新型稀磁半导体Mn掺杂LiCaN的光电性质

刘洋华, 曾梦婷, 吴婷婷, 林方, 余霞, 杜成旭, 杜颖妍, 贾倩, 陈婷, 崔玉亭, 熊元强, 毋志民*

重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331

*联系人, E-mail: zmwu@cqu.edu.cn

收稿日期: 2017-12-10; 接受日期: 2018-01-23; 网络出版日期: 2018-03-21

重庆市基础与前沿研究计划项目(编号: cstc2014jcyjA50005)、重庆师范大学教学名师培育计划项目(编号: 02030307-0003)、重庆高校创新团队计划项目(编号: CXTDX201601016)、重庆市研究生科研创新项目(编号: CYS17179)和国家大学生创新创业训练计划项目(编号: 201710637003)资助

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 对新型稀磁半导体 $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ ($x=0, 0.125$; $y=0, 0.125$)进行几何结构优化, 计算并分析了体系的电子结构和光学性质. 结果表明: 掺杂体系的磁性和电性可以分别通过Mn的掺入和Li的含量进行调控. Mn掺入后Mn 3d态电子劈裂为三重简并的 t_{2g} 能级和二重简并的 e_g 能级, 体系发生sp-d杂化, 具有半金属铁磁性, Li不足和过量时带隙值和磁矩均减小, 但居里温度提高, 导电性增强, 表现为100%自旋注入, 且Li不足时半金属性明显增强. Li过量时体系发生了杨-泰勒效应, 居里温度最高, 同时形成能最低. 对比光学性质发现, 介电函数虚部、复折射率函数、吸收函数和光电导率函数虚部明显受到Li的化学计量数的影响, 进一步对比能量损失函数表明掺杂体系具有明显的蓝移效应和更强的等离子体共振频率, 且Li不足与Li过量时有更宽的等离子体振荡范围.

关键词 Mn掺杂LiCaN, 电子结构, 光学性质, 第一性原理计算

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A-, 71.15.DX, 85.75.-d

1 引言

在现代信息技术中, 对信息的处理主要是利用半导体电子的电荷自由度, 对信息的存储则是利用磁性材料电子的自旋自由度^[1]. 传统的微电子器件正在逐步达到Moor定律的极限, 为突破该瓶颈需要发展集成度更高、运行速率更快、能耗更低的新存储载体^[1-3]. 而稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductor,

DMS)正是由磁性过渡族金属离子或稀土金属离子部分替代II-VI族或III-V族等化合物半导体中的非磁性阳离子后所形成的半导体^[3,4], 可以在不改变半导体性质的情况下, 将半导体电子的电荷特性和自旋特性集中于同一种材料, 使其具有优异的磁、磁光、磁电等性能^[5]. 然而, 传统的稀磁半导体存在两点不足: 首先, 在引入自旋的同时也引入载流子, 这种自旋和电荷的捆绑效应严重制约了电性和磁性的调控维度; 其次,

引用格式: 刘洋华, 曾梦婷, 吴婷婷, 等. 新型稀磁半导体Mn掺杂LiCaN的光电性质. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 057502

Liu Y H, Zeng M T, Wu T T, et al. Electronic structures and optical properties of Mn-doped LiCaN new diluted magnetic semiconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 057502, doi: [10.1360/SSPMA2017-00349](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00349)

基于 III-V 族 DMS 的不等价代替导致磁性离子化学固溶度严重受限, Mn 的平均固溶度不足 1%, 仅可形成亚稳态薄膜材料^[6], 材料的质量严重依赖于制备方法并且对热处理过程有较高的敏感性^[7].

为解决上述困难, Mašek 等人^[8]和 Jungwirth 等人^[9]利用基于第一性原理的 LSDA+*U* 的计算方法, 发现了一类 I-II-V 族基新型稀磁半导体 Li(Zn, Mn)As, 即在 Zn²⁺ 位注入 Mn²⁺ 只引入自旋, 等价掺杂使得体系具有较高的 Mn 固溶度, 载流子浓度则通过改变 Li 的含量来进行调控, 从而实现了自旋和电荷注入机制的分离. 靳常青研究组^[10-12]通过高温合成法成功制备了多晶 Li(Zn, Mn)As 块体材料, 研究发现当掺入 3% 的 Mn 时, 可具有接近 3 μ_B 的饱和磁矩, 且材料具有低的矫顽力, 这为瞄准应用的低场调控自旋和电荷提供了可能. 遗憾的是 Li(Zn, Mn)As 的居里温度 (T_C) 只有 50 K, 远低于室温的要求. Sato 等人^[13]利用 Korringa-Kohn-Rostoker 方法的相干近似理论计算了 Mn 掺杂 LiZnAs, LiZnP, LiZnN 体系的电子结构, 发现 Li 空位可抑制体系的亚稳态分解, 诱导 Mn 离子间的铁磁交换作用, 提高体系的 T_C . Kacimi 等人^[14]采用第一性原理计算方法对 I-II-V 族等 96 种化合物半导体的晶格常数、能带结构等进行了研究, 发现 LiCaN 较其他半导体具有更宽的带隙, 有利于通过半导体掺杂技术得到性能更优的半导体材料. 而 LiCaN 尚未由实验制备, 计算结果可以为实验研究提供有意义的参考.

为进一步探究性能更好的新型稀磁半导体材料, 同时实现自旋和电荷的分离调控, 本文采用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理计算方法^[15]对新型稀磁半导体 Mn 掺杂 LiCaN 体系进行了研究. 我们采用平面波超软赝势法 (Plane-Wave Pseudopotential, PWP), 对 24 原子超晶胞 $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ ($x=0, 0.125; y=0, 0.125$) 体系进行了几何结构优化, 计算并分析了体系的电子结构、形成能、居里温度和光学性质, 发现掺杂体系可实现自旋和电荷的分离调控, 能量损失函数表现出明显的蓝移效应, 这为进一步的实验研究提供了有意义的参考.

2 模型结构与计算方法

2.1 模型构建

LiCaN 属于 F-43m 空间群, 阴离子 N 呈立方密堆积,

阳离子 Ca, Li 填充在四面体间隙中^[16], 阴阳离子的配位数分别为 4 和 8. 构建模型时^[8]可以将 LiCaN 看作是一个闪锌矿 (Zinc Blende, ZB) 的 CaN 二元复合 (类似 GaAs), 然后在邻近 N 四面体间隙填上 Li. LiCaN 的晶格常数 $a=b=c=0.5544$ nm, 带隙值为 2.294 eV^[14]. 文中计算基于超晶胞模型, 取 $2\times 1\times 1$ (24 个原子) 超晶胞体系 (如图 1 所示), 每个晶胞包含 8 个 Li 原子, 8 个 Ca 原子和 8 个 N 原子. 掺杂时, 分别由 Mn_{Ca} (Mn 替换 Ca)、 $\text{Mn}_{\text{Ca-V}_{\text{Li}}}$ (Li 不足时 Mn 替换 Ca)、 $\text{Mn}_{\text{Ca-I}_{\text{Li}}}$ (Li 过量时 Mn 替换 Ca) 三种方式来掺杂, 掺杂浓度为 12.5%, V_{Li} , I_{Li} 分别实现了 3 个不同位置的优化计算, 发现 $\text{V}_{\text{Li}2}$ 和 $\text{I}_{\text{Li}1}$ 位置最为稳定, 因此本文选取这两种结构计算 Mn 掺杂后 Li 不足和 Li 过量的性质.

2.2 计算方法

本文的计算工作是由基于密度泛函理论的量子力学程序 CASTEP^[17] 完成的. 计算中采用周期性边界条件, 利用局域自旋密度近似 (Located Spin Density Approximation, LSDA) 处理电子间的交换关联能. 为减少平面波基矢组展开个数, 电子波函数采用平面波超软赝势法^[18]描述离子实与价电子间的相互作用, 选取 Li, Ca, N, Mn 的价电子组态分别为 Li: $2s^1$, Ca: $4s^2$, N: $2s^2 2p^3$, Mn: $3d^5 4s^2$. 为得到可靠的计算结果, 开始时选取了不同的平面波截止能 (E_{cut}) 计算本征 LiCaN 的晶格常数和自由能, 发现当 E_{cut} 为 520 eV 时体系收敛, 总能趋于稳定, 因此在倒易的 K 空间中, 计算选取的 E_{cut} 为 530 eV. 体系总能和电荷密度在对布里渊区 (Brillouin) 的积分计算采用 Monkhorst-Park^[19] 方案, 超晶胞体系 K 网格点选取为 $4\times 4\times 2$, 以保证体系能量在准完备平面波基水平上的收敛, 其自洽收敛精度设为 2×10^{-5} eV/atom. 结构优化中采用 BFGS^[20] 算法, 其原子间相互作用力收敛标准设为 0.5 eV/nm, 晶格内应力收敛标准为 0.1 GPa, 原子的最大位移收敛标准为 2×10^{-4} nm. 为使结果更加精确, 计算中先优化晶胞结构, 根据所得晶胞参数优化内坐标. 优化后的晶胞结构, 各项参数均优于收敛标准. 掺杂体系的稳定性可根据体系的形成能 E_f ^[21] 来判断:

$$E_f = E[\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}] - E[\text{LiCaN}] - n_{\text{Mn}}\mu_{\text{Mn}} + n_{\text{Ca}}\mu_{\text{Ca}} \pm n_{\text{Li}}\mu_{\text{Li}}, \quad (1)$$

其中, E 表示计算的体系总能, n 为改变的原子个数, μ

图 1 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的超晶胞结构. (a) LiCaN ; (b) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (c) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (d) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$
Figure 1 (Color online) Supercell structures of $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$. (a) LiCaN ; (b) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (c) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (d) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$.

为化学势. 化学势的取值与实验条件相关, 这里旨在比较各体系基态的相对稳定性, 所以仅在电中性情况下选取Mn, Ca, Li的化学势为各自稳定结构下的单质能量. 分析表1中的形成能可以看出掺杂后体系的稳定性较LiCaN均有所提高, 且在Li过量时形成能最低, 结构最稳定.

3 计算结果与讨论

3.1 纯LiCaN体系电子结构

图2为纯LiCaN的能带结构和态密度图. 由图2(a)

可以看出, LiCaN为直接带隙半导体, 导带底和价带顶位于布里渊区的高对称点G点处, 结构优化得到晶格常数 $a=b=c=0.5402\text{ nm}$ (表1), 比Kacimi等人^[14]的计算结果偏小, 这是由于电子的交换关联能采用LSDA近似处理. 由计算得到的LiCaN的带隙值为 2.440 eV (表2), 比Kacimi等人^[14]的计算结果(2.294 eV)略大, 这说明本文所采用的计算方法方法是切实可行的. 由图2态密度图可以看出, 体系价带呈现3个态密度峰1, 2和3, 下价带的峰1主要由N 2s态以及少量Ca 4s和Li 2s态电子构成, 上价带的峰2主要由N 2p态以及少量Ca 4s和Li 2s态电子构成, 峰3主要由N 2p态以及少量Ca 4s

表 1 $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的晶格常数、总能和形成能

Table 1 The lattice constants, total energies and formation energies of $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$

晶胞	晶格常数 (nm)		总能 (eV)	形成能 (eV)
	$a=b$	c		
LiCaN	0.5402	0.5402	-11701.3556	—
$\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.5321	0.5331	-11345.1675	-4.032
$\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.5304	0.5285	-11159.0801	-3.831
$\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.5321	0.5717	-11533.3558	-6.335

图 2 (网络版彩图) LiCaN超晶胞的能带结构图(a)和Li (b), Ca (c), N(d)分波态密度图以及总态密度图(e)
Figure 2 (Color online) The band structure (a), and partial density of states Li (b), Ca (c), N (d), and total density of states (e) of LiCaN.

表 2 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的带隙、杂质带宽度和半金属能隙

Table 2 The band gaps, impurity band widths and half-metallic gaps of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$

晶胞	带隙 E_g (eV)	杂质带宽度 (eV)	半金属能隙 (eV)
LiCaN	2.440	—	—
$\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	2.461	0.742	0.411
$\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	2.112	0.974	0.769
$\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	1.802	1.168	0.071

和Li 2s态电子构成. 导带主要由Ca 4s, N 2p, Li 2s态以及少量N 2s态电子构成, 其中Ca 4s贡献最大. 由图2(e)总的态密度可以看出体系自旋向上和自旋向下的能带结构对称, 体系无净磁矩.

3.2 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 体系的电子结构

图3为Mn掺杂LiCaN以及Li不足和过量时Mn掺杂

的自旋极化能带图. 由图3(a)和(b)可知, Mn掺杂LiCaN后, 体系导带底和价带顶都位于布里渊区的高对称点G点处, 仍然为直接带隙半导体, 与纯LiCaN相比带隙值增大为2.461 eV, 这是由于磁性元素Mn的掺入所致. 在自旋极化能带图中出现了与Mn有关的自旋极化杂质带, 杂质带宽度为0.742 eV, 位于价带顶上方 E_v +0.951 eV处, 为受主能级, 即在费米能级(E_F)附近下方

图 3 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 自旋极化能带图. (a), (b) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (c), (d) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (e), (f) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$

Figure 3 (Color online) The spin polarized band structures. (a), (b) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (c), (d) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (e), (f) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$.

引入了空穴载流子, 表明Mn掺杂LiCaN为p型掺杂. 自旋向上 E_F 贯穿在杂质带中, 自旋向下 E_F 未贯穿, 材料具有半金属性, 半金属能隙为0.411 eV, 明显表现为100%自旋注入, 即杂质带中通过有效质量传输产生100%的自旋极化载流子注入.

图3(c)和(d)为Li不足时的自旋极化能带图, 由图可知, Li不足时仍为直接带隙半导体, 但带隙值略微减小为2.112 eV, 杂质带宽度增大为0.974 eV, 材料仍表现为半金属性, 半金属能隙增大为0.769 eV, 与只掺Mn相比半金属性明显增强. 图3(e)和(f)为Li过量时的自旋极化能带图, 由图可知, Li过量时仍为直接带隙半导体, 与只掺Mn和Li不足时相比带隙值减小为1.802 eV, 导电性明显增强. 由于增加Li的化学计量数后, 致使体系进一步寻求更为稳定的位置, 从而发生了杨-泰勒效应(Jahn-Teller Effect)^[22,23], 这种效应所产生的畸变使体系的能带重组, 所以Li过量时, 杂质带宽度增大为1.168 eV, 明显变宽, 且位于价带顶上方 E_V +0.634 eV处, E_F 与Mn单掺时相比向价带移动. 能带变

为自旋向下 E_F 贯穿在杂质带中, 而自旋向上 E_F 未贯穿, 材料表现为弱半金属性, 半金属能隙减小为0.071 eV.

图4为掺杂体系的分波态密度图和总态密度图. 图4(a)与纯LiCaN的分波态密度图相比, Mn掺LiCaN体系的Ca 4s的峰2和N 2p的峰2值明显减小, 在费米能级附近出现Mn 3d态的电子态密度峰2, 并且跨过费米能级的子带主要为自旋向上的N 2p和Mn 3d, 这是由于Mn的掺入使得费米能级附近发生sp-d杂化. Mn 3d态电子劈裂为三重简并的 t_{2g} 能级和二重简并的 e_g 能级, 自旋向上与自旋向下不对称, 具有一定磁矩, 计算可知其磁矩主要来源于Mn原子贡献的3.32 μ_B (表3), 而由Li原子、Ca原子、N原子贡献磁矩分别为0.28 μ_B , 0.72 μ_B , 0.64 μ_B , 体系的净磁矩为4.96 μ_B . 图4(b)为Li不足的分波态密度图, 与图4(a)相比, Li 2s的态密度峰1与Ca 4s的态密度峰1和3及N 2p的态密度峰2均明显减小, 而Ca 4s态密度峰2略微增大. 由于费米能级向价带移动, 使Mn 3d态密度峰2对应的 t_{2g} 能级被推至费米能级上, 使其成为部分填满, 在费米能级处进一步劈裂为峰3和

图4 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的分波态密度图. (a) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (b) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (c) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (d) 总的态密度

Figure 4 (Color online) The partial density of states. (a) $\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$, (b) $\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$, (c) $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$; (d) total density of states.

表 3 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 体系各原子磁矩和总磁矩

 Table 3 The atomic magnetic and total magnetic moments of of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ systems

晶胞	Li磁矩 (μ_B)	Ca磁矩 (μ_B)	N磁矩 (μ_B)	Mn磁矩 (μ_B)	总磁矩 (μ_B)
LiCaN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Li}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.28	0.72	0.64	3.32	4.96
$\text{Li}_{0.875}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.16	0.46	0.48	2.84	3.94
$\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$	0.14	0.28	0.32	2.94	3.68

峰4, 由sp-d杂化所产生的杂化峰减弱, 减小了体系的净磁矩. 计算可得磁性元素Mn对总磁矩的贡献最大为 $2.84\mu_B$, Li原子、Ca原子、N原子贡献磁矩分别为 $0.16\mu_B$, $0.46\mu_B$, $0.48\mu_B$, 总的净磁矩为 $3.94\mu_B$. 图4(c)为 $\text{Li}_{1.125}(\text{Ca}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{N}$ 的分波态密度图, 由图可知, Li 2s 的态密度峰1进一步减小, Ca 4s原有的态密度峰1消失, N 2p的态密度峰1明显减小, 峰2略微增大, Mn 3d的态密度峰2对应的 t_{2g} 能级向价带偏移, 峰2进一步被推至费米能级上, 使其成为半满状态, 由于发生杨-泰勒效应^[22,23], e_g 能级的峰1劈裂为峰5和峰6, 导致Mn的磁矩增大, 对总磁矩的贡献最大为 $2.94\mu_B$, 而Li原子、Ca原子、N原子贡献磁矩分别为 $0.14\mu_B$, $0.28\mu_B$, $0.32\mu_B$, 磁矩均有所减小, 总的净磁矩为 $3.68\mu_B$, 体系的sp-d杂化进一步减弱.

图4(d)为 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 总态密度图, 由图可知, 3种状态下体系自旋向上和自旋向下的态密度均不对称, 表明3种体系都发生了自旋劈裂, 具有半金属铁磁性. 根据Zener理论, T_C 与 $n3d(E_F)$ 和杂质带宽度 W 存在的关系为^[24]

$$T_C \propto W \cdot n3d(E_F). \quad (2)$$

表明改变Li计量数后体系的 T_C 均有提高, 而Li过量时 T_C 最高^[25].

3.3 光学性质

光学性质的研究是分析带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的关键, 在线性响应范围内半导体的宏观光学性质能够用复介函数:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega), \quad (3)$$

其中, $\varepsilon_r(\omega) = n^2(\omega) + k^2(\omega)$, $\varepsilon_i(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$. 根据直接跃迁定义和克喇末-克朗尼格(Kramers-Kronig)色散关系可推得晶体的介电函数实部、虚部、反射率、吸收系数、复折射率等^[26-28].

图5为 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的介电函数虚部和复折射率函数. 掺杂前后都未改变材料的半导体性质, 且都为直接带隙半导体, 能级间的跃迁产生了其光谱, 可由能带结构和态密度来解释其介电峰的来源^[26,27]. 从图5(a)可以看出LiCaN主要有对应的光子能量为 $E=4.09$ eV 的介电峰, 对比图2纯的态密度可知, 这对应着体系的直接跃迁阈, 主要是由价带N 2p态电子向导带Li 2s, Ca 4s和N 2p跃迁引起结果, 但是跃迁所引起的能量差

 图 5 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的介电函数虚部(a)和复折射率函数(b)

 Figure 5 (Color online) The imaginary part of dielectric function (a) and complex refractive index function (b) of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$.

值并不是完全与介电峰的位置对应的, 这种偏差主要是因为电子在吸收能量跃迁的过程中应考虑弛豫效应和带内跃迁, 而不是简单的两个能级差^[29,30]. Li过量与纯的LiCaN相比介电峰向低能区移动, 这是因为在Li过量的情况下Mn的掺入使光学带隙明显减小. Mn掺入后一个明显的现象是体系在光子能量为1.82 eV处出现了一个新的介电峰, 对比态密度图4(a)可知, 光子能量为1.82 eV左右, 对应的是价带N 2p态电子向杂质带Mn 3d态电子跃迁的结果, 且之前对应的介电峰有一定程度的减弱, 则是因为掺杂引入杂质带后, 使各能级间的跃迁几率减小. Li不足和Li过量时介电峰的变化与此相似, 但是新介电峰所处的位置对应的光电子能量更低, 且峰值更大, 这是由于杂质带的宽度增大, 降低了价电子向杂质带跃迁所需要的能量, 同时增大了向杂质带跃迁的几率. 复折射率如图5(b)所示, 可以看出纯的LiCaN的 $n_0=2.01$, 在 $E<1.04$ eV的低能区和 $E>8.62$ eV的高能区虚部 $n(\epsilon_i)$ 均为0, 而实部 $n(\epsilon_r)$ 趋于常数, 表明LiCaN体系对低频和高频的电磁波的吸收均较弱, 吸收仅限制在一定的频率范围内. 掺Mn后, 峰值略向高能方向偏移, $n_0=2.64$ 稍有增大, 这是由于Mn的掺入使Ca 4s, Mn 3d和N 2p发生杂化作用而导致能带偏移. Li不足和Li过量的 $n_0=5.16$ 和 $n_0=6.22$, 均明显增大, 主要是因为Li的化学计量数改变后, 电磁波通过的介质密度不同, 造成折射率函数发生变化. 掺杂体系在高能区与本征体趋势相同, 但是在低能区实部和虚部有明显变化, 不再趋于常数, 增大了体系对低频电磁波的吸收.

图6(a)和(b)为 $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的光吸收谱和能量

损失谱图. 由图6(a)可知, LiCaN的吸收边能量分别是1.30和8.65 eV, 与前面计算的体系对电磁波的吸收在一定范围内相符, 吸收峰在5.99 eV左右, 这与体系直接跃迁对应. 掺Mn时吸收峰向高能区移动, Li过量时吸收峰向低能区移动, 这主要是由于掺Mn时光学带隙增大, 而Li过量时光学带隙减小. 掺Mn后相对于本征体LiCaN而言, 光吸收谱在低能区出现了一个肩, Li不足与Li过量时吸收函数在低能区均新增了一个吸收峰, 这与复折射率函数和介电函数虚部的特征峰在低能区的变化对应. 掺杂体系的吸收范围相较于LiCaN有所增大, 这与复折射率函数虚部在低能区的变化相符, 增大了体系对低频电磁波的吸收. 由图6(b)的能量损失谱可以看出, 本征LiCaN的能量损失峰位于8.55 eV左右, 掺杂体系的峰均向高能方向偏移, 呈现出明显的蓝移特征, 并且掺杂体系的损失峰峰值均有所增大, 这表明掺杂体系相较于本征体具有更强的等离子体共振频率^[31]. Li不足与Li过量相对于只掺Mn能量损失范围有所增大, 这说明该掺杂体系在Li不足与Li过量时有更宽的等离子体振荡范围.

半导体的光电导是指光照引起半导体电导率改变的现象^[32]. $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的光电导率函数虚部如图7所示, 本征体LiCaN的光电导率峰所对应的光电子能量为4.24 eV, 在一定范围内与体系直接跃迁对应. 掺Mn后, 光电导率函数虚部在低能区出现了一个肩, Li不足与Li过量时, 在低能区均新增了一个吸收峰, 这与复折射率函数、介电函数虚部的特征峰和吸收函数在低能区的变化相符. 掺杂体系的光电导率峰值相对于本征体有所降低, 这是由于杂质带的引入, 降低了

图 6 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的光吸收谱(a)和能量损失谱(b)

Figure 6 (Color online) Optical absorption spectra (a) and energy loss spectra (b) of $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$.

图 7 (网络版彩图) $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ 的光电导率函数虚部
Figure 7 (Color online) The imaginary part of photoconductivity of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$.

各能级价电子的跃迁几率, 但是掺杂体系具有光电导率的响应范围有所增大, 这与吸收函数对应, 反映了光电导率的形成机理, 即光吸收导致半导体中形成非平衡载流子, 载流子浓度的增大导致体系电导率的增大。

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方

法, 对 Mn 掺杂 LiCaN 及其对应的 Li 不足和 Li 过量体系进行结构优化, 计算并分析体系的能带结构、形成能和光学性质等。结果表明: LiCaN 半导体可以通过 Mn^{2+} 替换 Ca^{2+} 掺杂和控制 Li 含量, 实现自旋与电荷注入机理的分离。Mn 的掺入主要使 Ca 4s, N 2p 以及 Mn 3d 态电子发生 sp-d 轨道杂化, 使能带劈裂, 在费米能级上形成杂化峰, 净磁矩为 $4.96\mu_B$, 体系表现为半金属铁磁性, 在 Li 不足时半金属性最强, 而磁矩减小为 $3.94\mu_B$ 。在 Li 过量时, 由杨-泰勒效应导致的畸变, 使杂质带宽度增大, 体系表现为弱半金属性, 磁矩进一步减小为 $3.68\mu_B$, 但形成能降低, 体系最稳定。Li 不足和 Li 过量时居里温度相对于只掺 Mn 均有所提高, 且 Li 过量时最高。通过对比光学性质发现, Mn 掺入后, 在介电函数虚部、复折射率函数、吸收函数、光电导率函数虚部的低能区均有明显变化, 且在 Li 不足和 Li 过量时出现新峰, 增大了对低频电磁波的吸收。掺杂体系的光电导率的响应范围有所增大, 这与吸收函数对应, 反映了光电导率的形成机理。从能量损失谱图中, 可以看出掺杂体系的峰均向高能方向偏移, 呈现出明显的蓝移特征, 并且掺杂体系的损失峰峰值均有所增大, 这表明掺杂体系相较于本征体具有更强的等离子体共振频率。Li 不足与 Li 过量相对于只掺 Mn 能量损失范围有所增大, 这说明该掺杂体系在 Li 不足与 Li 过量时有更宽的等离子体振荡范围。

参考文献

- 1 Zhao J H, Deng J J, Zheng H Z. Research progress of diluted magnetic semiconductors (in Chinese). *Prog Phys*, 2007, 2: 109–150 [赵建华, 邓加军, 郑厚植. 稀磁半导体的研究进展. *物理学进展* 2007, 2: 109–150]
- 2 Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat Mater*, 2010, 9: 965–974, arXiv: 1108.2582
- 3 Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 323–410
- 4 Kaczkowski J, Jezierski A. *Ab initio* calculations of magnetic properties of wurtzite $\text{Al}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{N}$ (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *Acta Phys Pol A*, 2009, 115: 275–277
- 5 Liu J R, Zhang J F. Electronic structure and ferromagnetic properties of V-doped AlN (in Chinese). *J Southwest Normal Univ: Nat Sci Ed*, 2010, 35: 17–21 [刘继荣, 张俊峰. V 掺杂 AlN 的电子结构和铁磁性研究. *西南师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 35: 17–21]
- 6 Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281: 951–956
- 7 Potashnik S J, Ku K C, Chun S H, et al. Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1495–1497
- 8 Mašek J, Kudrnovský J, Mácá F, et al. Dilute moment n-type ferromagnetic semiconductor $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 067202
- 9 Jungwirth T, Novák V, Martí X, et al. Demonstration of molecular beam epitaxy and a semiconducting band structure for I-Mn-V compounds. *Phys Rev B*, 2011, 83: 035321
- 10 Jin C Q, Wang X C, Liu Q Q, et al. New quantum matters: Build up versus high pressure tuning. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 2337–

2350

- 11 Deng Z, Zhao K, Jin C Q. New types of diluted magnetic semiconductors with decoupled charge and spin doping (in Chinese). *Physics*, 2013, 42: 682–688 [邓正, 赵侃, 靳常青. 电荷自旋注入机制分离的新型稀磁半导体. *物理*, 2013, 42: 682–688]
- 12 Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, et al. Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor. *Nat Commun*, 2011, 2: 422
- 13 Sato K, Fujimoto S, Fujii H, et al. Computational materials design of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors. *Physica B*, 2012, 407: 2950–2953
- 14 Kacimi S, Mehnane H, Zaoui A. I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study. *J Alloys Compd*, 2014, 587: 451–458
- 15 Yin L Y, Sun M H. Structure and relaxation dynamics of liquid nickel of Earth's core-mantle by first-principles molecular dynamics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 426–431 [尹丽媛, 孙民华. 第一性原理分子动力学计算核幔边界条件下Ni的结构和动力学性质. *科学通报*, 2013, 58: 426–431]
- 16 Kieven D, Klenk R, Naghavi S, et al. I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: *Ab initio* calculations. *Phys Rev B*, 2010, 81: 075208
- 17 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 18 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 19 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 20 Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768–9774
- 21 Janotti A, van de Walle C G. Native point defects in ZnO. *Phys Rev B*, 2007, 76: 165202
- 22 Jahn H A, Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1937, 161: 220–235
- 23 Hu Y X. The first principle calculation on LaMnO₃/SrMnO₃ superlattice (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013 [胡玉霞. LaMnO₃/SrMnO₃超晶胞的第一性原理计算研究. 硕士学位论文. 兰州: 兰州理工大学, 2013]
- 24 Dinh V A, Sato K, Katayama-Yoshida H. Enhancement of T_C by a carrier codoping method with size compensation for nitride-based ferromagnetic dilute magnetic semiconductors. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: S5705–S5709
- 25 Deng J Q, Wu Z M, Yang W Q. Electronic structures and optical properties of new diluted magnetic semiconductor Cu-doped LiMgN (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 830–837 [邓军权, 毋志民, 杨武庆. 新型稀磁半导体Cu掺杂LiMgN的电子结构和光学性质. *科学通报*, 2015, 60: 830–837]
- 26 Xing H Y, Fan G H, Zhao D G, et al. Electronic structure and optical properties of GaN with Mn-doping (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2008, 57: 6513–6519 [邢海英, 范广涵, 赵德刚, 等. Mn掺杂GaN电子结构和光学性质研究. *物理学报*, 2008, 57: 6513–6519]
- 27 Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, et al. First principle study of Mg, Si and Mn co-doped GaN (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2009, 58: 450–458 [邢海英, 范广涵, 章勇, 等. 第一性原理研究Mg, Si和Mn共掺GaN. *物理学报*, 2009, 58: 450–458]
- 28 Shen X C. Semiconductor Spectra and Optical Properties (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Science Press, 1992. 76 [沈学础. 半导体光谱和光学性质. 第2版. 北京: 科学出版社, 1992. 76]
- 29 Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂ (in Chinese). *Acta Opt Sin*, 2008, 28: 1347–1352 [侯清玉, 张跃, 张涛. 含氧空位锐钛矿TiO₂光学性质的第一性原理研究. *光学学报*, 2008, 28: 1347–1352]
- 30 Yue Y X, Feng Q, Wang Y. Study on the optical and electronic properties of anatase TiO₂ co-doped with Mn-N, Mn-C and Mn-S (in Chinese). *J Atom Mol Phys*, 2013, 30: 479–486 [岳远霞, 冯庆, 王寅. Mn与非金属元素N, C, S共掺锐钛矿TiO₂电子性质和光学性质研究. *原子与分子物理学报*, 2013, 30: 479–486]
- 31 Duan M Y, Xu M, Zhou H P, et al. First-principles study on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal and N (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2007, 56: 5359–5365 [段满溢, 徐明, 周海平, 等. 过渡金属与氮共掺杂ZnO电子结构和光学性质的第一性原理研究. *物理学报*, 2007, 56: 5359–5365]
- 32 Li X Z, Xie Q, Chen Q, et al. The study on the electronic structure and optical properties of OsSi₂. *Acta Phys Sin*, 2010, 59: 2016–2021 [李旭珍, 谢泉, 陈茜, 等. OsSi₂电子结构和光学性质的研究. *物理学报*, 2010, 59: 2016–2021]

Electronic structures and optical properties of Mn-doped LiCaN new diluted magnetic semiconductors

LIU YangHua, ZENG MengTing, WU TingTing, LIN Fang, YU Xia, DU ChengXu, DU YingYan, JIA Qian, CHEN Ting, CUI YuTing, XIONG YuanQiang & WU ZhiMin*

Chongqing Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

Using the first-principle density functional theory based on the full potential linearized augmented plane wave method, the geometric structures of new diluted magnetic semiconductor $\text{Li}_{1-y}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ ($x=0, 0.125$; $y=0, 0.125$) were optimized. The electronic structures and optical properties were calculated and discussed in detail. The results show that the magnetic and electrical properties of the doped system can be separately regulated by Mn doping and Li off-stoichiometry. When Mn doped in the system, the electrons of the Mn 3d split into triply degenerate t_{2g} and double degenerate e_g energy levels. Meanwhile, the Mn 3d states hybridize with Ca 4s and N 2p states, leads to the systems display half-metallic ferromagnetism. In Li excess and insufficient compounds, the band gaps and magnetic moments decrease, while the Curie temperature and electrical conductivity increase, and they exhibit 100% spin injection. In addition, the half-metallicity of Li insufficient system enhances significantly. In Li excess compound, Jahn-Teller effect leads to the highest Curie temperature and the lowest formation energy. Comparing optical properties indicates that the imaginary part of dielectric function, complex refractive index function, optical absorption function and the imaginary part of photoconductivity are all affected by Li stoichiometry. The energy loss functions of the doped systems show obvious blue-shift effect and much stronger plasma resonant frequency, and the oscillating range of plasma is wider in Li excess and insufficient compounds.

Mn-doped LiCaN, electronic structures, optical properties, first-principles

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A-, 71.15.DX, 85.75.-d

doi: [10.1360/SSPMA2017-00349](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00349)