

First-Principles Study of Magnetic Properties of Fe-, Co- and Ni-Doped Zinc Blend ZnO

Tingting Yuan, Chunmei Li, Zhiqian Chen*, Yu Huang

Faculty of Material and Energy of Southwest University, Chongqing
Email: 844543937@qq.com, *chen_zq@swu.edu.cn

Received: Mar. 19th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

Using density-functional theory with the generalized gradient approximation method, we previously investigated the band structures, density of states and magnetic properties of Fe-, Co-, and Ni-doped zinc blend ZnO. The calculated results show that there is a strong asymmetry with spin polarization in both the up-spin and down-spin band structures and density of states of the three types of structure. All of the three materials are Ferro magnetic substances. In particular, Fe-doped structure is found to be the poorest in stability but the strongest in magnetism among them while Ni-doped one is the strongest in stability and the weakest in magnetism. And the total magnetic moments of the three materials are mostly due to the magnetic moments of the doped atoms and magnetic moments lured by original atoms. At the end of the paper, the magnetic source and magnetic coupling mechanism of the three structures are explained using indirect exchange function. The calculated results indicate that all of the three materials are excellent diluted magnetic semiconductor.

Keywords

First-Principles, Electronic Structure, Magnetic Properties, Doped Zinc Blend ZnO

Fe、Co、Ni掺杂闪锌矿ZnO磁性的第一性原理研究

袁婷婷, 李春梅, 陈志谦*, 黄宇

西南大学材料与能源学部, 重庆
Email: 844543937@qq.com, *chen_zq@swu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 袁婷婷, 李春梅, 陈志谦, 黄宇. Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 磁性的第一性原理研究[J]. 材料科学, 2017, 7(2): 252-261. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.72033>

收稿日期：2017年3月19日；录用日期：2017年3月28日；发布日期：2017年3月31日

摘要

采用密度泛函理论广义梯度近似的第一性原理计算，研究了Fe、Co、Ni掺杂闪锌矿ZnO的能带结构、态密度和磁学性质。结果表明，Fe掺杂闪锌矿ZnO、Co掺杂闪锌矿ZnO与Ni掺杂闪锌矿ZnO的自旋向上和自旋向下的能带结构及态密度均呈现出了较强的不对称性，出现了明显的自旋极化现象。三种掺杂材料均为铁磁性材料，其中Fe掺杂闪锌矿ZnO的基态的稳定性较差，但其磁性最强；Co掺杂闪锌矿ZnO稳定性较好，磁性次之；Ni掺杂闪锌矿ZnO稳定性最强，磁性最差，但仍具有很强的磁性。且三种材料的总磁矩大部分都来自于掺杂原子的磁矩和被掺杂原子诱导出来的O原子的磁矩。最后，用了间接交换作用较好地解释了三种构型的磁性来源和磁性耦合机理。计算结果表明，Fe掺杂闪锌矿ZnO、Co掺杂闪锌矿ZnO和Ni掺杂闪锌矿ZnO均是优异的稀磁半导体材料。

关键词

第一性原理，电子结构，磁学性质，掺杂闪锌矿ZnO

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀磁半导体是指非磁性半导体中的部分原子被过渡金属元素取代后形成的磁性半导体。因为一般掺入的杂质浓度不高，磁性比较弱，因而叫做稀磁半导体。因稀磁半导体兼具有半导体和磁性的性质，即在一种材料中同时应用电子电荷和自旋两种自由度，因而引起科研工作者的广泛关注[1]。磁性离子掺入到半导体中替代部分阳离子的位置形成稀磁半导体，通过局域自旋磁矩和载流子之间存在强烈的自旋-自旋交换作用，在外加电场或者磁场的影响下，会使载流子的行为发生改变，从而产生异于半导体基质的特性。稀磁半导体材料是自旋电子材料中的一个重要的分支，利用电子的电荷和自旋两个自由度作为信息载体，进而实现信息传输、处理和存储，目前已成为电子学、物理以及材料等多学科交叉研究中的热点之一。

ZnO 是 II-VI 族化合物半导体,其最常见的结构为纤锌矿结构,空间群 $p63mc$, 密度为 5.67 g/cm^3 , 晶格常数为 $a = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$, 为极性半导体[2] [3], 是一种宽禁带直接带隙半导体,室温下的禁带宽度为 3.37 eV , 激子结合能为 60 eV [4] [5] [6] [7]。由于 ZnO 晶体很难达到完美的化学计量比,天然存在着锌间隙和氧空位等缺陷,通常呈 n 型电导,可通过掺杂可显著调节和改变其性能。因此,氧化锌半导体作为母体材料的稀磁半导体有可能实现较高的掺杂浓度,且掺杂离子的 3d 能带可以通过本征缺陷态而产生强铁磁耦合作用。掺杂 ZnO 稀磁半导体的研究是对寻找半金属磁性材料的有益探索。自从 Dietl [8] 和 Ueda[9]等预测了 ZnO 基稀磁半导体(DNS)在室温下具有稳定的铁磁性,关于过渡金属掺杂的 ZnO 稀磁半导体的研究是稀磁半导体发展的一个主流方向,研究主要集中在 Co, Mn 等单掺杂的研究。其中第一个关于 Co 掺杂的 ZnO 的报道是源于 Ueda 等[9]。他们报道了利用脉冲激光沉积在 Al_2O_3 的基片上制备的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (其中 $x = 0.05 - 0.25$) 的薄膜。两种样品 ($\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$) 都表现出铁磁性, 饱

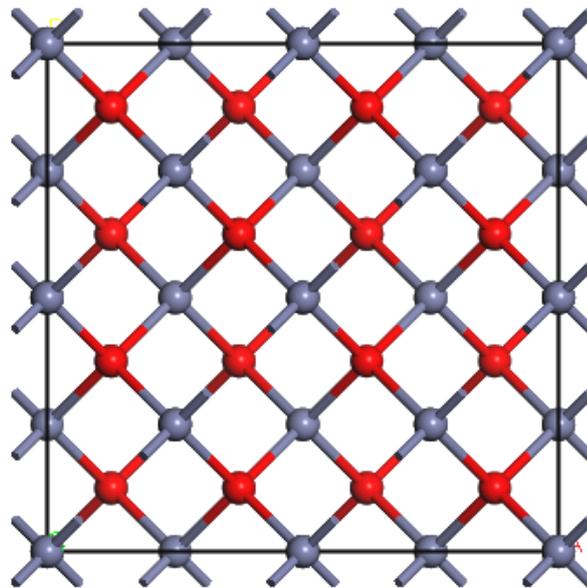
和磁矩分别为 $1.8 \mu\text{B}$ 和 $2.0 \mu\text{B}$ 。第一个关于 Mn 掺杂的 ZnO 的实验是由 Fukumura 等[10]完成的。他们利用脉冲激光沉积的方法在 Al_2O_3 的表面上制备了 $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.36}\text{O}$ 的薄膜,证明了该材料具有高的居里-外斯温度,表明体系中存在着的强的自旋反铁磁交换作用。Venkatesan 等[11]报道了高温铁磁有序的 Fe 掺杂的 ZnO 体系,并且具有 $0.8\mu\text{B}$ 的饱和磁矩。Sato 等[12][13]比较系统的研究了 II-VI 和 III-V 族半导体掺入 V、Cr、Mn、Co、Ni 等过渡元素离子以后的能带结构和铁磁,自旋玻璃态的能量,从而对什么情况下形成铁磁半导体和具有高的居里温度做出了简单的预测。但到目前为止,关于 ZnO 半导体作为母体材料的稀磁半导体材料研究中,大部分都集中于过渡金属单元掺杂纤锌矿 ZnO 材料的研究,包括室温铁磁体的合成、理论研究和铁磁耦合机理;而对过渡金属原子双元掺杂闪锌矿 ZnO 稀磁半导体材料的研究却很少。已有的研究也发现,过渡金属掺杂 ZnO 材料制备的样品的性能相差较大,实验重复性差,同时,其磁性来源和磁性耦合机理也有待进一步研究。

由于实验条件的限制,从而局限了闪锌矿 ZnO 在实验上的研究,需要利用理论计算来弥补实验上的缺陷。因此,采用第一性原理计算的方法可以更好地解释了掺杂闪锌矿 ZnO 的磁性来源和磁性耦合机理。本文以两个 Fe、Co、Ni 分别取代了闪锌矿 ZnO 的两个 Zn 原子,采用密度泛函理论方法,研究了 Fe、Co、Ni 原子掺杂闪锌矿 ZnO 的能带结构、电子态密度、磁学性能。利用能带结构和电子态密度的理论计算,揭示了电子结构与磁学性能的内在关系,以期作为 ZnO 基稀磁半导体材料的应用提供了必要的理论依据。

2. 理论模型与计算方法

2.1. 理论模型

本文首先构建了如图 1 所示的闪锌矿 $\text{ZnO}_{2\times 2\times 2}$ 的超胞模型,其中分别含有 32 个 Zn 原子和 32 个 O 原子,得到构型 1。然后按如图 2 所示构建了 Fe、Co、Ni 原子掺杂闪锌矿 ZnO 材料的模型。当 Fe 取代 1 和 2 的 Zn 原子的位置时,得到构型 2;当 Co 取代 1 和 2 的 Zn 原子的位置时,得到构型 3;当 Ni 取代



其中 ● 表示 Zn 原子, ● 表示 O 原子, ● 表示掺杂原子

Figure 1. Model of zinc blend ZnO
图 1. 闪锌矿 ZnO 的模型(俯视图)

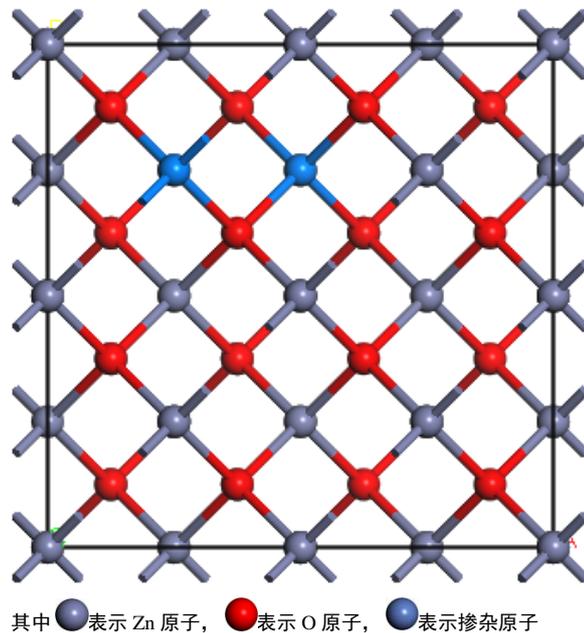


Figure 2. Model of doped zinc blend ZnO
图 2. 掺杂闪锌矿 ZnO 的模型(俯视图).

1 和 2 的 Zn 原子的位置时, 得到构型 4。三种模型的掺杂比率均为 6.25%。

2.2. 计算方法

具体涉及到电子自旋的磁性计算时, 各种交换关联泛函的精确程度并不相同。其中局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 是最为广泛应用的交换关联泛函近似, 可以成功的对多种材料的电子结构特性进行描述。在不对电子自旋态进行约束并且变化各自自旋态电子占据程度的改变已达到最低的体系能量的情况下, 局域密度近似发展为局域自旋密度近似 (Local Spin Density Approximation, LSDA), 可以描述材料的磁学特性。然而这种近似对材料的描述是有缺陷的。局域密度近似低估了激发态的能量与能带宽度, 而且, 局域密度近似有过渡约束的趋势, 进而预测的结果偏高, 使晶格常数被低估。而这种缺陷在对磁性材料的描述中更为明显, 局域被极化的自旋态电子被非常不精确的描述。广义梯度近似 (Generalized gradient approximations, GGA) 充分考虑了电子密度梯度对交换关联泛函的影响, 克服了局域密度近似的这种缺陷。因此, 理论计算采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法[14]。采用平面势波赝势法将多电子体系用平面波展开, 具体采用广义梯度近似[15]处理交换-关联势函数。Zn、O、Fe、Co 和 Ni 原子的外层电子排布分别取: Zn- $3d^{10}4s^2$, O- $2s^22p^4$, Fe- $3d^64s^2$, Co- $3d^74s^2$, Ni- $3d^84s^2$, 平面波截断能 $E_{\text{cutoff}} = 340.0 \text{ eV}$, 能量收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 分子间的作用力为 0.3 eV/nm , k 网点选取 $3 \times 3 \times 3$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 几何优化结果

表 1 是实验计算得到的构型 1 至构型 4 的晶格参数、体积及自由能的数据。对比于构型 1 (Pure ZnO) 可知, 构型 2 (Fe-doped ZnO) 和构型 3 (Co-doped ZnO) 的体积略有增大, 构型 4 (Ni-doped ZnO) 的体积有所减小。这主要是由于 Fe^{2+} 的半径为 0.078 nm , Co^{2+} 的半径为 0.0745 nm , Ni^{2+} 的半径为 0.072 nm , 而 Zn^{2+}

Table 1. Crystal lattice parameters, volume and free energy of conformation 1, 2, 3, 4
表 1. 构型 1、2、3、4 晶格参数、体积、自由能

mode	a/Å	b/Å	c/Å ³	V/Å ³	ΔE(自由能)/eV
构型 1 (Pure ZnO)	9.264	9.264	9.264	795.0	-68712.35
构型 2 (Fe-doped ZnO)	9.244	9.244	9.319	796.4	-67020.82
构型 3 (Co-doped ZnO)	9.267	9.267	9.265	795.8	-67375.07
构型 4 (Ni-doped ZnO)	9.255	9.266	9.255	793.7	-67996.90

的半径为 0.074 nm。Fe、Co 两个掺杂原子的离子半径均大于 Zn²⁺ 半径，因此 Fe、Co 两个掺杂晶体发生晶格畸变时，体积相对于 ZnO 变大；且由于 Fe²⁺ 的半径大于 Co²⁺ 的半径，所以构型 2 (Fe-doped ZnO) 的晶格畸变程度大于构型 3 (Co-doped ZnO) 的晶格畸变程度。而 Ni²⁺ 的半径小于 Zn²⁺，因此构型 3 (Co-doped ZnO) 的晶体体积相对于构型 1 (Pure ZnO) 变小。

另外，三种掺杂后体系的自由能均增大，体系的稳定性相对于构型 1 (Pure ZnO) 下降，构型 2 (Fe-doped ZnO) 的自由能大于构型 3 (Co-doped ZnO) 的自由能，构型 3 (Co-doped ZnO) 的自由能大于构型 4 (Ni-doped ZnO) 的自由能。可见，构型 2 (Fe-doped ZnO) 的稳定性小于构型 3 (Co-doped ZnO)，构型 3 (Co-doped ZnO) 的稳定性小于构型 4 (Ni-doped ZnO)。

3.2. 能带结构

为了对比研究 Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 电子结构的变化规律，我们先计算了构型 1 (Pure ZnO) 的能带结构，计算结果如图 3(a) 所示。本征态闪锌矿 ZnO 的导带底和价带顶都位于第一布里渊区的 Γ 点，表明闪锌矿 ZnO 是直接带隙半导体材料，这与已有的计算结果相一致[16]。计算的闪锌矿 ZnO 的带隙约为 0.634 eV。其上自旋和下自旋的能带结构呈完全对称状态，这是由于 ZnO 自旋向上的电子数等于自旋向下的电子数，具有相同的能级曲线，对外表现出的净磁矩为零，对外不显磁性。

如图 3(b)、3(c)、3(d) 所示，分别表示构型 2 (Fe-doped ZnO)、构型 3 (Co-doped ZnO) 和构型 4 (Ni-doped ZnO) 的能带结构图。从图 3(b)、图 3(c) 和 3(d) 观察分析可知，三种掺杂闪锌矿 ZnO 材料的能带结构的上自旋能级和下自旋能级在费米能级附近均发生了激烈的自旋极化现象：自旋向下的费米能级处的能级曲线明显多于自旋向上的费米能级出的能级曲线，是不对称分布的；上自旋能带结构中的带隙都小于下自旋能带结构中的带隙，对外表现一定的磁性和半导体特性；自旋向下的费米能级处有一定的电子占据，表现出一定的半金属性。同时相比于闪锌矿 ZnO 而言，它们的导带均下移，费米能级穿过导带，表明三种掺杂闪锌矿 ZnO 材料均为 n 型半导体材料。在导带和价带中分别都出现了新的能级，这是 Fe、Co、Ni 电子形成的能带，而费米能级向上移动，并进入导带内，这也是由于掺杂原子掺入后电子增多引起的。

对比于三种构型而言，构型 4 (Ni-doped ZnO) 自旋向下穿过费米能级的电子数较构型 2 (Fe-doped ZnO) 和构型 3 (Co-doped ZnO) 更多，且它自旋向下的带隙比其它两种构型的带隙小，因此它的导电性相对而言更高。但三种掺杂闪锌矿 ZnO 材料均是较好的半金属磁性材料。

3.3. 态密度

为了更进一步揭示 Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的电子结构和磁学性质，我们计算了构型 1 (Pure ZnO)、构型 2 (Fe-doped ZnO)、构型 3 (Co-doped ZnO) 和构型 4 (Ni-doped ZnO) 的自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子的分波态密度，结果如图 4(a)~(d) 所示。

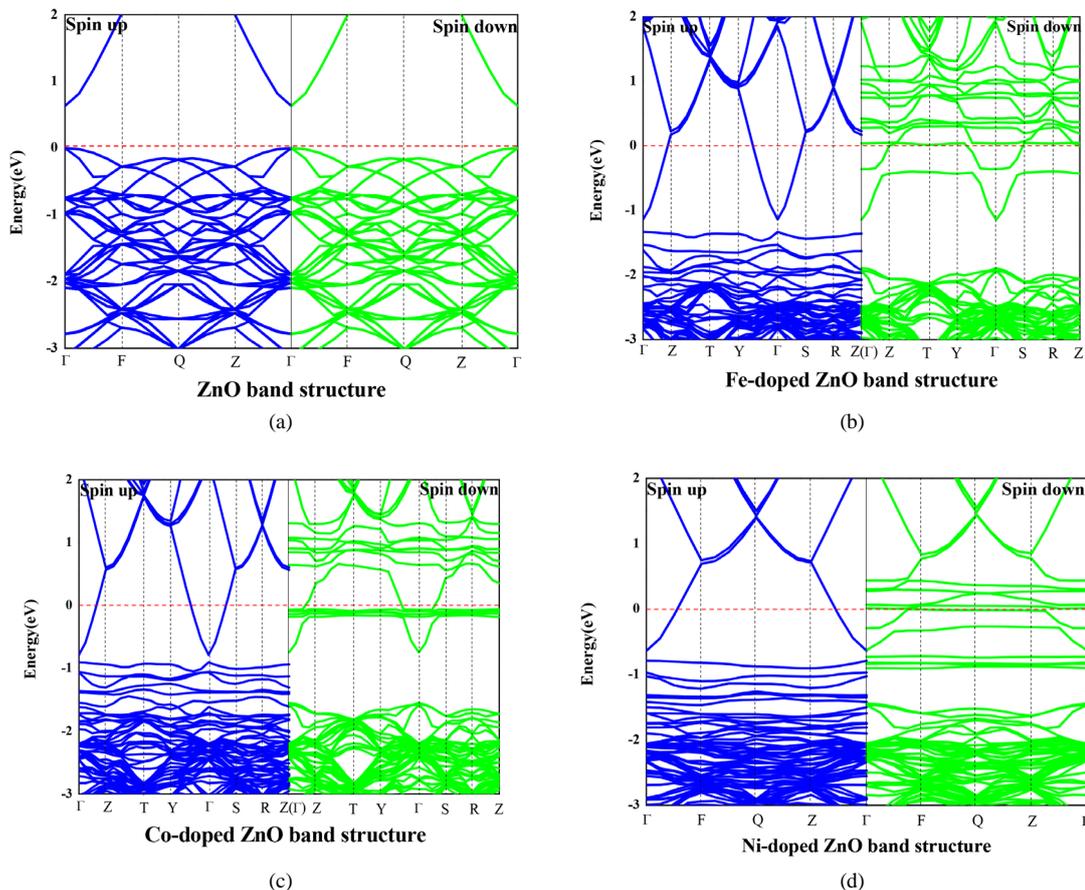


Figure 3. Band structure of conformation 1, 2, 3, 4

图 3. ZnO、Fe 掺杂 ZnO、Co 掺杂 ZnO 和 Ni 掺杂 ZnO 的能带结构

从图 4(a)的构型 1(Pure ZnO)的自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度可以看出, 闪锌矿 ZnO 的总体态密度和各原子的分波态密度的自旋向上和自旋向下是对称的, 对外不显磁性, 这与闪锌矿 ZnO 的能带结构图相对应。且其费米能级附近的能带主要由 O2p 和 Zn 3d 态电子贡献。

从图 4(b)构型 2(Fe-doped ZnO)的自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度可以看出, Fe 掺杂闪锌矿 ZnO 的总体态密度和各原子的分波态密度的自旋向上和自旋向下是不对称的, 对外显有一定的磁性, 特别是在费米能级附近表现地尤为强烈, 这与 Fe 掺杂闪锌矿 ZnO 的能带结构图相对应。费米能级附近的能带主要由 Zn 4s 态电子贡献。

从图 4(c)构型 3 (Co-doped ZnO)的自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度可以看出, Co 掺杂闪锌矿 ZnO 总体态密度和各原子的分波态密度的自旋向上和自旋向下是不对称的, 对外显有一定的磁性, 费米能级附近不对称性增加, 与 Co 掺杂闪锌矿 ZnO 的能带结构图相对应。费米能级附近的能带主要由 Zn 3d 和 Co 3d 态电子构成, 并且 Zn 3d 和 Co 3d 态密度主要态密度峰位置极其对应, 具有强烈的杂化效应。因此, Co 掺杂闪锌矿 ZnO 的金属性主要来源于 Zn 3p 和 Fe 3d 轨道电子的杂化。

从图 4(d)构型 4 (Ni-doped ZnO)的自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度可以看出, Ni 闪锌矿掺杂 ZnO 总体态密度和各原子的分波态密度的自旋向上和自旋向下是不对称的, 对外表现为具有一定的磁性, 费米能级附近磁性强度最大, 同样与 Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的能带结构图相对应。其费米能级附近的能带主要由 Co 3d 和 O 2p 态电子构成, 并且 Co 3d 和 O 2p 态密度主要态密度峰位置对应, 具

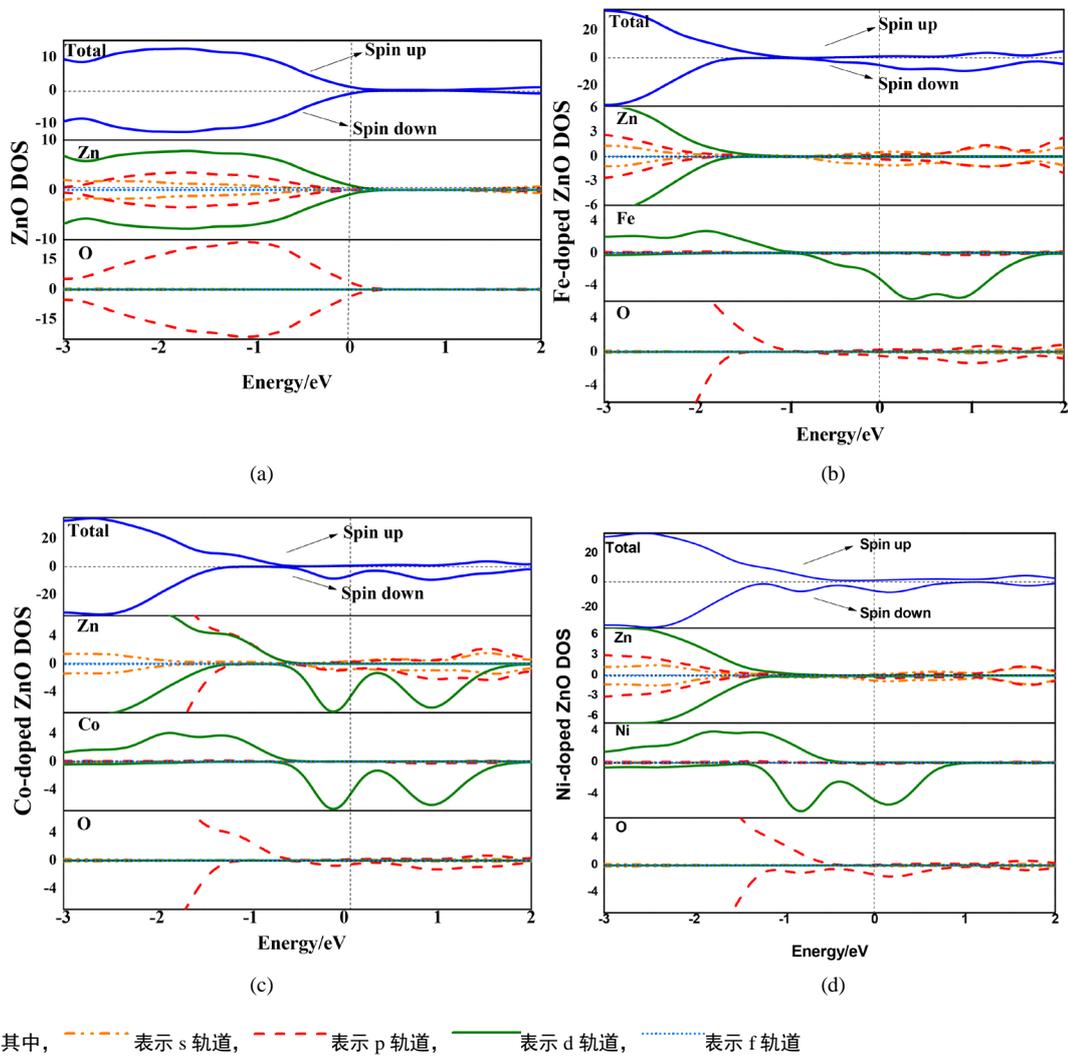


Figure 4. TDOS and PDOS of conformation 1, 2, 3, 4

图 4. ZnO、Fe 掺杂 ZnO、Co 掺杂 ZnO 和 Ni 掺杂 ZnO 的总体态密度及分波态密度

有一定的杂化效应, 因此, Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的金属性主要来源于 Co 3d 和 O 2p 轨道电子的杂化。

综上所述, 本征态闪锌矿 ZnO 自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度呈完全对称状态, 对外不显磁性; Fe 掺杂闪锌矿 ZnO、Co 掺杂闪锌矿 ZnO 和 Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 自旋向上和自旋向下的总体态密度和原子分波态密度呈不对称状态; Co 掺杂闪锌矿 ZnO 和 Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 在费米能级附近发生了的自旋极化现象。

此外, 如果采用态密度最大峰值的相对位移, 可以得到 Fe 掺杂闪锌矿 ZnO 的掺杂 Fe 原子是 2.24 eV, Co 掺杂闪锌矿 ZnO 的掺杂 Co 原子是 1.767 eV, Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的掺杂 Ni 原子是 0.979 eV。这与后面掺杂原子磁矩的趋势(Fe、Co、Ni 分别是 $3.79 \mu_B$ 、 $2.66 \mu_B$ 、 $1.55 \mu_B$)符合得很好。

3.4. 磁性

计算结果表明, 构型 2 (Fe-doped ZnO)、构型 3 (Co-doped ZnO)、构型 4 (Ni-doped ZnO) 均为铁磁性物质, 为对比三者的磁性强弱, 表 2 列出了构型 2、3、4 的单个掺杂原子磁矩以及构型 1、2、3、4 的 Zn 原子磁矩和、O 原子磁矩和、总磁矩的数据。

Table 2. Magnetic moment of foreign atom, Zn, O and total magnetic moment of conformation 1, 2, 3, 4 a: [17] b: [18]
表 2. 构型 1(Pure ZnO)、构型 2(Fe-doped ZnO)、构型 3(Co-doped ZnO)、构型 4(Ni-doped ZnO)掺杂原子磁矩、Zn 原子磁矩和、O 原子磁矩和及总磁矩 a: [17] b: [18].

mode	掺杂原子磁矩/ μ_B		Zn 原子磁矩和/ μ_B	O 原子磁矩和/ μ_B	总磁矩/ μ_B	
构型 1	/		0	0	-0.58×10^{-12}	
构型 2	3.79(Fe)	3.27 ^a	-0.08	1.05	8.61	
构型 3	2.66(Co)		-0.01	0.93	6.23	6.0366 ^b
构型 4	1.55(Ni)		-0.03	1.02	4.08	

从表 2 可以看出, 构型 1(Pure ZnO)总磁矩很小, 接近 $0 \mu_B$, 因此本征态闪锌矿 ZnO 不具有磁性; 构型 2 (Fe-doped ZnO)的单个掺杂 Fe 原子的磁矩为 $3.79 \mu_B$ (这与 Bakhtiar Ul Haq 的计算结果 $3.27 \mu_B$ [17]相近), 并且, 与两个 Fe 原子临近的部分 O 原子也被诱导出了一定的磁矩, 使得 O 原子磁矩和为 $1.05 \mu_B$, 总磁矩为 $8.61 \mu_B$; 构型 3 (Co-doped ZnO)的单个掺杂 Co 原子的磁矩为 $2.66 \mu_B$, 同样, 与两个 Co 原子临近的部分 O 原子也被诱导出了一定的磁矩, 使得 O 原子磁矩和为 $0.93 \mu_B$, 而总磁矩为 $6.23 \mu_B$, 这与 J.Zhang 的计算结果($6.0366 \mu_B$) [18]接近; 构型 4 (Ni-doped ZnO)的单个掺杂 Ni 原子的磁矩为 $1.55 \mu_B$, 同样, 与两个 Ni 原子临近的部分 O 原子也被诱导出了一定的磁矩, 使得 O 原子磁矩和为 $1.04 \mu_B$, 总磁矩为 $4.08 \mu_B$ 。因此, 对比表 2 的数据可知, Fe 掺杂闪锌矿 ZnO 的磁性最强, Co 掺杂闪锌矿 ZnO 的磁性次之, Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 最弱但仍具有较强的磁性。

为了进一步揭示三种构型掺杂闪锌矿 ZnO 的作用机理, 对比了其中包括平均场理论、双交换作用、Blombergen-Rowland 交换作用和 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida 交换作用[19] [20] [21] [22]等作用理论。其中, 间接交换作用能够较好地解释三种掺杂闪锌矿 ZnO 构型的磁性来源。间接交换作用是指在许多的过渡金属及其氧化物中, 以阴离子作为媒介的过渡金属离子之间的交换作用。即对于 Fe 掺杂闪锌矿 ZnO 形成晶体时, 原子之间发生相互耦合作用, 电子通过 $Fe^{2+} - O^{2-} - Fe^{2+}$ 发生重新排列, 造成原子的外层电子再分配, 特别是在相邻原子层内, 3d 层未抵消的电子自旋磁矩同向排列形成铁磁耦合; 对于 Co 掺杂闪锌矿 ZnO 而言, 电子通过 $Co^{2+} - O^{2-} - Co^{2+}$ 发生重新排列, 造成原子的外层电子再分配; 对于 Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 而言, 电子通过 $Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{2+}$ 发生重新排列, 造成原子的外层电子再分配。从被掺杂原子诱发出来的 O 原子磁矩和可以看出, $Fe^{2+} - O^{2-} - Fe^{2+}$ 的交换作用最强, $Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{2+}$ 次之, $Co^{2+} - O^{2-} - Co^{2+}$ 最弱。然而, 从表 2 的总磁矩可知, 构型 2(Fe-doped ZnO)的磁性最强, 构型 3(Co-doped ZnO)的磁性次之, 构型 4(Ni-doped ZnO)的磁性最弱, 这与前面结论相悖。

这主要是由于, 实际上间接交换耦合作用也可以利用上述的海森堡哈密顿量进行描述:

$$H_{ex} = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

其中 J_{ij} 表示耦合能量常数, 对于铁磁耦合来说, 其值为正, 且受原子 d 电子的构型的影响。并且, 半导体中的磁离子还处于周围原子所形成的晶格场中。对闪锌矿半导体, 晶格场相对于中心的磁离子具有四面体群对称性(Td), 在晶格场中, 自由离子的基态能将会分裂。因此, 为了对比 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 在闪锌矿 ZnO 中的基态能的分裂情况, 找出了 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的基态项分别为 5D 、 5F 、 3F [23]。从基态项可知, Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的自旋多重态($2S + 1$)分别为 5、4、3, 算得 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的 d 单电子数目分别为 4、3、2。因此, d 单电子数目对磁性有着较强的影响: 随着掺杂 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 单电子数目的减小, 造成了掺杂闪锌矿 ZnO 的电子自旋向上和自旋向下的不对称性下降, 致使磁性减弱。

4. 结论

采用基于自旋极化密度泛函理论计算方法, 对比研究了 Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的磁性耦合机理和基本属性。结果发现, Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 后, Fe、Co、Ni 原子引入的杂质能级均能穿过费米能级进入导带, 使得材料的导电性能增强。Fe、Co、Ni 掺杂闪锌矿 ZnO 的态密度在费米能级附近表现出明显的不对称性, 出现了明显的自旋劈裂现象, 在费米能级附近发生了一定程度的杂化效应, 总磁矩主要来源于掺杂原子和与掺杂原子临近的 O 原子的贡献。三种材料的磁性的强弱随着掺杂原子的单电子数目的减少而下降, 并且用了间接交换作用较好地解释了这三种材料的磁性离子之间的交换作用。

致 谢

本文获得国家自然科学基金(51601153)项目资助。

参考文献 (References)

- [1] Gregg, J.F. (2007) Spintronics: A Growing Science. *Nature Material*, **6**, 798-799. <https://doi.org/10.1038/nmat2049>
- [2] Look, D.C. (2001) Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Materials Science & Engineering B*, **80**, 383-387. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8)
- [3] Desgreniers, S. (1998) High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters. *Physical Review B*, **58**, 14102-14105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102>
- [4] Mary, J.A., Vijaya, J.J., Bououdina, M., *et al.* (2015) Effect of Ce and Cu Co-Doping on the Structural, Morphological, and Optical Properties of ZnO Nanocrystals and First Principle Investigation of Their Stability and Magnetic Properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **66**, 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.019>
- [5] Wong, K.M., Alayebbas, S.M., Shaukat, A., *et al.* (2013) First-Principles Investigation of the Size-Dependent Structural Stability and Electronic Properties of O-Vacancies at the ZnO Polar and Non-Polar Surfaces. *Journal of Applied Physics*, **113**, 7768.
- [6] Chiu, H.M., Yang, T.H., Hsueh, Y.C., *et al.* (2015) Fabrication and Characterization of Well-Dispersed Plasmonic Pt Nanoparticles on Ga-Doped ZnO Nanopagodas Array with Enhanced Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B Environmental*, **163**, 156-166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.039>
- [7] Ciciliati, M.A., Silva, M.F., Fernandes, D.M., *et al.* (2015) Fe-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis by a Modified Sol-Gel Method and Characterization. *Materials Letters*, **159**, 84-86. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.023>
- [8] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., *et al.* (2000) Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, **287**, 1019. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- [9] Ueda, K., Tabata, H. and Kawai, T. (2001) Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO Films. *Applied Physics Letters*, **79**, 988-990. <https://doi.org/10.1063/1.1384478>
- [10] Fukumura, T., Jin, Z., Kawasaki, M., *et al.* (2001) Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO. *Applied Physics Letters*, **78**, 958-960. <https://doi.org/10.1063/1.1348323>
- [11] Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B., Lunney, J.G., *et al.* (2004) Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 177206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.177206>
- [12] Katayama, H. (2003) Spin and Charge Control Method of Ternary II-VI and III-V Magnetic Semiconductors for Spintronics: Theory vs. Experiment. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, **64**, 1447-1452. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00126-4)
- [13] Sato, K. and Katayama-Yoshida, H. (2002) Ab Initio Study on the Magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe- and ZnTe-Based Diluted Magnetic Semiconductors. *Physica Status Solidi*, **229**, 673-680. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200201\)229:2<673::AID-PSSB673>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:2<673::AID-PSSB673>3.0.CO;2-7)
- [14] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of Ab Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [15] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [16] Zhang, X.Y., Chen, Z.W., Yanpeng, Q.I., *et al.* (2007) Ab Initio Comparative Study of Zincblende and Wurtzite ZnO. *Chinese Physics Letters*, **24**, 1032. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/24/4/051>

-
- [17] Haq, B.U., Ahmed, R., Shaari, A., *et al.* (2016) Comparative Study of Fe Doped ZnO Based Diluted and Condensed Magnetic Semiconductors in Wurtzite and Zinc-Blende Structures by First-Principles Calculations. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **43**, 123-128. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.010>
- [18] Zhang, J., Yao, K.L., Liu, Z.L., *et al.* (2010) First Principles Calculations of Co-Doped Zinc-Blende ZnO Magnetic Semiconductor. *Physica B Condensed Matter*, **405**, 1447-1451. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.001>
- [19] 钟文定. 铁磁学中册[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [20] 宛德福, 马兴隆. 磁性物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1999.
- [21] 姜寿亭. 凝聚态磁性物理[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [22] 郭贻诚. 铁磁学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1965.
- [23] Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. (1976) *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org