

氮掺杂的金刚石磁性研究*

林雪玲[†] 潘凤春

(宁夏大学物理电气信息学院, 银川 750021)

(2013年4月6日收到; 2013年5月6日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法研究金刚石中由空位或者 N 掺杂引起的磁特性. 发现 -1 价和 -2 价的碳空位能分别产生 $3\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩; -2 价的碳空位能够引发长程有序的铁磁耦合状态, 而 -1 价的碳空位更倾向于反铁磁耦合. 掺杂 N 元素能有效地控制空位的荷电状态及相应的磁相互作用, 这一结果为在金刚石中实现非过渡族金属掺杂的铁磁性提供了一条新的路径.

关键词: 第一性原理计算, 氮掺杂, 金刚石, 磁性

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.62.166102

1 引言

金刚石是 IV 族的 C 元素单体, 除具有高的硬度外, 还具有一系列优异、独特的物理性质: 作为半导体材料, 金刚石与 SiC, GaAs, Si 等传统半导体材料相比, 具有击穿电压高、宽禁带、高空穴迁移率、高电子迁移率、高电子饱和漂移速度、低介电常数等优异性质. 从紫外到红外波段范围内具有光学透明性, 又有良好的化学稳定性. 预期它可以广泛应用于光学、电学、热学、声学、力学等领域. 金刚石在人工合成时总会有少量磷、氮、铁等元素的残留, 而残留元素形成的包裹体和金刚石的本征空位、填隙等缺陷会引发新的性质, 例如磁、光等特性. 金刚石中的磁性元素对其自身的特性有很重要的影响, 因此研究其磁性来源对于金刚石的应用尤为必要. 作为耐强辐射的金刚石半导体器件, 可在原子能反应堆和宇宙飞船等强辐射环境中工作, 并且在高达 700°C 的高温条件下仍能正常工作. 磁性半导体因其优异的特性, 在自旋电子学领域占有举足轻重的地位, 如果能在金刚石半导体上实现, 将会扩展金刚石的应用领域和丰富人们对磁性半导体中铁磁性起源的认识. 空位对金刚石的特

性有重要的影响^[1,2], 在金刚石中空位的形成能低于在石墨中的形成能, 而且金刚石低压的生长环境有利于衬底表面空位浓度的增大, 这对金刚石的形核和稳定生长至关重要^[3]. 吴俊等^[4]研究了 CVD 金刚石中的氮元素对等离子体刻蚀的影响, 但碳空位和掺杂元素等缺陷对金刚石中的磁性形成机制和电子结构特性目前少有报道.

2 研究方法

用基于密度泛函理论的从头算量子力学程序 CASTEP, 计算了不同价态下的碳空位在自旋极化情况下磁矩的大小 (在由 64 个 C 原子构成的超晶胞体系中去掉一个 C 原子构成一个碳空位, 三种电荷态分别为 0 价, -1 价和 -2 价). 采用 Monk-Horst-Pack^[5,6] 方案选取 K 空间网格点对电荷密度和系统总能量在布里渊区进行积分计算, 布里渊区 K 网格点的选取为 $3 \times 3 \times 3$. 电子与电子间交换相互关联效应采用广义梯度近似^[7,8] (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof^[9] 计算方案, 用平面波函数将电子体系展开. 基态能量计算采用 pulay^[10] 密度混合法, 自洽精度为每原子 5×10^{-6} eV, 平面波截断能 (E_{cut}) 设为 320 eV. 充分弛豫后所得晶格常数为 3.556 Å, 与实验值符合很好.

* 宁夏大学自然科学基金 (批准号: ZR1101, ZR1110) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: 13995116713@163.com

3 结果分析与讨论

在 N 掺杂 (n 型掺杂) 的金刚石半导体中, 主要研究了 5 种缺陷类型的性质, 见图 1. 它们分别是中性的碳空位 (V_C)、-1 价的碳空位 (V_C^{-1})、-2 价的碳空位 (V_C^{-2})、一个氮替代碳和一个碳空位组成的复合缺陷 (N_C-V_C) 和两个氮替代碳与一个碳空位构成的复合缺陷 ($2N_C-V_C$).

碳空位周围的邻近 4 个 C 原子组成一个正四

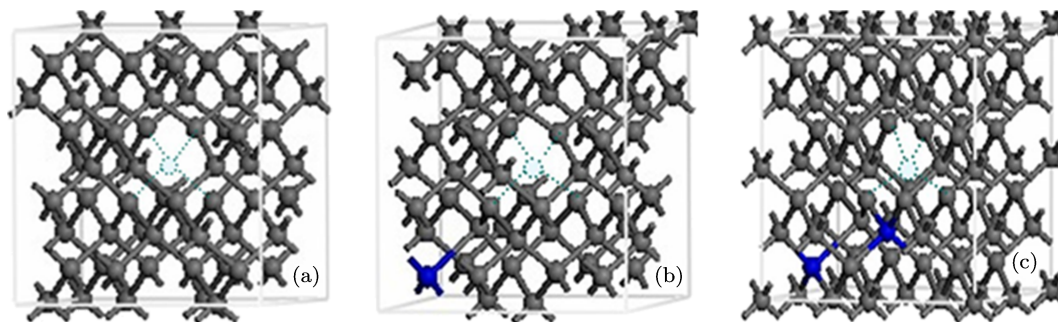


图 1 缺陷的结构类型 灰色为 C 原子, 蓝色 (深色) 为 N 原子, 虚线所指为碳空位所在 (a) 金刚石超晶胞中包含一个碳空位, 可处于 0 价, -1 价和 -2 价三种不同的荷电状态下; (b) 一个 N 替代 C 和一个碳空位构成的复合缺陷; (c) 两个 N 替代 C 和一个碳空位构成的复合缺陷

从图 2 可以看出, 空位周围 C 原子的 2p 电子在费米面附近产生自旋劈裂, 对 V_C^{-1} 的磁矩产生有贡献, 而 C 原子的 2s 电子贡献相对较小. 此时, -1 价碳空位电子的组态为 $a^2t^3t^0$ (“+”代表自旋向上, “-”代表自旋向下), 磁矩大小为 $3 \mu_B$. 我们扩展了包含两个 -1 价 C 空位的 124 个原子体系来计算 -1 价 C 空位之间的磁矩耦合, 计算显示, 体系铁磁状态 (FM) 和反铁磁状态 (AFM) 之间的能量差 ($E_{FM} - E_{AFM}$) 约为 70 meV, 表明体系更倾向于 AFM, 其原因在于 -1 价 V_C 的缺陷态 t 是半满的, 电子自发跃迁只能允许在 AFM 下进行, 见图 3.

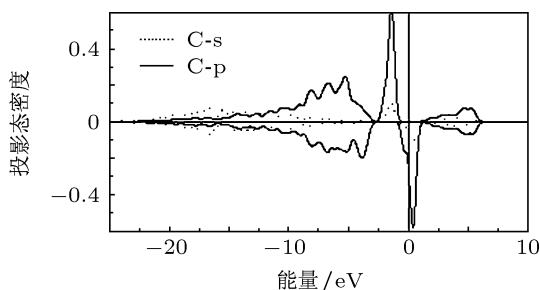


图 2 -1 价碳空位邻近碳原子的投影态密度图

相同计算条件下的结果显示, -2 价的碳空位产生的磁矩大小为 $2 \mu_B$, 同样源于空位周围 C 原子的 2p 电子的贡献, 和 -1 价碳空位不同的是, 由

面体, 缺陷能级在具有 T_d 对称晶场的作用下, 分裂成一个 a_1 单态和一个 t 三重态^[11]. 计算表明, -1 价和 -2 价的碳空位对磁矩的贡献分别为 $3 \mu_B$ 和 $2 \mu_B$, 而 0 价态的碳空位由于 Jahn-Teller 效应其结构对称性降低, 所属点群为 D_{2d} , 缺陷能级分裂成两个单态, 对磁性并无贡献, 不产生磁矩. 对于 -1 价的碳空位来说, 缺陷能级 a_1 单态被两个电子全部占据, 剩下的三个电子部分占据 t 三重态并产生大小为 $3 \mu_B$ 磁矩, 见图 2.

于 t_- 能级被多余的一个电子占据 (见图 4), 其电子组态是 $a^2t^3t^1$, 此时空位之间电子的跃迁允许在铁磁排列状态下进行, 见图 3. 因此 -2 价的碳空位更倾向于铁磁耦合, 我们的计算结果也支持了这一结论: 体系 AFM 和 FM 之间的能量差 ($E_{AFM} - E_{FM}$) 为 140 meV. 图 5 为 -2 价 V_C 的电子自旋态密度图, 磁矩主要局域在碳空位周围的邻近 4 个 C 原子上, 电子波函数的扩展性是铁磁耦合的长程性的原因.

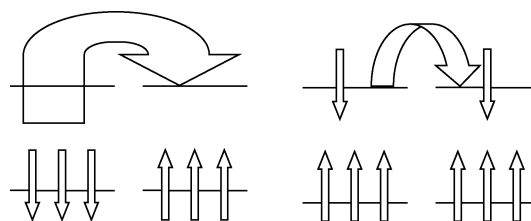


图 3 磁矩之间反铁磁耦合、铁磁耦合状态下电子跃迁示意图

在 N 掺杂的金刚石半导体中, N 替代 C 和 C 空位组成的复合缺陷, 其电子结构和磁耦合特性与负价态的 C 空位非常相似, 见图 4. 计算表明, N_C-V_C 和 $2N_C-V_C$ 产生的局域磁矩同 V_C^{-1} 和 V_C^{-2} 产生的磁矩一样, 分别为 $3 \mu_B$ 和 $2 \mu_B$. 图 5 给出了 V_C^{-2} 和 $2N_C-V_C$ 电子的自旋密度分布, 可以看出 $2N_C-V_C$ 缺陷的磁矩同样来源于 C 空位周围 C 原子的 2p 电

子, 掺杂的 N 原子对磁矩的贡献很小, 主要调节碳空位的荷电状态.

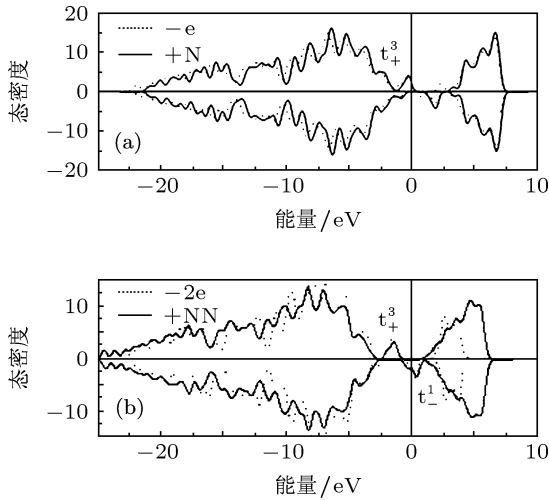


图 4 包含一个碳空位的 64 原子金刚石超晶胞的电子态密度图 实线分别为 N_C-V_C 和 $2N_C-V_C$ 的态密度图; 虚线分别为 V_C^{-1} 和 V_C^{-2} 体系的态密度图

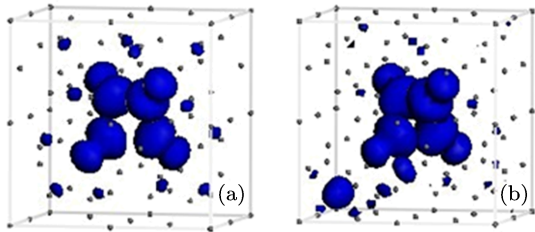


图 5 64 个 C 原子组成金刚石超晶胞包含一个 C 空位的电子自旋密度分布图 等值面为 $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$; (a) V_C^{-2} ; (b) $2N_C-V_C$; 黑色点为 C 原子

N 原子比 C 原子多一个电子, 正是这个多的电子改变了空位的荷电状态, 从而调节了由空位产生的局域磁矩之间的耦合状态. 非磁性粒子掺杂引起的复合缺陷也会引发由缺陷态所产生的局域磁矩并产生的宏观铁磁性, 这在 C 掺杂 ZnO 体系中已有报道^[12]. 在磁交换耦合对于空位电荷价态的敏感性的体系中^[13,14], 在实验上可以通过电荷注入或者离子注入获得不同价态的空位, 从而控制体系的磁特性^[15-17].

在半导体中, 缺陷的稳定性和其形成能有密切的关系, 为此计算了这 5 种缺陷类型的形成能, 计算公式如下:

$$E_{\text{form}}[N_C + V_C] = E_{\text{Defective}} - E_{\text{Perfect}} + 2\mu_C - \mu_N, \quad (1)$$

$$E_{\text{form}}[2N_C + V_C] = E_{\text{Defective}} - E_{\text{Perfect}} + 3\mu_C - 2\mu_N, \quad (2)$$

$$E_{\text{form}}[V_C^q] = E_{\text{Defective}} - E_{\text{Perfect}} + \mu_C + q(\epsilon_F + \epsilon_{\text{VBM}}^{\text{bulk}}), \quad (3)$$

式中 $E_{\text{Defective}}$ 为包含缺陷的 64 个原子组成的金刚石晶胞体系的总能量, E_{Perfect} 为不含缺陷的 64 个原子组成的金刚石晶胞体系的总能量, μ_C 和 μ_N 分别为 C 原子和 N 原子的化学势, $\epsilon_{\text{VBM}}^{\text{bulk}}$ 为金刚石体材料的价态顶的能量值, q 为荷电数分别取为 0, -1 和 -2. 计算结果如图 6 所示, 在费米能级处于 0—3 eV 的范围内, V_C^{-2} 形成能最高, V_C^0 最低. 对具有铁磁耦合的缺陷来说, $2N_C-V_C$ 的形成能最低, 其结构最稳定. 在金刚石中实现高温铁磁性, 可通过 N 掺杂来实现.

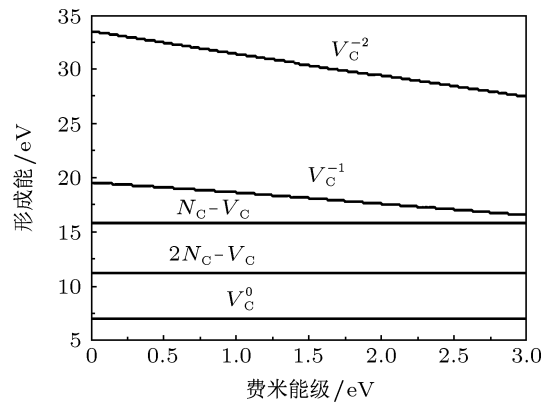


图 6 不同缺陷的形成能比较

4 结论

通过第一性原理计算, 研究了金刚石中不同价态阳离子碳空位的电子结构和磁特性. 结果表明, -1 价和 -2 价的碳空位分别产生 $3 \mu_B$ 和 $2 \mu_B$ 的磁矩, 而 0 价的碳空位却不能产生局域磁矩. 由于 -1 价碳空位 (N_C-V_C) 和 -2 价的碳空位 ($2N_C-V_C$) 的电子结构不同, 使得 V_C^{-2} 处于铁磁耦合状态; 另一方面, V_C^{-2} 的缺陷态的电子波函数既是局域的又是扩展的, 局域的波函数产生了磁矩, 而扩展部分则是铁磁耦合长程性的原因. 对由 N_C-V_C 和 $2N_C-V_C$ 两种复合缺陷来说, 其电子结构和磁性机制同 V_C^{-1} 和 V_C^{-2} 的情况基本相同. 理论上有望通过 N 掺杂来实现金刚石的室温铁磁性, 扩展金刚石的使用领域.

- [1] Mainwood A 1999 *Phys. Sta. Sol.* **25** 172
 [2] Ban-Yam Y, Moustakes T D 1989 *Nature* **342** 786
 [3] Moustakes T D 1989 *Nature* **342** 786
 [4] Wu J, Ma Z B, Shen W L, Yan L, Pan X, Wang J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 075202 (in Chinese) [吴俊, 马志斌, 沈武林, 严垒, 潘鑫, 汪建华 2013 物理学报 **62** 075202]
 [5] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [6] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
 [7] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [8] Perdew J P, Burke K, Wang Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16533
 [9] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
 [10] Zhou S, Xu Q, Potzger K, Talut G, Grtzsche R, Fassbender J, Vinichenko M, Grenzer J, Helm M, Hochmuth H, Lorenz M, Grundmann M, Schmidt H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 232507
 [11] Pratibha D, Xue Y, Zhang P H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 117204
 [12] Pan H, Li J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
 [13] Rahman G, García-Suárez V M, Hong S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184404
 [14] Zhou S Q, Čížmár E, Potzger K, Krause M, Talut G, Helm M, Fassbender J, Zvyagin S A, Wosnitza J, Schmidt H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 113201
 [15] Esquinazi P, Spemann D, Höhne R, Setzer A, Han K H, Butz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201
 [16] Xia H, Li W, Song Y, Yang X, Liu X, Zhao M, Xia Y, Song C, Wang T W, Zhu D, Gong J, Zhu Z 2008 *Adv. Mater.* **20** 4679
 [17] Yang X, Xia H, Qin X, Li W, Dai Y, Liu X, Zhao M, Xia Y, Yan S, Wang B 2009 *Carbon* **47** 1399

The magnetism study of N-doped diamond*

Lin Xue-Ling[†] Pan Feng-Chun

(School of Physics and Electric Information Engomeeromg, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 6 April 2013; revised manuscript received 6 May 2013)

Abstract

We perform the first-principles calculations to investigate the roles of C vacancy and nitrogen impurity in the magnetic properties of diamond. The coupling is ferromagnetic between the C vacancies in $-2e$ charged state, whereas they prefer to interact antiferromagnetically in $-e$ charged state. Substituting C with N atoms can manipulate the charge states of C vacancies and the magnetic interactions between them. Our work offers a possible route toward high Curie temperature ferromagnetism in metal-free diamond.

Keywords: first-principles calculation, N-doped, diamond, magnetism

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.62.166102

* Project supported by the Science Foundation of Ningxia University, China (Grant Nos. ZR1101, ZR1110).

[†] Corresponding author. E-mail: 13995116713@163.com