

Fe 掺杂 SnO₂ 稀磁半导体超精细场的第一性原理计算

张乔丽 袁大庆 范 平 左 翼 郑永男 马小强 梁珺成 朱升云

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 采用基于密度泛函理论线性级加平面波方法的 WIEN2k 程序, 计算 Fe 掺杂 SnO₂ 稀磁半导体的电子结构和磁性, 计算中性电荷态 Fe⁰ 和电荷受主态 Fe¹⁺ 或 Fe²⁺。结果表明, Fe 掺杂 SnO₂ 的基态都是铁磁态, O 空位更容易出现在 Fe 原子周围。中性电荷态 Fe⁰ 磁矩较小, Fe¹⁺ 或 Fe²⁺ 态磁矩变大, 并且计算的磁超精细场和磁矩与穆斯堡尔谱测量结果相符合。电子结构分析表明, 掺杂 Fe-3d 轨道与氧八面体 O-2p 轨道相互作用, 造成 3d 轨道能级分裂。不同电荷态下, 能级分裂的程度不同, 从而影响电子填充 3d 轨道的模式。3d 轨道中未成对电子数增加, 处于高自旋态的 Fe 原子是产生巨磁矩的原因。

关键词 超精细相互作用, 第一性原理, WIEN2k, SnO₂, 稀磁半导体

中图分类号 O474

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.100520

稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductor)作为一种可能的自旋电子学(Spintronics)器件材料, 在信息科学方面具有巨大的应用前景。半导体材料可以通过掺杂导致磁性^[1-2]。其中, SnO₂ 具有优异的光学透明度和高化学稳定性, 是一种广泛应用的宽禁带 n-型半导体材料, 通过掺杂过渡金属(Transition Elements, TM)可以制备成稀磁半导体。2003 年, Ogale 等^[3]采用脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)方法制备的过渡金属 Co 掺杂的 SnO₂ 薄膜, 其铁磁性能保持到 650 K 高温, Co 离子的平均磁矩高达 $7.5\mu_B \pm 0.5/\text{Co}$, 存在巨磁矩现象, 这是首次在稀磁半导体中发现巨磁矩现象。SnO₂ 基稀磁半导体具有高铁磁转变温度的特性, 引起了人们的极大关注。随后, 采用不同方法制备了过渡金属 Fe、Cr、V、Ni 等掺杂 SnO₂ 薄膜, 发现均具有高温铁磁性^[4-8]。Fitzgerald 等^[9]制备了 Sc 到 Zn 十种过渡金属掺杂 SnO₂ 的样品并测量其磁性。对比各种过渡, 金属掺杂 SnO₂ 的磁性, Fe 掺杂 SnO₂ 的平均磁矩最大但是没有发现巨磁矩现象, 且 V 掺杂样品也没有铁磁性。

Hu 等^[10]采用超软赝势的 VASP 程序包计算了 Fe 掺杂 SnO₂(Fe_{0.125}Sn_{0.875}O₂)的电子结构和磁性, 认为掺杂 Fe 后使得晶格扭曲, 认为 O-2p 和 Fe-3d 电子间的直接交换作用导致铁磁和反铁磁超交换作用

之间的竞争。而 Coey^[11]和 Fitzgerald^[9]等采用穆斯堡尔谱方法研究了 PLD 方法制备的 Fe 掺杂 SnO₂ 薄膜, 室温的穆斯堡尔谱结果表明 Fe 的超精细场为 51.6 T。

由于不同的制备方法及制备条件, 不同实验室的结果之间存在差异, 甚至同一掺杂材料是否存在铁磁性也存在争议。原则上说, 样品制备过程工艺的差异, 造成样品缺陷、磁畴、多晶、杂质相等差异, 都会对结果产生影响。因此从理论上认识并解释不同基体和掺杂的稀磁半导体磁性起源, 澄清不同实验结果的争议就成为了必然。

1 研究体系和计算方法

1.1 研究体系

SnO₂ 是金红石结构, 其原胞具有四方结构, 晶格常数取实验值 $a=b=0.4737\text{ nm}$, $c=0.3185\text{ nm}$ ^[11], 空间群为 P42mm, 含两个 Sn 原子和四个 O 原子, 其 Wyckoff^[12]占位分别是 Sn 为 2a(0,0,0), O 为 4f(0.307, 0.307, 0)。该结构中 Sn 只有一种晶格位置, Sn 原子被畸变氧八面体包围, 即长方形平面的四个 O 原子(标记为 O1)和两个顶点的 O 原子(标记为 O2)。计算 Fe 掺杂金红石结构 SnO₂ 时, 采用 2×2×2 的超胞, 如图 1 所示。其中最大的原子为 Sn 原子, 较小的原子为氧原子, 被铁取代的 Sn 原子分

国家自然科学基金(No.11305271、No.91126002)和科技部重大专项(No.2012ZX06004-005-005)资助

第一作者: 张乔丽, 女, 1982 年出生, 2012 年于中国原子能科学研究院获博士学位, 研究领域为计算物理

通讯作者: 朱升云, E-mail: zhusy@ciae.ac.cn

收稿日期: 2014-05-04, 修回日期: 2014-08-25

别用 1-4 标识。超胞中有 16 个 Sn 原子和 32 个 O 原子, 将其中一个 Sn 原子用 Fe 原子取代, 得到 $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2$, 掺杂比例为 6.25%。计算考虑了体系的两种电荷态, 分别对应 Fe^0 (中性杂质态) 和 Fe^{1-} 或 Fe^{2-} (电荷受主态)。其中, Fe^{1-} 或 Fe^{2-} 通过施加背景电荷或氧空位实现。

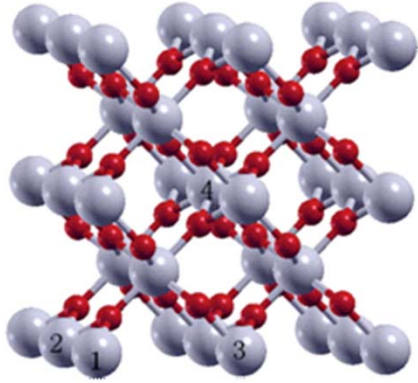


图 1 包含 48 个原子 $2\times 2\times 2$ SnO_2 超胞结构示意图
Fig.1 48-atom $(2\times 2\times 2)$ supercell of rutile SnO_2 structures.
The large and small spheres represent the Sn and O atoms, respectively.

1.2 计算方法

本文采用基于全势线性缀加平面波 (Full Potential-Linearized Augmented Plane-wave, FP-LAPW) 的材料模拟软件 WIEN2k 对 Fe 掺杂 SnO_2

的进行晶格弛豫和自旋极化计算。交换关联势采用 Perdew 等提出的交换关联能表达式^[13]。计算中 Sn、O、Fe 的 muffin-tin 球半径分别取 0.104 nm、0.091 nm、0.104 nm。控制基函数大小的收敛参数 $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ 设为 7, 其中 R_{mt} 为原子球半径的最小值, K_{max} 为倒格子空间 K 矢量最大值。第一布里渊区网格按 $4\times 4\times 4$ 选取, 对应 32 个 k 点, 能量收敛标准 0.000 01 Ry。对于掺杂体系, 结构弛豫时允许超胞内部原子位置移动, 超胞体积不变, 晶格常数固定在实验值, 即 $2\times 2\times 2$ 超胞边长 $2a$ 、 $2b$ 、 $2c$ 都不变, 直到作用在原子上的力小于 $0.5 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶格弛豫

首先, 计算了晶格弛豫后 Fe 与最近邻 O 原子的键长, 如表 1 所示。其中, O1 位于八面体底面, O2 位于八面顶点。晶格弛豫结果表明 $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2$ 和 $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+1\text{e}$ 这两种超胞, Fe 与 O1 之间的距离大于 Fe 与 O2 之间的距离, 与晶格弛豫前的距离相反, 是各项异性弛豫。而含有氧空位的超胞 $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}$ 是各项同性弛豫。

表 1 晶格弛豫后 Fe 与最近邻 O 原子的键长(nm)
Table 1 Final distances from the Fe impurity to its nearest neighbors (nm).

超胞 Supercells	d1(Fe-O1)			d2(Fe-O2)		
SnO_2	0.205 1			0.205 7		
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2$	0.192 5			0.192 2		
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+1\text{e}$	0.202 6			0.202 0		
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+2\text{e}$	0.204 7			0.202 7		
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}(\text{V}_{\text{O1}})$	0.200	0.200	0.203	0.194	0.193	
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}(\text{V}_{\text{O2}})$	0.192 4	0.192 4	0.192 4	0.192 4	0.193 8	
$(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}(\text{V}_{\text{O3}})$	0.201 1	0.201 1	0.201 7	0.201 8	0.198 3	0.206 7

2.2 超精细场

磁超精细场是核外围绕的电子分布在核位置处产生的磁场, 其与核的核矩 (磁矩和电四极矩) 相互作用使核能级劈裂, 实验上可以用穆斯堡尔谱测量核能级劈裂, 并得到磁超精细场, 给出核外电子分布的信息。核外电子引起的磁超精细场有三项来源, 分别是费米接触场、偶极场和轨道场。表 2 分别给出了具有 O 空位以及不同 Fe 化合价的 SnO_2 超

胞的磁矩(M^{Sc})、Fe 原子的磁矩(M^{Fe})、总超精细场 (Hyperfine field, HFF) 及其三个分量, 分别是费米接触场 (Fermi contact field, FCF)、轨道场 (Orbital field, OF) 和偶极场 (Dipolar field, DF)。

从表 2 中可以看出, Fe^0 的超胞中原子的磁矩为 $1.7\mu_{\text{B}}$, 其值明显小于 Fe^{1-} 、 Fe^{2-} 以及含有 O 空位超胞的结果。表 2 还给出了内层电子和价电子对费米接触场的贡献。由表 2 中数据可以看出, Fe 掺杂

SnO₂ 时, 价电子费米接触场为正值, 而加入 O 空位后, 价电子的费米接触场变为负值, 方向发生改变。另外, 轨道对超精细场的贡献很小, 总超精细场主要是费米接触场和偶极场的贡献。当超胞中存在氧空位或者超胞为 Fe¹⁻、Fe²⁻ 时, 总超精细场明显大于只含有 Fe 掺杂的结果。存在氧空位与 Fe¹⁻、Fe²⁻ 的超胞计算出的磁超精细场与实验值基本符合, 从 51 T 的磁超精细场导出的磁矩约为 5 μ_B , 这与计算结果一致。

所有掺杂带电体系的费米接触场的结果接近一致, 但价电子和核芯电子在存在氧空位以及没有氧空位时的结果明显不同。没有氧空位时核芯电子对费米接触场的贡献(Core electron contribution, CE)明显大于存在氧空位的结果, 价电子对费米接触场的贡献(Valance electron contribution, VE)值的符号与 CE 的结果相反, 但存在氧空位时结果相同。该结果说明 Fe 原子的价态和氧空位对 Fe 掺杂 SnO₂ 的铁磁性起到非常重要的作用。

表 2 不同体系 Fe 原子的磁超精细场
Table 2 Calculated magnetic hyperfine fields at the Fe atoms for a series of SnO₂ supercell.

超胞 Supercells	M^{Fe}	M^{Sc}	HFF / T	FCF / T	VE / T	CE / T	OF / T	DF / T
(SnO ₂) ₁₅ FeO ₂	1.70	2.00	-22.8	8.1	-21.5	-13.4	3.1	-12.5
(SnO ₂) ₁₅ FeO ₂ +1e	3.99	5.00	-45.5	17.7	-51.6	-33.9	0.9	-12.5
(SnO ₂) ₁₅ FeO ₂ +2e	3.79	4.46	-43.9	16.3	-48.9	-32.6	1.2	-12.5
(SnO ₂) ₁₅ FeO(V _{O1})	3.75	4.49	-45.2	-5.3	-29.3	-34.6	1.9	-12.5
(SnO ₂) ₁₅ FeO(V _{O2})	3.62	4.36	-45.1	-5.5	-28.9	-34.4	1.8	-12.5
(SnO ₂) ₁₅ FeO(V _{O3})	3.99	4.92	-49.4	-9.3	-29.2	-38.5	1.6	-12.6

2.3 电子结构

Fe 的电子组态是 3d⁶4s², 当 Fe 在 O 八面体中心时, 受到晶体场作用, Fe 与 O 配位体的静电吸引, 造成 TM 最外层 d 电子轨道能级分裂。即 TM 的 3d 电子与 O 的 2p 轨道电子作用, d 态分裂为三度简并的 t_{2g} 和二度简并的 e_g 能级, t_{2g} 能级较低^[14]。当分裂能大于电子成对能时, d 电子趋向于占据低能态, 反之, 则趋向于占据较多的 d 轨道, 未成对电子数增加, TM 原子表现为高自旋态。

为了研究 Fe-3d 电子三度简并态对磁矩的影响, 我们计算了 Fe-3d 电子能级分裂后的态密度, 如图 2 所示。图 2(a)–(c)分别是 Fe⁰ 态超胞、Fe¹⁻ 态

超胞以及存在氧空位时的能级劈裂后的态密度。

从图 2(a)可以看出, Fe⁰ 的超胞中 Fe-3d 电子处于低自旋态, 仅有两个未成对电子, 因此磁矩为 2 μ_B /Fe; 图 2(b)为 Fe¹⁻-3d 能级分裂后的态密度, Fe-3d 电子处于高自旋态, 5 个未成对电子, 超胞磁矩是 5 μ_B ; 图 2(c)含有 O 空位的超胞中 Fe²⁻-3d 能级分裂后的态密度, Fe 未成对电子变为 4 个, 超胞总磁矩中 Fe 的贡献接近 4 μ_B , 并且由于 O-2p 态与 Fe-3d 态的杂化, O 和 Muffin 球间隙区对磁矩的贡献增加, 总磁矩达到约 4.5 μ_B , 是单质 Fe 磁矩的两倍, 表现出巨磁矩现象。

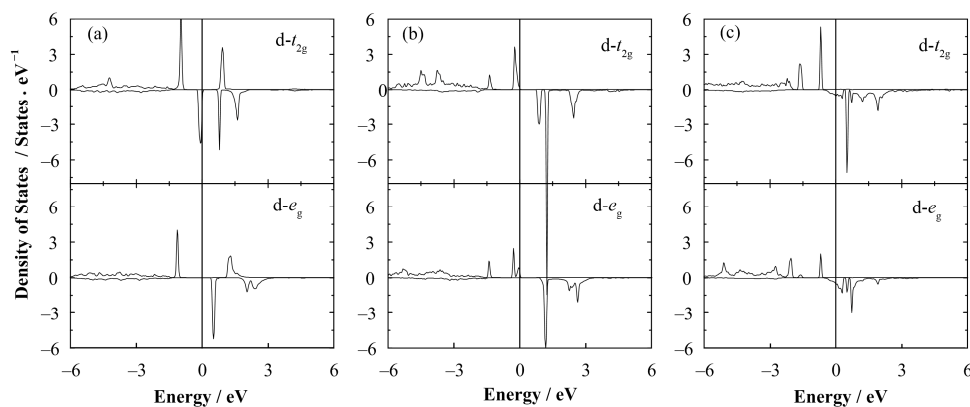


图 2 Fe-3d 能级分裂后的态密度
Fig.2 Densities of state of Fe-3d for a series of SnO₂ supercell.

3 结语

本文采用 WIEN2k 程序, 用自旋极化电子结构计算了中性电荷态 Fe^0 和电荷受主态 Fe^{1-} 或 Fe^{2-} 。结果表明, 所有 Fe 掺杂的 SnO_2 基态都是铁磁性的, O 空位更容易出现在 Fe 原子周围。中性电荷态 Fe^0 磁矩较小, Fe^{1-} 或 Fe^{2-} 态磁矩变大, Fe 原子处的磁超精细场分别为 49.4 T 和 45.5 T, 结果与文献[9]穆斯堡尔谱测量的 51.6 T 的结果相符。电子结构分析表明掺杂的 Fe-3d 轨道与氧八面体 O-2p 轨道相互作用, 造成 3d 轨道能级分裂, 改变了 Fe-3d 轨道的电子填充模式。Fe-3d 轨道中未成对电子数增加, 处于高自旋态的 Fe 原子是产生大磁矩的原因。

参考文献

- Cheng W, Liu G Q, Zhang F S, *et al.* Enhanced magnetism of SiC with He defects[J]. *Physics Letters A*, 2012, **376**: 3363–3367
- Cheng W, Liu G Q, Zhang F S, *et al.* Magnetism of hydrogen-irradiated silicon-carbon[J]. *Physics Letters A*, 2014, **378**: 1897–1902
- Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, *et al.* High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped $\text{SnO}_{2-\delta}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2003, **91**: 077205
- Punnoose A, Hays J, Thurber A, *et al.* Development of high-temperature ferromagnetism in SnO_2 and paramagnetism in SnO by Fe doping[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**: 054402
- Hong N H, Sakai J, Prellier W, *et al.* Magnetism in Ni-doped SnO_2 thin films[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**: 1697–1702
- Hong N H, Sakai J. Ferromagnetic V-doped SnO_2 thin films[J]. *Physica B*, 2005, **358**: 265–268
- Hong N H, Sakai J, Huong N T, *et al.* Role of defects in tuning ferromagnetism in diluted magnetic oxide thin films[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**: 045336
- Hong N H, Ruyter A, Prellier W, *et al.* Magnetism in Ni-doped SnO_2 thin films[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**: 6533–6538
- Fitzgerald C B, Venkatesann M, Domeles L S, *et al.* Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO_2 [J]. *Physical Review B*, 2006, **74**: 115307
- Hu S J, Yan S S, Yao X X, *et al.* Electronic structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{0.125}\text{Sn}_{0.875}\text{O}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2007, **75**: 094412
- Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, *et al.* Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**: 1332–1334
- Wyckoff R W G. *Crystal structures*[M]. 2nd ed. New York: Interscience, 1963, I: 239
- Perdew J P, Wang Y, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**: 3865–3867
- Terakura K, Oguchi T, Williams A R, *et al.* Band theory of insulating transition-metal monoxides: band-structure calculation[J]. *Physical Review B*, 1984, **30**: 4734–4747

Ab initio calculations of magnetic hyperfine field in Fe-doped SnO_2

ZHANG Qiaoli YUAN Daqing FAN Ping ZUO Yi ZHENG Yongnan

MA Xiaoqiang LIANG Juncheng ZHU Shengyun

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract Background: The study of the diluted ferromagnetic semiconductors with a curie temperature well above room temperature has been paid too much attention, which has potential applications in spin electronics. **Purpose:** For a better understanding of the origin of the ferromagnetism, especially in the presence of O vacancies, the microscopic electronic structure and hyperfine fields are required. **Methods:** An *ab initio* calculations magnetic hyperfine fields in the Fe doped SnO_2 were performed by the Wien2k code embodying the full-potential linearized augmented plane-wave method for two charge states of the impurity that occupies two different cases of the neutral impurity state Fe^0 and the charged acceptor state Fe^{1-} or Fe^{2-} . The Fe doped SnO_2 can provide one or two electrons via oxygen donor vacancies. **Results:** The present results illustrate clearly that the energy level splitting of the Fe-3d orbit with O vacancies and without O vacancies for the $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+1\text{e}$ and $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+2\text{e}$ valences resulted in the increasing of the unpaired electrons and the leading of Fe atoms into the high spin states, producing the giant magnetic moment. **Conclusion:** The calculated Fe magnetic moment for the $(\text{SnO}_2)_{15}\text{FeO}_2+1\text{e}$ is $5\mu_B$, which is consistent with the magnetic moment of $5.1\mu_B$ measured by the Mössbauer spectroscopy.

Key words Hyperfine interaction, The first principles, WIEN2k, SnO_2 , Diluted magnetic semiconductor

CLC O474