

利用第一性原理研究 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源

肖振林¹⁾ 史力斌^{2)†}

1) (渤海大学化学化工学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学物理系, 锦州 121013)

(2010年1月27日收到; 2010年5月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论和局域密度近似的第一性原理分析了 Ni 掺杂 ZnO 磁性. 文中计算了 8 个不同几何结构的铁磁 (FM) 和反铁磁耦合能量, 结果表明 FM 耦合更稳定. 态密度结果显示 Ni 3d 与 O 2p 发生杂化, 导致费米能级附近电子态自旋极化. 文中也分析了 O 空位对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性质的影响, O 空位通过诱导电子调节 FM 耦合, 从而稳定 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性质, 其强度足以引发室温铁磁性. 通过 Ni 3d 能级耦合具体分析了 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源. 另外, 也分析了晶格应变对 Ni 掺杂 ZnO FM 耦合的影响.

关键词: 第一性原理, 半导体, 铁磁性, 缺陷

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Gs, 75.30.Hx

1. 引言

稀磁半导体 (DMSs) 是介于非磁性半导体和磁性元素之间的一种半导体, 通常在非磁性半导体中掺杂特殊的过渡金属元素便可以得到稀磁半导体^[1]. 由于稀磁半导体拥有半导体的电子特性和磁性材料的存储特性, 因此在自旋电子器件中拥有潜在的应用前景. 目前人们已经在 III-V 稀磁半导体上做了大量的工作, 研究发现 (In, Mn)As 化合物的居里温度仅仅为 90 K^[2], (Ga, Mn)As 化合物的居里温度也不过为 172 K^[3]. 由于它们的居里温度较低, 无法投入实际应用, 因此促使人们去寻找具有更高居里温度的新型稀磁半导体.

近年来, 作为一种新型 II-VI 半导体的 ZnO, 由于它不仅具有较宽的带隙 (3.37 eV)、较大的激子束缚能 (60 meV)、较低的介电常数、较大光电耦合率以及压电特性, 而且还具有价廉、无毒、化学稳定性高、外延生长温度低、高质量薄膜较易在多种衬底上制备等优点, 因此在发光二极管、太阳能电池、场效应管、生物传感器和压电器件等领域有着潜在的应用价值, 这些潜在应用使得 ZnO 引起了人们的广泛关注^[4-8]. 先前, Dietl 等^[9]从理论上提出 Mn 掺杂 ZnO 可以拥有

室温铁磁性, 然而并没有得到实验证实. 随后研究发现在其他过渡金属掺杂的 ZnO 中可能存在室温铁磁性. 尽管目前人们对 Ni 掺杂 ZnO 做了一些研究工作, 但对于 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源仍然存在着诸多不解和争议. Wakano 等^[10]研究了 Ni 掺杂 ZnO 薄膜磁性, 发现在 2 K 时薄膜显现铁磁性, 而在 30 K 时薄膜显现超顺磁性. Yin 等^[11]报道了在 Ni 掺杂 ZnO 中没有观察到铁磁性. 对于 Ni 掺杂 ZnO 出现的铁磁性可能与很多因素有关. Snure 等^[12]揭示了 Ni 掺杂 ZnO 薄膜出现的铁磁性并不是材料的固有性质, 而是由于 Ni 原子聚集引起的. Zhou 等^[13]认为 Ni 掺杂 ZnO 显现的铁磁性与缺陷有关. 然而, 也有一些人认为 Ni 掺杂 ZnO 显现的铁磁性是材料的固有性质, Dana 等^[14]在室温观察到了 Ni 掺杂 ZnO 具有铁磁性, 他们分析了 Ni 单质和 NiO 相不可能存在于 Ni 掺杂 ZnO 薄膜内, 因此认为铁磁性来源于材料的固有性质. 鉴于对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源还没有彻底弄清, 本文利用第一性原理具体分析 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源和缺陷对该材料铁磁性的影响.

2. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 和平面波赝势技术的 CASTEP 程序对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性质进行了计算^[15]. 交换关联函数采用局域密度近似

† 通讯联系人. E-mail: slb0813@sohu.com

(LDA). 另外,我们采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用. 选取 Ni, Zn, O 原子价电子组态分别为: $3d^8 4s^2$, $3d^{10} 4s^2$, $2s^2 2p^4$, 其他轨道电子视为芯电子来进行计算. 实验上报道 Ni 掺杂 ZnO 中 Ni 的浓度大约为 10%^[16], 为了和实验浓度接近, 计算是在 B4 相 ZnO 的 $2 \times 2 \times 2$ 原子超晶胞上进行的. 通过用两个 Ni 取代两个 Zn, 使得 Ni 的浓度为 12.5%. 我们计算了超晶胞在铁磁 (FM) 态和反铁磁 (AFM) 态的能量 (自由能). 为了分析 Ni 原子之间是否存在铁磁耦合, 计算了 8 个不同的几何结构 (见图 1). 在这些几何结构中一个 Ni 取代 Zn_0 , 而另一个 Ni 分别取代 Zn_1 到 Zn_8 , 分别被命名为几何结构 1 到几何结构 8. 为了保证计算精度, 对截断能进行了认真核查, 当 $E_{cut} = 380$ eV 时总能几乎不再发生变化, 因此平面波截断能最终设置为 380 eV. 对 Brillouin 区的积分计算使用了 Monkhorst-Pack 方案, K 点选取为 $4 \times 4 \times 2$. 实验晶格常数选取为晶胞的初始晶格常数, 对于 B4 相 ZnO 的晶格常数为: $a = 3.246$ Å (1 Å = 0.1 nm) 和 $c = 5.200$ Å^[17]. 我们对晶格常数和内坐标进行优化, 所有性质的计算都是在几何优化条件下进行的. 模型优化采用了 BFGS 算法, 自治收敛参数有四个, 能量收敛标准设为每个原子 5×10^{-6} eV; 原子间相互作用力收敛标准设为 0.01 eV/Å; 晶体内部应力收敛标准设为 0.02 GPa; 原子最大位移收敛标准设为 5×10^{-4} Å.

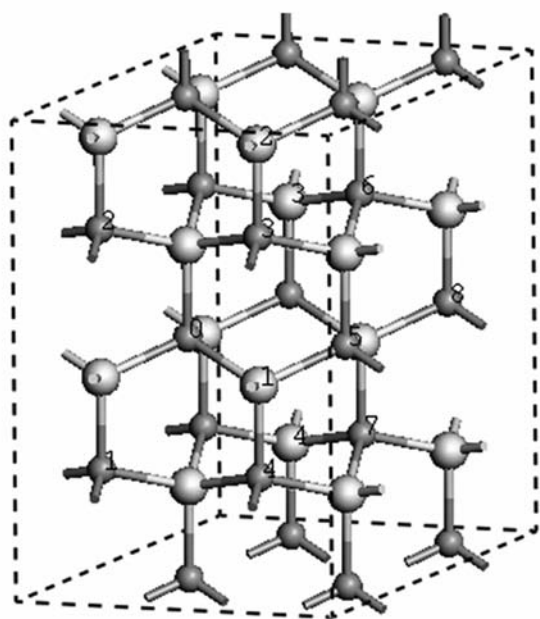


图 1 B4 相 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞示意图 浅灰色大球表示 O 原子, 深灰色小球表示 Zn 原子

3. 结果与讨论

3.1. Ni 掺杂 ZnO 铁磁性质

ZnO 晶体有四种结构, 分别是 B1 (岩盐结构), B2 (CsCl), B3 (闪锌矿结构) 和 B4 (纤锌矿结构). Jaffe 等^[18] 从理论上提出在大约 260 GPa 时, B1 向 B2 相转变. 尽管 B3 和 B4 相存在差异, 但它们都具有四面体结构. 由于很多金属氧化物具有 B1 晶体结构, 因此本文仅调查了 ZnO 晶体 B4 与 B1 相之间的相变. 在 0—30 GPa 范围内计算了两个相在各个压强下的能量值, 计算中我们分别从 a, b, c 三个方向依次增加 2 GPa 的正压力. 数据处理中取 B4 相 ZnO 在 0 GPa 下的能量作为参考能量, 这意味着其他压强下的能量都以参考能量为标准进行平移. 通过对计算结果进行线性拟合, 得到在 12.72 GPa 时这两个相发生相变, 其结果如图 2 所示. B4 向 B1 相转变将导致 Zn(O) 原子的配位数从 4 变化到 6, 并伴随体积减小 16.4%. Meyer 和 Marx^[19] 理论计算 ZnO 从 B4 到 B1 相转变压强为 11.8 GPa. 本文计算的转变压强与 Meyer 和 Marx 计算的结果接近. 从计算结果可以看出, ZnO 在常温常压下稳定相是纤锌矿结构 (B4), Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙中, O 原子的排列情况与 Zn 原子相似. 本文计算得到 B4 相的晶格常数为 $a = b = 3.193$ Å, $c = 5.123$ Å. 计算结果显示 $c/a = 1.604$ 较理想的六角柱紧密堆积结构的 1.633 稍小. NiO 晶体稳定结

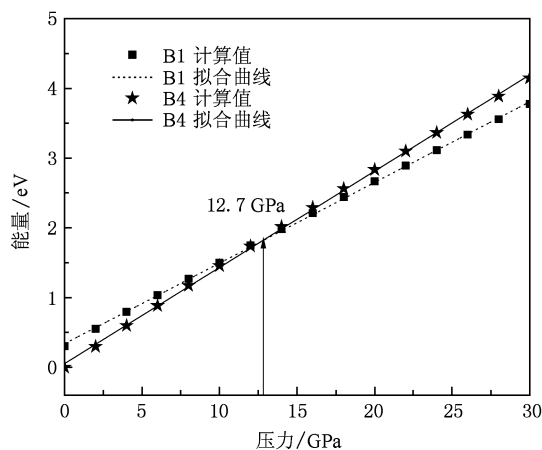


图 2 B1 和 B4 相 ZnO 能量随压强变化曲线 取 B4 相 ZnO 在 0 GPa 下的能量作为参考能量, 其他压强下能量值都是由 $E - E_{B4}$ (O) 得到的. B1 和 B4 相的拟合公式分别为: $Y = 0.34 + 0.12X$ 和 $Y = 0.06 + 0.14X$

构是 B1. 研究发现 Ni 掺杂 ZnO 的稳定相是 B4 相^[20,21], 在 $2 \times 2 \times 2$ 纤锌矿 ZnO 中用两个 Ni 原子取代两个 Zn 原子将不改变 ZnO 晶体结构, 因此本文在 B4 相中研究了 Ni 掺杂 ZnO 磁性. 由于 Ni 的离子半径近似等于 Zn 原子半径^[22], 因此 Ni 掺杂仅仅使 ZnO 的晶格常数发生微小的变化, 计算结果显示, 对于 Ni 掺杂的 ZnO: $a = b = 3.190 \text{ \AA}$, $c = 5.119 \text{ \AA}$. 计算结果也显示 Ni 的位置对晶格常数影响很小.

对于几何结构 1 至 5, 两个 Ni 原子被一个 O 原子隔开, 形成—Ni—O—Ni—链状结构. 对于几何结构 6 至 8, 两个 Ni 原子被两个 O 原子隔开, 形成—Ni—O—Zn—O—Ni—链状结构. 为了对不同几何结构能量进行比较, 把几何结构 1 在 FM 态能量作为参考能量, 因此新的能量标度里, 几何结构 1 在 FM 态能量为零. 从 FM 和 AFM 态能量的差 ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$), 能估计哪个态更稳定, 负的 ΔE 表示 FM 态更稳定, 正的 ΔE 表示 AFM 态更稳定. 表 1 为计算结果. 结果表明对于 8 个不同的几何结构, Ni 原子间 FM 态比 AFM 态更稳定, 这一结果与文献^[14]报道一致. 从表 1 也可以看出, 对于几何结构 1—4, Ni 原子间在 AFM 态距离小于 FM 态距离. 对于几何结构 5—8, Ni 原子间在 AFM 态距离近似等于 FM 态距离. 对于几何结构 5 和 8, FM 态能量相对较低, 这说明 Ni 原子优先占据 $a-b$ 平面. Kan 等^[23]研究了 Co 掺杂 ZnO 铁磁性质, 发现 Co 原子也优先占据 $a-b$ 平面; Wang 等^[8]研究了过渡金属元素掺杂 ZnO 薄膜铁磁性质, 发现 Cr, Fe, Co 和 Ni 原子优先占据薄膜表面. 因为在 8 个几何结构中, 几何结构 5 在 FM 态能量最低, 所以把几何结构 5 看作铁磁基态. 对于几何结构 5, FM 态能量比 AFM 态能量低 63 meV, 这个能量大于热能 $k_B T$ (约为 30 meV), 这可以解释为何 Ni 掺杂 ZnO 具有室温铁磁性. 尽管对于 1, 2, 3, 4, 6, 7 六个几何结构 ΔE 绝对值是大的, 但由于它们在铁磁态能量较高, 因此这些结构不可能在实际情况下存在.

图 3 显示了几何结构 5 在 FM 态的自旋分波态密度. 图中竖直线表示费米能量. 从图 3 中可以看出 Ni 3d 和 O 2p 发生杂化, 这将导致自旋重新分布; 在费米能级处电子态几乎 100% 自旋极化, 费米能级处的电子态属于 Ni 3d 和 O 2p 的小自旋态, Zn 3d 几乎没有自旋极化, 主要在 $-7.9 - 1.7 \text{ eV}$ 范围内与 O 2p 进行杂化. 从态密度图中可以看出, 该

系统呈现半金属特性. Hernandez 等^[22]利用第一性原理计算了 $\text{Ni}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}$ 能带结构, 发现其呈现半金属特征, 这与我们分析是一致的. 对于 $\text{Zn}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ 超晶胞, FM 态磁矩是 $4 \mu_B$, 计算结果显示每个 Ni 原子磁矩是 $1.48 \mu_B$, 其余磁矩主要来源于 O 2p 的自旋极化. 布居分析显示 Ni 的 Mulliken 电荷是 0.58, 这表明有 0.58 个电子从 Ni 被转移到 O. 布居分析也显示 Ni 3d 拥有 8.42 个电子.

表 1 在 $\text{Zn}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ 超晶胞中不同几何结构在几何优化后 FM 和 AFM 态能量

几何结构	Ni 原子位置	能量/eV			Ni 原子间间距/Å	
		FM	AFM	$\Delta E/\text{eV}$	FM	AFM
1	0,1	0.000	0.449	-0.449	3.209	3.069
2	0,2	0.002	0.048	-0.446	3.206	3.064
3	0,3	0.002	0.450	-0.448	3.205	3.067
4	0,4	0.001	0.450	-0.449	3.206	3.070
5	0,5	-0.155	-0.092	-0.063	3.250	3.250
6	0,6	0.148	0.947	-0.799	4.578	4.580
7	0,7	0.148	0.946	-0.798	4.578	4.582
8	0,8	-0.149	-0.093	-0.056	5.628	5.628

注: 几何结构 1 中 FM 态能量作为参考能量, $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$

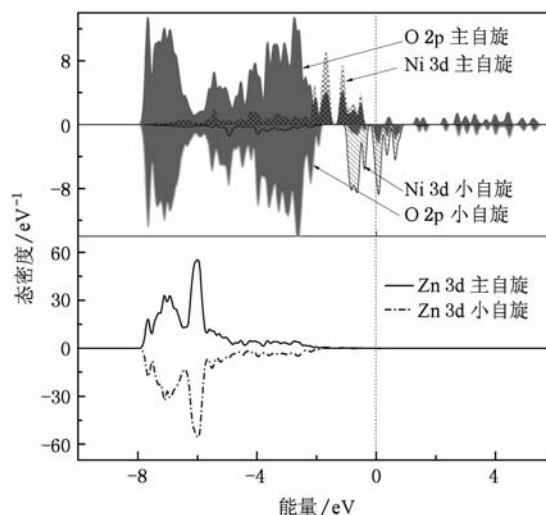


图 3 $\text{Zn}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ 超晶胞在几何结构 5 中 FM 态的自旋分波态密度

近来, 一些研究者报道了缺陷与过渡金属掺杂 ZnO FM 行为的关联^[24,25]. O 空位是最重要的 n 型本征缺陷, 它被认为在 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性中起着重要的作用. 然而对 Ni 掺杂 ZnO 中 O 空位的作用存在诸多不解. Wang 等^[8]研究了 O 空位对 Ni 掺杂

ZnO 铁磁性质的影响,指出当两个 Ni 原子被一个 O 空位连接时,形成—Ni—V_O—Ni—,Ni 掺杂 ZnO 薄膜呈现反铁磁性;当增加 O 空位的浓度,形成—Zn—V_O—Ni—V_O—Ni—,Ni 掺杂 ZnO 薄膜从反铁磁稳定性向铁磁稳定性转变. Wang 等^[26]认为 Ni 取代 Zn 将引发晶格畸变,诱导 O 空位的产生. 他们认为 O 空位可能对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性有着重要的影响,但具体影响有待进一步分析. 本文研究了 O 空位对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性的影响. 由于对于 Zn₁₄Ni₂O₁₆ 系统中最稳定的是几何结构 5,因此本文分析了 O 空位对结构 5 铁磁性的影响. 我们分别分析了 O₁, O₂, O₃ 和 O₄ 位置出现 O 空位时系统的铁磁稳定性(见图 1). 计算结果表明,铁磁态与反铁磁态之间的能量差分别为: -287, -214, -277 和 -94 meV. 尽管不同位置出现 O 空位时,能量差 ΔE 有所不同,但结果表明存在 O 空位时, ΔE 值都小于没有 O 空位时的值(-63 meV), 这表明 FM 耦合被增强了. 存在 O 空位时,能量差的绝对值远大于室温的热能值(约为 30 meV),因此 O 空位有利于系统的铁磁性稳定性.

图 4 显示了存在 O₁ 空位时几何结构 5 在 FM 态下自旋分波态密度. 当一个 O 空位产生时,两个电子被引入系统,因此 Ni 的 3d 电子分布被改变了. 从图 4 可以看出 Ni 的 3d 电子能级将向低能方向移

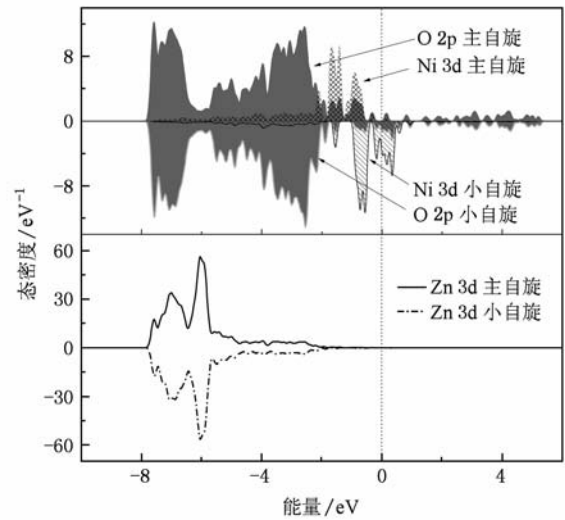


图 4 Zn₁₄Ni₂O₁₅ 超晶胞在几何结构 5 中 FM 态的自旋分波态密度 系统包含一个 O₁ 空位

动(相对费米能级),这表明有额外的电子进入 Ni 3d 能级. Mulliken 布居显示 Ni 3d 电子数增加到 8.84. 在费米能级处的电子态略有减小,但 100% 自旋极化. Zn 3d 仍然没有自旋极化. 图 5 显示了 Ni 掺杂 ZnO 的自旋电荷密度. 从图中可以看出 Ni 原子控制着 Ni 掺杂 ZnO 的磁性质,在附近的 O 原子上也发生了少量的磁化. 当 O 空位被引入系统,在自旋电荷密度图中没能看到明显变化.

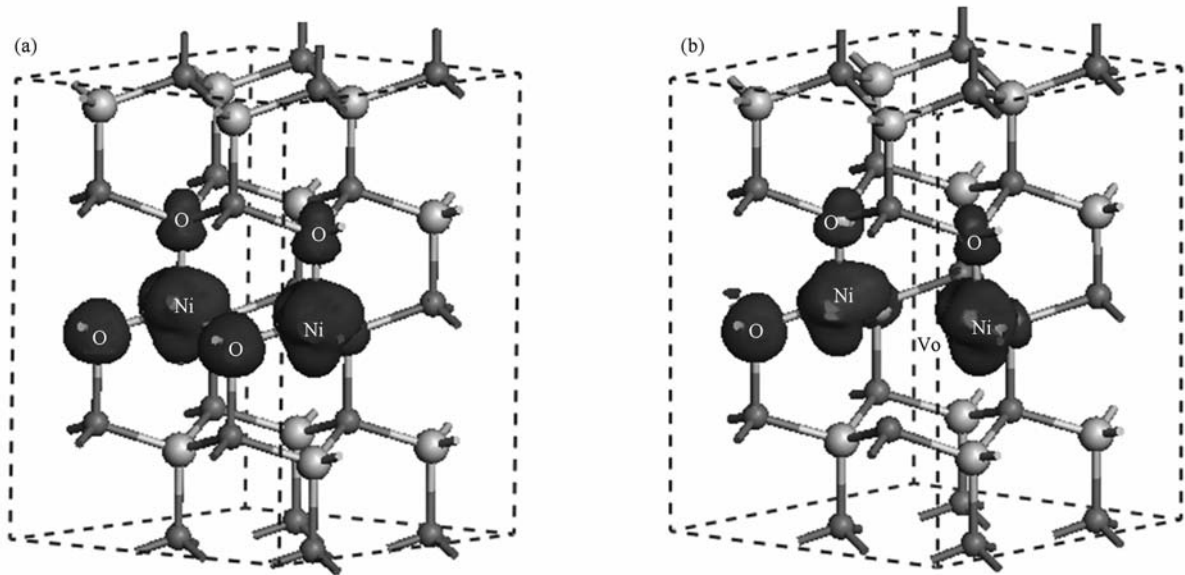


图 5 Zn₁₄Ni₂O₁₆ 超晶胞的自旋电荷密度图 (a) 系统不含缺陷时的自旋电荷密度图, (b) 系统含有 O₁ 空位时的自旋电荷密度图. 大浅灰色球表示 O 原子,小暗灰色球表示 Zn 原子,黑色部分表示自旋电荷密度分布

3.2. Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源以及 O 缺陷的影响

现用一个清晰的物理图像来描述 Ni 掺杂 ZnO 中铁磁性起源. 在 B4 相结构中, 近似认为 Ni 原子处于四面体晶体场 (T_d) 中. 这 T_d 晶体场劈裂 Ni 3d 态成二重简并 e_g 态和三重简并 t_{2g} 态^[27]. 电子分布结果显示所有主自旋和小自旋 e_g 态被电子完全占据, 而小自旋 t_{2g} 态被电子部分占据. 图 6 显示了 Ni 3d 能级分布. 图 6 中(a)和(c)分别显示了 Ni 3d 电子之间 FM 态和 AFM 态耦合. 对于电子完全占据的主自旋 t_{2g} , e_g 和小自旋 e_g , FM 耦合使得一个能级被抬高, 而另一个能级被降低, 抬高与降低的数值相同, 因此系统没有净能量变化. 根据能量最低原理, 电子应该优先占据低能态, 在低能态被电子完全占据后, 电子才能去填充高能态. 对于 Ni 离子三重小自旋 t_{2g} 上仅仅填充一个电子, Ni 离子小自旋 t_{2g} 之间的 FM 耦合后, 电子只能填充低能态, 这将导致系统

有净能量获得. 对于 AFM 态耦合, 一个 Ni 离子的 e_g, t_{2g} 主自旋(小自旋)与另一个 Ni 离子的具有相同自旋的 e_g, t_{2g} 进行耦合. AFM 耦合后使小自旋 t_{2g} 能级被抬高, 因此 AFM 耦合不能使系统获得一个净能量. 这可以解释为何 Ni 掺杂 ZnO 具有 FM 稳定性.

如果一个额外的电子占据小自旋 t_{2g} (见图 6 (b) 和 (d)), AFM 耦合后使电子填充高能态. 额外的电子使 AFM 耦合稳定性进一步变差. FM 耦合使一个电子填充 t_{2g} 的高能态, 另一个电子填充 t_{2g} 的低能态, 并没有使净能量发生变化. 因此额外电子占据小自旋 t_{2g} 将增强 FM 耦合序. 如果在系统产生一个 O 空位(n 型缺陷), 将有额外的载流子(电子)进入系统. 由于小自旋 t_{2g} 态靠近费米能级, 因此电子能进入小自旋 t_{2g} 能级. 这样可以解释为何当系统包含一个 O 空位时, 铁磁态与反铁磁态能量差变大. O 空位在稳定 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性中起着非常重要的作用.

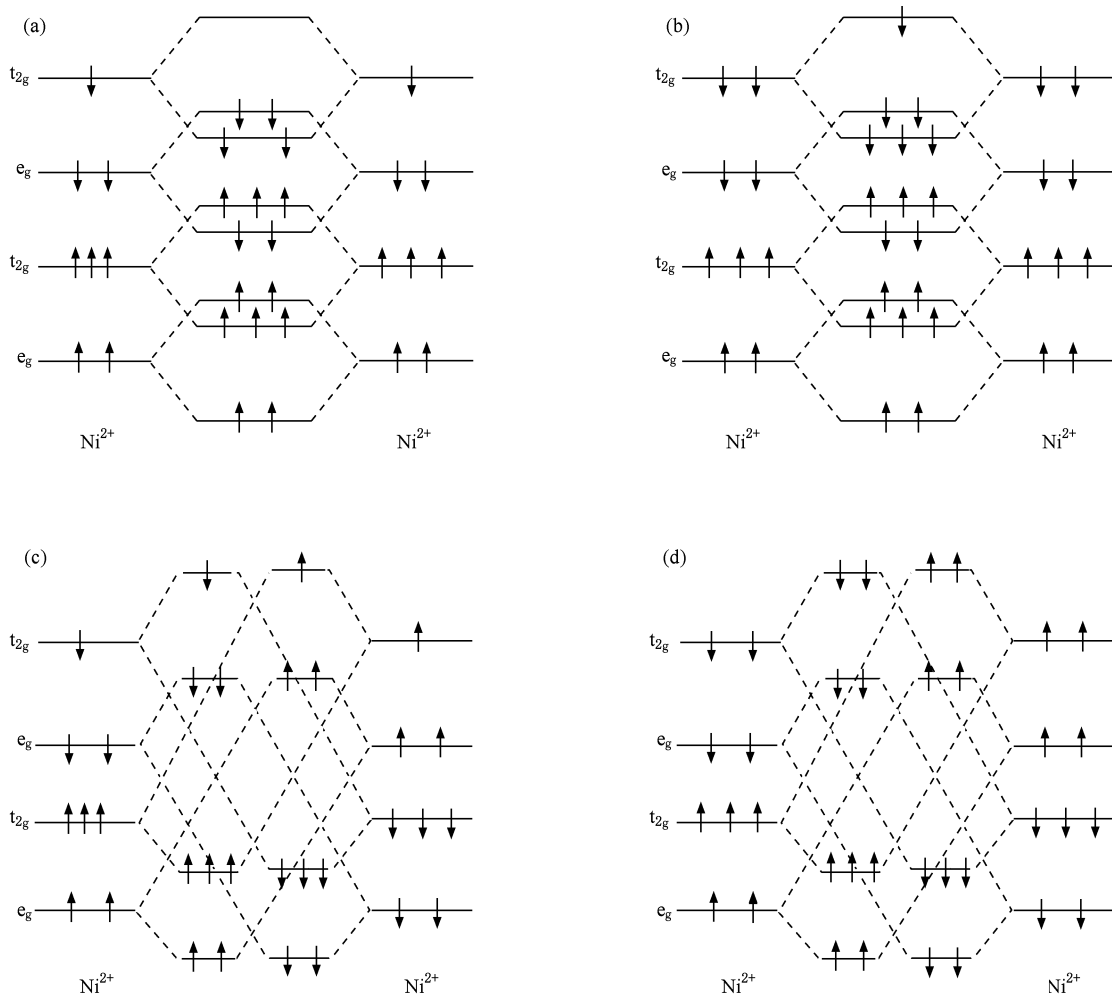


图 6 Ni 掺杂 ZnO 中 Ni 3d 能级耦合示意图 (a) 不含缺陷系统的铁磁耦合示意图, (b) n 型掺杂系统的铁磁耦合示意图, (c) 不含缺陷系统的反铁磁耦合示意图, (d) n 型掺杂系统的反铁磁耦合示意图

3.3. 晶格应变对 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性的影响

通过晶格应变可以提高材料的物理性质. 研究发现晶格应变会引发晶体对称性的破坏, 从而影响 DMSs 的磁性质, 因此分析晶格应变对 Ni 掺杂 ZnO 的 FM 性质影响具有十分重要的意义^[28]. 对于轴应变和剪切应变可以定义为 $\varepsilon = (C - C_0)/C_0 \times 100\%$, 其中 C 是应变 ZnO 的晶格常数 (a, b, c) 或格矢角 (α, β, γ), C_0 是未发生应变 ZnO 的晶格常数或格矢角. 对于轴应变, a 和 c 轴应变分别从 -0.2 到 0.2 范围内发生变化, 变化的间隔是 0.05 . 对于剪切应变, α 和 γ 角应变分别从 -0.2 到 0.2 范围内发生变化, 变化的间隔也是 0.05 .

表 2 给出了不同应变下 FM 耦合和 AFM 耦合的能量计算的结果. 从表 2 可以看出, 当 a 轴应变, $\varepsilon = -0.05, -0.10$ 和 -0.15 , FM 耦合和 AFM 耦合之间的能量之差分别减少到 $-108, -157$ 和 -156

meV. 对于 c 轴应变, $\varepsilon = -0.05$ 时, FM 耦合和 AFM 耦合之间能量差减小到 -350 meV. 对于 α 角发生剪切应变, FM 耦合是比 AFM 耦合更稳定. 对于 γ 角发生剪切应变, 除了 $\varepsilon = 0.15$, FM 耦合比 AFM 更稳定. 从表 2 可以看出当 a 轴应变 $\varepsilon = -0.20$ 和 γ 角剪切应变 $\varepsilon = 0.15$ 时, 能量差 ΔE 变化出现了反常, 铁磁稳定性向反铁磁稳定性转变. FM 耦合和 AFM 耦合下系统能量随晶格应变的变化存在着差异, 这种反常的变化反映了在铁磁耦合和反铁磁耦合下原子间相互作用的复杂性. FM 耦合随应变的变化反映了自旋密度在空间分布的复杂性和各向异性. 众所周知, 系统能量随着应变的增加而升高. 表 2 也给出了 Ni 掺杂 ZnO 能量随晶格轴应变和剪切应变的变化. Li 等^[29]指出 ZnO 带隙能被晶格应变调制. Liu 等^[30]发现晶格应变能提高 $\text{Zn}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{O}$ 化合物 FM 耦合. 我们的计算结果显示晶格应变能调节 $\text{Zn}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ 的 FM 耦合.

表 2 几何结构 5 在不同应变下 FM 耦合和 AFM 耦合的能量计算值

应变	a-轴			c-轴			α-角			γ-角		
	E_{FM}/eV	E_{AFM}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E_{FM}/eV	E_{AFM}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E_{FM}/eV	E_{AFM}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E_{FM}/eV	E_{AFM}/eV	$\Delta E/\text{eV}$
-0.20	19.550	19.545	0.005	23.138	22.661	0.477	7.858	8.054	-0.196	17.753	18.033	-0.280
-0.15	8.672	8.828	-0.156	9.378	9.293	0.085	4.135	4.288	-0.153	11.995	12.160	-0.165
-0.10	2.706	2.863	-0.157	2.654	2.722	-0.068	1.789	1.899	-0.110	6.834	6.923	-0.089
-0.05	0.143	0.251	-0.108	0.056	0.406	-0.350	0.449	0.529	-0.080	2.475	2.527	-0.052
0	0.000	0.063	-0.063	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.05	1.429	1.458	-0.029	1.641	1.650	-0.009	0.529	0.757	-0.228	1.686	1.842	-0.156
0.10	3.717	3.713	0.004	4.349	4.273	0.076	1.935	1.979	-0.044	11.671	11.883	-0.212
0.15	6.649	6.601	0.048	7.235	7.062	0.173	4.319	4.382	-0.063	37.703	37.522	0.181
0.20	9.797	9.693	0.104	10.653	10.402	0.251	8.072	8.145	-0.073	96.715	97.050	-0.335

注:取几何结构 5 无应变时 FM 的能量作为参考能量,其中 $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$

4. 结 论

利用第一性原理分析了 Ni 掺杂 ZnO 的磁性质. 通过分析 8 个不同的几何结构 FM 耦合和 AFM 耦合能量,发现 FM 耦合更稳定. 计算结果也表明 O 空位对于稳定 Ni 掺杂 ZnO 的 FM 耦合是十分有效的. 当 O 空位引入系统,在系统中将产生额外的电

子. 电子作媒介的载流子可以调节 Ni 掺杂 ZnO 的 FM 耦合,从而增强 Ni 掺杂 ZnO 的铁磁耦合. Ni 掺杂 ZnO 的 FM 稳定性可以从 Ni 3d 能级之间的耦合获得. 因为自旋态密度在空间杂化的复杂性和各向异性,FM 耦合能被轴应变和剪切应变调制.

本文的计算工作得到西南大学物理科学与技术学院袁宏宽老师的帮助,在此表示感谢.

- [1] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng.* R **62** 1
- [2] Schallenberg T, Munekata H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042507
- [3] Nazmul A M, Sugahara S, Tanaka M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 241308
- [4] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、陈青云、胡志刚、董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
- [5] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐名、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [6] Shi L B, Kang L, Jin J W, Chi F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4418
- [7] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺、李祥、高院玲、于宙、龙雪、刘颖 2009 物理学报 **58** 2018]
- [8] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115407
- [9] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [10] Wakano T, Fujimura N, Morinaga Y, Abe N, Ashida A, Ito T 2001 *Physica C* **10** 260
- [11] Yin Z, Chen N, Yang F, Song S, Chai C, Zhong J, Qian H, Ibrahim K 2005 *Solid State Commun.* **135** 430
- [12] Snure M, Kumar D, Tiwari A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012510
- [13] Zhou S, Potzger K, Kuepper K 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 043901
- [14] Dana A S, Kevin R K, Daniel R G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1395
- [15] Zhao L, Lu P F, Yu Z Y, Liu Y M, Wang D L, Ye H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056104
- [16] Zhou S, Potzger K, Zhang G, Eichhorn F, Skorupa W, Helm M, Fassbender J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114304
- [17] Yang Y, Qi J, Zhang Y, Liao Q, Tang L, Qin Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 183117
- [18] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [19] Meyer B, Marx D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035403
- [20] Priya G, Nicola A S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418
- [21] Yu W, Yang L H, Teng X Y, Zhang J C, Zhang Z C, Zhang L, Fu G S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093901
- [22] Hernandez R G, Perez W L, Rodriguez M J A 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2547
- [23] Kan E J, Yuan L F, Yang J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033915
- [24] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tuan A C, Heald S M, Chambers S A, Gamelin D R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 037203
- [25] Biegger E, Fonin M, Rüdiger U, Janpen N, Beyer M, Thomay T, Bratschitsch R, Dedkov Y S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 07390
- [26] Wang H, Chen Y, Wang H B, Zhang C, Yang F J, Duan J X, Yang C P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052505
- [27] Walsh A, Silva J L F, Wei S H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 256401
- [28] Yakunin A M, Silov A Y, Koenraad P M, Tang J M 2007 *Nat. Mater.* **6** 512
- [29] Li Y F, Yao B, Lu Y M, Cong C X, Zhang Z Z, Gai Y Q, Zheng C J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 021915
- [30] Liu X J, Song C, Zeng F, Pan F, He B, Yan W S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093911

Origin of ferromagnetic properties in Ni doped ZnO by the first principles study

Xiao Zhen-Lin¹⁾ Shi Li-Bin^{2)†}

1) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*Department of Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

(Received 27 January 2010; revised manuscript received 25 May 2010)

Abstract

Theoretical calculation based on density functional theory (DFT) and local density approximation (LDA) has been carried out to study the magnetic properties of Ni doped ZnO. The results show that ferromagnetism (FM) coupling between Ni atoms is more stable for 8 geometrically distinct configurations. The results from density of states show that O 2p hybridizes with Ni 3d, which results in electronic states spin polarization at the Fermi energy. Moreover, the effect of oxygen vacancy on FM properties of Ni doped ZnO has also been investigated. It was found that FM coupling is enhanced in the presence of oxygen vacancy, which is strong enough to lead to electron-mediated ferromagnetism at room temperature. In addition, the origin of the FM state in Ni doped ZnO has also been discussed by analyzing the coupling of Ni 3d levels. We also analyzed the strain effect on FM properties of Ni doped ZnO.

Keywords: first principles, semiconductor, ferromagnetism, defect

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Gs, 75.30.Hx

† Corresponding author. E-mail: slb0813@sohu.com