

# Cu 掺杂 AlN 的铁磁稳定性的第一性原理计算

聂招秀<sup>1</sup>, 王腊节<sup>2</sup>

(1. 重庆大学物理学院, 重庆 400030 2 南昌大学共青学院工程技术系, 江西 九江 332020)

**摘要:** 文章采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法, 结合广义梯度近似计算了 Cu 掺杂 AlN 的晶格常数、能带结构、电子态密度、铁磁态和反铁磁态的总能量, 并通过平均场近似的海森堡模型估算了居里温度  $T_c$ 。结果表明, Cu 掺杂体系的能带结构呈现半金属性, 半金属能隙为 0.442 eV。铁磁性是 Cu 原子的 3d 态与其最近邻的 N 原子的 2p 态通过 p-d 杂化作用而稳定的。当两个 Cu 原子相距最远且自旋平行排列时, 体系具有最低的能量, 估算出此时的居里温度高于室温, 因此 Cu 掺杂 AlN 有望作为稀磁半导体材料。

**关键词:** AlN; Cu 铁磁性; 稳定性; 第一性原理计算

**中图分类号:** O482.54

**文献标识码:** A

## 引言

稀磁半导体 (DMS) 是用磁性过渡金属 (TM) 如 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 等替代传统半导体中的部分原子而实现的。它可以在不改变传统半导体其他性质的情况下将半导体的电荷和电子间的自旋耦合集中于同一种材料, 使其具有优异的磁、磁光和磁电等性能, 在高密度非易失性存储器、磁感应器和自旋量子计算机等领域具有重要的应用, 近年来已引起人们极大的兴趣。从工业生产和实际应用角度来说, 理想 DMS 应具有室温铁磁性<sup>[1]</sup>。大量的研究表明掺入磁性金属能得到高于室温的 DMS<sup>[2-5]</sup>, 但由于掺杂金属本身具有磁性, 它们的沉淀物以结团或者第二相的形式影响着体系的铁磁性<sup>[6-7]</sup>, 使测量到的平均磁矩比预计小得多, 居里温度的跨度范围大<sup>[8-9]</sup>, 磁来源很难解释。于是, 人们把目光转向了非磁性金属掺杂的 DMS 上。Buchholz D B 等<sup>[10]</sup>成功制备了 Cu 掺杂 ZnO 的 DMS, 这表明用非磁性杂质代替磁性过渡金属制作 DMS 是切实可行的。

在 III-V 族宽带隙半导体中, AlN 具有许多优异的性质, 如带隙最宽为 6.2 eV、热导率高、硬度大、压电性能好、传声速度大、化学稳定性好、光学透明性良好、晶格

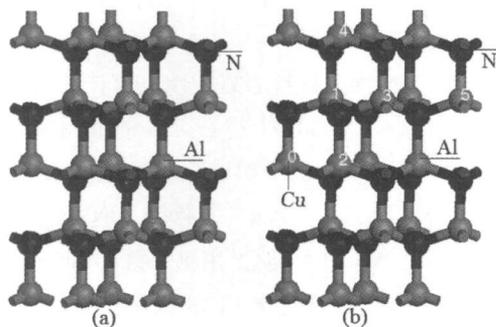
常数相对较小和无毒性等。众所周知, 自旋载流子调制的相互作用的强弱和居里温度在氮化物中是非常重要的, 较小的晶格常数会使价轨道与磁性阳离子壳层间的 sp-d 杂化作用更强。此外, Al 是 III 族中质量最轻的金属, 用磁性阳离子掺杂 AlN 可以减小自旋-轨道相互作用, 从而延长极化载流子的寿命。因此, AlN 基 DMS 具有非常重要的研究价值。

近年来, AlN 掺杂材料的第一性原理计算日益受到人们的关注。Cr<sup>[11-14]</sup>、Mn<sup>[15]</sup> 掺杂 AlN 能够得到高于室温的铁磁性, 但测量到的平均磁矩比期望值小得多, 跨度范围大。Mg<sup>[16]</sup>、Ca<sup>[17]</sup>、Cu<sup>[18-19]</sup> 掺杂 AlN 有望作为稀磁半导体材料。Wu Q Y 等<sup>[20]</sup>用第一性原理研究了 Cu 掺杂铅锌矿 AlN 的磁学性质, 计算中采用基于密度泛函理论结合投影缀加波方法的 VASP 程序包。根据计算结果, 文献<sup>[20]</sup>认为 Cu 掺杂 AlN 具有半金属铁磁性, 但对于其铁磁稳定性的研究却尚未讨论。本文采用平面波赝势法 (PWP) 对 Cu 掺杂 AlN 的 32 原子的超晶胞体系进行了几何结构优化, 从理论上给出了掺杂和非掺杂体系的晶体结构参数。对 AlN 晶体的能带结构、态密度、铁磁和反铁磁态的总能量进行了计算, 并对计算结果进行了细致的分析。

### 1 理论模型和计算方法

本文计算所用的软件是基于密度泛函理论(DFT)应用赝势平面波方法的CASTEP<sup>[21]</sup>软件包。对铅锌矿型AN晶胞进行了几何结构优化,电子间的交换-关联势用广义梯度近似(GGA)描述,为确保计算的速度、足够的精度和计算结果的准确性,我们还对几个重要的参数:截断能和k点取样进行了收敛测试,通过收敛测试,选取截断能 $E_{cut}$ 为350eV, K点取样选为 $5 \times 5 \times 3$ 。在迭代过程中单原子能量收敛到 $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom以内,原子间相互作用力不超过0.003eV/nm,晶体内应力不超过0.05GPa,原子间最大位移不超过0.0001nm,参与计算的价态电子: N为 $2s^2 2p^3$ , Al为 $3s^2 3p^1$ , Cu为 $3d^{10} 4s^1$ 。

AN的空间群为 $P63_{mc}$ ,对称性为 $C_{6v-3}$ ,属于六方晶系结构。晶格常数 $a = b = 0.311\text{nm}$ ,  $c = 0.498\text{nm}$ ,  $c/a = 1.601$ <sup>[22]</sup>。本文中AN晶体的超原胞中共包含32个原子,是在AN原胞的 $a, b, c$ 基矢方向上分别扩展一个单位得到 $2 \times 2 \times 2$ 的超原胞。Cu原子掺杂就是在超原胞中用一个和两个Cu原子替代AN中Al原子,掺杂浓度分别为0.0625, 0.125。计算所用的AN超原胞如图1所示。其中掺杂浓度为0.125的Cu掺杂AN考虑了五种掺杂情况:一个Cu原子固定取代标记为0的Al原子位置,另一个分别去取代标记为1-5的Al原子位置,得到5种不同的组态,分别标记为(Q1)、(Q2)、(Q3)、(Q4)和(Q5)组态,简称为组态1, 2, 3, 4和5。



(a) AN (b)  $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0.0625, 0.125$ )

图1 超晶胞结构

### 2 计算结果与讨论

#### 2.1 理想AN晶体的体相计算

便于与Cu掺杂后的电子结构进行比较,首先计算了AN的电子结构。计算得到的AN的晶胞参数 $a = 0.313\text{nm}$ ,  $c = 0.501\text{nm}$ 与实验值( $a = 0.311\text{nm}$ ,  $c = 0.498\text{nm}$ )<sup>[22]</sup>的偏差都约为0.6%,且 $c/a$ 值与实验值(1.601)符合得很好,说明此模拟方法的可靠性。

理想AN的能带结构和分波态密度分别如图2图3所示。从图2可以看出,AN为直接禁带半导体,导带底和价带顶都位于Brillouin区的G点处;AN的价带由能量范围为 $-5.9\text{eV} - 0\text{eV}$ 的下价带和 $-15.1\text{eV} - 12.4\text{eV}$ 的上价带组成。再结合图3知(费米能级设为0),下价带主要由N2s构成,还有少量Al3s3p,其中N2s在 $-12.5\text{eV}$ 处形成很强的局域态,远大于Al3p态的强度。上价带主要由N2p组成,还有少量Al3s3p和极少量的N2s。导带主要由Al3p组成,导带的态密度比较弥散。计算的带隙值 $E_g = 4.104\text{eV}$ 与文献[23]的结果(4.09eV)相吻合,但比文献[24-25]的结果要小,这主要是因为文献[24]选用规范赝势和选择局域密度近似作为交换关联函数。计算的带隙值之所以比实验值偏低,主要因为理论本身高估了价电子Al3p与N2s2p之间的排斥作用,导致价带宽度增大。但这并不影响对AN电子结构的理论分析。

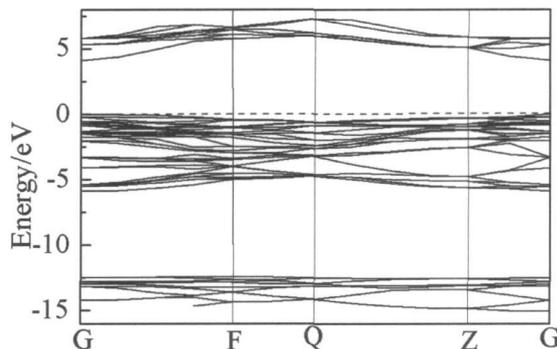


图2 AN能带结构

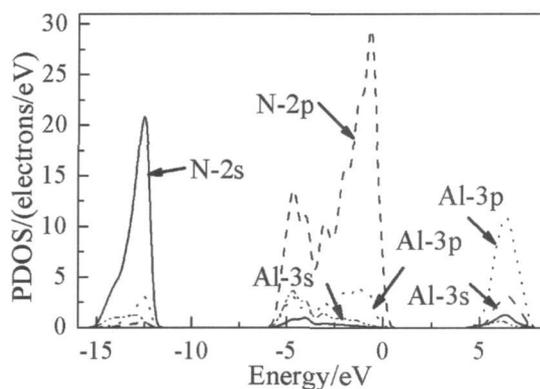


图3 电子分波态密度

#### 2.2 Cu掺杂AN晶体的计算

##### 2.2.1 电子结构的分析

图4为 $\text{Cu}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ 沿高对称方向的自旋极化能带结构图。从图4中可以看出,自旋向上的能带结构呈现半导体性质,计算能隙为 $3.542\text{eV}$ ,比掺杂前计算的带隙(4.104eV)要小,这主要是由于掺入的合金成分Cu的

缘故;自旋向下的子带穿过费米能级,呈现金属性,因此,整体上 Cu 掺杂 AN 具有半金属性质,与林竹等人<sup>[26]</sup>的结果符合。同时,自旋向下的价带顶距费米能级约 -0.421eV,导带底距费米能级约 3.142eV,因此,Cu 掺杂 AN 的半金属能隙为 0.442eV,表明了  $Cu_{0.0625}Al_{0.9375}N$  具有较稳定的半金属性。比 Cu 掺杂 ZnO 的半金属能隙 (0.191eV)大<sup>[27]</sup>。

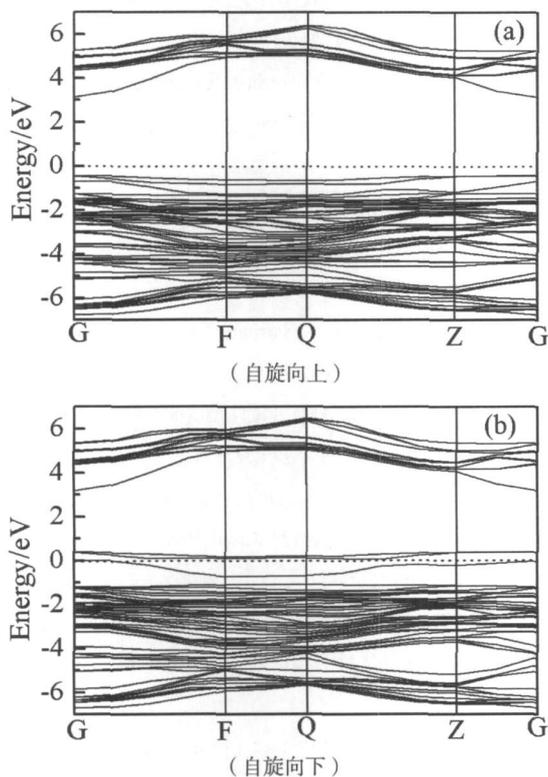


图 4  $Cu_{0.0625}Al_{0.9375}N$  的自旋极化能带结构

图 5 为  $Cu_{0.0625}Al_{0.9375}N$  体系的自旋极化态密度图。由于费米面附近的态密度决定着物质的磁学性质,因此主要讨论费米面附近的态密度。从图 5(a)中可以看出,Cu 的掺入在费米面上方引入受主能级,引起明显的价带极化,而导带未发生明显的极化。自旋向上与自旋向下的电子态密度分布劈裂,具有不对称性。对费米能级以下的占据态进行态密度积分计算,得到自旋向上和自旋向下的电子数分别为 53 和 51,因此对外表现出净磁矩  $2\mu_B$ ,呈现铁磁性。从图 5(b) Cu3d 与 N2p 图可以看出,体系中 Cu 原子的 3d 电子与 N 原子的 2p 电子的上自旋与下自旋的态密度分布劈裂,表明 Cu、N 原子都发生极化并具有明显的铁磁性。在费米能级附近,下自旋 Cu 原子的 3d 态与 N 原子的 2p 态在 0.21eV、-0.38eV、-1.80eV 和 -4.97eV 附近出现明显的态密度重叠交迭,尤其在 0.21eV、-0.38eV 出现态密度尖峰;上自旋 Cu 原子的 3d 态与 N 原子的 2p 态在 -0.65eV、-1.50eV、-4.15eV 和 -5.65eV 附近出现明显的态密

度重叠交迭,尤其在 -0.65eV 和 -4.15eV 处出现态密度尖峰,这些现象表明 Cu3d 电子与其最近邻的 N2p 电子明显杂化,因此,我们认为 (AlCu)N 的铁磁性是由 Cu 原子的 3d 态与 N 原子的 2p 态,通过 p-d 杂化作用而稳定的。

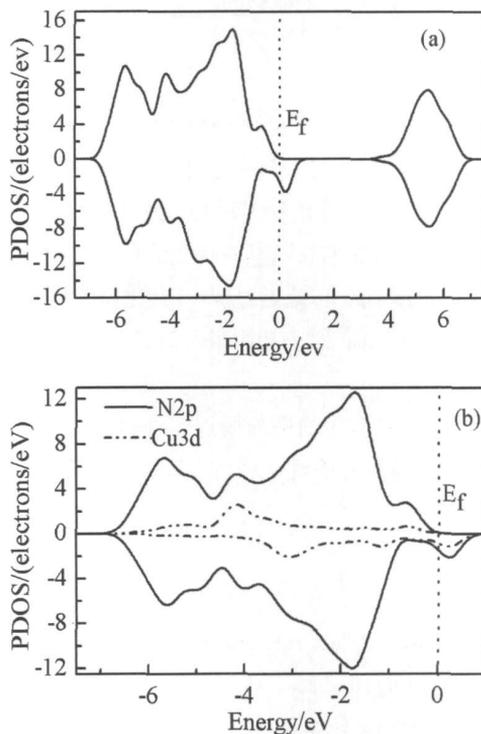


图 5  $Cu_{0.0625}Al_{0.9375}N$  的自旋分波态密度图 (正、负值表示自旋向上、向下)

### 2.2.2 铁磁稳定性的分析及 $T_c$ 的估算

Akai 的理论研究发现半金属性质的 DMS 具有稳定的铁磁基态<sup>[28]</sup>。因而我们研究掺杂体系 Cu 原子间的磁性耦合情况,计算图 1(b)中 5 种组态在铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 情况下的总能  $E_{FM}$  和  $E_{AFM}$ 。每对 Cu 原子的磁相互作用强度 J 由  $J = E_{FM} - E_{AFM}$  确定。如果 J 值是负的,表明铁磁态更稳定;反之,反铁磁态更稳定。从表 1 可知,当两个 Cu 原子相距最远为 0.7642nm 时,FM 具有最低能量,且与 AFM 态的能量差为 100meV,是五种掺杂方式中 FM 与 AFM 态相对能量最大的。因此我们认为两个 Cu 原子相距最远时,体系的总能量最低,铁磁性为体系的基态。

表 1  $Al_{0.875}Cu_{0.125}N$  的 FM 和 AFM 态的能量

name	D distance nm	$E_{FM}$ eV	$E_{AFM}$ eV	$J = E_{FM} - E_{AFM}$ meV
1	0.3085	-7855.466	-7855.445	-21
2	0.3127	-7855.638	-7855.648	10
3	0.5392	-7855.444	-7855.444	0
4	0.5901	-7855.295	-7855.294	-1
5	0.7642	-7855.877	-7855.777	-100

理想的 DMS 应具有高于室温的居里温度  $T_c$ 。通常采用平均场近似的海森堡模型来估算  $T_c$ 。根据海森堡模型:  $K_B T_c = 2\Delta E / 3x$  其中  $x$  是掺杂浓度,  $\Delta E$  是铁磁态与反铁磁态之间的能量差, 对应表 1 的  $-J K_B$  为波尔兹曼常数。估算出 Cu 掺杂 AN 的  $T_c$  约为 310K, 高于室温, 是非常有前途的 DMS 材料。

### 3 结束语

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 Cu 掺杂 AN 的铁磁性及其稳定性。计算结果表明:

(1) Cu 掺杂 AN 的能带结构呈现半金属性质, 计算的半金属能隙为 0.442eV, 其铁磁性是 Cu 原子的 3d 态和其最近邻 N 原子的 2p 态通过 p-d 杂化作用而稳定的。

(2) 当两个 Cu 原子相距最远时, FM 态是体系的基态。

(3) 通过海森堡的平均场近似估算出 Cu 掺杂 AN 具有高于室温的铁磁性。因此, Cu 掺杂 AN 有望作为 DMS 材料。

### 参考文献:

[1] Coey JM D. Dilute magnetic oxides[J]. *Solid State Mater Sci* 2006, 10(2): 83-92

[2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al Zener Model Description of Ferromagnetism in ZnO-Based Magnetic Semiconductors[J]. *Science* 2000, 287(5455): 1089-1022

[3] Sato K, Katayanari Y, Yoshida H. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors[J]. *Jpn J Appl Phys* 2000, 39(6B): L555-L558

[4] Kenji U, Hitoshi T, Tomoji K. Magnetic and electric properties of transition metal doped ZnO films[J]. *Appl Phys Lett* 2001, 79(7): 988-990

[5] Stephen Y W, Liu H X, Lin G, et al Nitrogen defects and ferromagnetism in Cr doped dilute magnetic semiconductor AN from first principles[J]. *Phys Rev B* 2008, 78(19): 195206-195213

[6] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, et al Role of Embedded Clustering in Dilute Magnetic Semiconductors Cr Doped GaN[J]. *Phys Rev Lett* 2005, 95(25): 256404-256407

[7] Ko K Y, Barber Z H, Blamire M G. Structural and magnetic properties of V-doped AN thin films[J]. *J Appl Phys* 2006, 100(8): 083905-083907

[8] Wu S Y, Liu H X, Gu L, et al Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AN thin films[J]. *Appl Phys Lett* 2003, 82(18): 3047-3049

[9] Frazier R M, Thaler G T, Leifer J Y, et al Role of growth conditions on magnetic properties of A CrN grown by molecular beam epitaxy[J]. *Appl Phys Lett* 2005, 86(5): 052101-052103

[10] Buchholz D B, Chang R P H, Song J Y, et al Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped ZnO thin films[J]. *Appl Phys Lett* 2005, 87(8): 082504-082506

[11] Wu S Y, Liu H X, Gu L, et al Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AN thin films[J]. *Appl Phys Lett* 2003, 82(18): 3047-3049

[12] Polyakov A Y, Smimov N B, Govorkov A V, et al Properties of highly Cr doped AN[J]. *Appl Phys Lett* 2004, 85(18): 4067-4069

[13] Kumar D, Antifakos J, Blamire M G, et al High Curie temperatures in ferromagnetic Cr-doped AN thin films[J]. *Appl Phys Lett* 2004, 84(24): 5004-5006

[14] Frazier R M, Thaler G T, Leifer J Y, et al Role of growth conditions on magnetic properties of A CrN grown by molecular beam epitaxy[J]. *Appl Phys Lett* 2005, 86(5): 052101-052103

[15] Frazier R, Thaler G, Overberg M, et al Induction of hysteresis in A MnN[J]. *Appl Phys Lett* 2003, 83(9): 1758-1760

[16] Wu R Q, Peng G W, Liu L, et al Ferromagnetism in Cr-doped AN from ab initio study[J]. *Appl Phys Lett* 89(14): 142501-142503

[17] Yang Z, Wen L, Pei L, et al Half-metallic ferromagnetism in Cr-doped AN from first principles study[J]. *Solid State Communications* 2008, 147(7): 254-257

[18] Wei J, Peile H, Mei C, et al Electronic structure and ferromagnetic properties of Cr-doped AN from first principles[J]. *J Appl Phys* 2007, 101(11): 113918-113921

[19] Ye L H, Freeman A J, Delley B H. Half-metallic ferromagnetism in Cr-doped ZnO: Density functional calculations[J]. *Phys Rev B* 2006, 73(3): 033203-033207

[20] Wu Q Y, Huang Z G, Wu R, et al Cr-doped AN: a dilute magnetic semiconductor free of magnetic cations from first principles study[J]. *Phys Condens Matter* 2007, 19(5): 056209-056214

[21] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. *Rev Mod Phys* 1992, 64(4): 1045-1077

- [ 22 ] Wright A F, Nelson J F. Consistent structural properties for AN, GaN, and InN[ J]. Phys Rev B, 1995, 51( 12): 7866-7870
- [ 23 ] M iwa K, Fulumoto A. First principles calculation of the structure, electronic, and vibrational of properties gallium nitride and aluminum nitride[ J]. Phys Rev B, 1993, 48( 11): 7897-7902
- [ 24 ] Ferreira A, Souza N, Almeida J S, et al Electronic and optical properties of wurtzite And zincblende TiN and AN [ J]. Journal Crystal Growth, 2005, 281( 1): 151-160
- [ 25 ] Wright A F, Nelson J S. Consistent Structure properties for AN, GaN, and InN[ J]. Phys Rev B, 1995, 51( 12): 7866-7869
- [ 26 ] 林竹, 郭志友, 毕艳军, 等. Cu 掺杂的 AN 的铁磁性和光学性质的第一性原理研究 [ J]. 物理学报, 2009, 58( 3): 1917-1923
- [ 27 ] 熊志华. ZnO 掺杂改性的第一性原理研究 [ D]. 南昌: 南昌大学, 2008
- [ 28 ] Akai H. Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor ( In, Mn) As[ J]. Phys Rev Lett, 1998, 81( 14): 3002-3005

## Ferromagnetism and its Stability of Cu-doped AN From First Principles

NIE Zhaoxiu<sup>1</sup>, WANG La-jie<sup>2</sup>

(1. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China

2. Gongqing College of Nanchang University, Jiujiang 332020, China)

**Abstract** Using the ultrasseudopotential method of plane wave based on density functional theory (DFT), the lattice constants, density of states, energy band structure and the relative energy of ferromagnetic and antiferromagnetic orderings were calculated and discussed in detail. At the same time, Curie temperature  $T_c$  of Cu-doped AN crystal was estimated by using the mean-field approximation of Heisenberg model. The results revealed that band structure of Cu-doped AN crystal shows half-metallic behavior and half-metallic energy band is 0.442 eV. The ferromagnetism was stabilized due to the p-d hybridization between Cu3d and N2p states. Doping system with the largest distance between two Cu atoms spin-arranged in parallel has the lowest total energy. And  $T_c$  is estimated beyond room temperature. These results suggest that Cu-doped AN crystal may present a promising dilute magnetic semiconductor.

**Key words** AN; copper; ferromagnetism; stability; first-principle calculation