

学校编号: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: B199924002

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
博 士 学 位 论 文

稀磁半导体 (DMS) 的计算与设计

The Calculation and Design of Diluted

Magnetic Semiconductor (DMS)

曾 永 志

指导教师姓名: 黄美纯 教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交时间:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2004 年 11 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

博士学位论文

稀磁半导体 (DMS) 的计算与设计  
The Calculation and Design of Diluted  
Magnetic Semiconductor (DMS)

曾永志

厦门大学

2004 年 11 月



## 摘要

传统的半导体器件主要是应用电子电荷的自由度，而存储材料主要是应用电子自旋的自由度。人们一直都在尝试着在同一个器件同时应用电子的电荷和自旋两种自由度，稀磁半导体就是人们尝试的一种结果。所谓的稀磁半导体（DMS）就是在非磁性的半导体中掺入一部分磁性离子，通过改变磁性杂质的种类、浓度来控制 DMS 的电学、光学和磁学性质。

为了寻找具有较高居里温度（ $T_c$ ）的 DMS，我们利用第一性原理系统地计算了 3d 过渡金属（V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni）掺杂的 III-V(GaAs、GaP)、II-IV-V<sub>2</sub>(ZnGeAs<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>)以及 I-III-VI<sub>2</sub>(CuGaSe<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>)黄铜矿半导体的电磁性质。通过计算发现：DMS 的磁学性质（包括磁性稳定性和离子磁矩大小）与 3d 的  $t_{2g}$  轨道填充状态密切相关，而 3d-TM 的  $e_g$  轨道电子几乎不参与磁性的交换作用。

从磁性稳定性方面来看，有一个简单的规律和我们的计算符合地非常好：在自旋朝上 TM-3d 电子的  $t_{2g}$  轨道被部分填充的情况下，DMS 表现为铁磁（FM）状态；而当自旋朝上 TM-3d 电子的  $t_{2g}$  轨道全空或者全满时，DMS 则表现为反铁磁（AFM）状态。从 DMS 磁矩的大小方面来看，当自旋朝上 3d 电子的  $t_{2g}$  轨道全空时，磁性离子的磁矩大于理论的期望值；当自旋朝上 3d 电子  $t_{2g}$  轨道的三个轨道全部填满时，磁性离子的磁矩小于理论的期望值；而当自旋朝上 3d 电子  $t_{2g}$  态的 3 个轨道被部分填充时，磁性离子的磁矩与理论期望值的差距与基质晶体对称性以及磁性离子的能带有关。

对于 3d-TM 掺杂的 III-V 族化合物 DMS，当磁性杂质为 V、Cr 和

Mn 时, DMS 将表现为铁磁状态, 而 Fe 和 Co 掺杂时, AFM 将是较为稳定的状态, 当 Ni 为磁性杂质时, DMS 的磁性状态非常不稳定。根据平均场近似理论的海森堡模型, 可以预测: Cr 掺杂的 GaAs 和 GaP 将可能出现较高的居里温度 ( $T_c$ )。DMS 的磁性稳定性与半导体中的空穴浓度有着密切的关系, 而在 Mn 掺杂的 III-V DMS 中, 由于 TM 掺杂引起晶格弛豫, 使晶格常数增大, 增加了 Mn 占据间隙位置的机会, 使得 DMS 中空穴的浓度降低, 从而限制了 DMS 的居里温度的提高。我们提出一个补偿晶格膨胀的方法: 即在 Mn 掺杂的 III-V 的 DMS 中, 掺入 Si 和 Mg 作为共同掺杂的杂质。计算结果表明, Si 和 Mg 作为 Mn 共同掺杂的杂质对 III-V 进行掺杂时, 补偿了晶格的膨胀, 提高了 DMS 的  $T_c$ 。

在 TM 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub>(ZnGeAs<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>)中, 当磁性杂质为 V 和 Cr 时, DMS 将表现为 FM 状态; 而其他的 TM 掺杂时, DMS 将表现为 AFM 状态。根据平均场的海森堡模型, 可以预测 Cr 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub>(ZnGeAs<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>)黄铜矿半导体非常有希望出现较高  $T_c$  的 DMS。计算中还发现在 Mn 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub>(ZnGeAs<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>)中, 同时在 DMS 中增加 DMS 中空穴载流子浓度可以增加 DMS 处于 FM 状态的稳定性, 从而增加 DMS 居里温度。从磁矩方面, 磁性离子所诱发的总磁矩和 TM 离子的磁矩都小于理论期望值, 并主要局域分布在 TM 离子附近。当掺杂离子为自旋朝上的  $t_{2g}$  轨道部分填充的离子 ( $V^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$ ) 时, TM 在阴离子附近将诱发出与磁性离子磁矩方向相反的磁矩; 而当掺杂离子为自旋朝上的  $t_{2g}$  轨道全满的离子 ( $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 和  $Ni^{2+}$ ) 时, 阴离子附近将诱发出与磁性离子磁矩方向相同的磁矩。

在 TM 掺杂的 I-III-VI<sub>2</sub>(CuGaSe<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>)黄铜矿半导体中, 通过对 TM 离子取代 I 族或 III 族离子时的结合能计算发现: TM 比较容易取代其中 III 族 (Ga) 元素的位置, 形成  $TM^{3+}$ , 成为受主而提供一个空穴。计算



的结果表明：当磁性杂质为 Cr、Mn 时，DMS 将表现为铁磁(FM)状态；而 V、Fe、Co、Ni 掺杂时，DMS 将表现为反铁磁(AFM)状态。Cr 掺杂的 I-III-VI<sub>2</sub> 将是非常有希望成为较高  $T_c$ （高于室温）的 DMS，而 Mn 掺杂的 I-III-VI<sub>2</sub> 也有可能成为高  $T_c$  的 DMS。在磁矩方面，V<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>掺杂时，磁性离子的磁矩大于理论期望值（ $2\mu_B$ 、 $3\mu_B$ 、 $4\mu_B$ ），并在阴离子附近诱发出与磁性离子磁矩方向相反的磁矩；而当 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>掺杂时，磁性离子的磁矩小于理论期望值（ $5\mu_B$ 、 $4\mu_B$ 、 $3\mu_B$ ），并在阴离子附近诱发出与磁性离子磁矩方向相同的磁矩。

**关键词：**过渡金属；稀磁半导体；双交换作用

## Abstract

Conventional semiconductor devices generally take advantage of the charge of electrons, whereas magnetic materials are used for recording information involving electron spin. For long time, people take effort to make use of both charge and spin degree of electron in a single substance. Diluted magnetic semiconductor (DMS) is the result of this effort. DMS, in which magnetic element is introduced into non-magnetic semiconductor and substitutes a portion semiconductor ion, can be manipulated its electronic, optical and magnetic properties by changing the type and concentration of the magnetic impurity.

In order to find high- $T_c$  DMS, we systemically applied first principle calculations for electronic and magnetic properties of III-V (GaAs, GaP), II-IV-V<sub>2</sub> (ZnGeAs<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub>) and I-III-VI<sub>2</sub> (CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>) chalcopyrite semiconductor doped by 3d transition metal (TM=V, Cr, Mn, Fe, Co or Ni). It is find, by the calculation, that a simple rule suggested by Sato is consistent well with our calculation. The simple rule is: the magnetic properties of DMS depend heavily on the  $t_{2g}$  states of 3d-TM electron and the  $e_g$  states make little effect in the exchange between magnetic ions. From the magnetic stability, when  $t_{2g}$  states of 3d-TM are partial occupied, DMS will show in ferromagnetic state (FM); while  $t_{2g}$  states are fully occupied or full empty, DMS will exhibit anti-ferromagnetic (AFM) state. From the magnitude of the magnetic moment, when spin up  $t_{2g}$  states are full empty, the ion moment is



larger than theory expectation; when spin up  $t_{2g}$  states are fully occupied, the moment is smaller than theory expectation; while spin up  $t_{2g}$  states are partially occupied, the difference between the moment and theory expectation is dependent on the symmetry of base semiconductor and the distortions of the lattice.

In TM-doped III-V- DMS, when doped by V, Cr or Mn, the DMS will show FM state; when doped by Fe or Co, AFM will be more stable state; whereas doped Ni, DMS shows little magnetism. According to Heisenberg model within the mean-field approximation, it is suggested GaAs and GaP doped by Cr are most promising candidate for high- $T_c$  DMS. The magnetic stability of DMS leans heavily on the hole's concentration. In Mn doped III-V base DMS, due to the doping, the lattice constant of the DMS will become expand, improving the opportunity of Mn to occupy the interstitial sites, reducing the hole's concentration, and restricting  $T_c$  increasing. We propose a new method to compensate the lattice expansion: in Mn doped III-V DMS, introducing Si or Mg as a co-doped impurity into the DMS. It is found in our calculation result that the  $T_c$  will increase by the Si or Mg co-doped.

In TM-doped II-IV- $V_2$  ( $ZnGeAs_2$ ,  $ZnGeP_2$ ) DMS, the FM state will be reached in V or Cr doped DMS, whereas doped by other TMs, the DMS will show AFM state. The II-IV- $V_2$  doped by Cr will be most promising candidates for high- $T_c$  DMS. It is suggested that hole' doping will increase the  $T_c$ . The magnetic moments of TM ion are smaller than theory expectation and distribute localized around magnetic ions. Doping by TM with spin up  $t_{2g}$  states partial occupation ( $V^{2+}$  or  $Cr^{2+}$ ), the direction of anion's moment is anti



parallel to that of the magnetic ion. Doping by TM with spin up  $t_{2g}$  states full occupation or empty, the direction of anion's moment is parallel to that of the magnetic ion.

In 3d-TM-doped I-III-VI<sub>2</sub> (CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>) DMS, it is found, by the cohesive energy calculation, that TM atom prefers Ga site than Cu site, acts as acceptor and leases one hole by one TM impurity doping. The FM state will be reached in I-III-VI<sub>2</sub> doped by Cr or Mn, whereas doped by V, Fe, Co or Ni, the DMS will show AFM state. It is proposed that high  $T_c$  is realized in Cr doped I-III-VI<sub>2</sub>, and Mn doped I-III-VI<sub>2</sub> also has some possibility to become high  $T_c$  DMS. In V, Cr or Mn doped I-III-VI<sub>2</sub> DMS, the TM ion magnetic moment is larger than theory expectation, and the direction of anion's moment is anti parallel to that of the magnetic ion; whereas doped by Fe, Co or Ni, the TM ion magnetic moment is smaller than theory expectation, and the direction of anion's moment is parallel to that of the magnetic ion.

**Key words: Transition Metal; Diluted Magnetic Semiconductor; Double Exchange.**



# 目 录

摘要.....	1
Abstract .....	4
第一章 引 论.....	7
1.1 引言.....	7
1.2 稀磁半导体研究的历史回顾和现状.....	7
1.3 用于自旋电子学的稀磁半导体材料.....	9
1.3.1 电子的自旋.....	9
1.3.2 稀磁半导体 (DMS) 材料.....	10
1.3.3.1. II-VI DMS 半导体.....	10
1.3.3.2. III-V DMS 半导体.....	11
1.3.3.3 其它类型 DMS.....	11
1.4 磁性离子自旋的交换作用.....	12
1.4.1 超交换作用.....	13
1.4.2 双交换作用.....	15
1.4.3 Blombergen-Rowland 交换作用.....	16
1.4.4 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 交换作用.....	17
1.5 关于本论文.....	18
参考文献 .....	20
第二章 电子结构理论和计算方法.....	23
2.1 电子体系的多体问题.....	23

<b>2.2 密度泛函理论</b> .....	<b>26</b>
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理 .....	<b>29</b>
2.2.2 Kohn-Sham 方程 .....	<b>33</b>
<b>2.3 交换关联近似</b> .....	<b>37</b>
2.3.1 局域密度近似 (LDA) .....	<b>40</b>
2.3.2 局域自旋密度近似 (Local Spin Density Approximation, LSDA) .....	<b>41</b>
2.3.3 广义梯度近似 (Generalized-Gradient Approximation, GGA) .....	<b>45</b>
<b>2.4 VASP 程序包</b> .....	<b>50</b>
参考文献 .....	<b>53</b>
<b>第三章 III-V 稀磁半导体电磁性质的第一原理计算</b> .....	<b>58</b>
3.1 引言 .....	<b>58</b>
3.2 计算参数.....	<b>59</b>
3.3 TM 掺杂的 III-V 半导体的电磁性质.....	<b>60</b>
3.3.1 III-V 族 DMS 的磁性稳定性.....	<b>60</b>
3.3.2 TM 掺杂 III-V 族 DMS 的电子结构 .....	<b>61</b>
3.4 Si、Mg 和 TM 共同掺杂.....	<b>67</b>
3.4.1 TM 掺杂对晶格常数的影响 .....	<b>67</b>
3.4.2 共同掺杂.....	<b>69</b>
3.4.2.1 Si 和 TM 的共同掺杂.....	<b>70</b>
3.4.2.2 Mg 和 TM 的共同掺杂.....	<b>74</b>
3.5 结论.....	<b>77</b>
参考文献.....	<b>78</b>



<b>第四章 TM 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体的电磁性质.....</b>	<b>81</b>
4.1 引言.....	81
4.2 计算细节.....	82
4.3 II-IV-V <sub>2</sub> DMS 磁性稳定性.....	84
4.4 II-IV-V <sub>2</sub> DMS 的电子结构.....	87
4.5 II-IV-V <sub>2</sub> DMS 的磁矩.....	91
4.6 载流子诱导对 DMS 磁性稳定性的影响.....	98
4.7 结论.....	100
参考文献.....	101
<b>第五章 TM 掺杂的 I-III-VI<sub>2</sub> 黄铁矿半导体的电磁性质.....</b>	<b>104</b>
5.1 引言.....	104
5.2 计算细节.....	105
5.3 TM 原子在 I-III-VI <sub>2</sub> DMS 中的替代位置.....	106
5.4 TM 掺杂 I-III-VI <sub>2</sub> 的 DMS 磁性稳定性.....	108
5.5 TM 掺杂的 I-III-VI <sub>2</sub> 的电子结构.....	110
5.6 TM 掺杂 I-III-VI <sub>2</sub> 黄铜矿半导体的磁矩.....	114
5.7 结论.....	118
参考文献.....	119
<b>第六章 总结与展望.....</b>	<b>121</b>
<b>致谢.....</b>	<b>126</b>
<b>附件：博士期间发表和完成的文章.....</b>	<b>127</b>

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Outline</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1. Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2. History and Status Quo of DMS</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3. Spintronic Material</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 Electronic Spin.....	9
1.3.2 Diluted Magnetic Semiconductors (DMS).....	10
1.3.3.1. DMS of II-VI.....	10
1.3.3.2. DMS of III-V.....	11
1.3.3.3 Other DMS.....	11
<b>1.4. Spin Interaction Between Magnetic ions</b> .....	<b>12</b>
1.4.1 Super Exchange.....	13
1.4.2 Double Exchange.....	15
1.4.3 Blombergen-Rowland Exchange.....	16
1.4.4 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) Exchange...	17
<b>1.5. About the Paper</b> .....	<b>18</b>
<b>References</b> .....	<b>20</b>
<b>2. Calculation Method of Electronic Structure.</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1. Electronic System of Multi-particle</b> .....	<b>23</b>



<b>2.2 Density Functional Theory.....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Hohenberg-Kohn Theorem.....	29
2.2.2 Kohn-Sham Function.....	33
<b>2.3. Exchange and Correlation Approximation.....</b>	<b>37</b>
2.3.1 Local Density Approximation (LDA).....	40
2.3.2 Local Spin Density Approximation (LSDA) .....	41
2.3.3 Generalized Gradient Approximation (GGA) .....	45
<b>2.4 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).....</b>	<b>50</b>
<b>Reference .....</b>	<b>53</b>
<b>3. First Principle Calculation of III-V- Base DMS Magnetic and</b>	
<b>Electronic Properties.....</b>	<b>58</b>
3.1. Introduction.....	58
3.2. Calculation Parameter.....	59
3.3. Magnetic and Electronic Properties of TM Doped III-V	
DMS .....	60
3.3.1. Magnetic Stability of III-V Base DMS.....	60
3.3.2. The Electronic Structure of III-V DMS .....	61
3.4. Co-doped by TM and Si or Mg.....	67
3.4.1. Affect of Lattice by TM Doped.....	67
3.4.2. Co-doped Method.....	69
3.4.2.1. Co-doped by Si and Mn.....	70
3.4.2.2. Co-doped by Mg and TM.....	74
3.5. Conclusion.....	77
<b>Reference .....</b>	<b>78</b>

<b>4. Magnetic and Electronic Properties of II-IV-V<sub>2</sub></b>	
<b>Chalcopyrite Semiconductor Doped by TM.....</b>	<b>81</b>
4.1. Introduction.....	81
4.2. Detail of Calculation.....	82
4.3. Magnetic Stability of DMS.....	84
4.4. Electronic Structure of DMS.....	87
4.5. Magnetic Moment of DMS.....	91
4.6. Induced by Carriers.....	98
4.7. Conclusion.....	100
Reference .....	101
<b>5. Magnetic and Electronic Properties of I-III-VI<sub>2</sub></b>	
<b>Chalcopyrite Semiconductor Doped by TM.. .....</b>	<b>104</b>
5.1. Introduction .....	104
5.2. Detail of Calculation.....	105
5.3. The Position of TM Ion in DMS.....	106
5.3. Magnetic Stability of I-III-VI <sub>2</sub> DMS.....	107
5.5. Electronic Structure of I-III-VI <sub>2</sub> DMS.....	110
5.6. Magnetic Moment of I-III-VI <sub>2</sub> DMS .....	114
5.7. Conclusion.....	118
Reference.....	119
<b>6. Summary and Expectation.....</b>	<b>121</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>126</b>
<b>Publication list.....</b>	<b>127</b>



# 第一章 引 论

## 1.1. 引言

传统的半导体器件所利用和控制的是半导体中电子的电荷自由度，几乎所有传统的半导体器件(如二极管、晶体管、集成电路、探测器、激光以及光电子器件等)都是利用载流子的电荷来完成其功能的，这是因为通常半导体材料如硅、砷化镓等都是非磁性材料的缘故；而数据存储介质，如磁盘，则是利用磁性材料中电子的自旋自由度。长期以来，人们有一个自然的想法：能否构造将电、磁集为一体的磁性半导体器件。为了在同一个器件中同时利用电子的电荷和自旋两种自由度，人们在非磁性的半导体中引入一定浓度的磁性原子，能否将非磁性的半导体材料变成磁性材料呢？长期以来，人们试图将少量的磁性原子掺入非磁性半导体材料中，期待着制造出磁性半导体器件，制备出集磁、光、电于一体的，低功耗的新型半导体器件。随着载流子诱导的磁性半导体  $(\text{In, Mn})\text{As}^{[1]}$  和  $(\text{Ga, Mn})\text{As}^{[2]}$  的出现，由于它们在同一个器件中综合了两种凝聚态物理的分支：半导体（利用电子电荷自由度）和磁性（利用电子自旋自由度），这种集电、磁一体的研究领域引起了广泛的兴趣。

## 1.2 稀磁半导体研究的历史回顾和现状

从20世纪60年代开始，人们就开始对稀磁半导体进行了研究，前苏联和波兰的科学家研究了磁性半导体（主要是天然矿石）的光学和电学性质<sup>[3]</sup>。第二次研究热潮开始于20世纪80年代<sup>[4]</sup>，当时研究对象主要集中在II-VI族半导体，如  $(\text{CdMn})\text{Te}$  和  $(\text{ZnMn})\text{Se}$ 。Chang L L（张立钢）<sup>[3]</sup>等人首次成功地采用分子束外延（MBE）的方法制备出  $\text{ZnMnSe}$ 、 $\text{CdMnTe}$  等II-VI族



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库