供了一定的理论依据.

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

闪锌矿结构的 ZnSe 类似于金刚石结构,其空间群为 $F\bar{4}3M(216)$. 每个 ZnSe 晶胞中包含 4 个 Zn 原子和 4 个 Se 原子,Zn 和 Se 各自按面心立方密堆排列,两者沿空间对角线方向相互移动四分之一体对角线长套构而成,互为四面体的体心. 晶格常数 $a = b = c = 0.5668 \text{ nm}^{[39]}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

在对闪锌矿结构的 ZnSe 进行几何结构优化的基础上建立 ZnSe 原胞,并在 a 基矢方向上扩展一个单位得到 $2 \times 1 \times 1$ 的超原胞,然后以磁性原子 V 替换掉其中 50% 的 Zn 原子,构建三元化合物 ZnVSe₂ (结构模型如图 1 所示). ZnVSe₂ 的空间群为 $R\bar{3}M(160)$.

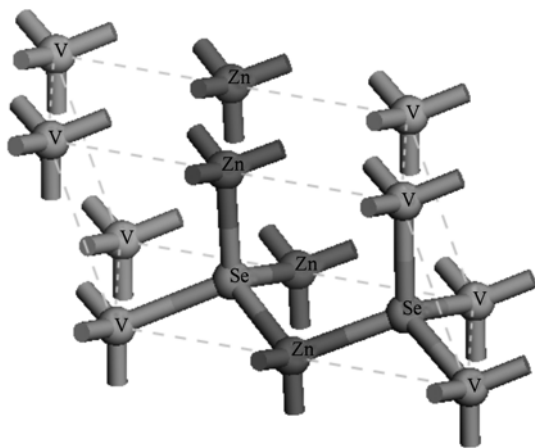


图1 ZnVSe₂ $2 \times 1 \times 1$ 超原胞模型

2.2. 计算方法

本文的所有计算工作均采用从头算量子力学

程序 CASTEP 软件包^[40]完成,它是目前较准确的电子结构计算程序. 而 Kohn-Sham 方程^[41]则是基于密度泛函理论的第一性原理计算的理论基础

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r), \quad (1)$$

$$V_{\text{KS}}[\rho(r)] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \quad (2)$$

$$\{-\nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(r)]\} \phi_i(r) = E_i \phi_i(r), \quad (3)$$

其中, $\rho(r)$ 为粒子数密度函数, $\phi_i(r)$ 为单粒子波函数, $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 为交换-关联能量泛函, $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 可以采取局域密度近似 (local density approximation, LDA) 和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 其具体的构造方法为

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r)] dr, \quad (4)$$

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr, \quad (5)$$

其中, $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 是密度为 ρ 的均匀电子气的交换-关联能. 为提高计算的准确性,本文采用广义梯度近似 (GGA) 的 (perdew-burke-ernerhof, PBE)^[42] 泛函来处理交换-关联能,电子波函数通过一组平面波基矢展开,离子实与价电子之间的相互作用采用超软赝势 (USPP) 描述. 为确保计算速度并力求满足计算精度,在倒易的 K 空间中,平面波截止能量 (cut-off energy) 取 350 eV,测试计算结果表明,进一步增加平面波截止能量对计算结果的影响可以忽略. 布里渊区积分计算采用 $4 \times 8 \times 8$ 的 Monkhorst-pack 型的特殊 k 点网格^[43,44] 对全布里渊区求和,快速傅里叶变换为 $45 \times 24 \times 24$. 能量的收敛标准为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 原子间相互作用力的收敛标准为 0.01 eV/nm , 内应力的收敛标准为 0.02 GPa , 原子最大位移的收敛标准为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ nm}$. 参与计算的 ZnVSe₂ 价态电子包括 Zn 原子的 $3d^{10}4s^2$ 电子、V 原子的 $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 电子和 Se 原子的 $4s^2 4p^4$ 电子.

3. 结果与讨论

3.1. ZnSe 的电子结构

基于优化后的晶体结构,我们首先计算了闪锌矿结构的纯 ZnSe 的能带结构、总电子态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS). 闪锌矿结构的 ZnSe 是一种直

接带隙半导体材料,导带底和价带顶都位于布里渊区中心 G 点处,直接带隙宽度为 1.404eV ,与实验值 2.7eV 相比明显偏小.一般认为,导致这种计算结果偏差的原因主要是因为采用广义梯度近似(或局域密度近似)下的密度泛函理论计算基态能带时,对电子与电子之间的交换-关联能作用处理不足引起的^[45,46].但是,这并不影响对其电子结构的理论分析.事实上,可以适当引入剪刀修正因子(scissors)进行调整,可使带隙宽度与实验值很好地相符.闪锌矿 ZnSe 的下价带主要是由 Zn 原子的 $3d$ 电子贡献,此处峰形特别尖锐,明显高出其它峰一大截,表明 Zn $3d$ 电子局域性非常强.上价带主要是由 Se 原子的 $4p$ 电子形成,包含少量的 Zn 原子的 $4s$ 电子,两者在 $-4.92\text{--}-3.96\text{eV}$ 能量区间存在较强的相互作用,出现了较强的杂化现象. ZnSe 的导带主要来自于 Zn 原子的 $4s$ 电子以及 Se 原子最外层电子的贡献.其带隙宽度主要取决于上价带中 Se 原子的 $4p$ 电子的最高能量和导带中 Se , Zn 原子的 $4s$ 电子的最低能量.

3.2. ZnVSe_2 的电子结构

在广义梯度近似下,根据能量最小原理对 ZnVSe_2 进行了几何结构的优化,并计算了优化后的 ZnVSe_2 的自旋极化能带结构、电子态密度和电荷布居.

图2给出了计算所得的 ZnVSe_2 费米面附近的自旋极化能带结构.由图可知,电子在费米面附近明显表现出自旋向上和自旋向下两种不同的状态,自旋向上的电子穿过费米面,表现出金属性;而自旋向下的电子在费米面处张开一个能隙,表现出半导体性质.因而,从整体上看, ZnVSe_2 呈现出明显的半金属性质,其半金属的标志性能隙 E_g 可以从自旋

向下的能带结构图中得到.在图2(a)中,导带底部相对于费米能级的能级为 $E_c = 0.443\text{eV}$,而价带顶部相对于费米能级的能级的绝对值为 $E_v = 1.852\text{eV}$,根据半金属能隙(half-metallic gap)的定义可得, ZnVSe_2 的半金属能隙 $E_g = \text{Min}(E_c, E_v) = 0.443\text{eV}$.

图3给出了 ZnVSe_2 电子总态密度和分态密度分布,由于费米面附近的态密度分布决定着物质的磁性质,因此主要讨论费米面附近的态密度.由总态密度图可以看出,在费米面附近,明显出现自旋向上的电子态密度和自旋向下的电子态密度分布的劈裂,这表明体系中的电子通过交换相互作用出现了自旋有序排列.自旋向上和自旋向下的电子态密度分别表现出半导体性质和金属性,这与上面能带图的分析结果一致,表明 ZnVSe_2 具有半金属特征.这无疑是理想的自旋注入条件,理论上可通过简单的有效质量传输便可实现100%自旋极化载流子的注入.

总体上看, ZnVSe_2 的态密度图与 ZnSe 相比,有向低能方向偏移的趋势,处于 $-6.54\text{--}-5.88\text{eV}$ 处的下价带和位于 $-13.24\text{--}-12.20\text{eV}$ 处的价带分别向低能方向偏移了 1.53eV 和 1.45eV .往低能方向看,在 -36.1 , -38.9 , -61.8 和 -64.7eV 处均分别出现了两个自旋向上和自旋向下的尖峰,前两个峰由 V 的 $3p$ 电子贡献,后两个峰由 V 的 $3s$ 电子提供,而 Zn 和 Se 对这4个峰基本上没有什么贡献. ZnVSe_2 的上价带主要由 Se 的 $3p$ 电子构成,在 -7.7eV 处, Se 原子的 $3p$ 电子与 Zn 原子的 $4s$ 电子的分态密度几乎完全重叠,出现了极为明显的杂化峰;同样,在上自旋的 -3.5eV 和下自旋的 -3.1eV 处所出现的两个峰,无论从形状还是从位置上看,均完全对应着 V 在此处的两个峰,表明 Se

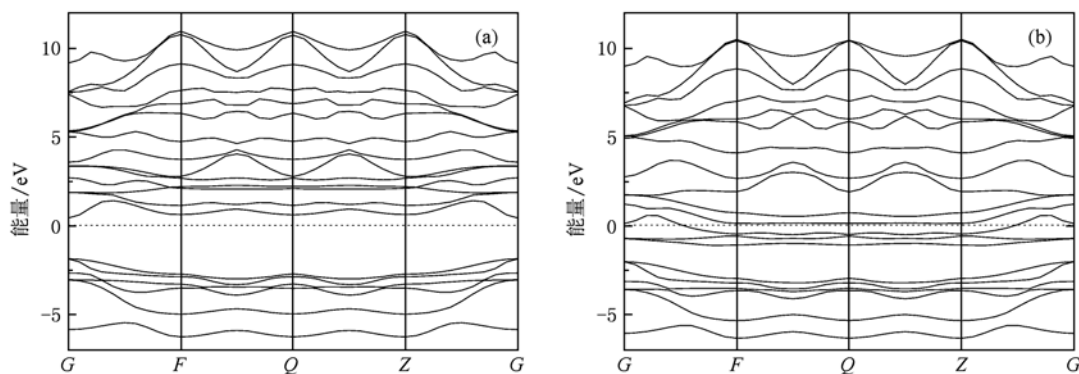


图2 ZnVSe_2 的能带结构 (a) 自旋向下; (b) 自旋向上

3p 电子与 V 3d 电子在此处有着强烈的杂化效应,充分显示了 V 和 Se 之间强烈的相互作用. 以 V 的分态密度图对比总态密度图可以看出, V 的 3d 电子

在费米面附近发生了很大的交换劈裂,这是产生半金属铁磁性的主要来源.

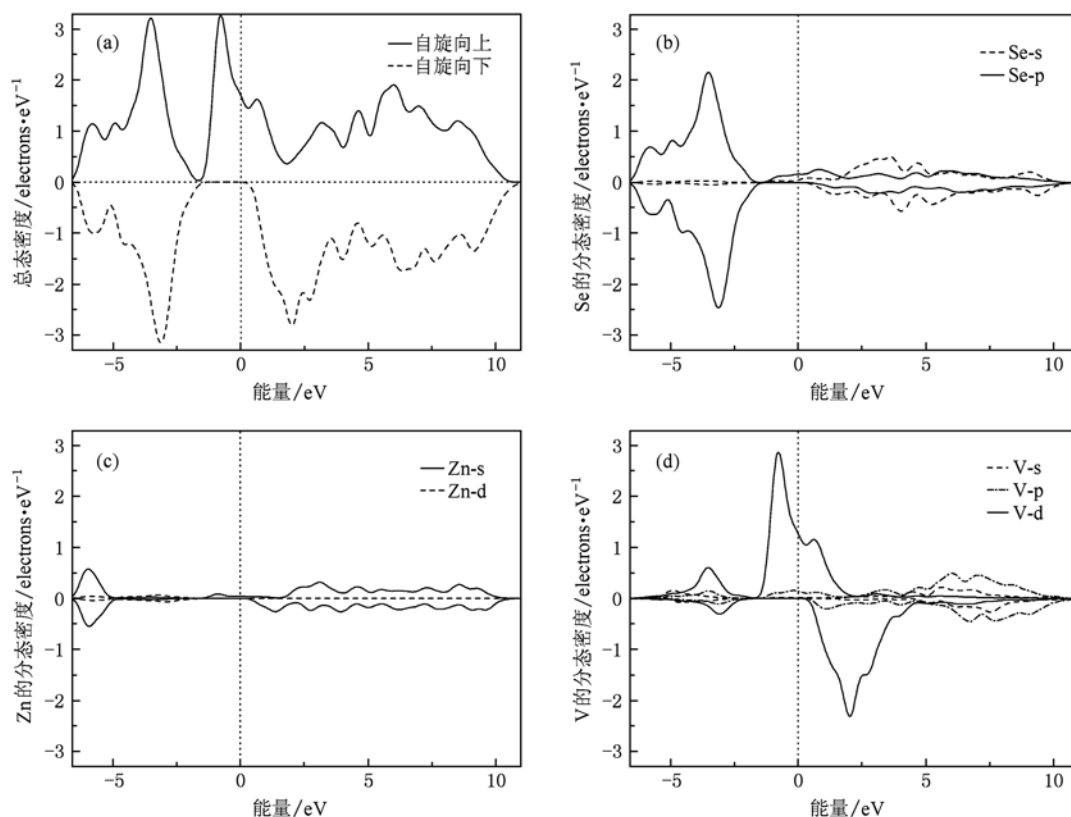


图3 ZnVSe₂ 的总态密度和分态密度 (a)为总态密度;(b)(c)(d)分别为 Se,Zn 和 V 的分态密度

另外,通过对自旋极化态密度 (spin density) 进行积分计算可得:自旋极化 DOS 积分与自旋极化 DOS 绝对值的积分分别为 3.00 和 3.31,计算结果有限且接近,对外表现出净磁矩,呈现出铁磁性,由此得到与上述分析一致的结果. 同时,我们还从电荷的布居分析中得到了该 ZnVSe₂ 超原胞的磁矩为 $3.0\mu_B$,刚好是玻尔磁子的整数倍,这也正是半金属铁磁体的一个显著特征^[47].

最后,为了确定 ZnVSe₂ 的基态,我们分别计算了闪锌矿相和纤锌矿相 ZnVSe₂ 的结合能,以及 $2 \times 2 \times 1$ 超原胞的铁磁态和反铁磁态构型的总能量. 计算结果显示,闪锌矿相 ZnVSe₂ 的结合能比纤锌矿相 ZnVSe₂ 的结合能大 927 meV,说明三元化合物 ZnVSe₂ 的闪锌矿结构相对而言更为稳定; ZnVSe₂ $2 \times 2 \times 1$ 超原胞体系铁磁态的总能量为 -8436.215 eV,反铁磁态的总能量为 -8435.491 eV,很显然,铁磁态的总能量比反铁磁态的低,表明闪锌矿相三元化合物 ZnVSe₂ 的铁磁态是更为稳定的

基态.

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波赝势方法,结合广义梯度近似 (GGA),在闪锌矿相 ZnSe 晶体结构优化的基础上,构建了三元化合物 ZnVSe₂ $2 \times 1 \times 1$ 超原胞,并对其电子结构进行了研究. 计算并分析了三元化合物 ZnVSe₂ 晶体自旋极化的能带结构、电子态密度、电荷布居、磁矩等. 计算结果表明,三元化合物 ZnVSe₂ 会产生自旋极化状态,能带结构和态密度显示为半金属特征,表现出显著的铁磁性行为,具有高达近 100% 的传导电子自旋极化率,并指出 ZnVSe₂ 产生半金属铁磁性的主要来源是 V 的 3d 电子在费米面附近发生的交换劈裂. 计算得到 ZnVSe₂ 超原胞的磁矩为 $3.0\mu_B$,半金属能隙为 0.443 eV,理论上预测了三元化合物 ZnVSe₂ 是半金属铁磁体,其在半导体自旋电

子学中应该有一定的应用,从而为实验中合成及制

备这种半金属铁磁体提供了一定的理论依据.

- [1] de-Groot R A, Mueller F M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Park J H, Vescovo E, Kim H J, Kwon C, Ramesh R, Venkatesan T 1998 *Nature* **392** 794
- [3] Lewis S P, Allen P B, Sasaki T 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10253
- [4] Jedema F J, Filip A T, Wees B J V 2001 *Nature* **410** 345
- [5] Liu J, Wang X Q, Hu B Q, Liu A P, Dong H N, Liu Y, Li D F 2007 *Int. J. Mod. Phys. B* **21** 3412
- [6] Xing Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** (in Chinese) [邢月 2010 物理学报 **59**]
- [7] Liu B G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 172411
- [8] Xu Y Q, Liu B G, Pettifor D G 2002 *Phys. Rev.* **66** 184435
- [9] Yao K L, Gao G Y, Liu Z L, Zhu L 2005 *Solid State Communications* **133** 301
- [10] Xie W H, Xu Y Q, Liu B G, Pettifor D G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 037204
- [11] Zhu H J, Ramsteiner M, Kostial H, Wassermeier M, Schönherr H P, Ploog K H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 016601
- [12] Yang M, Cao C H, Zhang S Y, Yang S Z, Cui X G, You L X, Ji Z M, Kang L, Xu W W 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1848
- [13] Schmidt G, Ferrand D, Molenkamp L W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4790
- [14] Schmidt G, Molenkamp L W 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 310
- [15] Nakamura S 1995 *Circuits, Devices Magazine* **11** 19
- [16] Akimoto K, Miyajima T, Mori Y 1989 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **28** 528
- [17] Migita M, Taike A, Yamamoto H 1990 *Journal of Applied Physics* **68** 880
- [18] Cardona M 1961 *Journal of Applied Physics* **32** 2151
- [19] Brus L E 1983 *Journal of Chemical Physics* **79** 5566
- [20] Pejova B, Grozdanov I 2005 *Materials Chemistry and Physics* **90** 35
- [21] Wang W Z, Geng Y, Yan P, F Y L, Xie Y, Qian Y T 1999 *Journal of the American Chemical Society* **121** 4062
- [22] Nirmal M, Brus L 1999 *Accounts of Chemical Research* **32** 407
- [23] Burda C, Link S, Mohamed M, El-Sayed M 2001 *Journal of Physical Chemistry B* **105** 12286
- [24] Murase N, Gao M Y 2004 *Materials Letters* **58** 3898
- [25] Bevilacqua G, Martinelli L, Vogel E E 2002 *Physical Review B: Condensed Matter* **66** 15
- [26] Manuel C, Ruprecht H 1970 *Physical Review B: Condensed Matter* **1** 2605
- [27] Fazzio A, Caldas M J, Zunger A 1984 *Physical Review B: Condensed Matter* **30** 3430
- [28] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Svensson B G 2007 *Physical Review B: Condensed Matter* **75** 155104
- [29] Jiang Y, Yang S Y, Zhang X L, Teng F, Xu Z, Hou Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4860 (in Chinese) [姜燕、杨盛宜、张秀龙、滕枫、徐征、侯延冰 2006 物理学报 **55** 4860]
- [30] Malik M A, Revaprasadu N, O'Brien P 2001 *Chem. Mater* **13** 913
- [31] Hwang C S, Cho I H 2005 *Bull. Kor. Chem. Soc.* **26** 1776
- [32] Dalpian G M, Chelikowsky J R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 226802
- [33] Greene R G, Luo H, Ruoff A L 1995 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **56** 521
- [34] Atroshchenko L V, Galkin S N, Rybalka I A, Voronkin E F, Lalayants A I, Ryzhikov V D, Fedorov A G 2005 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **537** 211
- [35] Liu B G 2003 *Physics* **32** 780 (in Chinese) [刘邦贵 2003 物理 **32** 780]
- [36] Liu Y, Liu B G 2006 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **307** 245
- [37] Zhao Y H, Liu B G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3417
- [38] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [39] Zakharov O, Rubio A, Blase X, Cohen M L, Louie S G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10780
- [40] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [41] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [44] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [45] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 27 767
- [46] Stampfl C, Van-de-Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [47] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Physics Today* **54** 39

First principles study on half-metallic ferromagnetism of ternary compounds ZnVSe_2 *

Wang Feng¹⁾ Wang Xin-Qiang^{2)†} Nie Zhao-Xiu²⁾ Cheng Zhi-Mei¹⁾²⁾ Liu Gao-Bin²⁾

1) (College of Elementary Education, Chongqing Normal University, Chongqing 400700, China)

2) (College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(Received 5 June 2010; revised manuscript received 1 July 2010)

Abstract

We have calculated the electronic structure of ZnVSe_2 by the method of first-principles plane wave pseudopotential (PWP) with density functional theory (DFT) combined with generalized gradient approximation (GGA), such as spin polarized energy band structure, density of states, Mulliken population, magnetic moments and so on. The calculation results show that ternary compound ZnVSe_2 is a half-metallic ferromagnet that shows significant ferromagnetism, its half-metallic energy band gap reaches 0.443 eV. The electron spin polarization is as high as almost 100%, and therefore, ZnVSe_2 may be a useful material for spintronics.

Keywords: ZnVSe_2 , half-metallic ferromagnetism, first principles

PACS: 63.20.Dk, 75.50.Cc, 76.50.+g, 71.20.Lp

* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC-2007BB4137).

† Corresponding author. E-mail: xqwang@cqu.edu.cn