

碱金属和碱土金属掺杂二维 GaN 材料电磁特性的第一性原理计算*

陈国祥^{1)†} 樊晓波¹⁾ 李思琦¹⁾ 张建民²⁾

1) (西安石油大学理学院, 西安 710065)

2) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2019年8月17日收到; 2019年9月27日收到修改稿)

基于密度泛函理论和投影缀加波赝势方法, 采用广义梯度近似算法研究了碱金属 (Li, Na, K 和 Rb) 和碱土金属 (Be, Mg 和 Sr) 掺杂二维 GaN 单层的电子结构和磁学性质. 研究表明, 除 Be 原子位于 GaN 单层平面内之外, 其余掺杂原子均略微隆起于平面. 通过比较七种掺杂体系在不同环境下的形成能, 发现在富 N 环境中更易实现掺杂. 能带结构表明: 四种碱金属原子掺杂体系是磁性半导体, 总磁矩为 $2\mu_B$; 三种碱土金属掺杂体系呈半金属性, 总磁矩为 $1\mu_B$. 磁耦合计算表明, 七种元素掺杂体系均存在长程铁磁耦合. 采用海森伯平均场模型估算双掺杂体系的居里温度, 发现 Li, Be, Mg 和 Sr 的长程铁磁耦合态居里温度均高于室温, 表明这 4 种原子掺杂的二维 GaN 单层是很好的室温铁磁性备选材料.

关键词: 二维 GaN 单层, 电子结构, 室温铁磁性, 第一性原理

PACS: 73.61.Ey, 71.20.-b, 75.50.Gg, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20191246

1 引言

自 2004 年石墨烯^[1]成功制备, 标志着二维材料这个新领域的诞生, 因其具有优异的光学、电学、力学特性, 在电子学^[2]、光电子学^[3]和自旋电子学^[4,5]等领域具有广阔的应用前景, 被科学家们广泛关注. 受到石墨烯的启发, 大量新型二维材料被研究开发出来, 其中包括 Silicene^[6]和 Phosphorene^[7,8]等类石墨烯结构、WS₂^[9]和 MoS₂^[10]等过渡金属硫族化合物、BN^[11]和 InN^[12]等 III-V 族化合物. 在 III-V 族化合物中, GaN 材料的研究与应用是目前第三代半导体研究领域的前沿和热点, 是研制光电子器件的新型半导体材料. GaN 有 3.4 eV 的直接宽带隙, 且具有热导率高、耐高温、抗辐射、耐酸

碱、高强度和高硬度等特性, 在高亮度蓝、绿、紫和白光二极管, 蓝、紫色激光器以及抗辐射、高温大功率微波器件等领域有着广泛的应用潜力和良好的市场前景^[13-15].

自 Al Balushi 等^[16]采用外延石墨烯, 通过迁移增强的封装生长法 (migration-enhanced encapsulated growth, MEEG) 首次成功合成二维 GaN 材料以来, 二维 GaN 为自旋电子学器件领域提供了新的材料选择, 而研究重点是如何通过掺杂获得稳定的本征铁磁性, 并提高材料的居里温度 (Curie temperature, T_C) 至室温以上. Dietl 等^[17]从理论上预测 GaN 基稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMS) 的 T_C 可以达到室温以上, 这一理论预测引发了许多关于过渡金属掺杂 GaN 等宽带隙半导体的实验和理论研究. 随

* 国家自然科学基金 (批准号: 11304246, 11804273)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2019JQ-334) 和西安石油大学研究生创新与实践能力的培养项目 (批准号: YCS18112035) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guoxchen@xspu.edu.cn

后, Overberg 等^[18]和 Sasaki 等^[19]相继报道了 Mn 掺杂 GaN 的 T_C 在 800—900 K. Liu 等^[20]从实验上观察到 Cr 掺杂 GaN 的 T_C 超过 900 K. Wu 等^[21]利用第一性原理研究了 Cu 掺杂的 GaN, Cu 浓度为 6.25%, 并预测 T_C 可达到 350 K. 尽管这些研究显示过渡金属掺杂二维 GaN 材料可实现高 T_C 的铁磁性, 但传统过渡金属原子掺杂的低维材料会被磁性第二相与磁性团簇等不利于实用的问题所困扰^[22,23]. 而 d^0 铁磁性^[24,25]的出现, 为这类问题的解决提供了可能, 不同于传统过渡金属原子磁性来源于部分填充的 3d 或 4f 轨道^[26], 由于 d^0 铁磁性的掺杂原子或离子本身是非磁性的, 其磁性来源于掺杂引起的自旋极化空穴^[27–30]或是本征缺陷所带来的未配对电子^[31–33], 所以即使是形成了磁性团簇或者磁性第二相也不会对宏观磁性有影响^[34]. 近来, Hou 等^[35]利用第一性原理研究了 Al 掺杂和空位对 ZnO 磁性的影响. Huang 等^[36]通过实验与理论相结合研究了 Al 掺杂 6H-SiC 的磁性. d^0 铁磁性不但在理论上为非磁性材料的磁性起源提供了新的机理, 同时也为制备磁性半导体材料提供了一个新思路.

为了进一步寻找提高 T_C 的途径, 同时探究 d^0 的铁磁性起源机理, 本文采用基于密度泛函 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法对碱金属 (Li, Na, K 和 Rb) 和碱土金属 (Be, Mg 和 Sr) 等七种不同元素掺杂二维 GaN 单层体系的结构、电子、磁性进行了系统研究. 发现在富 N 条件下更易实现掺杂; 讨论了双原子掺杂系统的磁性耦合机制; 根据掺杂体系的电子态结构, 确定了四种碱金属原子掺杂体系是磁性半导体, 三种碱土金属掺杂体系呈半金属性; 预测了 Li, Be, Mg 和 Sr 掺杂二维 GaN 材料的居里温度均高于室温, 其结论为低维磁性半导体材料在自旋电子中应

用提供了有意义的理论参考.

2 计算方法和模型

本文的计算工作采用 Vienna ab-initio simulation package (VASP) 软件包^[37–39]完成. 计算利用投影缀加波 (projected augmented wave, PAW) 方法描述电子和离子之间的相互作用^[40,41], 使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函形式处理电子交换与关联能^[42]. 电子波函数用平面波基组展开, 平面波截断能取 500 eV. 选择力和能量的收敛标准分别为 0.02 eV/Å 和 10^{-4} eV/atom. 布里渊区积分计算采用以 Gamma 点为中心的 Monkhorst-Pack^[43]方案, 选取 $7 \times 7 \times 1$ 的 K 点网格. 经过收敛测试, 增加平面波截断能和 K 点数对计算结果的影响几乎可以忽略不计. 计算中采用超晶胞和周期性边界条件. 构建了一个包含 32 个原子的 $4 \times 4 \times 1$ 的 GaN 单层超晶胞, 未掺杂的超晶胞包含 16 个 Ga 原子和 16 个 N 原子. 掺杂时, 用碱金属原子或碱土金属原子替换一个或两个 Ga 原子. GaN 单层位于两个周期性方向构成的平面, 在超晶胞非周期性方向上取 18 Å 厚的真空层, 以消除 GaN 单层与其周期镜像之间的相互作用.

原始的二维 GaN 单层是从纤锌矿结构 GaN 的 (0001/000 $\bar{1}$) 面上剥离的一层, 在优化之前它具有一种上下起伏的结构. 经过结构优化之后, 原始的 GaN 单层转变为一个具有二维平面、非极性、原子厚度和 D_{3h} 对称的类石墨烯平面六角形结构 (图 1). 计算结果表明二维 GaN 单层是非磁性半导体并具有 2.115 eV 间接带隙. 计算的 Ga–N^[2]键长为 1.869 Å, 与以前计算报道的值一致^[44,45],

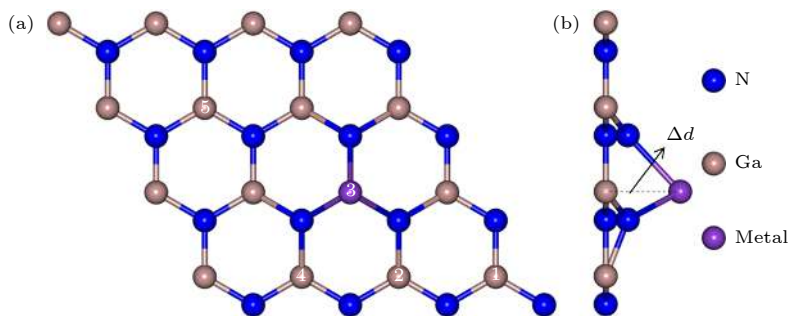


图 1 碱金属和碱土金属掺杂 GaN 单层结构图 (a) 俯视图; (b) 侧视图

Fig. 1. Geometry of alkali and alkali-earth metals doped GaN monolayer: (a) Top view; (b) side view.

小于其纤锌矿结构的键长 1.940 Å^[46]. 这主要是因为二维 GaN 单层通过 sp² 杂化成键, 而成键强度比 sp³ 强. 所以相比体结构, 二维 GaN 单层的键长会减小.

3 结果分析与讨论

3.1 单掺杂体系结构和稳定性分析

为简单起见, 约定以 M 原子代表碱金属 (Li, Na, K 和 Rb) 和碱土金属 (Be, Mg 和 Sr) 原子. 如图 1(a) 所示, 标记为 3 的 Ga 原子被一个 M 原子取代. 首先为了确定稳定的几何结构, 本文采用了两种替位掺杂模式: 1) M 原子位于 GaN 单层平面内, 记为 P_{in}; 2) M 原子略微隆起, 高于 GaN 单层平面, 记为 P_{out}. 对 P_{in} 掺杂模式, 结构优化后掺杂原子在非周期方向坐标不会发生变化, 也就是说掺杂原子仍然位于 GaN 单层平面内. 经过结构优化,

除 Be 原子掺杂外, 其余 P_{out} 掺杂模式的 M 原子均未回到 GaN 单层平面内, 因此, 对比这两种模式的能量来判断两种替位掺杂结构的稳定性. 表 1 列出了 P_{in} 和 P_{out} 这两种掺杂模式的能量差 $\Delta E = E_{in} - E_{out}$, 由此计算结果可以判断, Be 原子掺杂的 P_{in} 模式更加稳定, 而其余 M 原子掺杂均是 P_{out} 模式更加稳定. 因此, 后续所有的计算均采用各自稳定的掺杂模式.

通过结构优化研究了 M 原子掺杂 GaN 单层的几何结构和局域结构特征. 表 1 列出了结构优化之后的 M-N 键长分别为 1.972, 2.305, 2.657, 2.796, 1.679, 1.957 和 2.382 Å. 掺杂原子到 GaN 平面的距离分别为 1.127, 1.874, 2.482, 2.675, 0.000, 0.766 和 2.031 Å. 通过数据可以看出, 对于同一族元素, 随着掺杂原子半径增大, M-N 键长度增加且局域结构畸变程度变大. 这些变化降低了原子间的静电斥力, 使掺杂系统的能量更低.

表 1 两种掺杂模式的能量差 ΔE , M 原子到 GaN 单层的距离 Δd , 优化后 M-N 键长 d_{M-N} , 体系形成能 E_{form} , 三个最近邻 N 原子磁矩 M_N 和体系总磁矩 M_{tot}

Table 1. Energy difference ΔE , distance from the doped atom to the GaN monolayer Δd , optimized M-N bond length d_{M-N} , formation energy of doped system E_{form} , magnetic moment of the nearest three N atoms around the doped atom M_N and total magnetic moment of doped system M_{tot} .

Metals	ΔE /eV	Δd /Å	d_{M-N} /Å	E_{form} /eV		M_N / μ_B	M_{tot} / μ_B
				Ga-rich	N-rich		
Li	0.295	1.127	1.972	3.522	3.303	0.543	2
Na	1.202	1.874	2.305	4.224	4.005	0.521	2
K	2.436	2.482	2.657	3.734	3.515	0.531	2
Rb	3.076	2.675	2.796	3.370	3.151	0.525	2
Be	0.000	0.000	1.679	0.582	0.363	0.218	1
Mg	0.089	0.766	1.957	3.821	3.602	0.198	1
Sr	1.956	2.031	2.382	1.324	1.105	0.239	1

为了分析掺杂的难易程度, 本文计算了 M 原子掺杂 GaN 单层的形成能 M_{form} , 并将其定义为

$$E_{form} = E_{GaN-M} - E_{GaN} + n_{Ga}\mu_{Ga} - n_M\mu_M, \quad (1)$$

式中, E_{GaN-M} 和 E_{GaN} 分别为 M 原子掺杂体系和未掺杂 GaN 单层的总能量, n_M 和 n_{Ga} 分别表示掺杂系统中掺杂的 M 原子个数及被替换 Ga 原子的个数, μ_M 和 μ_{Ga} 分别表示 M 掺杂原子以及 Ga 原子的化学势. 形成能取决于生长条件, 生长条件可能在富 N(N-rich) 和富 Ga(Ga-rich) 之间发生变化. 在富 Ga 条件下, μ_{Ga} 取值为 Ga 金属晶体中一个 Ga 原子的基态总能量, 而富 N 条件下的 μ_{Ga} 可以利用热力学平衡公式^[47] 来得到: $\mu_{Ga-N} = \mu_{Ga} + \mu_N$,

表达式中 μ_{Ga-N} 是计算的 GaN 单层总能量平均到每一对 Ga-N 的能量, 而 μ_N 是计算的 N₂ 气体分子总能量的一半. 所有的形成能计算结果都列于表 1, 对比可得, 在富 N 条件下, 用 M 原子掺杂 GaN 单层相对更容易实现, 而且 Be 和 Sr 相比于其他原子更易掺杂.

3.2 掺杂体系磁性和自旋电荷密度分析

为了分析掺杂体系磁性, 本文计算了 7 种 M 原子掺杂 GaN 单层体系的总磁矩和 M 原子 3 个最近邻 N 原子的局域磁矩, 计算结果列于表 1, 其中碱金属和碱土金属原子掺杂体系总磁矩分别

为 $2\mu_B$ 和 $1\mu_B$. 由于碱金属和碱土金属相比于 Ga 原子而言, 价电子分别减少 2 个和 1 个, 而每减少一个价电子就会为掺杂体系带来一个空穴, 导致 $1\mu_B$ 磁矩的产生, 理论预测与计算结果一致. 7 种掺杂体系掺杂原子周围三个最近邻 N 原子磁矩分别为 $0.543\mu_B$, $0.521\mu_B$, $0.531\mu_B$, $0.525\mu_B$, $0.218\mu_B$, $0.198\mu_B$ 和 $0.239\mu_B$, 三个 N 原子总磁矩与体系总磁矩相差非常小.

M 原子掺杂 GaN 单层的自旋电荷密度分布 (即自旋向上与自旋向下之差) 如图 2 所示, 通过分析自旋电荷密度分布可以了解掺杂体系磁性起源. 从图 2 可以看出, 掺杂体系的总磁矩主要由掺杂原子最近邻的 3 个 N 原子提供, 超晶胞中剩余的其

他 N 原子也有少量贡献, 但掺杂的 7 种 M 原子几乎对掺杂体系总磁矩没有任何贡献. 表 1 中 N 原子磁矩和图 2 所示的自旋电荷密度分布均呈现一个很明显的现象, 即自旋电荷密度分布存在局域性和扩展性. 首先, 整个掺杂体系绝大部分自旋电荷密度集中在掺杂原子最近邻的 3 个 N 原子上, 而掺杂体系所形成的自旋极化基态和局域磁矩正是这种强局域性导致的. 其次, 除了掺杂原子最近邻的 3 个 N 原子以外, 整个体系中剩余的 N 原子上几乎均有自旋电荷密度分布, 尽管都较微弱, 但也扩展到了整个超晶胞中, 而局域磁矩之间的长程磁性耦合可能是依靠这种扩展到整个超晶胞的自旋极化态来调节的 [33,48,49].

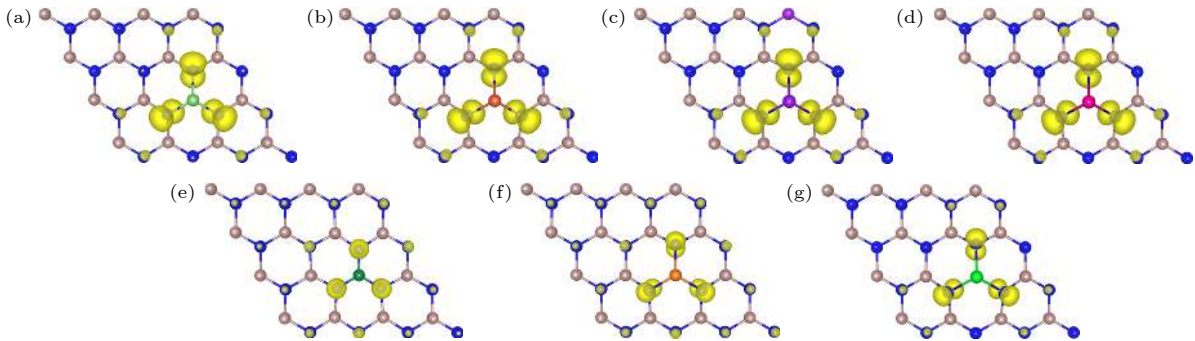


图 2 单原子掺杂 GaN 单层的自旋电荷密度分布图, 等值面为 $0.004 \text{ eV}/\text{\AA}$ (a) Li 掺杂; (b) Na 掺杂; (c) K 掺杂; (d) Rb 掺杂; (e) Be 掺杂; (f) Mg 掺杂; (g) Sr 掺杂

Fig. 2. Spin charge density distributions of single atom doped GaN monolayer, isosurface is $0.004 \text{ eV}/\text{\AA}$: (a) Li doping; (b) Na doping; (c) K doping; (d) Rb doping; (e) Be doping; (f) Mg doping; (g) Sr doping.

3.3 掺杂体系电子结构分析

为了进一步在电子结构上解释图 2 中的自旋电荷密度分布并了解掺杂体系的电子结构, 计算了 7 种掺杂体系的总态密度 (density of states, DOS) 和分波态密度 (partial density of states, PDOS), 结果如图 3 所示. 图 3(a) 中未掺杂 GaN 单层 DOS 的自旋向上态和自旋向下态是对称的, 因此纯 GaN 单层是非磁性的. 而对于图 3(b)—(h) 中 M 原子掺杂 GaN 单层 DOS 的自旋向上态和自旋向下态是非对称的, 在费米能级附近呈现自旋劈裂, 这意味着自旋简并性被打破, 表明了一种净磁化现象的存在. 其中图 3(b)—(e) 中碱金属原子掺杂体系 DOS 的自旋向上态和自旋向下态均没有穿过费米面, 掺杂体系呈现磁性半导体性质. 图 3(f)—(h) 中碱土金属原子掺杂体系 DOS 的自旋向下态穿过费米面, 掺杂体系呈现半金属性质. 从图 3 中还发现, 在费米能级附近 DOS 都是由 N 原子贡献, 掺

杂原子几乎没有贡献, 也验证了分析图 2 得出的结论.

下面将结合能带结构, 进一步分析掺杂体系的电子性质. 图 4(a) 中未掺杂 GaN 能带结构的自旋向上和向下对称, 因此纯 GaN 单层是非磁性的. 图 4(b)—(h) 显示上文所述的因掺杂原子引入而产生空穴导致掺杂体系引入了受主能级, 受主能级处于禁带中, 从而使掺杂体系比未掺杂之前能带隙减小, 显然这样的变化会影响材料的光学、电学和磁学特性. 从图 4(b)—(h) 中可以清楚地发现, 受主能级均只出现在自旋向下部分中, 其中图 4(b)—(e) 显示, 在自旋向下电子态中, 受主能级并没有穿过费米能级, 表明 Li, Na, K 和 Rb 掺杂的 GaN 单层由非磁性半导体变为了磁性半导体; 图 4(f)—(h) 显示, 在自旋向下态中, 受主能级穿过了费米能级, 表明 Be, Mg 和 Sr 掺杂体系都呈现出具有 100% 自旋极化的半金属特性, 这些掺杂体系可作为自旋电子学器件备选材料.

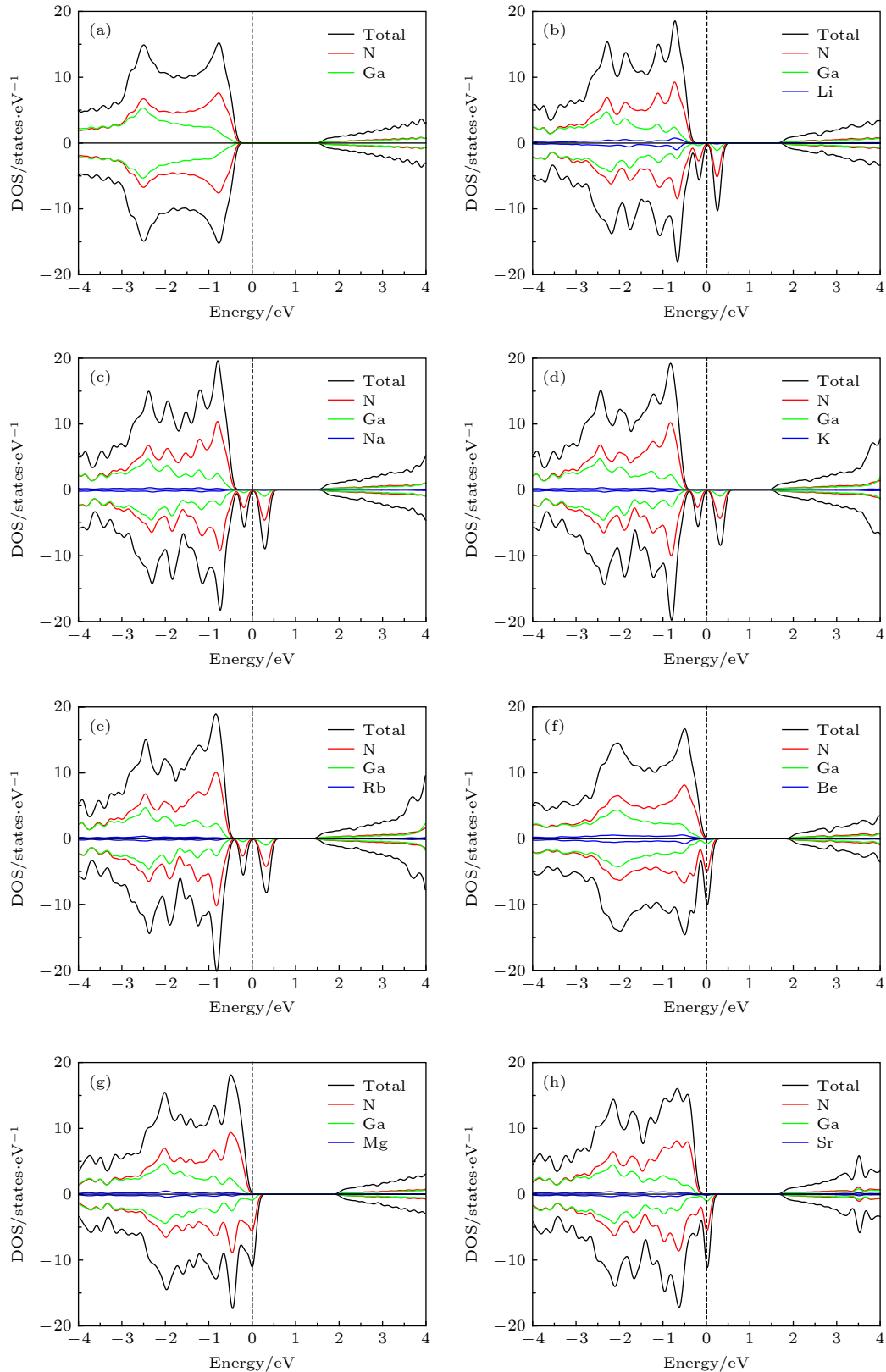


图 3 单原子掺杂 GaN 单层的自旋 DOS 和 PDOS 图 (a) 未掺杂; (b) Li 掺杂; (c) Na 掺杂; (d) K 掺杂; (e) Rb 掺杂; (f) Be 掺杂; (g) Mg 掺杂; (h) Sr 掺杂

Fig. 3. Spin resolved total DOS and PDOS of GaN monolayer doped single-atom: (a) Pristine; (b) Li doping; (c) Na doping; (d) K doping; (e) Rb doping; (f) Be doping; (g) Mg doping; (h) Sr doping.

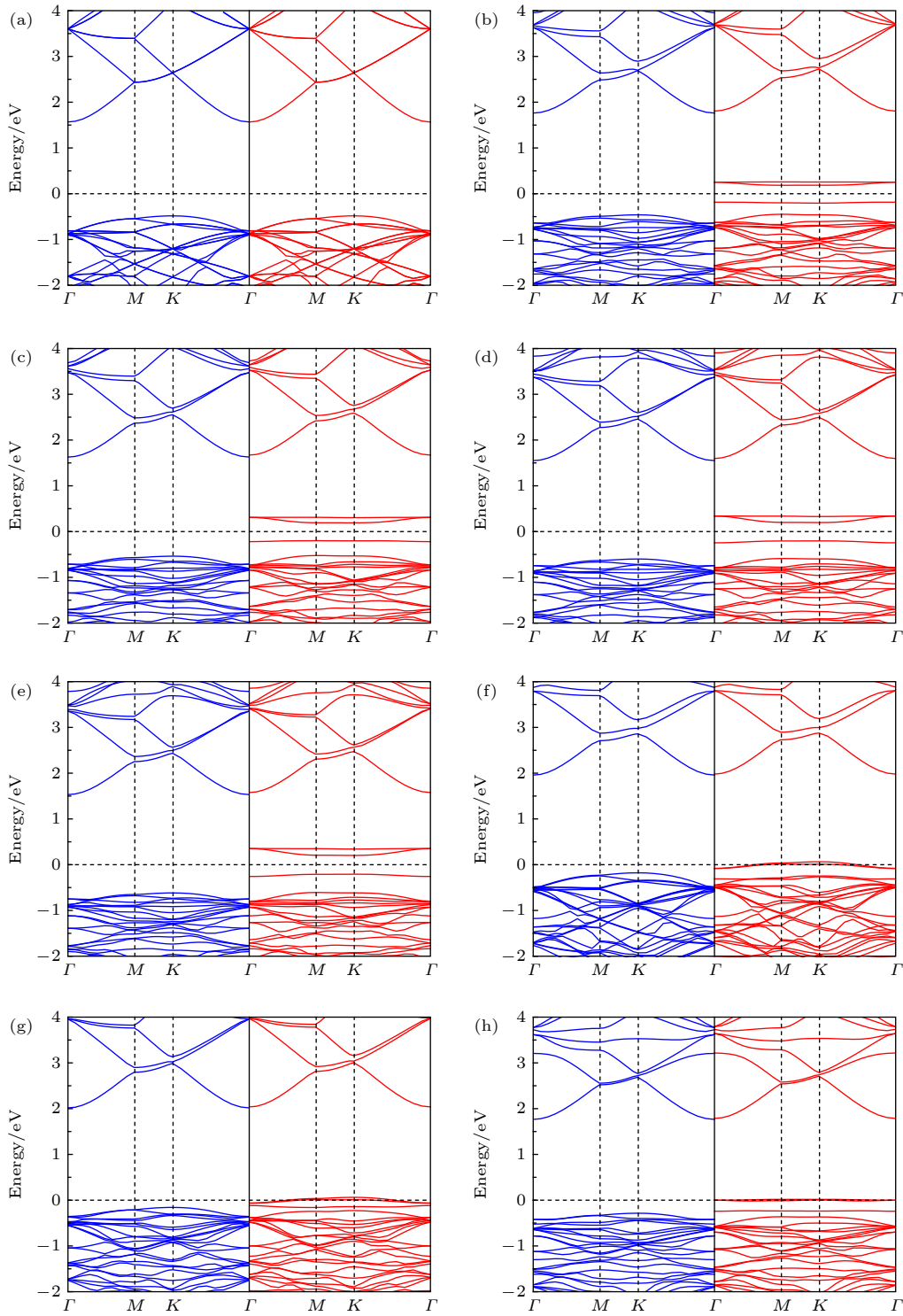


图 4 单原子掺杂 GaN 单层的能带结构, 图中蓝与红分别代表自旋向上与向下 (a) 未掺杂; (b) Li 掺杂; (c) Na 掺杂; (d) K 掺杂; (e) Rb 掺杂; (f) Be 掺杂; (g) Mg 掺杂; (h) Sr 掺杂

Fig. 4. Band structures for single atom doped GaN monolayer, the blue and the red respectively represent the spin up and the spin down: (a) Pristine; (b) Li doping; (c) Na doping; (d) K doping; (e) Rb doping; (f) Be doping; (g) Mg doping; (h) Sr doping.

3.4 掺杂体系磁性机理分析

对于 Be 原子掺杂体系, 掺杂原子处于 GaN 单层平面内, 以 Be 原子为中心与周围最近邻 3 个

N 原子形成 D_{3h} 对称结构. 对于除 Be 以外的原子掺杂体系, 掺杂原子隆起于 GaN 单层平面, 导致其周围最近邻 N 原子也凸出平面, 如图 5(a) 中虚线标记的三角形区域所示, N 原子与周围原子几乎

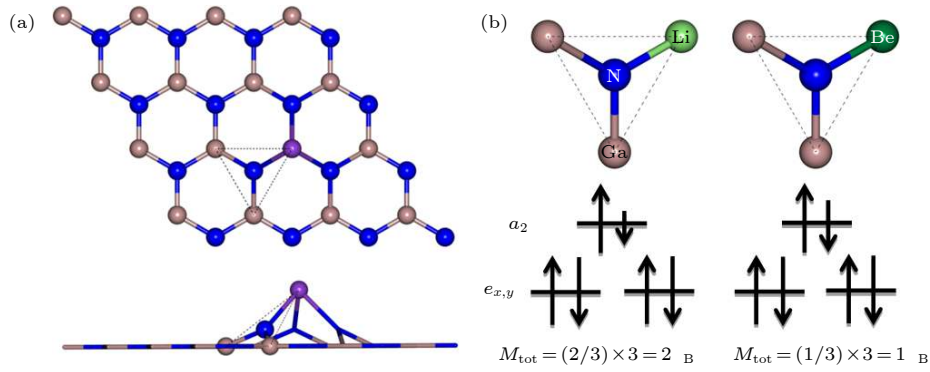


图 5 (a) 掺杂原子最近邻 N 原子为中心的局部结构俯视图和侧视图; (b) Li, Be 掺杂原子最近邻 N 原子能级劈裂及电子填充示意图
 Fig. 5. (a) Top and side views of a local structure centered on the nearest neighboring N atom of the doped atom; (b) schematic diagram of the energy-level splitting and electron filling of the nearest N atom of the Li, Be-doped atom.

处于同一平面内,也可以近似看作 D_{3h} 对称结构. 严格来说,由于 M 原子掺杂导致局部畸变破坏了这种对称性,但是以 N 原子为中心的局部结构始终处于同一平面,结构畸变只是使 N 原子与其周围三个原子所成键的键长不同,对结构破坏微小,因此,文中针对两种掺杂模式中掺杂原子最近邻 N 原子均采用 D_{3h} 对称性来定性分析其磁性来源. 在这种晶场对称性下, N-2p 态由三重简并态劈裂为一个高能量的单重态 a_2 (p_z) 和一个低能量的双重简并态 e_{xy} (p_x 和 p_y)^[50]. 上文中提到碱金属和碱土金属原子取代 Ga 原子导致所贡献价电子减少,为掺杂体系分别带来 2 个和 1 个空穴,而体系总磁矩来源于 N-2p 态未被占据的自旋极化空穴. 掺杂原子最近邻 3 个 N 原子磁矩相等,因此 N-2p 态为部分填充. 碱金属的 1 个价电子分别填充了周围 3 个 N 原子 p_z 轨道的 1/3, 导致每个 N 原子 p_z 轨道有 2/3 未被填充,即掺杂体系的总磁矩为 $2\mu_B$ (图 5(b)). 同理,碱土金属的 2 个价电子分别填充了周围 3 个 N 原子 p_z 轨道的 2/3, 即掺杂体系的总磁矩为 $1\mu_B$. 同时,利用 Bader 电荷分析^[51,52] 计算了 M 原子最近邻 N 原子的电荷转移情况,其中碱金属 (Li, Na, K 和 Rb) 与碱土金属 (Be, Mg 和 Sr) 掺杂体系中掺杂原子最近邻 N 原子分别得到 $2.34e$, $2.32e$, $2.32e$ 和 $2.32e$ 以及 $2.71e$, $2.69e$, $2.65e$ 的电荷,由于 N 原子 2p 轨道已被 $3e$ 占据,得到的电子填充剩余未被占据轨道,由此得到 p_z 轨道分别有近似 2/3 和 1/3 未被填充,与上文中 N 原子 p_z 轨道填充分析一致.

尽管前文中针对两种掺杂模式中掺杂原子最近邻 N 原子都近似采用 D_{3h} 对称性来具体分析其

磁性来源,但是二者仍然存在差异,接下来将进一步对掺杂原子 3 个最近邻 N 原子的 p 轨道进行分析,其 p 轨道态密度如图 6 所示. 从图 6 可以看出,Be 原子掺杂体系在费米能级附近的态密度主要由 p_z 轨道贡献, p_x 和 p_y 轨道几乎与图 6(a) 中未掺杂体系 N 原子一致,这也表明以最近邻 N 原子为中心的局部结构受到结构畸变的影响很小,与上文分析相符合. 对于除 Be 以外的原子掺杂体系,则 p_x , p_y 和 p_z 轨道均有贡献,这是因为掺杂原子隆起于 GaN 单层平面,并导致其周围最近邻 N 原子也凸出平面 (图 5(a)), 这将导致 N 原子的 p_z 也会随之倾斜,与 GaN 单层平面产生一定夹角,图 2 中也显示其电子云的倾斜,由于各掺杂体系变形程度不同,从而产生不同的 p_x , p_y 和 p_z 分量.

3.5 双 M 原子掺杂 GaN 单层的磁性耦合分析

材料在自旋电子器件的实际应用中,存在室温及室温以上的宏观铁磁性是关键,然而局部磁矩的存在并不一定会产生宏观磁性. 为了确认室温及室温以上的宏观铁磁性是否存在于碱金属和碱土金属原子掺杂的 GaN 单层中,设计了 4 种构型计算磁性耦合,掺杂浓度为 6.25%. 如图 1(a) 所示,由两个相同的 M 原子分别取代 1 和 2, 1 和 3, 1 和 4, 1 和 5 位置的 Ga 原子,这 4 种不同构型 M 原子间距逐渐增大,分别记为 C1, C2, C3, C4. 文中分别计算了 4 种掺杂构型的反铁磁耦合态 (antiferromagnetism, AFM) 和铁磁耦合态 (ferromagnetism, FM) 能量差,通过比较二者能量高低判断哪种磁耦合态更稳定. 对双 M 原子掺杂体系计算依然考虑 P_{in} 和 P_{out} 两种模式,经过结构优化后,除

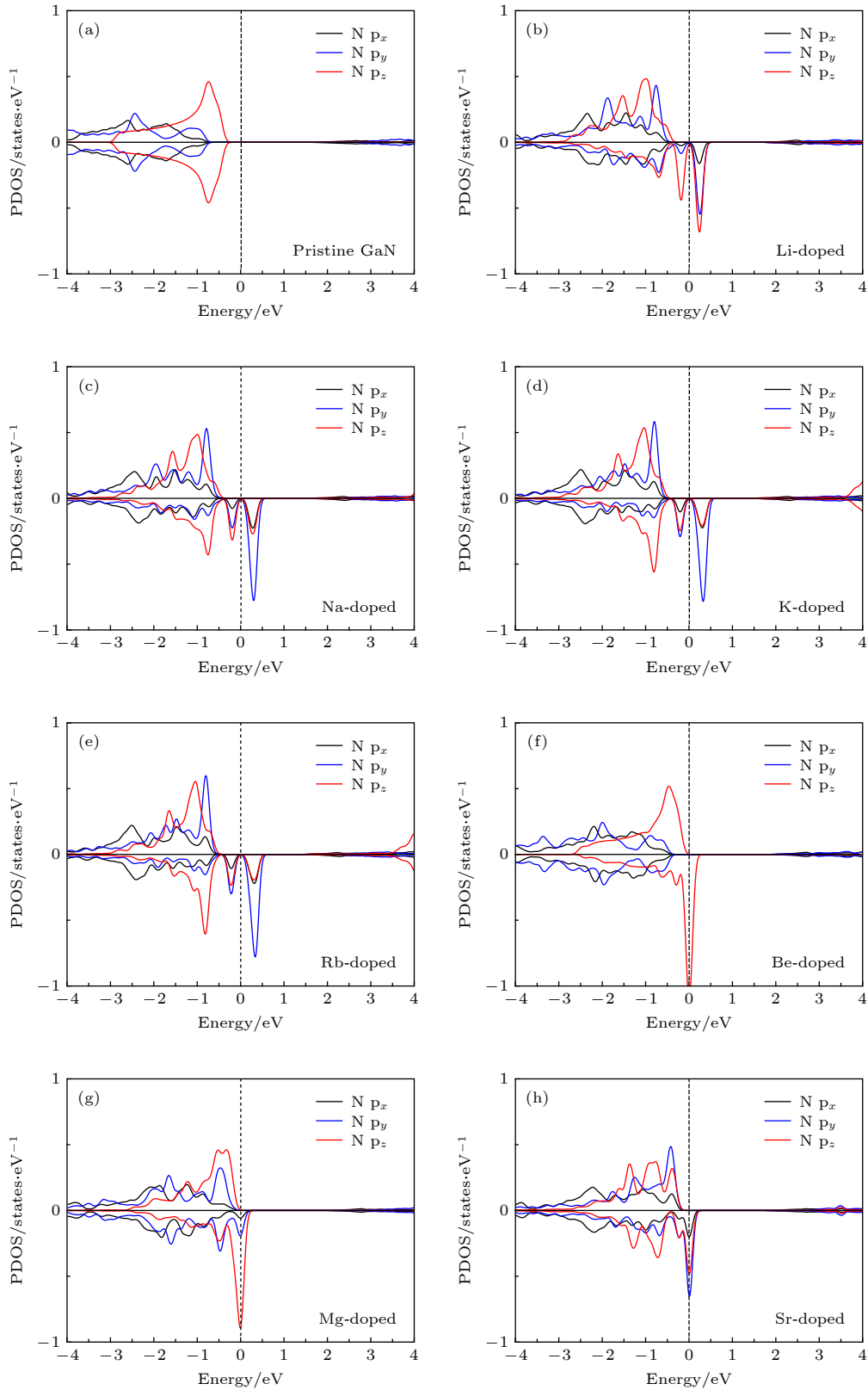


图6 掺杂原子最近邻N原子的p轨道态密度图 (a) 未掺杂; (b) Li掺杂; (c) Na掺杂; (d) K掺杂; (e) Rb掺杂; (f) Be掺杂; (g) Mg掺杂; (h) Sr掺杂

Fig. 6. The p-orbital DOSs of the nearest neighbor N atom of doped atom: (a) Pristine; (b) Li doping; (c) Na doping; (d) K doping; (e) Rb doping; (f) Be doping; (g) Mg doping; (h) Sr doping.

Be 双原子掺杂以外, 其余 P_{out} 掺杂模式的双 M 原子均未回到 GaN 单层平面内, 优化结果与单 M 原子掺杂 GaN 单层一致. 结构优化后的两个 M 原子的距离 d_{M-M} 、4 种构型的相对稳定能 E_{RS} 、计算的能差 $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ 、体系总磁矩 M_{tot} 及磁性耦合结果都列于表 2. 表 2 中结果表明, Li, Na, K, Rb, Be 和 Mg 原子双掺杂体系的四种构型均为铁磁耦合态, Sr 原子双掺杂体系除 C3 构型是 AFM 以外, 其他三种构型均为 FM. 其中需要说明的是, Mg 掺杂体系的 C2 构型在磁耦合计算中初始设置的反铁磁耦合经过结构优化之后自发转变为铁磁

耦合基态, 仅代表铁磁耦合的两次计算之间的能量差, 所以能量差值极小, 不能用于估算居里温度. 从表 2 中相对稳定能可以看出, 除 Be 和 Sr 原子双掺杂体系分别是 C2 和 C3 构型, 能量最低以外, 其余原子掺杂体系均为最近距离的 C1 最稳定构型, 表明 C1 构型的杂质原子可能存在成团簇趋势^[28,48]. 由于 C1 构型原子距离均比未掺杂 GaN 单层相同位置的 Ga 原子距离大, 这表明双掺杂原子并没有形成事实上的团簇.

采用基于平均场近似理论的海森伯模型简单估算掺杂体系的 T_C ,

表 2 结构优化后两掺杂原子的距离 d_{M-M} , 4 种构型相对稳定能 E_{RS} , AFM 与 FM 的能量差 ΔE , 掺杂体系总磁矩 M_{tot} , coupling 为双 M 原子掺杂的 GaN 纳米片各构型的磁耦合态

Table 2. Distance between the two doped atoms after structural optimization d_{M-M} , relative stability of the four configurations E_{RS} , energy difference between AFM and FM ΔE , total magnetic moment of doped system M_{tot} , coupling is the magnetic coupling of various configurations of double M atom doped GaN monolayer.

Metals	Configurations	$d_{M-M}/\text{\AA}$	E_{RS}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	M_{tot}/μ_B	Coupling
Li	C1 (1, 2)	3.315	0.000	0.313	4	FM
	C2 (1, 3)	5.663	0.318	0.049	4	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.222	0.596	4	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.222	0.034	4	FM
Na	C1 (1, 2)	3.662	0.000	0.308	4	FM
	C2 (1, 3)	5.706	0.329	0.033	4	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.216	0.481	4	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.216	0.014	4	FM
K	C1 (1, 2)	4.147	0.000	0.318	4	FM
	C2 (1, 3)	5.789	0.276	0.032	4	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.142	0.239	4	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.142	0.022	4	FM
Rb	C1 (1, 2)	4.326	0.000	0.322	4	FM
	C2 (1, 3)	5.842	0.272	0.096	4	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.137	0.240	4	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.137	0.019	4	FM
Be	C1 (1, 2)	3.168	0.068	0.289	2	FM
	C2 (1, 3)	5.597	0.000	0.000	2	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.100	0.148	2	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.100	0.119	2	FM
Mg	C1 (1, 2)	3.359	0.000	0.241	2	FM
	C2 (1, 3)	5.651	0.035	-0.003	2	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.080	0.068	2	FM
	C4 (1, 5)	11.215	0.079	0.168	2	FM
Sr	C1 (1, 2)	4.092	0.049	0.194	2	FM
	C2 (1, 3)	5.868	0.124	0.076	2	FM
	C3 (1, 4)	6.475	0.000	-0.002	0	AFM
	C4 (1, 5)	11.215	0.002	0.352	2	FM

$$\gamma k_B T_C / 2 = (E_{AFM} - E_{FM}), \quad (2)$$

式中, γ 是研究体系维度, k_B 是玻尔兹曼常数^[53]. 通过估算发现得到的所有 FM 构型中, Na, K 和 Rb 原子双掺杂体系 C4 构型的 T_C 均低于 300 K, 在室温条件下很可能会发生磁性相变转化为顺磁性. 除 Li 掺杂的 C4 构型和 Na, K 掺杂的 C2 构型的 T_C 均为略高于室温的 370—400 K 以外, 其余 FM 构型的 T_C 都远高于室温. 尽管采用海森伯模型估算的 T_C 比实际中高很多, 但是 Li 和 Na 掺杂的 C3 构型能量差分别达到了 596 和 481 meV, 如此大的能量差代表材料在低浓度掺杂时可以实现室温铁磁性.

为进一步研究宏观铁磁性起源, 图 7(a) 和 (b) 分别给出了 Mg 掺杂 C4 构型的自旋电荷密度图和 Mg 原子及其近邻 N 原子 (由近及远分别标记为 1 N, 2 N, 3 N) 的 PDOS. 在 Mg 掺杂的 C4 构型中, 两个掺杂原子的距离为 11.215 Å, 很明显这种掺杂体系的铁磁耦合是长程的, 而长程磁耦合是在低浓度下掺杂实现高温铁磁性的关键^[54]. 从图 7(b) 可以看出, Mg-2p 态自旋向上和向下是对称

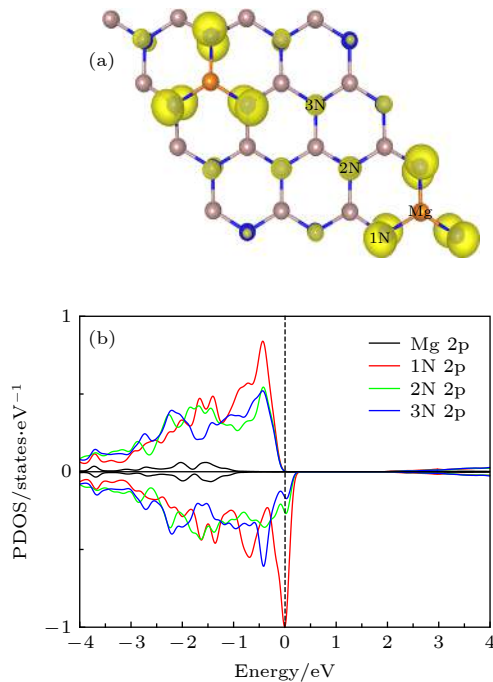


图 7 (a) Mg 掺杂 C4 构型的自旋电荷密度分布图, 等值面为 0.02 eV/Å; (b) Mg 掺杂 C4 构型中 Mg-2p, 1N-2p, 2N-2p 和 3N-2p 的 PDOS

Fig. 7. (a) Spin charge density distribution of the Mg-doped C4 configuration, the isosurface is 0.02 eV/Å; (b) PDOS of Mg-2p, 1N-2p, 2N-2p and 3N-2p in the Mg-doped C4 configuration.

的并没有发生劈裂, 而三个 N 原子 N-2p 态在费米能级处均发生自旋极化且有明显的重叠, 表明三个 N 原子之间存在 p-p 杂化相互作用^[48,55]. 同时, 还可以看出最近邻 N 原子自旋极化非常强烈, 随着远离掺杂原子, 2N-2p 和 3N-2p 态自旋极化越来越弱, 验证了上文所述的强局域性和扩展性. 这种强局域性削弱了局域之间的直接耦合, 而正是掺杂原子波函数缓慢衰减的扩展尾部诱导了掺杂引起的局域磁矩之间的长程磁耦合^[33,48]. 从图 7(a) 可以看出, 扩展到整个体系的自旋极化空穴在 p-p 杂化相互作用的影响下呈现相同的自旋取向, 从而导致了体系的长程铁磁耦合. 也就是说, 因掺杂引入的空穴扩展到整个体系且受 p-p 杂化相互作用影响呈现相同的自旋极化方向, 从而促成了体系的长程铁磁耦合.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了碱金属 (Li, Na, K 和 Rb) 和碱土金属 (Be, Mg 和 Sr) 掺杂二维 GaN 单层的结构稳定性、电子结构和磁性. 结果表明, 除 Be 原子以外的掺杂原子均位于 GaN 单层平面, 而且通过形成能对比发现在富 N 条件下更易实现掺杂. 碱金属和碱土金属掺杂体系的总磁矩分别为 $2\mu_B$ 和 $1\mu_B$, 与其掺杂引入的空穴数量相符, 总磁矩主要由杂质原子最近邻 N 原子贡献. 能带结构表明, 4 种碱金属原子掺杂体系是磁性半导体, 3 种碱土金属掺杂体系呈半金属性. 对于双 M 原子掺杂的 GaN 单层体系, 7 种元素双掺杂体系均存在长程铁磁耦合, 而长程铁磁耦合是由空穴介导的 p-p 杂化相互作用实现的. 采用海森伯平均场模型对居里温度进行估算, 发现 Li, Be, Mg 和 Sr 的长程 FM 居里温度均高于室温, 表明碱金属和碱土金属原子掺杂的二维 GaN 单层是优良的室温铁磁性备选材料, 有望在自旋电子学的研究中发挥重要作用.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Srivastava P, Hembram K, Mizuseki H, Lee K R, Han S S, Kim S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6530
- [3] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano

- M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [4] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [5] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [6] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [7] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [8] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [9] Wei J W, Ma Z W, Zeng H, Wang Z Y, Wei Q, Peng P 2012 *Aip Adv.* **2** 042141
- [10] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [11] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [12] Xu D Q, Zhao Z H, Li P X, Wang C, Zhang Y, Liu S L, Tong J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 087501 (in Chinese) [徐大庆, 赵子涵, 李培威, 王超, 张岩, 刘树林, 童军 2018 物理学报 **67** 087501]
- [13] Chen G X, Wang D D, Zhang J M, Xu K W 2013 *Phys. Status Solidi B* **250** 1510
- [14] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [15] Nakamura S 1998 *Science* **281** 956
- [16] Al Balushi Z Y, Wang K, Ghosh R K, Vilá R A, Eichfeld S M, Caldwell J D, Qin X, Lin Y C, Desario P A, Stone G, Subramanian S, Paul D F, Wallace R M, Datta S, Redwing J M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166
- [17] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [18] Overberg M E, Abernathy C R, Pearton S J, Theodoropoulou N A, McCarthy K T, Hebard A F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1312
- [19] Sasaki T, Sonoda S, Yamamoto Y, Suga K I, Shimizu S, Kindo K, Hori H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7911
- [20] Liu H X, Wu S Y, Singh R K, Lin G, Smith D J, Newman N, Dilley N R, Montes L, Simmonds M B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4076
- [21] Wu R Q, Peng G W, Liu L, Feng Y P, Huang Z G, Wu Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 062505
- [22] Fukumura T, Jin Z, Kawasaki M, Shono T, Hasegawa T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 958
- [23] Xiao G, Wang L L, Rong Q Y, Xu H Q, Xiao W Z 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 98
- [24] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
- [25] Coey J M D 2005 *Solid State Sci.* **7** 660
- [26] Ren J, Zhang S B, Liu P P 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076101
- [27] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
- [28] Xiao G, Wang L L, Rong Q Y, Xu H Q, Xiao W Z 2016 *Phys. Status Solidi B* **253** 1816
- [29] Han R L, Chen X Y, Yan Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097503
- [30] Pan F C, Xu J N, Yang H, Lin X L, Chen H M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 056101 (in Chinese) [潘凤春, 徐佳楠, 杨花, 林雪玲, 陈焕铭 2017 物理学报 **66** 056101]
- [31] Zhang M L, Chen Y H, Zhang C R, Li G P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 087101 (in Chinese) [张梅玲, 陈玉红, 张材荣, 李公平 2019 物理学报 **68** 087101]
- [32] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306
- [33] Dev P, Xue Y, Zhang P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 117204
- [34] Yang K S, Wu R Q, Shen L, Feng Y P, Dai Y, Huang B B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125211
- [35] Hou Q Y, Li Y, Zhao C W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067202 (in Chinese) [侯清玉, 李勇, 赵春旺 2017 物理学报 **66** 067202]
- [36] Huang Y H, Jiang D L, Zhang H, Chen Z M, Huang Z R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 017501 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张辉, 陈忠明, 黄政仁 2017 物理学报 **66** 017501]
- [37] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [40] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [41] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [44] Şahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger R T, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155453
- [45] Lee S M, Lee Y H, Hwang Y G, Elsner J, Porezag D, Frauenheim T 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7788
- [46] Maruska H P, Tietjen J J 1969 *Appl. Phys. Lett.* **15** 327
- [47] Shi C M, Qin H W, Zhang Y J, Hu J F, Ju L 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 053907
- [48] Bai Y J, Deng K M, Kan E J 2015 *RSC Adv.* **5** 18352
- [49] Xiao W Z, Wang L L 2014 *Phys. Status Solidi B* **251** 1257
- [50] Wang X P, Zhao M W, Xia H H, Yan S S, Liu X D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 033711
- [51] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [52] Tang W, Sanville E, Henkelman G 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 084204
- [53] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085442
- [54] Osorioquillén J, Lany S, Barabash S V, Zunger A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 107203
- [55] Shen L, Wu R Q, Pan H, Peng G W, Yang M, Sha Z D, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 073306

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials*

Chen Guo-Xiang^{1)†} Fan Xiao-Bo¹⁾ Li Si-Qi¹⁾ Zhang Jian-Min²⁾

1) (*School of Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

2) (*School of Physics and Information Technology, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China*)

(Received 17 August 2019; revised manuscript received 27 September 2019)

Abstract

We systematically study the electronic structure and magnetic properties of alkali metals (Li, Na, K and Rb) and alkaline earth metals (Be, Mg and Sr) doped two-dimensional GaN monolayers using the first-principles calculations based on density functional theory. The results show that Be atom is located in the plane of the GaN monolayer, and the other doped atoms reside slightly above the plane. It is found that doping is easier to achieve under the N-rich condition. The total magnetic moment of the alkali metals doped system and the alkaline earth metals doped system are $2\mu_B$ and $1\mu_B$, respectively, which are presented mainly by the spin-polarized holes of the nearest N atoms of the impurity atoms. The band structures indicate that the four alkali metal atoms doped systems are magnetic semiconductors, and the three alkaline earth metal doped systems are all semi-metallic. For a double M-doped GaN monolayer system, there is a long-range ferromagnetic coupling in the seven elements doped systems, which are realized by the hole-mediated p-p hybrid interaction. The Heisenberg mean field model is used to estimate the Curie temperature. It is found that the long-range ferromagnetic coupling states of Li, Be, Mg and Sr are existent at higher than room temperature, indicating that the four atom-doped two-dimensional GaN monolayers are very good candidates for the room temperature ferromagnetic candidate materials. The alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN monolayers are expected to play an important role in the studying of spintronics.

Keywords: two-dimensional GaN monolayer, electronic structure, room temperature ferromagnetism, first-principles

PACS: 73.61.Ey, 71.20.-b, 75.50.Gg, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20191246

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304246, 11804273), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2019JQ-334), and the Postgraduate Innovation and Practical Ability Training Program of Xi'an Shiyou University, China (Grant No. YCS17111020).

† Corresponding author. E-mail: guoxchen@xsyu.edu.cn