科学通报 2015 年 第 60 卷 第 9 期: 830 ~ 837
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

新型稀磁半导体 Cu 掺杂 LiMgN 的电子结构和光学性质

邓军权, 毋志民*, 杨武庆, 崔玉亭, 胡爱元, 赵若禺, 王敏娣

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@cqnu.edu.cn

2014-09-22 收稿, 2014-11-12 接受, 2015-02-28 网络版发表
国家自然科学基金(61201119)、教育部科学技术重点项目(211152)、重庆市自然科学基金重点项目(cstc2013jjB0155)、重庆市基础与前沿研究计划(cstc2014jcyjA50005)、重庆市教委科研项目(KJ110634)和国家创新创业训练计划(201410637001)资助

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对纯LiMgN, Cu掺杂LiMgN, 以及Li过量和不足时Cu掺杂LiMgN体系进行几何结构优化, 计算并分析体系的电子结构、半金属性、形成能及光学性质. 结果表明, Cu掺入使体系产生自旋极化杂质带, 表现出半金属性, 且体系性质受Li计量数的影响. 当Li不足时体系的杂质带宽度增大, 半金属性增强, 净磁矩增大, 同时体系的形成能降低, 居里温度提高. 而当Li过量时, 体系半金属性消失, 但带隙值减小, 导电能力增强. 通过比较光学性质发现, Cu掺入后体系在低能区出现新的介电峰, 且当Li不足时介电峰增强, 同时复折射率函数也发生明显变化, 体系对低频电磁波吸收加强.

关键词
Cu 掺杂 LiMgN
电子结构
光学性质
第一性原理

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)是指由磁性过渡族金属元素或稀土金属元素部分替代II-VI族、III-V族或IV-VI族等化合物半导体中的非磁性元素后所形成的一类新型半导体[1,2]. 它可以将电子的自旋和电荷2个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特性, 具有诱人的应用前景, 已成为当今世界研究的热点之一[3,4]. 但是向传统的III-V或II-VI族等半导体中掺入过渡金属, 存在几点不足. 首先, 传统的稀磁半导体在引入自旋的同时也引入了载流子, 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, 基于III-V族DMS的不等价代替导致磁性离子化学溶解度严重受限, Mn的平均溶解度不足1%, 仅可形成亚稳态薄膜材料[5], 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[6]. 并且掺入的杂质离子往往具有较高的离化能, 对体系自由载流子的贡献也强烈受限[7].

近来, Mašek等人[8,9]利用基于第一性原理的LDA+U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Zn^{2+}位注入Mn^{2+}引入自旋, 等价掺杂使得体系具有较高的Mn溶解度, 载流子浓度则通过改变Li的含量来进行调控, 并且体系具有比(Ga, Mn)As更高的居里温度(T_c). 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, 研究发现通过改变Li的含量, 可以很容易地调控体系的电性, 当掺入3%的Mn即可具有接近3μ_B的饱和磁矩, 这样LiZnAs半导体就可以实现自旋和电荷注入机制的分离. 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. 遗憾的是Li(Zn, Mn)As的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LiZnAs, LiZnP, LiZnN体系的电子结构, 发现Li空位可有效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. 靳常青研究组[14]和宁凡龙研究组[15]分别采用高温反应法制备了Li(Zn, Mn)P新型稀磁半导体, 核磁共振实验证实体系的铁磁性来源于Mn-Mn自旋的长程相互作用. 但Li(Zn, Mn)P的T_c也仅有34 K. Kacimi等人[16]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

引用格式: 邓军权, 毋志民, 杨武庆, 等. 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
Deng J Q, Wu Z M, Yang W Q, et al. Electronic structures and optical properties of new diluted magnetic semiconductor Cu-doped LiMgN (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 830–837, doi: 10.1360/N972014-00974

以及介电函数进行了研究，从中可以发现，LiMgN较其他半导体具有更宽的带隙(3.23 eV)，且为直接带隙半导体，有利于通过半导体掺杂技术得到性能更优异的半导体材料.

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[17]对新型稀磁半导体Cu掺杂LiMgN体系进行了研究. 选择Cu掺杂是因为Cu为非磁性元素，在掺杂AlN中具有较好的半金属铁磁性，且不会产生铁磁性沉淀等问题[18]. 我们对48原子超晶胞$Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$ (x=0, 0.0625; y=0, 0.0625)体系进行几何结构优化，计算并分析体系的能带结构、电子态密度、形成能、以及居里温度等，发现掺杂体系可实现自旋和电荷的分离调控，为进一步的实验研究提供有意义的参考.

1 模型结构与计算方法

(ⅰ) 模型构建. 理想的LiMgN为反萤石结构[19,20]，属于F-43m空间群，阴离子N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=0.4955 nm，可以通过Li，Mg和N_2的高温(800℃)反应生长制备[20]. 构建模型时可以将LiMgN看作是1个闪锌矿(zinc blence, ZB)结构的$[MgN]^-$二元复合(类似GaAs)，然后在邻近N四面体间隙填上Li[21]. 计算基于超晶胞模型，取2×2×1(48个原子)超晶胞体系，每个超晶胞包含16个Li、16个Mg和16个N原子. 掺杂时，由1个Cu原子替代超晶胞体系中的1个Mg原子实现掺杂，掺杂浓度为6.25%. 而Li不足(Li空位)和Li过量(Li填隙)则是分别去掉和添加1个Li原子，其中Li原子的位置分别选取了Cu周围沿晶格a, b, c 3个方向，对应到超晶胞模型图1(a)中的Li1, Li2, Li3和(b)中的Li1′, Li2′, Li3′.

(ⅱ) 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[22]完成. 计算中采用周期性边界条件，利用局域自旋密度近似(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[23]描述离子实与价电子间的相互作用，选取Li, Mg, N, Cu的价电子组态分别为Li:$2s^1$, Mg:$2p^6 3s^2$, N:$2s^2 2p^3$, Cu:$3d^{10} 4s^1$. 在倒易的K空间中，计算选取的平面波截断能(E_{cut})为400 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方案，对超晶胞体系选取K网格点为3×3×6，其自洽收敛精度设为2.0×10^{-6} eV/atom. 结构优化中采用BFGS[24]算法优化，其原子间相互作用力收敛标准设为0.2 eV，单原子能量收敛标准1.0×10^{-5} eV/atom，晶体内应力收敛标准为0.05 GPa，原子的最大位移收敛标准为1.0×10^{-4} nm. 晶胞结构优化后，各项参数均优于收敛标准.

2 结果与讨论

2.1 纯LiMgN体系电子结构

为选取适合体系的计算参数以及与掺杂体系性质比较，本文先计算了纯LiMgN的性质. 计算中分别采用局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA)2种方法，同时截断能(E_{cut})由350 eV增至420 eV，当E_{cut}=380 eV时体系收敛，总能趋于稳定，所以最终E_{cut}取定为400 eV. 计算结果由表1所示，采用LSDA计算的晶格常数与带隙值均比GGA更接近实验值[20]，因此本文的后续计算均选取了LSDA近似.

图2为LiMgN超晶胞的能带结构和态密度图. 由图可以看出，LiMgN为直接带隙半导体，导带底和价

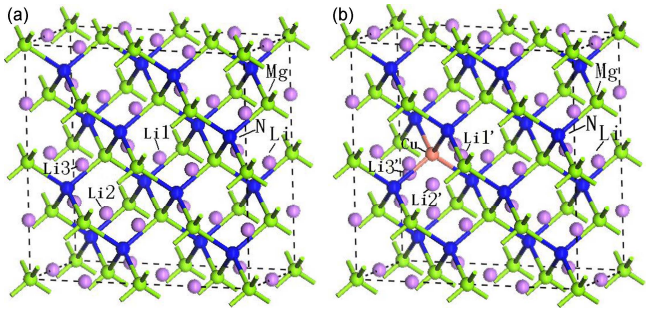


图 1 (网络版彩色)48 原子体系超晶胞结构图. (a) LiMgN; (b) $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$

Figure 1 (Color online) Supercell structures of LiMgN with 48 atoms. (a) LiMgN; (b) $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$

表 1 LSDA 和 GGA 优化 LiMgN 后的晶格常数、带隙和总能

Table 1 The calculated lattice constants, band gaps, and total energies of LiMgN with LSDA and GGA

LiMgN	*a*(nm)	*b*(nm)	*c*(nm)	带隙 E_g(eV)	总能(eV) (参考值)
实验值[20]	0.4955	0.4955	0.4955	3.23	–
LSDA 计算值	0.4913	0.4913	0.4913	2.47	–22960.54882
GGA 计算值	0.5043	0.5043	0.5043	2.18	–22989.45695
WIEN2K 计算值[25]	0.5010	0.5010	0.5010	2.28	–

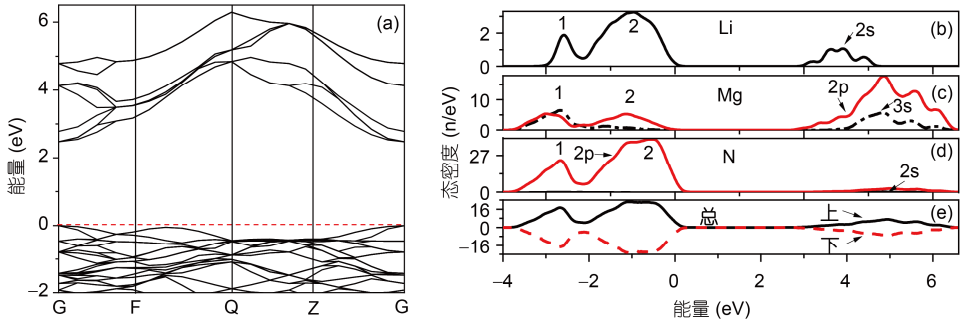


图 2 (网络版彩色)LiMgN 超晶胞的能带结构图(a), 分波态密度图 Li (b), Mg (c), N (d)和总态密度图(e)

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

带顶位于布里渊区的高对称点G点处, 计算的带隙值为2.47 eV, 比Kieven等人[25]的计算结果(2.28 eV)略大, 但与实验值比较是低估的, 这是因为计算中采用的DFT为基态理论, 而能系属于激发态, 且电子的交换关联能采用LSDA近似处理, 但这并不影响对LiMgN及其掺杂体系电子结构和性质的理论分析. 结合态密度可以看出, 体系价带呈现两个态密度峰1和2, 主要由N2p态, Mg2p态以及Li2s态电子构成. 导带主要由Mg2p态, Mg3s态以及少量Li2s态电子构成. 由总的态密度(e)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.

2.2 $Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$体系的电子结构

表2为Cu掺杂LiMgN以及Cu掺杂之后Li过量与Li不足时所计算的晶格常数和体系总能, 其中在Cu位置固定下, 分别对Li在1, 2, 3位置空位和1′, 2′, 3′位置填隙的情况进行了计算. 由表可以看出, Cu掺杂LiMgN后体系晶格常数略有减小, 且*a*, *b*, *c*基本一致, 而当Li在晶格某一方向空位或填隙时, 则对应的该方向晶格常数略有减小或增加. 由总能可知, 能量最低的Li空位和填隙结构均为沿晶格*c*方向的3和3′位置, 因此本文选取这2种结构分析Cu掺杂后Li过量和Li不足的性质.

图3为Cu掺杂LiMgN以及相应的Li空位和Li填隙的自旋极化能带图. 由图3(a), (b)可知, Cu掺杂LiMgN后体系带隙依然存在, 且依然为直接带隙半导体, 导带底和价带顶都位于布里渊区的高对称点G点处, 带隙值为2.42 eV(表3), 比纯LiMgN略小, 表

表 2 Cu 掺杂 LiMgN 及不同位置的 Li 过量和 Li 不足时计算的 $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ 的晶格常数和总能

Table 2 The lattice constants and total energies of $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ with different positions, excess and deficient of Li

晶胞 $Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$	晶格常数(nm)			总能(eV) (参考值)
	a	*b*	*c*	
$Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$	0.4901	0.4900	0.4900	–23333.56127
$Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$-1	0.4893	0.4885	0.4901	–23143.49328
$Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ -2	0.4885	0.4893	0.4900	–23143.56364
$Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ -3	0.4905	0.4886	0.4885	–23144.25349
$Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ -1′	0.5061	0.4910	0.4918	–23518.18573
$Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ -2′	0.4910	0.5061	0.4917	–23518.23385
$Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ -3′	0.4937	0.4937	0.4976	–23518.57858

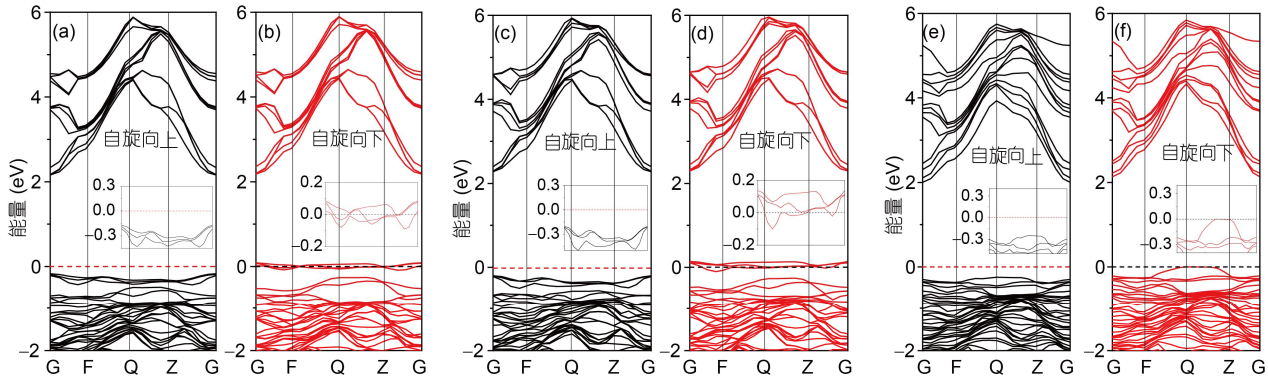


图 3 (网络版彩色)掺杂体系的能带图. (a), (b) $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (c), (d) $Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (e), (f) $Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$. 插图为费米能级附近的放大图

Figure 3 (Color online) The spin polarized band structures. (a), (b) $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (c), (d) $Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (e), (f) $Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$. Inset: Enlarged view near the Fermi level

明Cu的掺入没有破坏LiMgN整体上的半导体性质, 但在带隙中引入了与Cu相关的杂质带. 在带隙中的杂质带共6条, 其中自旋向上和自旋向下各3条. 自旋向上的能带结构仍然表现为半导体性质, 而自旋向下的能带结构中, 杂质带跨过费米能级, 表现出一定的金属性质, 从而使体系整体上表现出了半金属性质[26]. 能带在费米能级附近发生自旋劈裂, 使体系产生自旋磁有序现象, 从而产生半金属铁磁性. 半金属能隙可以定量的描述半金属铁磁体的优劣程度[27], 体系对应的半金属能隙为0.09 eV(表3), 明显表现为自旋注入, 杂质带中通过有效质量传输可产生100%的自旋极化载流子注入. 图3(c), (d)为Cu掺杂LiMgN后Li不足时的能带结构, 其能带结构与Cu掺杂LiMgN相似, 体系仍然表现出的是半金属性质, 而不同的是杂质带的宽度增大, 半金属能隙也增大, 半金属性增强. 这与Mn掺杂LiZnAs后Li不足性质相似[28]. 图3(e), (f)为Li过量时的能带结构, 与之前的截然不同, 无论自旋向上还是自旋向下, 杂质带移入价带中, 均未跨过费米能级, 体系仅表现出半导体性质. 并且体系由直接带隙半导体转变为了间接带隙半导体, 带隙值减小, 导电能力增强, 表明Cu掺杂LiMgN稀磁半导体可以通过调节Li的含量来实现电性和磁性的调控.

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, Cu掺杂LiMgN后, 在费米能级附近跨过费米能级的子带, 主要是自旋向下的Li2s, N2p和Cu3d态电子. 对比图2纯LiMgN的态密度图可以发现, 由于Cu的掺入, 在价带的Li2s, N2p的态密度峰1和2明显减小, 并在费米能级附近出现新的峰3与Cu3d态电子态密度峰3重叠, 表明Li2s态, N2p态和Cu3d态电子轨道发生了强烈的杂化作用, 正是这种sp-d杂化作用, 使体系能级发生劈裂, 自旋向下的Cu3d态电子分裂出的t_{2g}能级被推到费米能级之上, 使其成为半填满状态, 这将导致体系自旋向上的电子数稍多于自旋向下的电子数, 从而使体系产生净磁矩. 由图4(d)的总态密度可以看出, 自旋向上和自旋向下的态密度在费米能级附近发生劈裂, 对费米能级以下的占据态进行积分计算, 得到体系的净磁矩为1.04μ_B(表3). 图4(b)为Cu掺杂LiMgN后Li不足时的分波态密度图, 可以看出, 当Li不足时, 价带上Li2s, N2p对应的峰1, 峰2进一步减弱, 而峰3加强, 且跨过费米能级的态密度增大, 表明Li空位使体系sp-d杂化增强, 将t_{2g}能级继续往费米能级上方推, 原本被两个电子占据的t_{2g}能级变为仅由1个电子占据, 从而增大了体系的半金属能隙和净磁矩. 图4(c)为Cu掺杂LiMgN后Li过量时的分波态密度图, 当Li过量时, 价带中Li2s, N2p对应的峰1, 峰2在Cu掺入的基础上均增强, 而在费米能级附近新增的峰3消失. 且Cu3d电子态密度峰1, 峰2对应的e_g能级和t_{2g}能级向低能级移动, 表明Li的过量反而使体系sp-d杂化作用减弱, 轨道劈裂减小, 体系净磁矩减小. t_{2g}能级完全被电子占据, 体系半金属性消失, 仅表现出半导体性质.

掺杂体系的稳定性可根据体系的形成能E_f[29]来判断:

$$E_f = E[Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N] - E[LiMgN] - n_{Cu}\mu_{Cu} + n_{Mg}\mu_{Mg} \pm n_{Li}\mu_{Li}, \quad (1)$$

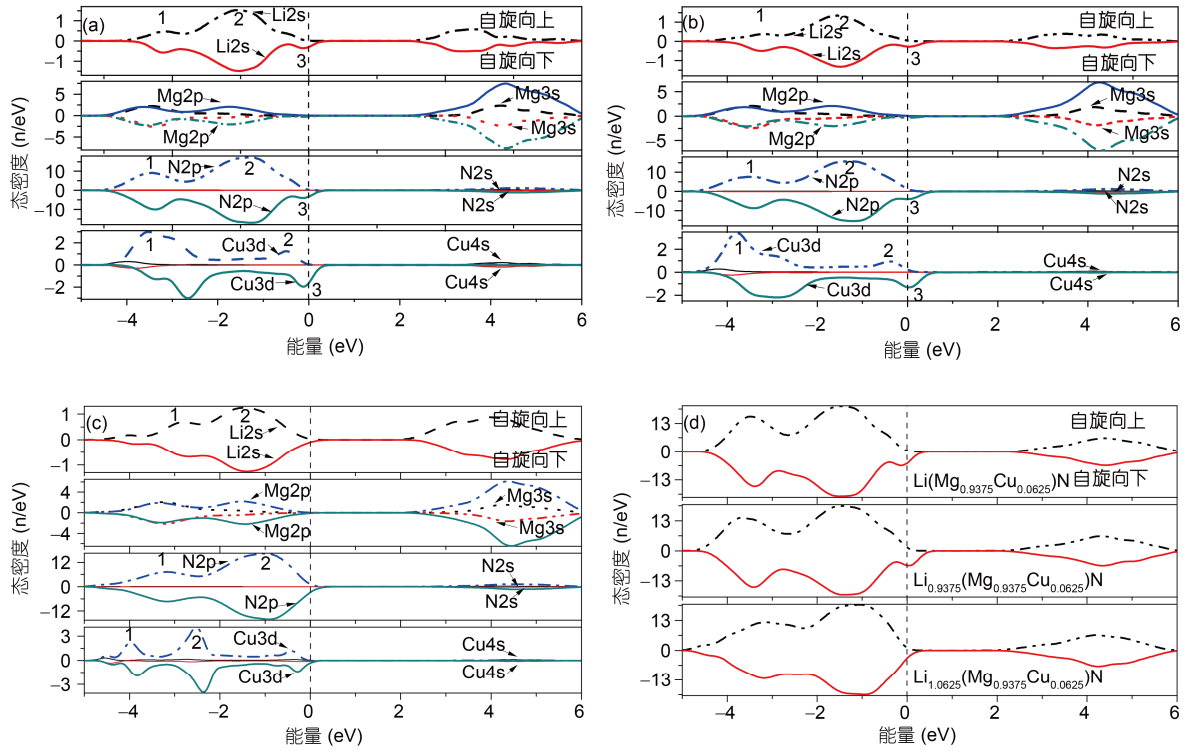


图 4 (网络版彩色)掺杂体系的分波态密度图. (a) $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (b) $Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (c) $Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (d) 总的态密度图

Figure 4 (Color online) The part density of states. (a) $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (b) $Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (c) $Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$; (d) total density of states

表 3 Cu 掺杂 LiMgN 及 Li 过量和 Li 不足时 $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ 的带隙、杂质带宽度、半金属能隙、磁矩和形成能

Table 3 The band gaps, impurity energy bands, half-metallic energy gaps, magnetic moments, and formation energies of $Li_{1\pm y}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ with excess and deficient of Li

晶胞 $Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$	带隙 E_g(eV)	杂质带宽度(eV)	半金属能隙(eV)	磁矩(μ_B)	形成能(eV)
$Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$	2.41	0.18	0.09	1.04	2.23
$Li_{0.9375}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$	2.45	0.24	0.14	1.76	1.50
$Li_{1.0625}(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$	2.13	–	–	0.66	2.80

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Cu, Mg, Li的化学势为各自稳定结构下的单质能量. 由(1)式计算的结果如表3所示, Cu掺杂LiMgN后体系稳定性较纯LiMgN略有降低, 而Li空位可以提高Cu掺杂体系的稳定性, 这与Sato等人[13]利用Korringa-Kohn-Rostoker的方法发现Li空位可抑制Mn掺LiZnAs等体系的亚稳态分解相符. 根据Zener[30]理论, 体系的居里温度(T_c)与$n_{3d}(E_F)$和杂质带宽度W存在如下关系:

$$T_c \propto W \cdot n_{3d}(E_F), \tag{2}$$

其中$n_{3d}(E_F)$为Cu3d电子在费米能级处的态密度. Li空位可提高Cu3d电子在费米能级处的态密度, 增大杂质带宽度, 所以空位Li可提高Cu掺杂LiMgN体系的居里温度.

2.3 $Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$体系的光学性质

对材料光学性质的研究, 是从侧面分析研究材料电子结构等相关物理性质的有效技术手段. 根据半导体光学性质, 在线性响度范围内半导体的宏观光学性质能够用复介电函数$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_r(\omega)+i\varepsilon_i(\omega)$来描述, 其中, $\varepsilon_r=n^2(\omega)+k^2(\omega)$, $\varepsilon_i=2nk$. 根据直接跃迁定义和克喇末-克朗尼格(Krames-Kronig)色散关系可得晶体的介电函数虚部、实部、反射率、吸收系数、复折射率等[31].

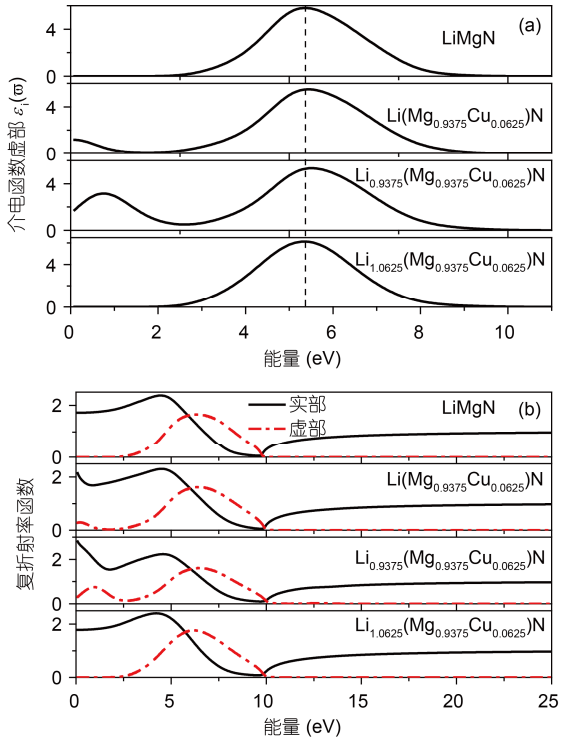


图 5 (网络版彩色)纯 LiMgN 及掺杂体系的介电函数虚部(a)和复折射率函数(b)

Figure 5 (Color online) The imaginary part of dielectric function (a) and the complex refractive index function (b) of LiMgN before and after doped

纯LiMgN和掺杂体系的介电函数虚部如图5(a)所示，能级间的跃迁产生了其光谱. 可以看出，LiMgN主要有对应光子能量为E=5.2 eV的介电峰，对比态密度图2(b)可知，这对应着体系的直接跃迁阈，主要是价带N2p态电子向导带Mg2p态跃迁的结果. Cu掺杂后，一个明显的现象是在低能区出现了1个新的介电峰，且之前的介电峰峰值略有减弱. 这主要是Cu掺杂后在带隙中引入了杂质带，价带电子向杂质带跃迁产生的介电峰. 之前的介电峰变弱则是由于掺杂引入杂质带后能级间的相对跃迁几率变小. 当Li不足时，新增介电峰峰值变大，对应着体系杂质带宽度和Cu3d电子在费米能级附近的态密度增大. 而Li过量时，杂质带并入价带，所以新增介电峰消失.

由图5(b)的复折射率函数可以看出，纯LiMgN在E<2.5 eV的低能区虚部$n(\varepsilon_i)$为0，而实部$n(\varepsilon_r)$趋于常数；在E>9.5 eV的高能区虚部的值为0，实部的值也逐渐趋于常数，表明LiMgN体系对过低频和过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. Cu掺杂后复折射率函数在高能区基本无变化，但在低能区实部和虚部均有明显变化，增大了体系对低频电磁波的吸收. 当Li不足时，其实部和虚部在低能区变化范围更大更剧烈，体系增大了对低频电磁波的吸收范围和强度，这也与能带和态密度的变化相符. 而当Li过量时，实部和虚部的变化与纯LiMgN几乎一样，这也与两体系能带结构相似对应.

3 结论

本文采用平面波超软赝势和局域自旋密度近似的第一性原理计算方法，对本征态LiMgN和新型稀磁半导体$Li_{1\pm y}(Mg_{1-x}Cu_x)N$ (x=0.0625, y=0.0625)的超晶胞进行了几何结构优化，计算并分析了它们的电子结构、形成能及光学性质等. 结果表明，Cu的掺入使得Cu3d态同时与Li2s和N2p态发生sp-d轨道杂化，产生自旋极化杂质带，使体系表现出半金属性，并产生净磁矩. 当Li空位时，体系轨道杂化增强，杂质带宽度增大，半金属能隙增大，半金属性增强，同时净磁矩也增大，且体系的形成能降低，居里温度提高. 而当Li过量时，体系杂化明显减弱，半金属性消失，仅表现为半导体性质，但带隙值减小，电导能力增强，表明LiMgN半导体可以实现自旋和电荷注入机制的分离. 通过比较光学性质发现，Cu掺入后体系在低能区出现新的介电峰，且当Li不足时介电峰增强，同时复折射率函数也发生明显变化，体系对低频电磁波吸收加强.

参考文献

1 Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. Rev Mod Phys, 2004, 76: 323–410

2 Kaczkowski J, Jezierski A. *Ab initio* calculations of magnetic properties of wurtzite $Al_{0.9375}TM_{0.0625}N$ (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Acta Phys Polon A, 2009, 115: 275–277

3 Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. Nat Mater, 2010, 9: 965–974

4 Sato K, Bergqvist L, Kudrnovsky J, et al. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. Rev Mod Phys, 2010, 82: 1633–1690

5 Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science, 1998, 281: 951–956

6 Potashnik S J, Ku K C, Chun S H, et al. Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Appl Phys Lett, 2001, 79: 1495–1497

7 Yan Y F, Li J B, Wei S H, et al. Possible approach to overcome the doping asymmetry in wideband gap semiconductors. Phys Rev Lett, 2007, 98: 135506

8 Mašek J, Kudrnovský J, Máca F, et al. Dilute moment n-type ferromagnetic semiconductor Li(Zn, Mn)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. Phys B-Cond Matter, 2012, 407: 2950–2953

14 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: 081203

15 Ding C, Qin C, Man H Y, et al. NMR investigation of the diluted magnetic semiconductor $Li(Zn_{1-x}Mn_x)P$ ($x = 0.1$). Phys Rev B, 2013, 88: 041108

16 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

17 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 (Chin Ver), 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]

18 Lin Z, Guo Z Y, Bi Y J, et al. Ferromagnetism and the optical properties of Cu-doped AlN from first-principles study (in Chinese). Acta Phys Sin, 2009, 58: 1917–1923 [林竹, 郭志友, 毕艳军, 等. Cu掺杂的AlN铁磁性和光学性质的第一性原理研究. 物理学报, 2009, 58: 1917–1923]

19 Roy A, Bennett J W, Rabe K M, et al. Half-Heusler semiconductors as piezoelectrics. Phys Rev Lett, 2012, 109: 037602

20 Kuriyama K, Nagasawa K, Kushida K. Growth and band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN. J Cryst Growth, 2002, 237: 2019–2022

21 Kuriyama K, Taguchi R, Kushida K, et al. Growth and band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiZnN. J Cryst Growth, 1999, 198: 802–805

22 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

23 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys Rev B, 1990, 41: 7892–7895

24 Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. J Phys Chem, 1992, 96: 9768–9774

25 Kieven D, Lenk R, Naghavi S, et al. I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: *Ab initio* calculations. Phys Rev B, 2010, 81: 075208

26 Wu Q Y, Huang Z G, Wu R, et al. Cu-doped AlN: A dilute magnetic semiconductor free of magnetic cations from first-principles study. J Phys-Condens Matter, 2007, 19: 056209

27 Liu B G. High-spin-polarized nano-materials for spintronics (in Chinese). Physics, 2003, 32: 780–782 [刘邦贵. 纳米级自旋电子学材料取得重要进展. 物理, 2003, 32: 780–782]

28 Wang A L, Wu Z M, Wang C, et al. First-priciples study on Mn-doped LiZnAs, a new diluted magnetic semiconductor (in Chinese). Acta Phys Sin, 2013, 62: 137101 [王爱玲, 毋志民, 王聪, 等. 新型稀磁半导体Mn掺杂LiZnAs的第一性原理研究. 物理学报, 2013, 62: 137101]

29 Janotti A, Walle C G V. Native point defects in ZnO. Phys Rev B, 2007, 76: 165202

30 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: Cond Matter, 2004, 16: S5705–S5710

31 Shen X C. Semiconductor Spectra and Optical Properties (in Chinese). Beijing: Science Press, 2002 [沈学础. 半导体光谱和光学性质. 北京: 科学出版社, 2002]

Electronic structures and optical properties of new diluted magnetic semiconductor Cu-doped LiMgN

DENG JunQuan, WU ZhiMin, YANG WuQing, CUI YuTing, HU AiYuan, ZHAO RuoYu & WANG MinDi

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

Using first-principles density functional theory based on the full potential linearized augmented plane wave method and the local spin density approximation (LSDA), the geometric structures of pure LiMgN, Cu-doped LiMgN, and Cu-doped LiMgN with either excess Li or Li deficiency are optimized, and their electronic structures, half-metallic properties, formation energies and optical properties are calculated. The results indicate that Cu doping makes the Cu3d states hybridize with the Li2s and N2p states simultaneously, and this leads to sp-d orbital hybridization. The resulting system produces spin polarization impurity bands, displays half-metallic behavior and has a net magnetic moment. $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ is still a direct band gap semiconductor like LiMgN. The bottom of its conduction band and the top of its valance band are both at the G point in the Brillouin zone. The band gap of the material is 2.41 eV, which is slightly narrower than the value of 2.47 eV for LiMgN. There are a total of six impurity bands in the band gap. Three of these bands are in the spin-up band, and the other three are in the spin-down band. In the spin-down band, the Fermi level goes through the impurity bands, and thus the material shows half-metallic properties. The half-metallic energy gap is 0.09 eV. The strong sp-d orbital hybridization causes the energy level to split, and the t2g energy level of the Cu3d state electrons in the spin-down band is pushed above the Fermi level, which leads to half-filled states. The number of spin-up electrons is slightly more than that of the spin-down electrons, and the $Li(Mg_{0.9375}Cu_{0.0625})N$ system has a $1.04\mu_B$ net magnetic moment. The properties of the Li-deficient or Li-excess systems are affected by the stoichiometric number of Li in each case. In the Li-deficient compounds, the Li vacancies strengthen the sp-d orbital hybridization, and make the impurity band width, the half-metallic properties, the net magnetic moment, and the Curie temperature increase, while the formation energy decreases from 2.23 to 1.50 eV. In contrast, the half-metallic behavior of the Li-excess Cu-doped LiMgN vanishes, and the system becomes an indirect band gap semiconductor, although its band gap narrows to 2.13 eV, and its conductive properties become stronger. These results show that the LiMgN semiconductor is a realistic candidate diluted magnetic semiconductor material with decoupled charge and spin doping, in which the charge and the spin can be injected separately via Li off-stoichiometry and Cu isovalent doping. The calculated dielectric function indicates that these Cu-doped systems have a new dielectric peak in the low-energy region. The Li deficiency enhances both the dielectric peak and the absorption of low-frequency electromagnetic waves, while there is an obvious change in the complex refractive index function.

Cu-doped LiMgN, electronic structures, optical properties, first-principles calculations

doi: 10.1360/N972014-00974