Mn掺杂LiMgP新型稀磁半导体的光电性质

陈婷, 庞军, 何红, 彭赞, 吴楠, 徐建, 杜成旭, 庞星星, 毋志民*, 崔玉亭

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

2017-05-04 收稿, 2017-08-03 修回, 2017-08-04 接受, 2017-09-28 网络版发表

重庆市基础与前沿研究计划(cstc2014jcyjA50005)、重庆师范大学教育名师培育计划(02030307-00031)、重庆科技学院院士专家重点实验室合作项目(CQKL-1505)和创新创业训练计划(201610637012, 201610637103)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 $\text{Li}_{1-x}\text{y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ ($x=0, 0.125$; $y=0, 0.125$)体系进行几何结构优化, 计算并对比分析了体系的电子结构、形成能、电荷重叠布局、差分电荷密度及光学性质. 结果表明, LiMgP体系中化学键均表现为极化的共价键, 磁性元素Mn的掺入形成了强于Mg-P的Mn-P共价键, 且产生自旋极化杂质带, 通过改变Li的计量数可以改变体系的性质和参与杂化的轨道. 与单掺Mn相比, Li过量体系表现为金属性, 杂质带宽度增大, 而净磁矩减小, 同时形成能降低, 导电能力增强, Mn-P键的相互作用减弱; Li空位体系表现为半金属性, 半金属能隙为0.478 eV, 净磁矩为 $4.02\mu_{\text{B}}$, Mn-P键的重叠电荷布局数最大, 键长最小, Mn和P原子之间的电子云最密集且共用电子对偏移程度最小, Mn3d和P3p间杂化作用最强. 通过对比体系光学性质发现, Mn掺入后介电函数和光吸收谱在低能区出现新的峰值, 同时复折射率函数也发生明显变化, 体系扩大了对电磁波的吸收范围, 能量损失明显减小.

关键词 Mn掺杂LiMgP, 电子结构, 电荷重叠布局, 差分电荷密度, 光学性质

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, 设计出具有能耗低、运行速率快、体积小等优点的新型自旋电子器件, 将有望突破Moor定律的瓶颈^[1-3]. 而稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)正是向研发工艺成熟的半导体中掺入过渡族金属或稀土金属元素以实现自旋注入, 从而将电子的电荷自由度和自旋自由度集于同一基体, 使其同时具备磁性材料和半导体材料的性质. 但是, 传统的稀磁半导体中载流子和磁矩均由同一掺杂元素提供, 这种自旋与电荷的捆绑效应严重制约了材料电性和磁性的调控维度, 并且基于III-V族DMS的不等价代替还会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^[4], 材料的质量严重依赖于制备方法并对热处理过程有较高的敏感性^[5]. 为解决上述难题, Mašek等人^[6]和Deng等人^[7]通过理论和实验发现了一类新型的I-II-V族基 $\text{Li}_{1-x}\text{y}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 新型稀磁半导体, 在 Zn^{2+} 位注入 Mn^{2+} 只引入了自旋, 载流子浓度则可通过改变Li的含量来进行调控, 这样就可以实现自旋和电荷注入机制的分离. 研究发现当掺入3%的Mn时, 即可拥有接近 $3\mu_{\text{B}}$ 的饱和磁矩, 且材料具有低的矫顽力(~ 30 Oe), 这为瞄准应用的低场调控自旋和电荷提供了可能, 但遗憾的是Li(Zn, Mn)As的居里温度(T_{C})只有50 K, 远低于室温的要求^[7]. Sato等人^[8]利用Korringa-Kohn-Rostoker方法的相干近似理论计算了Mn掺LiZnAs, LiZnP, LiZnN体系的电子结构, 结果表明Li空位能够有效地抑制体系的亚稳态

引用格式: 陈婷, 庞军, 何红, 等. Mn掺杂LiMgP新型稀磁半导体的光电性质. 科学通报, 2017, 62: 4169-4178

Chen T, Pang J, He H, et al. Photoelectric properties of Mn-doped LiMgP new diluted magnetic semiconductor (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4169-4178, doi: 10.1360/N972017-00481

分解, 诱导Mn离子间的铁磁交换作用, 提高体系的 T_c . Deng等人^[9]发现Li(Zn, Mn)P为较小矫顽力的软磁性材料, 可以通过电荷和自旋分离掺杂的方法合成, 并通过增加载流子浓度提高 T_c . Wang等人^[10]通过实验发现当Cr掺杂浓度为10%时, $\text{Li}_{1-x}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{As}$ 的 T_c 达到了218 K. Yu等人^[11]和Djeroud等人^[12]对LiMgP的研究表明, 根据间隙插入规则不能准确判断LiMgP体系的能带结构, 因此针对实际的材料来预言其带隙特性应该进行完整的能带计算. Kacimi等人^[13]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、能带结构以及介电函数进行了研究, 发现LiMgP较其他半导体具有更宽的带隙, 且为直接带隙半导体. Li(Mg, Mn)P和Li(Zn, Mn)P同为I-II-V族, 它们是平行半导体. Deng等人^[9]和Ding等人^[14]通过实验成功制备了Li(Zn, Mn)P新型稀磁半导体, 该样品表现出磁性, 核磁共振实验表明磁性来源于Mn-Mn自旋的长程相互作用. 故对于LiMgP基体可通过Mn掺杂获得性能更加优异的新型稀磁半导体材料, 从而实现自旋和电荷的分离调控. 基于此, 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LiMgP体系进行了研究. 选择 Mn^{2+} 离子是因为其最外层电子组态是 $3d^5$, 为半满, 自旋量子数 $S=5/2$, 有效磁矩 $\mu_{\text{eff}}=5.92\mu_B$, 在所有过渡族元素中, 有效磁矩最大, 掺杂效应最明显. 我们对24原子超晶胞 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ ($x=0, 0.125; y=0, 0.125$)体系进行了几何结构优化, 计算并分析了体系的形成能、能带结构、态密度、电荷重叠布局、差分电荷密度及光学性质等, 发现掺杂体系可实现自旋和电荷的分离调控, 这为进一步的实验研究提供了有意义的参考.

1 模型结构与计算方法

1.1 模型构建

理想的LiMgP为反萤石结构^[16], 属于F-43m空间群, 阴离子P呈立方密堆积, 阳离子Mg, Li填充在四面体间隙中, 阴阳离子的配位数分别为4和8. 晶格常数 $a=b=c=0.6005\text{ nm}$, 其中 $c/a=1.000$. LiMgP可由Li, Mg和P反应生长后在高温(830℃)下结晶析出^[16]. 根据“间隙插入规则”^[17], LiMgP可看作是一个闪锌矿(zinc blende, ZB)结构的 $[\text{MgP}]$ 二元复合(类似GaAs), 然后在邻近P四面体间隙填上Li. LiMgP是直接带隙

宽禁带半导体, 带隙值为2.43 eV^[16]. 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(图1所示), 每个超晶胞包含8个Li, 8个Mg和8个P原子. 掺杂时, 由一个Mn原子替换超晶胞体系中一个Mg原子来实现掺杂, 掺杂浓度为12.5%, Mn原子的位置选取晶胞中的最高对称位. 改变体系的离子浓度配比通过在晶胞中添加和去掉一个Li原子实现, 为了寻找最稳定的结构, 分别选取了3个不等价的位置进行计算, 对应到超晶胞模型如图1(c)和(d)中的 $\text{I}_{\text{Li}1}$, $\text{I}_{\text{Li}2}$, $\text{I}_{\text{Li}3}$ 和 $\text{V}_{\text{Li}1}$, $\text{V}_{\text{Li}2}$, $\text{V}_{\text{Li}3}$.

1.2 计算方法

本文的计算工作是基于密度泛函理论的量子力学程序CASTEP^[18]完成的. 计算采用周期性边界条件, 利用广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)中的PBE^[19]近似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^[20]描述离子实与价电子间的相互作用, 选取Li, Mg, P, Mn的价电子组态分别为 $\text{Li}: 2s^1$, $\text{Mg}: 2p^6 3s^2$, $\text{P}: 3s^2 3p^3$, $\text{Mn}: 3d^5 4s^2$. 为选取适合体系的计算参数以及与掺杂体系性质比较, 先计算纯LiMgP的性质. 计算中分别采用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)两种方法, 同时截断能(E_{cut})由400 eV增至550 eV, 当 $E_{\text{cut}}=500\text{ eV}$ 时体系收敛, 总能趋于稳定, 所以最终 E_{cut} 取定为520 eV. 为保证体系能量在准完备平面波基水平上的收敛, K 网格此时

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

取 $5 \times 5 \times 5$ 。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^[21] 方案。自洽收敛精度设为 2×10^{-5} eV/atom, 结构优化中采用 BFGS^[22] 算法优化, 其原子间相互作用力收敛标准为 0.05 eV/nm, 晶体应力收敛标准为 0.1 GPa, 原子的最大位移收敛标准为 0.02 nm。为使计算结果更加精确, 计算中先优化晶胞结构, 根据所得晶胞参数优化内坐标。计算结果如表 1 所示, 采用 GGA 计算的晶格常数与带隙值更接近实验值^[16], 因此本文的后续计算均选取了 GGA。为获得最稳定的结构, 在改变 Li 含量时, 首先将 Mn 原子固定在晶胞中的最高对称位, 然后分别对 Li 过量和 Li 空位情况的 3 个不等价位置进行计算。掺杂体系的稳定性可根据体系的形成能 E_f ^[23] 来判断:

$$E_f = E[\text{Li}_{1 \pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}] - E[\text{LiMgP}] - n_{\text{Mn}}\mu_{\text{Mn}} + n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}} \pm n_{\text{Li}}\mu_{\text{Li}} \quad (1)$$

其中, E 表示计算的体系总能, n 为改变的原子个数, μ 为化学势。化学势的取值本与实验条件相关, 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, Mg, Li 的化学势为各自稳定结构下的单质能量。表 2 为不同位置 Li 过量和 Li 空位的晶格常数、总能、形成能计算结果, 发现在 Li_{125} 和 $\text{V}_{\text{Li}3}$ 总能和形成能最低, 为最稳定位置, 因此本文选取这两种结构计算 Mn 掺杂后 Li 过量和 Li 空位的性质。

2 LiMgP 电子结构

图 2 为纯 LiMgP 的能带结构和态密度图。由图 2(a) 可知, LiMgP 为直接带隙半导体, 导带底和价带顶皆位于布里渊区的高对称点 G 点处, 计算的带隙值为 1.533 eV, 比喻力华^[24] α -LiMgP 的计算结果 (1.522

eV) 略大, 但和实验值 $E_g = 2.43$ eV^[16] 相比仍偏低, 这是因为计算中采用的 DFT 为基态理论, 而能隙属于激发态, 但这对理论分析 $\text{Li}_{1 \pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ ($x=0, 0.125; y=0, 0.125$) 的性质没有影响。由图 2 的态密度图可知, 体系价带出现两个态密度峰, 分别为峰 1 和峰 2, 峰 1 主要由 Mg 的 3s 态和 P 的 3p 态电子以及少量的 Li 2s 态和 Mg 2p 态电子构成; 峰 2 主要由 Mg 的 2p 态、P 的 3p 态电子和少量的 Li 的 2s 态、Mg 的 3s 态电子构成; 导带主要由 Li 的 2s 态, Mg 的 2p 态和 3s 态以及少量 P 的 3p 态电子构成, 其中 Mg 的 2p 态贡献最大。由图 2(e) 总的态密度可以看出体系的自旋向上和自旋向下的能带结构完全对称, 体系无净磁矩。

3 $\text{Li}_{1 \pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的能带结构和态密度

图 3 为 Mn 掺杂 LiMgP 以及对应的 Li 过量和 Li 空位时的自旋极化能带图。由图 3(a) 和 (b) 可知, Mn 掺杂后体系变为间接带隙半导体。自旋向下能带图中, 导带底和价带顶分别位于 Brillouin 的 Z 点和 G 点, 其带隙 $E_g = 2.387$ eV, 较未掺杂的 1.533 eV 明显增大, 这是因为加入磁性元素 Mn 所致。由于 Mn 的掺入, 最显著的变化是在自旋极化能带图中出现与 Mn 有关的自旋极化杂质带, 杂质带宽度为 0.461 eV, 位于价带顶上方

表 1 LDA 和 GGA 优化 LiMgP 的晶格常数、带隙和总能

Table 1 The calculated lattice constants, band gaps and total energies of LiMgP with LDA and GGA

LiMgP	$a(\text{\AA})$	带隙 $E_g(\text{eV})$	总能 (eV)
实验值 ^[16]	6.005	2.430	—
LDA	5.904	1.365	-10754.55
GGA	6.030	1.533	-10766.57

表 2 $\text{Li}_{1 \pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的晶格常数、总能和形成能

Table 2 The lattice constants, total energies and formation energies of $\text{Li}_{1 \pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$

晶胞	晶格常数 ($\text{\AA}$)			总能 (eV)	形成能 (eV)
	a	b	c		
$\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	6.003	6.003	12.005	-10445.25	-6.5690
$\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-1}$	6.018	6.025	12.004	-10634.68	-7.9582
$\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-2}$	6.025	6.024	12.006	-10634.45	-7.7225
$\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-3}$	6.021	6.027	12.002	-10634.45	-7.728
$\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-1}$	5.967	6.012	11.882	-10253.38	-2.6467
$\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-2}$	5.973	5.973	11.973	-10253.29	-2.6522
$\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P-3}$	5.985	5.985	11.941	-10253.53	-2.9015

图2 (网络版彩色) LiMgP超晶胞的能带结构图(a), 分波态密度图Li(b), Mg(c), P(d)和总态密度图(e)

Figure 2 (Color online) The band structure (a), part density of states Li (b), Mg (c), P (d), and total density of states (e) of LiMgP

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

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

$E_v+1.611$ eV处, 为施主能级, 即在费米能级附近上方引入了电荷载流子, 表明Mn掺杂LiMgP为n型掺杂. 引入的杂质带使体系在费米能级附近发生了自旋劈裂, 产生自旋磁有序现象, 具有 $4.98\mu_B$ 的净磁矩(表3). 图3(c)和(d)为 $\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的自旋极化能带结构图, 由图可知, Li过量时导带底和价带顶分别位于Brillouin区的Z点和G点处, 仍为间接带隙半导体, $E_g=2.403$ eV比只掺Mn时的2.387 eV略大. Li过量情况下杂质带宽度为0.890 eV, 较只掺Mn的0.461 eV和Li空位时的0.315 eV都明显变宽, E_F 向导带移动, 杂质带位于价带顶上方 $E_v+1.438$ eV处, 自旋向下和自旋向上 E_F 都贯穿于杂质带中, 材料表现为金属性, 与只掺Mn相比, 体系的导电性明显增强. 图3(e)和(f)为 $\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的自旋极化能带图, Li空位时体系仍为间接带隙半导体, 结合表3可知 $E_g=2.476$ eV, 带隙最大, 杂质带宽度变窄, 为0.315 eV, 位于价带顶上方 $E_v+1.430$ eV处, E_F 向价带

表3 $\text{Li}_{1-x}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的带隙、杂质带宽度、半金属能隙

Table 3 The band gaps, impurity band widths and semimetal band gaps of $\text{Li}_{1-x}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$

晶胞 $\text{Li}_{1-x}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$	带隙 $E_g(\text{eV})$	杂质带 宽度(eV)	半金属 能隙(eV)
LiMgP	1.533	—	—
$\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	2.387	0.461	—
$\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	2.403	0.890	—
$\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	2.476	0.315	0.478

移动. 自旋向上 E_F 贯穿在杂质带中, 自旋向下 E_F 未贯穿在杂质带中, 明显表现为自旋注入, 即杂质带中通过有效质量传输产生100%的自旋极化电荷子注入, 材料表现为半金属性, 半金属能隙为0.478 eV, 半金属能隙较大, 因此半金属性较稳定.

图4为掺杂体系的分波态密度图和总态密度图. 由图4(a)可以看出, Mn掺LiMgP体系在费米能级处跨过费米能级的子带主要为自旋向上的P3p和Mn3d,

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

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

它们在费米能级附近出现共振,表明其在费米能级附近发生了 p - d 杂化. $\text{Mn}3d$ 态电子的 t_{2g} 能级和 e_g 能级处于简并态,对费米能级以下的占据态进行积分计算,结果如表4所示,可知其磁矩主要来源于Mn离子贡献的 $4.66\mu_B$,而由Li原子、Mg原子、P原子贡献磁矩分别为 $-0.08\mu_B$, $0.24\mu_B$, $0.16\mu_B$,故体系的净磁矩为 $4.98\mu_B$.

图4(b)为 $\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的分波态密度图,由图可知, Li过量时,跨过费米能级的子带在

$\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的基础上新增了Li $2s$ 态和Mg $2p$ 态,且P $3p$ 态和Mn $3d$ 态电子态密度在费米面处的值增大,表明Li过量时体系发生了 sp - d 杂化,计算可得磁性元素Mn对总磁矩的贡献为 $4.24\mu_B$, P原子为 $0.16\mu_B$,而Li, Mg原子分别贡献了 $-0.22\mu_B$, $-0.04\mu_B$,体系的净磁矩有所减小,为 $4.10\mu_B$. 图4(c)为 $\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的分波态密度图,可知跨过费米能级的子带在 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 的基础上新增了Mg $2p$ 态, P $3p$ 态和Mn $3d$ 态电子态密度在费米面处的值增大,表明体系

表4 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 体系各原子磁矩和总磁矩

Table 4 The atomic magnetic and total magnetic moments of $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ systems

晶胞 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$	Li磁矩(μ_B)	Mg磁矩(μ_B)	P磁矩(μ_B)	Mn磁矩(μ_B)	总磁矩(μ_B)
LiMgP	0	0	0	0	0
$\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	-0.08	0.24	0.16	4.66	4.98
$\text{Li}_{1.125}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	-0.22	-0.04	0.12	4.24	4.10
$\text{Li}_{0.875}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$	-0.08	0.32	-0.36	4.14	4.02

发生了较强的 p - d 杂化. Mn对总磁矩的贡献为 $4.14\mu_{\text{B}}$, Mg原子为 $0.32\mu_{\text{B}}$, Li, P原子分别为体系贡献了 $-0.06\mu_{\text{B}}$, $-0.32\mu_{\text{B}}$ 的磁矩, 此时体系的净磁矩最小, 为 $4.02\mu_{\text{B}}$. 图4(d)为 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 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, 均有净磁矩.

4 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的电荷布局 and 差分电荷密度

表5为 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 体心原子与周围原子之间的重叠电荷布局 and 键长的大小. 由表可知, LiMgP中的Li-P键和Mg-P键的重叠电荷布局几乎全为正值, 化学键总体表现为极化的共价键^[25]. 当Mn掺入后, Li-P键的重叠电荷布局变为 -0.02 , 由共价键变为离子键. Mg-P键的重叠电荷布局为 0.15 , 而Mn-P键的重叠电荷布局为 0.62 , 表明掺入的Mn与P的电子间发生了强烈的相互作用, 形成了强于Mg-P键的Mn-P共价键. 在Li过量情况下, Li-P键电荷布局为 0.02 , 表现为弱的共价键. Mn-P键的重叠电荷布局有所减小, 结合图4(b)可知, 虽然在多Li体系中Mn3d与P3p在费米能级处的态密度值较单掺Mn时有所增大, 但此时由于Li2s也参与轨道杂化, 反而使得Mn-P键的相互作用

表5 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的键长、重叠电荷布局

Table 5 The bond lengths and overlapping charge distribution of $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$

晶胞 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$	化学键	重叠电荷布局	键长(Å)
LiMgP	Li-P	0.03	2.618
	Mg-P	0.14	2.609
Li(Mg _{0.875} Mn _{0.125})P	Li-P	-0.02	2.557
	Mg-P	0.15	2.618
	Mn-P	0.62	2.535
Li _{1.125} (Mg _{0.875} Mn _{0.125})P	Li-P	0.02	2.598
	Mg-P	0.09	2.651
	Mn-P	0.52	2.578
Li _{0.875} (Mg _{0.875} Mn _{0.125})P	Li-P	0.01	2.543
	Mg-P	0.10	2.601
	Mn-P	0.69	2.405

有所减弱. Li-P键, Mg-P键和Mn-P键的键长都有所增大, 与体系晶格常数增大相对应. Li空位时, Mg-P键电荷布局较单掺Mn时有所减小, 而Mn-P键的电荷布局最大, 且键长最小, 相互作用最强, 使Li空位呈现半金属性. 该相互作用体现为轨道之间的杂化作用, 与态密度结果一致.

图5为4个体系晶面为(1, 1, 2)的差分电荷密度

图5 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 差分电荷密度图. (a) LiMgP; (b) Li(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P; (c) Li_{1.125}(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P; (d) Li_{0.875}(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P

Figure 5 Electron density difference figure of four kinds of system. (a) LiMgP; (b) Li(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P; (c) Li_{1.125}(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P; (d) Li_{0.875}(Mg_{0.875}Mn_{0.125})P

图, 白色区域表示得电子, 黑色区域表示失电子. 由图5(a)可知, P原子的第二层轨道被极化, 电子发生内向移动, 在图中表现为P原子中间存在一部分较小的白色区域^[26]. P原子表现为得电子, 虽然Mg的电负性强于Li, 但由于Mg的电子多于Li的电子, 因此体系靠近Mg位置的P原子的电子云却更密集, 主要是Mg与P之间形成极化共价键且共用电子向P偏移所致. 由图2分波态密度图可知, 共价键主要由Mg的2p态与P的3p态构成. 从图5(b)可以看出, Mn与P之间为共价键, 由于Mn的电负性强于Mg的电负性, 故Mn的掺入使共用电子偏移P原子的程度有所减弱, 杂化作用增强, P原子周围的电荷分布仍存在方向上的极化分布, 结合表5与图4(a)可知, P的3p态电子与Mg的2p态3s态、Mn的3d态之间形成了极化共价键. 图5(c)表明在多Li情况下, 较单掺Mn时, P原子靠近Mn原子位置的电子云密集程度有所减弱, 且共用电子偏移程度有所增大, 因此Mn与P的杂化有所减弱. 图5(d)表明Li空位时, P原子靠近Mn原子位置的电子云最密集, 且共用电子偏移程度最小, 因此Mn与P的杂化作用最强. 与单掺Mn相比, P原子的电子云部分缺失, 这是由于P没有得到Li原子提供的电子所引起的, 故在一定程度上解释了Mn与P电子云最密集的原因.

5 $\text{Li}_{1-x}\text{(Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)P}$ 的光学性质

对材料光学性质的研究, 是分析研究材料电子结构等相关物理性质的有效技术手段. 本文计算并分析了掺杂前后体系的介电函数、复折射率函数、光吸收谱和能量损失谱.

图6为 $\text{Li}_{1-x}\text{(Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)P}$ 的介电函数虚部和复折

射率函数. 如图6(a)所示, 掺杂前后都未改变材料半导体的性质, 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. 可以看出, LiMgP主要有对应光子能量为 $E=4.27$ eV的介电峰, 对比纯的态密度图可知, 这对应着体系的直接跃迁, 是价带P3p态电子向导带Li2s态, Mg3s态和Mg2p态跃迁的结果. $\text{Li(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 与LiMgP相比介电峰稍向高能区移动, 且峰值略有减小, 这是因为Mn的掺入使得光学带隙增大的缘故. $\text{Li}_{1.125}\text{(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 和 $\text{Li}_{0.875}\text{(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 相似, 在低能区都出现了新的介电峰, 分别对应峰1和峰2, 多Li体系介电峰略向低能方向移动, 而Li空位体系向高能区方向移动, 主介电峰峰值都有所减小.

复折射率函数如图6(b)所示. 可以看出, 纯LiMgP的 $n_0=2.25$, 在 $E<1.82$ eV的低能区和 $E>11.54$ eV的高能区虚部 $n(\epsilon_i)$ 为0, 而实部 $n(\epsilon_r)$ 趋于常数, 表明LiMgP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. 与LiMgP相比, $\text{Li(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 峰值略微向高能方向偏移, $n_0=2.58$ 稍有增大, 这是由于Mn的加入使Mn3d与P3p发生杂化作用使能带偏移而引起的. $\text{Li}_{1.125}\text{(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 和 $\text{Li}_{0.875}\text{(Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{)P}$ 中 $n_0=4.47$ 和 $n_0=4.99$, 明显增大, 在能量 $E>11.54$ eV高能区与本征LiMgP趋势相同, 但在低能区实部和虚部都有所变化, 增大了体系对低频电磁波的吸收, 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.

图7为 $\text{Li}_{1-x}\text{(Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)P}$ 的光吸收谱和能量损失谱图. 由图7(a)可知, LiMgP吸收边能量对应的是1.6

图6 (网络版彩色) $\text{Li}_{1-x}\text{(Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)P}$ 的介电函数虚部(a)和复折射率函数(b)

Figure 6 (Color online) The imaginary part of dielectric function (a) and the complex refractive index function (b) of $\text{Li}_{1-x}\text{(Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)P}$

图7 (网络版彩色) $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 的光吸收谱(a)和能量损失谱(b)

Figure 7 (Color online) Optical absorption spectra (a) and energy loss spectra (b) of $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$

和13.8 eV, 与前面计算的体系对电磁波的吸收存在一定范围相符. 吸收主峰在5.6 eV左右, 这与体系的直接跃迁对应. $\text{Li}(\text{Mg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{P}$ 光吸收谱在低能区与 LiMgP 基本相同, 与复折射率函数在低能区的变化情况对应. Li过量与Li空位时, 较 LiMgP 而言, 吸收函数在低能区均新增了一个吸收峰, 在介电函数中表现为增大了体系对低频电磁波的吸收. 不同Li计量数的掺杂体系的吸收函数变化与能级电子的跃迁, 介电函数特征峰和复折射率函数在低能区的变化对应. 掺杂体系吸收峰减弱也和掺杂后体系引入施主能级使各能级间的跃迁几率变小相符合. 由图7(b)的能量损失谱可以看出, 纯 LiMgP 的损失峰位于11.5 eV左右, 掺杂后损失峰均向低能方向偏移, 呈现明显的红移特征, 且能量损失明显减小, Mn单掺、Li过量和空位时能量损失分别约为纯 LiMgP 的47%, 58%和31%.

6 结论

采用平面波超软赝势和广义梯度近似的第一性原理计算方法, 对本征态 LiMgP 和新型稀磁半导体 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ ($x=0.125$; $y=0, 0.125$) 的晶胞进行几

何结构优化, 计算并分析了体系的形成能、能带、态密度、电荷重叠布局 and 差分电荷密度及光学性质. 结果表明: Mn的掺入产生自旋极化杂质带, 使体系由直接带隙变为间接带隙半导体, 具有 $4.98\mu_B$ 的净磁矩, 其中磁性元素Mn为体系贡献了 $4.66\mu_B$ 的磁矩. 掺杂后 $\text{Mn}3d$ 与 $\text{P}3p$ 发生了轨道杂化, Mn-P键重叠电荷布局数较大, 成键强于Li-P键和Mg-P. Li过量时发生了 $sp-d$ 轨道杂化, 体系表现为金属性, Li-P键, Mg-P键, Mn-P键的键长都有所增大, 体系晶格常数增大; Li空位时, 发生了较强的 $p-d$ 轨道杂化作用, 体系表现为半金属性, 半金属能隙为0.478 eV, Mn-P成键最强, 表现为强的共价键性质. Li计量数可以改善材料的导电性, 使材料的形成能降低, 表明 $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ 半导体可以实现自旋和电荷注入机制的分离. 光学性质计算结果表明, 掺杂后调控Li的计量数使体系介电函数虚部在低能区出现新的峰值, 吸收边向低能方向延展, 复折射率函数在低能区实部和虚部都发生明显变化, Mn的掺入使得体系扩大了对低频电磁波的吸收范围, 体系能量损失明显减小, 且呈现明显的红移特征, Li空位时能量损失最小.

参考文献

- 1 Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 323–410
- 2 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]
- 3 Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat Mater*, 2010, 9: 965–974
- 4 Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281: 951–956
- 5 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
- 6 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

- 7 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
- 8 Sato K, Fujimoto S, Fujii H, et al. Computational materials design of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors. *Phys B-Cond Matter*, 2012, 407: 2950–2953
- 9 Deng Z, Zhao K, Gu B, et al. Diluted ferromagnetic semiconductor Li(Zn, Mn)P with decoupled charge and spin doping. *Phys Rev B*, 2013, 88: 4365–4371
- 10 Wang Q, Man H, Ding C, et al. $\text{Li}_{1-x}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{As}$: Cr doped I-II-V diluted magnetic semiconductors in bulk form. *J Appl Phys*, 2014, 115: 083917
- 11 Yu L H, Yao K L, Liu Z L. Electronic band structures of filled tetrahedral semiconductor LiMgP and zinc-blende AlP. *Solid State Commun*, 2005, 135: 124–128
- 12 Djeroud S, Kalarasse L, Bennecer B, et al. Electronic and optical properties of LiMgN, LiMgP and LiMgAs under hydrostatic pressure. *J Phys Chem Solids*, 2009, 70: 26–31
- 13 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 Comp*, 2014, 587: 451–458
- 14 Ding C, Qin C, Man H, et al. NMR investigation of the diluted magnetic semiconductor $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ ($x=0.1$). *Phys Rev B*, 2013, 88: 2096–2098
- 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 Kuriyama K, Kushida K. Optical band gap of the ordered filled-tetrahedral semiconductor LiMgP. *Solid State Commun*, 1998, 108: 429–432
- 17 Carlsson A E, Zunger A, Wood D M. Electronic structure of LiZnN: Interstitial insertion rule. *Phys Rev B Condensed Matter*, 1985, 32: 1386–1389
- 18 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys-Cond Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 19 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 20 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B Condensed Matter*, 1990, 41: 7892–7895
- 21 Monkhorst H J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 22 Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. *Phys Chem*, 1992, 96: 9768–9774
- 23 Janotti A, Walle C G V. Native point defects in ZnO. *Phys Rev B*, 2007, 76: 165202
- 24 Yu L H. First principles study on the electronic structure and magnetic properties of new functional materials (in Chinese). Dissertation for Degree Doctoral. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005 [喻力华. 新型功能材料的电子结构和磁特性的第一性原理研究. 博士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2005]
- 25 Wen P, Li C F, Zhao Y, et al. Cr, Mo, Ni in the α -Fe (C) in the position, bonding properties and alloying effect of the first principle study (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 197101 [文平, 李春福, 赵毅, 等. Cr, Mo, Ni 在 α -Fe(C) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究. *物理学报*, 2014, 63: 197101]
- 26 Shi W J, Xiong S J. *Ab initio*, study of water adsorption on TiO_2 terminated (100) surface of SrTiO_3 , with and without Cr doping. *Surface Sci*, 2010, 604: 1987–1995

Summary for “Mn 掺杂 LiMgP 新型稀磁半导体的光电性质”

Photoelectric properties of Mn-doped LiMgP new diluted magnetic semiconductor

CHEN Ting, PANG Jun, HE Hong, PENG Yun, WU Nan, XU Jian, DU ChengXu, PANG XingXing, WU ZhiMin* & CUI YuTing

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

* Corresponding author, E-mail: zmwu@cqnu.edu.cn

We optimized the geometry structures of $\text{Li}_{1\pm y}(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{P}$ for ($x=0.125$; $y=0, 0.125$) by adopting the first-principles calculation of plane wave ultra-soft pseudo-potential technology based upon the density function theory (DFT). Then we calculated the electronic structures, formation energies, electric density difference and optical properties. The results reveal that spin polarization impurity bands were produced in Mn doped system. The properties of system and the orbits of participate in hybridization could be changed by dominating the amount of Li. The Mn doped system still revealed semiconductor properties, and the width of impurity band is 0.461 eV, and the magnetic moment is $4.98\mu_B$. The Li overdose system revealed metallicity, and the width of impurity bands increased to 0.890 eV, and the magnetic moment decreased to $4.10\mu_B$. Meanwhile the total energies and the formation energies reduced, the conductive capability increased. The Li deficient system revealed half metallicity, and the half-metallic band gap is 0.478 eV, and the magnetic moment is $4.02\mu_B$. Most of the charge overlap populations of LiMgP system are positive. It means all the chemical bonds of LiMgP are covalent bonds. Magnetism element Mn doped into the system creates Mn-P covalent bonds that are stronger than Mg-P bonds. In the Mn doped system, the quantity of share electron increased and the deviation of share electron decreased. The charge overlap population of Li-P bond is -0.02 which reveals ionic bonds. In the Li overdose system, the charge overlap population of Mn-P bonds reach the minimum value of 0.52. The density of states of $\text{Mn}3d$ and $\text{P}3p$ at the Fermi level is larger than that of single doped Mn, but at the same time, the interaction of the Mn-P bonds is weakened due to the participation of $\text{Li}2s$ in orbital hybridization. Formation energy and total energy become lower. And in the Li deficient system, the charge overlap population of Mn-P bonds reached the maximum value of 0.69, and the bonds lengths reached the minimum value. The electron cloud of Mn atoms and P atoms is the densest, and the deviation of the share electron is the weakest. The results reveal that $p-d$ hybridization happened in $\text{Mn}3d$ and $\text{P}3p$, and the hybridization was the strongest. The deficiency of the electron cloud of P atoms of charge density difference was caused by the deficiency of Li atoms. Analyzing images of optical properties can find that the imaginary part of dielectric function and the optical spectroscopy appeared a new peak at low energy region in Mn doped system. And the complex refractive index functions have a significant change at the same time. It means the system has an augment optical absorption range, and energy loss get lower.

Mn-doped LiMgP, electronic structure, overlapping charge distribution, electron density difference, optical properties

doi: 10.1360/N972017-00481