DOI:10.19431/j. cnki. 1673-0062.2020.06.013

Cr 元素掺杂碳化硅导致铁磁性的第一性原理研究

唐盛安,张根发,毛 飞*

(南华大学核科学技术学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:基于第一性原理研究了 Cr 元素掺杂 3C-SiC 的电子结构和磁性,揭示了 Cr 元 素掺杂 3C-SiC 的磁矩形成以及铁磁耦合的微观物理机制,发现同时引入 N 元素后 Cr 元素掺杂 3C-SiC 的形成能大幅降低,并对其形成能降低的机理进行了系统的讨论, 给出了合理的解释,在过渡金属掺杂时引入 N 元素能够显著地降低磁性杂质的形 成能。 关键词:稀磁半导体;第一性原理;电子结构;室温铁磁性;形成能 中图分类号:0561 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2020)06-0073-05

Study of the Ferromagnetism of Cr Doped SiC Based on First-Principles Calculations

TANG Shengan, ZHAGN Genfa, MAO Fei*

(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In this paper, the electronic structure and magnetic properties of Cr doped 3C-SiC are studied based on the first-principles calculations. The mechanism for magnetism formation and ferromagnetic coupling of Cr doped 3C-SiC is revealed, and found that the formation energy of Cr doped 3C-SiC is greatly reduced by the introduction of N atoms. The mechanism for the lower formation energy of Cr-N codoped 3C-SiC is systematically discussed, and a reasonable explanation is given in the paper. The formation energy of TM doped 3C-SiC is significantly decreased by the introduction of N impurity.

key words: diluted magnetic semiconductor; first-principles; electronic structure; room temperature ferromagnetism; formation energy

收稿日期:2020-06-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11975119;11505092);湖南省教育厅科学研究项目(18B261)

作者简介:唐盛安(1993—),男,硕士研究生,主要从事离子辐照损伤效应方面的研究。E-mail:15211445821@163. com。*通信作者:毛 飞(1986—),男,副教授,博士。主要从事离子辐照损伤效应方面的研究。Email:maofei@mail.bnu.edu.cn

0 引 言

近年来,对于以碳化硅、氮化镓和氧化锌为代 表的第三代宽带隙半导体的改性研究和应用被研 究人员广泛关注。大量研究表明通过过渡金属 (transition metal,TM)元素掺杂半导体可以获得稀磁 半导体(diluted magnetic semiconductor,DMS)^[14]。 稀磁半导体于上世纪被发现^[5],受限于当时的技 术条件,纯度达不到使用标准,并且材料的居里温 度极低,不具备实际应用价值。现在已经有实验 研究和理论探索都证实TM 元素掺杂半导体可以 实现室温铁磁性。TM 掺杂已经成为制备稀磁半 导体的有效途径^[68]。

碳化硅材料的物理性质优良,受到广泛关注, 它的带隙宽,电子漂移速率高,导热率高,并且化 学性质稳定。C. G. Jin 等人^[9]进行了 Cr 掺杂碳 化硅的试验,研究发现其居里温度大于室温,这说 明通过 Cr 掺杂碳化硅可以制备出具有室温铁磁 性的 DMS 材料。赵玉宝等人^[10]基于第一性原理 计算研究了 TiO₂ 的电子结构以及态密度,发现 TiO,结构具备光化学特性以及光催化活性。周 鹏力等人^[11]在 B-Al 共掺杂 3C-SiC 的研究中发 现,B-Al 共掺杂 3C-SiC 比单个 B 掺杂 3C-SiC 具 有更小的晶格畸变,但是并没有对其形成机制给 出详细的解释。Shaposhinikov 和 Sobolev^[12]基于 第一性原理对 Cr、Mn 和 Fe 掺杂 6H-SiC 体系进行 研究,发现无论金属原子取代 C 的位置还是 Si 的 位置,掺杂体系都表现出半金属性和铁磁性,另外 Fe 掺杂碳化硅体系在 Fe 粒子数比为 2% 时也表 现出铁磁性,但是并没有对铁磁性的形成机制给 出合理的解释。掺杂结构的形成能是衡量掺杂是 否具备可行性的一个重要标准。TM 原子直径大 于 Si 原子和 C 原子的直径,因此 TM 掺杂碳化硅 引起晶格体积变大,导致掺杂缺陷的形成能偏高 的问题,针对这个问题一直没有给出很好的解决 办法。

1 理论模型

第一原理模型基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)来求解系统的总能量和电 子结构,使用模守恒赝势来描述晶体中的价电子 与离子芯之间的相互作用,采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)处理交 换关联泛函。 平面波截断能设置为 816 eV,这个数值是根据在不同截断能取值下的总能量的收敛性测试而选择的结果,在 816 eV 条件下,计算精度可以达到本研究的要求。对初始晶格结构进行几何优化计算时,原子坐标与晶胞同时进行结构弛豫,系统能量自洽计算的收敛标准为 1×10^{-10} eV。布里渊区采用 $2 \times 2 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 方法进行 k 点抽样,根据布里渊区不同的 k 点取值所获得的总能量来选择适当的抽样方法。 $2 \times 2 \times 2$ 和 $3 \times 3 \times 3$ 抽样下的总能量差值不超过 0.01 eV,因此,布里渊区 $2 \times 2 \times 2$ 的 k 点抽样已经能够满足研究要求。

现代密度泛函理论是由 Hohenberg-Kohn 理 论和 Kohn-Sham 方程实现的。基于 Hohenberg-Kohn 理论,通过能量变分原理使得系统的总能量 达到最低从而得到正确的电子密度,进一步计算 可以得到系统的各种基态性质,例如电子结构和 磁学性质。由于多电子体系内部的相互作用非常 复杂,Kohn-Sham 方程提出将多电子的哈密顿算 符转化为虚拟的单电子有效哈密顿算符,其表达 式为:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \nu_{\text{eff}}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1)$$

式(1)中 $\nu_{eff}(r)$ 表示单电子有效势, ε_i 表示轨道 $\phi_i(r)$ 的轨道能。这个公式可根据设定的计算精 度进行自洽计算,收敛后得到方程的自洽解。然 而在实际应用中却没有办法精确算出电子的交换 关联能,局域密度近似(local density approximation, LDA)的提出有效地解决了这个问题。由于 DFT 理论自身并没有做任何近似,且对基态是严格成 立的。在实际应用中交换关联能的具体形式是未 知的,LDA 提出用交换关联势的积分形式表示交 换关联能,表达方式如下:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[p(r)]}{\delta p} = \zeta_{xc}(p) + p \frac{\delta \zeta_{xc}(p)}{\delta p} (2)$$
$$E_{xc}[\rho] = \int \zeta_{xc}[\rho, \nabla \rho] \rho(r) dr \qquad (3)$$

式(2)和式(3)中 $\rho(r)$ 表示电子密度, $\zeta_{xx}[\rho(r)]$ 表示均匀电子气中单个电子的交换关联能。交换 关联能包括交换能和关联能,其表达式如下:

$$\zeta_{xc}[\rho(r)] = \zeta_{x}[\rho(r)] + \zeta_{c}[\rho(r)] \quad (4)$$

$$\zeta_{x}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3\rho}{\pi}\right]^{\frac{1}{3}}$$
(5)

式(4)和式(5)中 $\zeta_c[\rho(r)]$ 可以通过蒙特卡罗方法得出。LDA 在处理金属体系时能够得到比较

满意的结果,但是在处理电子密度空间变化较大的体系时并非如此,因而广义梯度近似(generalized gradient approximation,GGA)被提出, 其表达式如下:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[p(r)] = \int \zeta_{xc}[p(r)]p(r)\,\mathrm{d}r \qquad (6)$$

式(6)中 GGA 相比 LDA 增加了一项电子密度梯 度展开因子,使得 GGA 的计算结果在 LDA 的基 础上更加精确。目前 GGA 已经发展了 LM(Langreth-Mehl), PW91 (Perdew-Wang 91)和 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)等多种形式。

2 结果与讨论

在研究掺杂结构之前,首先测试本征 3C-SiC 的晶胞结构。本研究对 3C-SiC 的优化之后的晶 格常数为 0.435 5 nm,而其实验值为 0.436 nm, 因此,可以认为本文所使用的计算模型是合理的。 进而对掺杂晶胞做结构优化计算,结构优化时调 整原子位置与晶胞大小从而达到能量最低的构 型,得到基态波函数,然后对基态波函数做非自洽 计算、能带结构和态密度计算等,可以得到掺杂体 系的电子密度分布、投影态密度和电子自旋密度 分布等。

未掺杂情况下的碳化硅没有磁矩,这是由于 在碳化硅晶格中每个原子与4个异种原子以共价 键的形式相连,原子最外层电子达到相对稳定,晶 胞中不存在未配对电子。TM 引入碳化硅晶格之 后,原本稳定的晶格结构中存在未配对的电子,因 此无论是 Cr 掺杂 3C-SiC 还是 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 都具备磁矩,两种构型的磁矩和极化能如表1 所示。Si原子的氧化性比C原子弱,在3C-SiC晶 体中Si原子贡献4个电子分别与其相连的4个C 原子形成 Si-C 键。当 Cr 原子取代 Si 原子时, Cr 原子同样贡献 4 个电子与 C 原子形成 Cr-C 键, Cr 原子外层电子结构为4s¹3d⁵,与C原子形成化学 键之后 Cr 原子 3d 层剩余 2 个价电子,这两个电 子优先占据 3d 层 2 个态,因此 Cr 原子取代 Si 原 子后产生磁矩的理论值为 2µ_R。而 Cr-N 共掺杂 3C-SiC时,N原子比C原子多1个电子,在共掺杂 结构中 Cr 原子只需要提供 3 个电子与 C 原子形 成化学键, Cr 原子剩余价电子数目为 3, 因此 Cr-N 共掺杂时体系的总磁矩为 3µ_B。共掺杂结 构的电子自旋密度分布如图1所示,自旋主要集 中于 Cr 原子上, C 原子与 N 原子上存在少量的自

旋密度,表明共掺杂体系的磁矩局域化程度较高。 V.A.Gubanov等人^[13]对 Cr_{si}的磁矩计算结果为 1.6 μ_B ,而本文对两种掺杂体系的磁矩计算值分 别为2 μ_B 和2.91 μ_B ,因而本文的计算结果与理论 值符合得更好。

表 1 Cr 掺杂以及 Cr-N 共掺杂碳化硅的磁矩和极化能 Table 1 The magnetic moments and polarization energy of Cr and Cr-Ndoped 3C-SiC

掺杂元素	磁矩 µ _B /A・m ²	极化能/meV
$\mathrm{Cr}_{\mathrm{Si}}$	2.0	1 110.6
$\mathrm{Cr}_{\mathrm{Si}} ext{-}\mathrm{N}_{\mathrm{C}}$	2.91	1 185.9





掺杂体系的磁矩能否在室温或者高于室温的 环境中保持稳定取决于磁矩的极化能大小。极化 能的定义为掺杂体系在自旋非极化与自旋极化状 态下总能量的差值。根据平均场理论,要求掺杂 构型的极化能至少大于 26 meV 才能满足磁矩在 室温下保持稳定的要求。根据表 1 中的数据可以 得到,两种掺杂构型的极化能都远高于室温标准, 这说明无论是 Cr 掺杂还是 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 都能够获得较为稳定的磁矩。

表2给出了两种掺杂构型的晶格体积与形成 能。从表2中可以看出无论是Cr掺杂还是Cr-N 共掺杂,晶格体积相比未掺杂3C-SiC的体积要 大,这是由于Cr原子的直径大于Si原子直径,当 Cr原子取代Si原子时,由于Cr原子局部体积膨 胀而使得整个晶格体积变大,晶格畸变与晶格体

积变化量成正相关,则离子杂质的形成能也越大。 相比 Cr 掺杂 3C-SiC 的晶格体积变化, Cr-N 共掺 杂3C-SiC的晶格膨胀程度变小。为了研究共掺 杂体系的晶格畸变更小的原因,本文计算了N取 代 C 原子替位缺陷的总能量。表 2 中 N 掺杂 3C-SiC 的晶格体积小于未掺杂的晶格体积,这表明 N 原子的引入导致 3C-SiC 晶格轻微收缩。这是由 于 N 原子的直径小于 C 原子,并且由于 N 原子的 氧化性强于 C 原子, N 原子取代 C 原子时, N 原子 与 Si 原子之间的作用力比 C 原子与 Si 原子之间 的作用力更强。N原子引入后,晶格略微收缩,导 致掺杂后的晶格体积比未掺杂的晶格体积小。因 此,在 Cr-N 共掺杂情况下,N 原子的引入部分补 偿了由 Cr 原子引起的晶格畸变,从而使得 Cr-N 共掺杂的形成能比 Cr 掺杂的形成能更低。杂质 缺陷的形成能越小表示该缺陷的形成难度越低, 同时杂质原子在基体材料中能够达到的浓度越 高。就形成能来看, Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的性能相 比Cr掺杂3C-SiC更优。

表 2 掺杂结构的晶格体积与形成能

Table 2Volume and formation energy
of the supercell
containing bulk SiC, N_c , Cr_{si} and Cr_{si} - N_c

掺杂元素	晶格体积/nm ³	形成能/eV	_
3C-SiC	0.661 638		
N _c	0.656 656	-0.71	
$\mathrm{Cr}_{\mathrm{Si}}$	0.665 798	2.7	
$\mathrm{Cr}_{\mathrm{Si}}$ - N_{C}	0.661 913	1.55	

3d 轨道在正四面体晶体场中会发生劈裂,变 成低能的二重态(eg 态)和高能的三重态(t_{2g} 态),如图 2 所示。图 3 和图 4 分别表示 Cr 掺杂 和 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的态密度。图 3 显示,在 Cr 掺杂体系中只有自旋向上的 eg 态被完全占据, 而自旋向下的 eg 态 t_{2g} 态则是未占据态,总态密 度主要来自于 Cr-3d 轨道和 C-2p 轨道的贡献。 根据这两个轨道在费米能级附近的投影态密度, 可以判断这两个轨道之间存在较强的 p-d 耦合作 用。图 4 显示 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 中自旋向上的 eg 态被完全占据,且自旋向上的 t_{2g} 态被部分占 据,总态密度还是来自于 Cr-3d 轨道和 C-2p 轨道 的耦合作用,N 原子对于总态密度的贡献很小,可 以忽略不计。Cr 掺杂 3C-SiC 和 Cr-N 共掺杂 3C- SiC 的电子结构与本文对这两种掺杂体系的磁矩 计算结果符合得很好。



图 2 过渡金属元素的 3d 轨道在正四面 体场产生的晶体场劈裂

Fig. 2 Crystal field splitting of TM 3d orbitals in the tetrahedral crystal field

磁化能的大小关系到掺杂体系铁磁性的居里 温度大小,当外界温度超过掺杂体系的居里温度 时体系的铁磁性会发生转变。居里温度可以根据 平均场理论和海森堡模型估算^[14-16]:

$$k_{\rm B}T_{\rm c} = \frac{2}{3}\Delta E/c = \frac{2}{3}\Delta E/N \tag{7}$$

式(7)中 k_B 表示玻尔兹曼常数, T_c 表示居里温度, N 表示超晶胞中杂质原子数目。表 3 给出了 Cr 掺杂 3C-SiC 和 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的磁化能 以及对应的居里温度。从表中数据可以看到 Cr 掺杂和 Cr-N 共掺杂体系的居里温度都达到了室 温, 并且 Cr-N 共掺杂体系的居里温度远高于 Cr 掺杂体系。虽然平均场模型给出的居里温度高于 实际值, 可以认为是居里温度的上限值, 但仍然可 以看出 Cr-N 共掺杂体系的铁磁稳定性相比 Cr 掺 杂体系更加具备优势。







图 4 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的态密度图 Fig. 4 The density of states of Cr-N codoped 3C-SiC

表 3 Cr 掺杂以及 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的 磁化能和居里温度

 Table 3
 The magnetic energy andCurie temperature

 of Cr and Cr-N doped 3C-SiC

掺杂元素	磁化能/meV	居里温度/K
Cr _{Si}	125.6	485.2
Cr_{Si} - N_C	360.5	1 392.6

3 结 论

本研究结果表明,基于第一性原理对 Cr 掺杂 和 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 的缺陷形成能的比较,由 于 N 原子的引入能够部分补偿 Cr 原子取代 Si 原 子引发的晶格畸变,导致 Cr-N 共掺杂结构具有更 小的晶格畸变,因此 Cr-N 共掺杂相比 Cr 掺杂 3C-SiC 具有更低的形成能,这意味着 N 元素的引入 使 TM 杂质在基体 3C-SiC 半导体中的浓度更高。 本工作的计算结果显示 Cr 掺杂和 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 能够产生室温铁磁性,并且 Cr-N 共掺杂 3C-SiC 具有更稳定的铁磁性。结合两种掺杂体 系的计算结果和目前对 TM 离子掺杂的研究情况 来看,TM 元素与非金属元素共掺杂可以拓展稀 磁半导体的研究思路。

参考文献:

- [1] DIETL T, OHNO H, MATSUKURA F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors[J]. Science, 2000, 287(5455):1019-1022.
- WOLF S A, AWSCHALOM D D, BUHRMAN R A, et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future
 [J]. Science, 2001, 294 (5546) :1488-1495.

- [3] WALSH A, DA SILVA J L, WEI S H. Theoretical description of carrier mediated magnetism in cobalt doped ZnO[J]. Physical review letters, 2008, 100(25):256401.
- [4] PENG H, XIANG H J, WEI S H, et al. Origin and enhancement of hole-induced ferromagnetism in first-row d0 semiconductors[J]. Physical review letters, 2009, 102 (1):017201.
- [5] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review, 1965,140(4A):A1133-A1138.
- [6] ZHENG H W, WANG Z Q, LIU X Y. Local structure and magnetic properties of Mn-doped 3C-SiC nanoparticles [J]. Applied physics letters, 2011,99(22):25121-25123.
- [7] MANDAL S K, DAS A K, NATH T K. Microstructural and magnetic properties of ZnO:TM(TM=Co,Mn) diluted magnetic semiconducting nanoparticles [J]. Journal of applied physics,2006,100(10):43151-43158.
- [8] MOZZATI M C, GALINETTO P, AZZONI C B, et al. Magnetic order in TM-doped TiO₂ single crystals [J]. Physica status solidi, 2007, 4(3):1264-1269.
- [9] JIN C G, WU X M, ZHUGE L J, et al. Electric and magnetic properties of Cr-doped SiC films grown by dual ion beam sputtering deposition [J]. Journal of physics D: Applied physics, 2008, 41(3):50051-50054.
- [10] 赵玉宝,秦军,吴兆锋,等. 单斜态 TiO₂ 电子结构的 第一性原理研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2009,23(3):61-64.
- [11] 周鹏力,史茹倩,何静芳,等. B-Al 共掺杂 3C-SiC 的 第一性原理研究[J]. 物理学报,2013,62(23): 233101(1-6).
- [12] SHAPOSHNIKOV V L, SOBOLEV N A. The electronic structure and magnetic properties oftransition metal-doped silicon carbide[J]. Journal of physics-condensed matter, 2004,16(10):1761-1768.
- [13] GUBANOV V A, BOEKEMA C, FONG C Y. Electronic structure of cubic silicon-carbide doped by 3d magnetic ions [J]. Applied physics letters, 2001, 78 (2): 216-218.
- [14] TUREK I, KUDRNOSKÝ J, DIVIŠ M, et al. First-principles study of the electronic structure and exchange interactions in bcc Europium [J]. Physical review B, 2003,68(22):43117-44311.
- [15] MÁCA F, KUDRNOVSKÝ J, DRCHAL V, et al. Magnetism without magnetic impurities in ZrO₂ oxide [J]. Applied physics letters, 2008, 92(21):25031-25033.
- [16] TAN Z Y, XIAO W Z, WANG L L, et al. Magnetic properties of ZnS doped with noble metals(X=Ru, Rh, Pd, and Ag) [J]. Journal of applied physics, 2012, 112 (12):39201-39205.