

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ZnO CON DEFECTOS PUNTUALES

H.G. Brizuela y G. Simonelli

Laboratorio de Física del Sólido – Dto. de Física – Facultad de Cs. Exactas y Tecnología – Universidad Nacional de Tucumán
Av. Independencia 1800 - (T4002BLR) -San Miguel de Tucumán – Tucumán - Argentina
e-mail: yutokas@gmail.com

En este trabajo se presentan resultados de cálculos de primeros principios para el ZnO con vacancias de O, vacancias de Zn e impurezas de N, utilizando el método FP-LAPW (código Wien2k) con polarización de spin. Se calcularon las densidades de estados, las estructuras de bandas y los momentos magnéticos de superceldas de ZnO a las que se les introdujeron los defectos y se relajaron por minimización de fuerzas. La supercelda inicial se construyó con 32 átomos en un arreglo de $2 \times 2 \times 2$. La impureza de N también se estudió en una supercelda de 36 átomos, de $3 \times 3 \times 1$. Se encontró que tanto la vacancia de Zn como el N sustitucional dan origen a momentos magnéticos netos.

Palabras Claves: ZnO, propiedades magnéticas, cálculos de primeros principios, spintrónica

In this paper, first principles calculations results, using the spin-polarized FP-LAPW method (Wien2k code), are presented for ZnO with O vacancies, Zn vacancies and N impurities. Densities of states, bandstructures and magnetic moments were calculated for ZnO supercells in which the defects were included and were relaxed by force minimization. The initial supercell was built with 32 atoms in a $2 \times 2 \times 2$ arrangement. The N impurity case was also studied in a 36-atom supercell, $3 \times 3 \times 1$. It was found that the Zn vacancy as well as the substitutional N give rise to net magnetic moments.

Key words: ZnO, magnetic properties, first principles calculations, spintronics

I. INTRODUCCIÓN

El ZnO es un material muy versátil. Es un semiconductor de gap amplio (3.4 eV), transparente a la luz visible e infrarrojo cercano, que admite la inyección de importantes densidades de portadores, por lo que integra la familia de los óxidos transparentes conductores (TCO). También es posible, mediante dopajes con impurezas tanto magnéticas como no magnéticas, transformarlo en un material semiconductor magnético diluido (DMS). Éstas, entre muchas otras, son las razones que alentaron el renovado interés en posibles aplicaciones tecnológicas de materiales basados en este óxido⁽¹⁾.

Para aplicaciones en spintrónica de los DMS, por ejemplo, es necesario controlar tanto los portadores de carga como el orden magnético. En el caso de ZnO, las propiedades magnéticas que se han reportado son muy variables y su origen está aún en discusión, pero hay evidencia de que los defectos puntuales intrínsecos e impurezas no magnéticas, tienen un papel preponderante en las mismas^(2,3). Con el fin de aportar al mayor entendimiento de dichas propiedades, se estudia por cálculos de primeros principios los efectos que producen en el ZnO con estructura de Wurtzita (grupo espacial número 186, $P6_3mc$) (Figura 1, a) la presencia de dos tipos de defectos puntuales intrínsecos (vacancias de O y de Zn) y de uno extrínsecos no magnético (N por O). Asimismo se estudia lo que denominaremos “doble defecto”, consistente en una vacancia de Zn vecina a un sustitucional de N.

II. MÉTODO

Procedimiento y parámetros de cálculo.

Los cálculos se realizaron con el método FP - LAPW (Full potencial – Linearized Augmented Plane Waves), incluido en el código Wien2k⁽⁴⁾. El procedimiento consiste en generar superceldas (agrupamiento de dos o más celdas unidad) que incluyan uno de los defectos estudiados (Figura 1, b y c), usando inicialmente los parámetros de red del ZnO puro, que fueron obtenidos por minimización de la energía total respecto a variaciones de los mismos. Para cada una de las imperfecciones estudiadas se obtiene la estructura relajada por minimización de fuerzas, mediante la rutina MINI incluida en el citado código. Para estas estructuras de equilibrio se calcula la magnetización por celda, las estructuras de bandas y las densidades de estados electrónicos (DOS).

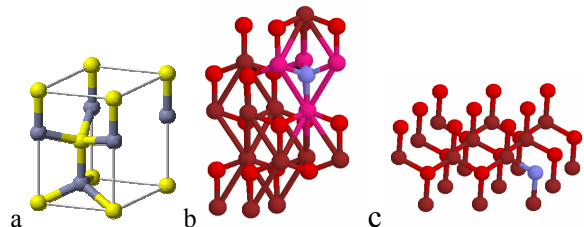


Figura 1. a) Celda unidad de la Wurtzita. b) Supercelda de $2 \times 2 \times 2$, y c) Supercelda de $3 \times 3 \times 1$, ambas para el caso de un sustitucional de N. En b) se destacan en color más claro los primeros vecinos del defecto.

Tanto la relajación de estructuras como los cálculos

subsiguientes se realizaron con polarización de spin. Para cada defecto estudiado, se construyeron superceldas de 32 átomos en un arreglo de $2 \times 2 \times 2$ celdas unitarias (Figura 1, b). En el caso del N sustitucional también se empleó una supercelda de 36 átomos, de $3 \times 3 \times 1$ celdas unitarias (Figura 1, c), a fin de verificar la independencia de los resultados respecto de la geometría de las superceldas. Los parámetros de cálculo para todos los casos son los siguientes: $a = 0.329$ nm, $c = 0.530$ nm, $u = 0.3792$ (parámetros de red de la celda unitaria); $R_{MT}(O, N) = 1,59$ bohr y $R_{MT}(Zn) = 1,8$ bohr (radios de las esferas atómicas). A fin de disminuir los tiempos de cálculo, se utilizó el mínimo número de puntos del espacio recíproco que no comprometiera la convergencia en energía. Se adoptó el valor recomendado del parámetro $R_{MIN} \times k_{MAX} = 7$. La energía de corte fue de -10 eV, por lo que se consideran de valencia los estados $3s, 3p, 3d, 4s$ del Zn y $2s, 2p$ del O y del N.

III. RESULTADOS

a- ZnO

La bandas para ambas polarizaciones de spin resultan idénticas (Figura 2), por lo tanto el momento magnético total de la supercelda es nulo.

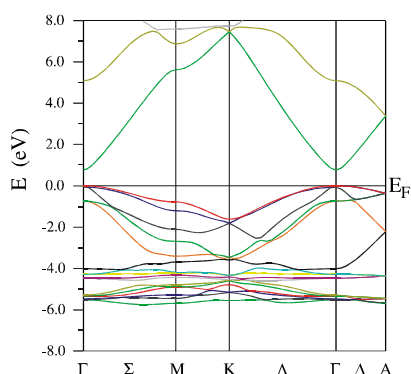


Figura 2. Estructura de bandas (spin up y spin down) del ZnO puro en fase Wurtzita, para algunas direcciones de alta simetría del espacio recíproco .

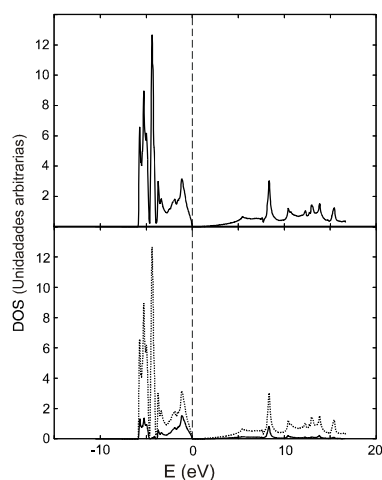


Figura 3. Arriba: densidad de estados totales del ZnO. Abajo: contribuciones del Zn (---) y del O (—).

El valor del gap es subestimado por la aproximación LDA⁽⁵⁾ y se obtuvo $E_g = 0.76$ eV. Las contribuciones más significativas a la densidad de estados total en la vecindad de $E_F = 0$ eV provienen de orbitales p del O y d del Zn (Figura 3).

b- Zn₁₆ O₁₅ (Vacancia de O)

Las estructuras de bandas up y down también resultan idénticas entre sí, por lo que el momento magnético de la supercelda es nulo. Lo destacable en este sistema es la aparición de estados ligeramente por encima de E_F , a los que contribuyen principalmente los orbitales p del O y d del Zn, vecinos al defecto, tal como puede apreciarse en la Figura 4.

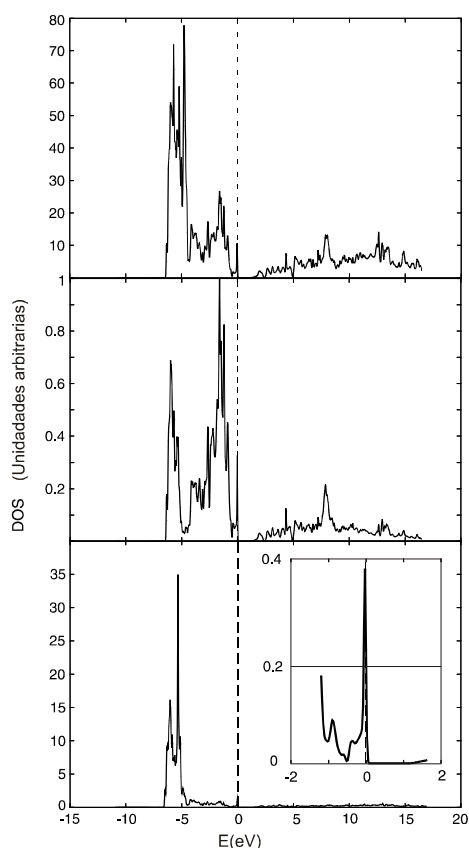


Figura 4. Densidades de estados (spin up y spin down) del ZnO con vacancias de O. Arriba: DOS total. Adviértase la aparición de estados para energías cercanas a E_F . Centro: DOS de orbitales 2p del O. Abajo: DOS de orbitales 3d del Zn.

c- Zn₁₆ O₁₅ N (Sustitucional de N)

Las estructuras de bandas spin-up y spin-down y las correspondientes densidades de estados son distintas. Como consecuencia, aparece un momento magnético de $1.0 \mu_B$ /celda. En la Figura 5 puede apreciarse la asimetría de las densidades de estados para las dos polarizaciones de spin: para los spines up, los picos principales (entre -7 y -4 eV) son ligeramente mayores que los respectivos valores para estados con spin down. Pero lo más destacable es que para esta polarización aparecen estados para energías mayores a la E_F como se muestra en la ampliación incluida en la Figura 5. Del estudio de

las densidades de estados parciales de los átomos vecinos al defecto surge que las contribuciones más importantes a estos estados provienen principalmente de orbitales p del N y en menor medida y con órdenes de magnitud comparables, de orbitales p del O y d del Zn (Figura 6).

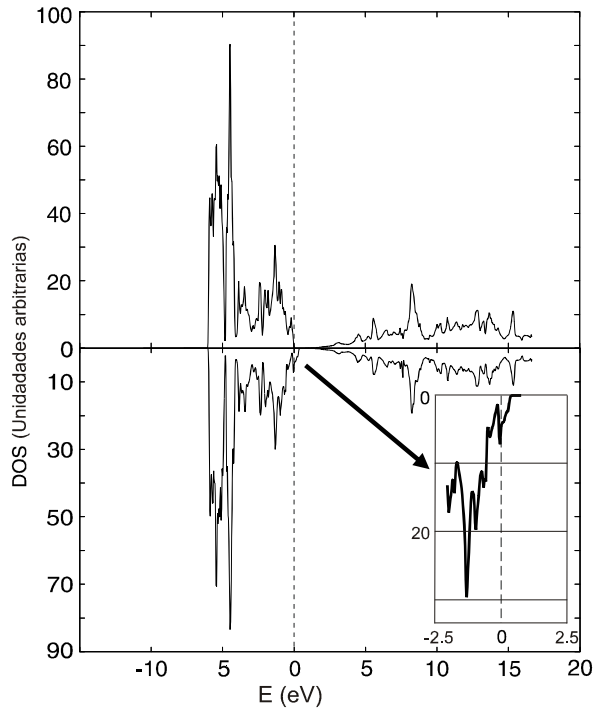


Figura 5. Densidad de estados totales del $Zn_{16}O_{15}N$, spin-up (arriba) y spin down (abajo). En el insert, detalle de los estados que aparecen en la proximidad del nivel de Fermi.

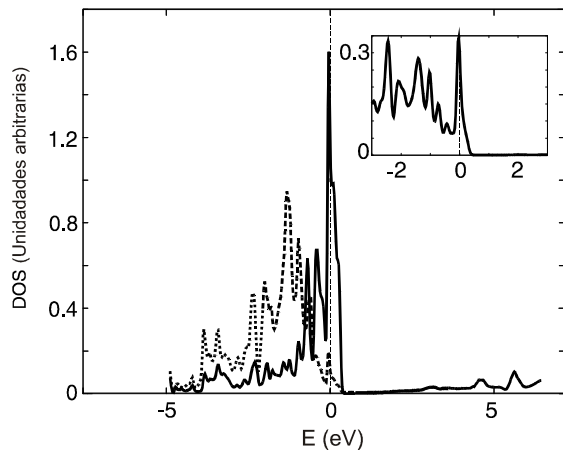


Figura 6. Densidad de estados spin down p del N (—) y de un O cercano al N (- - -) en el ZnO con N sustitucional. En el insert, densidad de estados d del Zn en las cercanías de E_F .

d- $Zn_{15}O_{16}$ (Vacancia de Zn)

Las estructuras de bandas y las densidades de estados spin-up y spin-down son distintas (Figura 7). El sistema presenta un momento magnético de $1.9 \mu_B$ /celda. Análogamente al caso anterior, aparecen estados para energías por encima de E_F . En este caso, los

orbitales que contribuyen mayormente a estos estados, son los p de los O vecinos al defecto (Figura 8).

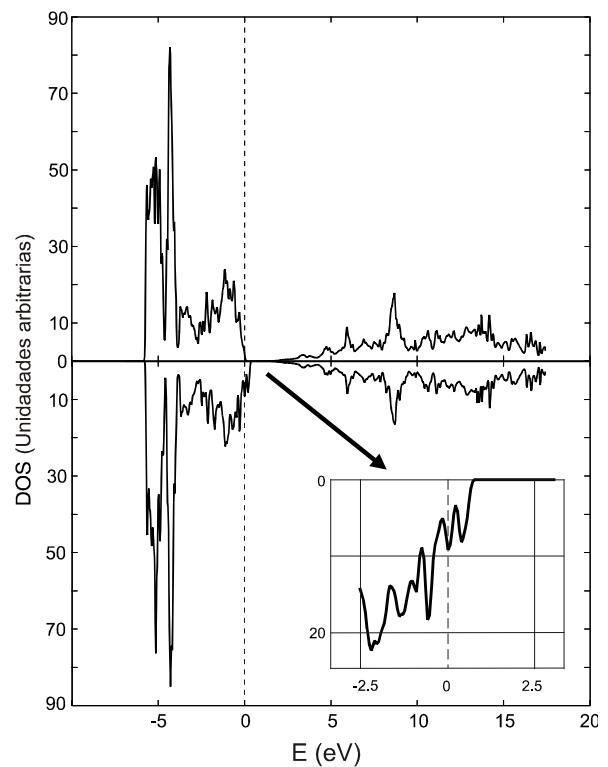


Figura 7. Densidad de estados totales del $Zn_{15}O_{15}N$, spin-up (arriba) y spin down (abajo). En el insert, detalle de los estados que aparecen en la proximidad del nivel de Fermi.

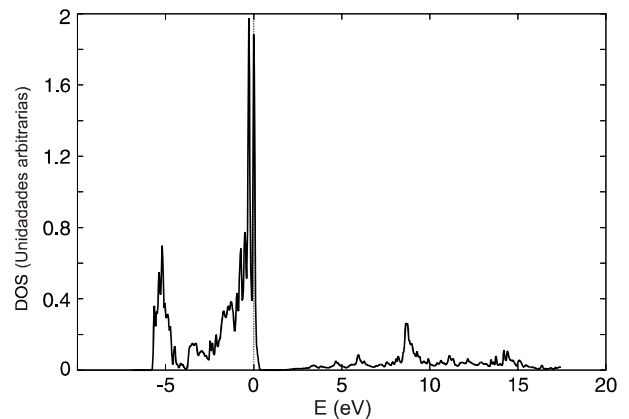


Figura 8. Densidad de estados spin down del orbital p de un O cercano al defecto.

e- $Zn_{15}O_{15}N$ (Doble defecto)

Las estructuras de bandas y las densidades de estados para las polarizaciones de spin up y down son notoriamente distintas. El sistema presenta un momento magnético de $3.0 \mu_B$ /celda. Para la polarización spin down se destaca especialmente la aparición de estados en la proximidad del nivel de Fermi, y una banda con

estados ubicados netamente en la región del gap, entre ~ 1 y 1.3 eV (Figura 9).

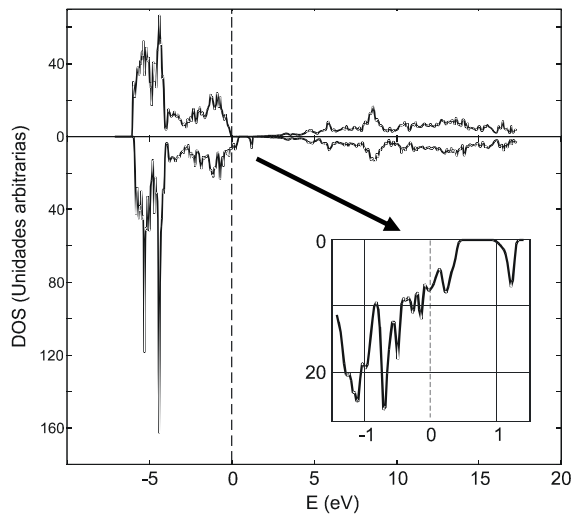


Figura 9. Densidad de estados totales spin up y spin down del ZnO con una vacancia de Zn vecina a un sustitucional de N. En el insert, detalle de los estados en la proximidad de E_F y en la región del gap.

Del estudio de las densidades parciales surge que los orbitales que contribuyen a los estados con polarización spin down cercanas a E_F y los que conforman la banda ubicada entre 1 y 1.3 eV son los p del N y en menor medida, los p de los O vecinos (Figura 10).

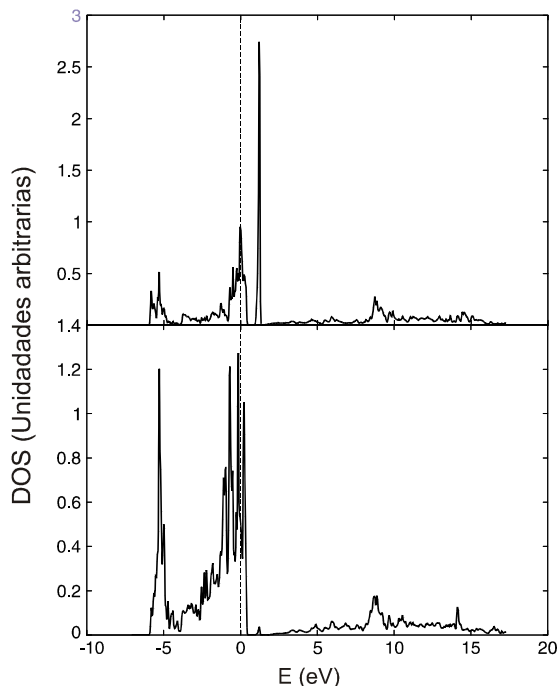


Figura 10. Densidad de estados $2p$, spin down, del N (arriba) y de un O cercano al defecto (abajo) para ZnO con una vacancia de Zn vecina a un sustitucional de N.

f- $Zn_{18}O_{17}N$ (N sustitucional en supercelda $3 \times 3 \times 1$)

Este sistema se estudió con el fin de verificar la independencia de los resultados respecto de la geometría de la supercelda. Los resultados obtenidos son cualitativamente iguales a los del caso análogo en la

supercelda $2 \times 2 \times 2$. Si compara la Figura 7 con la Figura 11, se advierte esta igualdad cualitativa: en ambas, las densidades de estados con polarizaciones up y down resultan desiguales y como consecuencia, existe un momento magnético de $1.0 \mu_B$ /celda.

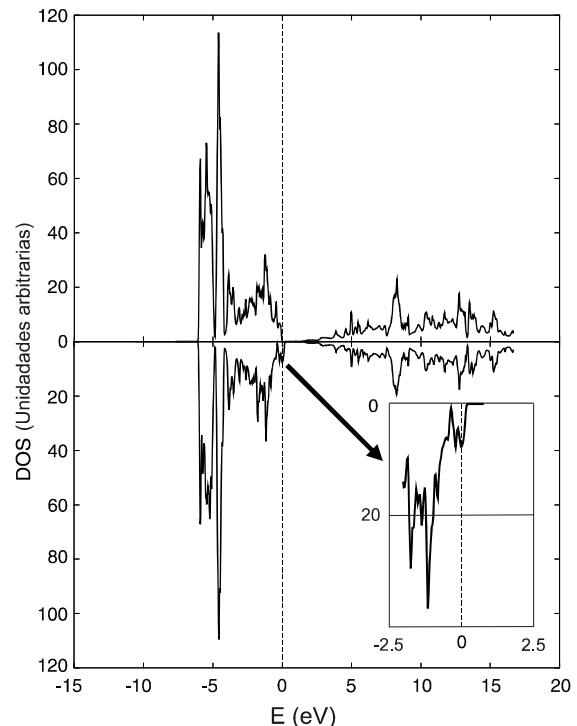


Figura 11. Densidad de estados totales, spin up y spin down, del ZnO con un N sustitucional en la supercelda $3 \times 3 \times 1$.

Los valores numéricos de DOS de la Figura 11 son mayores que los correspondientes de la Figura 7, pero esto es consistente con que en la supercelda $3 \times 3 \times 1$ existe un número mayor de electrones.

IV – DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La vacancia de O no introduce momento magnético en el ZnO, mientras que la vacancia de Zn introduce un momento magnético de $1.9 \mu_B$ /celda, cualitativamente de acuerdo a lo reportado por otros autores⁽²⁾.

Se encontró que la impureza de N introduce un momento magnético de $1.0 \mu_B$ /celda, y es destacable la magnitud del momento magnético producido por la presencia simultánea de la vacancia de Zn y el sustitucional de N, de $3.0 \mu_B$ /celda.

Otros autores también han reportado cálculos de magnetización en óxidos semiconductores producida por defectos no magnéticos.^(6,7)

Con respecto a los resultados experimentales, se ha reportado ferromagnetismo en películas delgadas ZnO dopado únicamente con N⁽³⁾. Sin embargo, resultados de este tipo aún no se han podido reproducir en el Laboratorio de Física del Sólidos de la UNT en películas delgadas de ZnO fabricadas por ablación láser en atmósfera de N_2 sobre sustratos de SiO_2/Si .

Con respecto a las contribuciones a los momentos magnéticos de las celdas, se ha visto que provienen principalmente de los electrones p del N cuando éste está presente y de los electrones p de los O cercanos al defecto, es decir, los estados electrónicos que contribuyen se encuentran localizados en las cercanías de los defectos.

No hemos encontrado una gran contribución de los orbitales d del Zn al momento magnético total, contrariamente a lo que proponen los autores de Ref. (3).

Está previsto el estudio de la estabilidad relativa de órdenes magnéticos (ferro, antiferro) para enriquecer el presente trabajo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con financiación parcial del Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán Código 26/E450 y PICT Redes 2004 Código 20770.

Referencias

- 1- K. Ellmer, A Klein and B. Rech, Editors, en "Transparent Conductive Zic Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells" Springer Series in Materials Science , Vol.104, ISBN 978-3-540-73611-0 (2008).
- 2- Qingyu Xu, H. Schmidt, S. Zhou et al. Appl. Phys. Lett. 92, 082508 (2008).
- 3- Cheng-Fen Yu, Tzu-Jen Lin, Shih-Jye Sun y Hsiung Chou. J. Phys. D: Appl. Phys. 40 6497-6500 (2007).
- 4- P. Blaha, K .Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- 5- P. Erhart, K. Albe and A. Klein. Phys Rev. B 73, 205203 (2006).
- 6- M. Weissmann y L. Errico. Physica B. 398 179-183(2007).
- 7- K. Osuch, E.B. Lombardi y W. Gebicki. Phys Rev. B 73, 075202 (2006).