

阳离子空位磁矩起因探讨

潘凤春 林雪玲 陈焕铭

Study on magnetic moment of cation-vacancy

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling Chen Huan-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 176101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.176101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

He 离子辐照 6H-SiC 引入缺陷的光谱研究

Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC

物理学报.2014, 63(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216101>

沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响

The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics

物理学报.2013, 62(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226103>

Er³⁺ 在 KPb₂Br₅ 晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响

Influence of site-selective doping of Er³⁺ on the upconversion spectra in KPb₂Br₅

物理学报.2013, 62(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216101>

氮掺杂的金刚石磁性研究

The magnetism study of N-doped diamond

物理学报.2013, 62(16): 166102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166102>

氘化及氦离子注入对钪膜的表面形貌和相结构的影响

The influence of deuteration and helium-implantation on the surface morphology and phase structure of scandium thick film

物理学报.2012, 61(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.176106>

阳离子空位磁矩起因探讨*

潘凤春 林雪玲† 陈焕铭

(宁夏大学物理电气信息学院, 银川 750021)

(2015年3月17日收到; 2015年4月14日收到修改稿)

运用群论和分子轨道理论的方法, 系统地研究了非掺杂磁性半导体中阳离子空位产生磁矩的原因, 并用海森堡模型阐明了磁矩之间的交换耦合机理. 研究发现: 阳离子空位磁矩的大小与占据缺陷能级轨道的未配对电子数有关, 而缺陷能级的分布与空位的晶场对称性密切相关; 通过体系的反铁磁状态和铁磁状态下的能量差估算交换耦合系数 J_0 , 交换耦合系数 J_0 的正负可以用来预测磁矩之间的耦合是否为铁磁耦合: $J_0 > 0$, 则表明磁矩之间的耦合为铁磁耦合, 反之为反铁磁耦合. 最后指出空位的几何构型发生畸变 (John-Teller 效应) 的原因: 缺陷能级轨道简并度的降低与占据缺陷能级轨道的电子的数目有直接的关系.

关键词: 阳离子空位, 磁矩, 电子结构, 对称性

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.64.176101

1 引言

将电子的电荷属性和自旋属性结合起来, 同时具有铁磁性材料的特性和半导体材料的输运性质的稀磁半导体是自旋电子学领域的关键材料, 作为具有重要应用前景和丰富物理内涵的一种新型电子材料, 由于其广阔的应用前景, 稀磁半导体受到了广泛的关注^[1]. 到目前为止, 磁性半导体材料分为以下三类:

1) 天然的磁性半导体 (magnetic semiconductor) 材料, 例如钒氧化物和半导体的尖晶石类材料^[2]. 这类材料具有周期排列的磁性元素, 然而, 这类材料的晶体结构和传统的半导体材料有很大的不同, 而且这类晶体的生长非常困难从而不能成为理想的磁性半导体材料.

2) 通过在传统的半导体材料中掺杂 Fe, Co, Ni, Mn 等磁性或者 C, N 等非磁性元素, 这也是至今获得稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor) 材料的重要途径. Munekata 等^[3]于 1989 年首次成功在 Mn 组份 $x \leq 0.18$ 的 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 的材料

体系中发现有部分磁有序, 继而 Ohno 等^[4]发现了其居里温度为 75 K 的铁磁性材料 (Ga, Mn) As. 随着低温分子束外延技术的发展, 人们已成功解决了磁性离子在 III-V 族半导体中溶解度的难题. 如果与传统的半导体工艺相结合考虑, 基于 Si, Ge 的 IV 族磁性半导体无疑是最佳的候选材料. Park 研究组^[5]第一次报道了 $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 的研究情况, 通过外加电压可以控制样品的磁性; 而 Li 研究组^[6]将 Park 的研究成果解释为场致效应的结果, 这方面的工作不再一一赘述^[7-10]. 基于 II-VI 族的磁性半导体特别是氧化物磁性半导体也一直是研究的热点, 这要归功于 Dietl 等^[11]的研究贡献, 他们用 Zener 模型预言了在掺杂过渡族金属元素 p 型的 ZnO 中居里温度将高于室温. 理论研究表明, 在 ZnO 中掺入 Fe, Co, Ni, N 等元素可以得到磁有序的半导体材料^[12-14], 这方面的工作, 也得到了实验上的印证^[15-18]. 谢等^[19]采用脉冲激光沉积 (PLD) 的方法制备了 Cr: ZnO 样品, 表明其中的铁磁性与锌空位密切相关. 王等^[20]采用固相反应烧结法制备了 Co: ZnO 样品, 发现样品在室温下表现为顺磁性.

3) 通过离子注入技术或者控制晶体生长的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11447160) 和宁夏高等学校科学研究项目 (批准号: NGY2014048) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 13995116713@163.com

条件在半导体材料中产生缺陷也可以诱发磁性, 即非掺杂的磁性半导体 (defects induced magnetic Semiconductor). 实验上非掺杂的室温铁磁性材料是 Venkatesan 等^[21] 首先在 HfO_2 薄膜中发现的, 其中的磁性改变了人们对稀磁半导体材料中磁性产生的传统认知, 从而引发了全世界对此类磁性半导体研究的热潮. Liu 等^[22] 第一次在中子辐射的 SiC 单晶中观测到了磁性, 并认为其中的磁性与双空位有关. Song 等^[23] 在 Al 掺杂的 4H-SiC 中观测到了铁磁性, 并认为其中的铁磁性是 sp^2/sp^3 与结构缺陷的共同效应. 随后的一些实验及理论计算表明铁磁性的起源与晶体里面的缺陷, 特别是阳离子空位有关. 对于阳离子空位产生磁矩的原因大多为晶体缺陷能级的劈裂, 其真实的原因在于悬挂键电子占据轨道的不对称产生, 而缺陷能级又和晶场的对称性密切相关, 这也是本文讨论的重点.

2 讨论与结果

结构的对称性越高, 其能级简并度也愈高, 系统状态以波函数来描述, 按群的不等价不可约表示变换的任意两个本征函数一定有不同的本征值, 因为同属于群不等价表示的两个基函数是不能通过某种对称操作将两者联系起来的, 简单的说就是分子的波函数可以作为分子结构所属点群的不可约表示的基. 本文用群论和分子轨道理论的方法, 系统地研究了非掺杂磁性半导体中阳离子空位磁矩产生的根源, 并用海森堡模型阐明了磁矩之间的交换耦合机理. 下面我们将从空位结构的对称性来分类阐述阳离子空位的磁矩.

2.1 具有 T_d 对称性的空位结构

以 3C-SiC 为例, 一个 Si 空位周围近邻的 4 个 C 原子具有正四面体结构, 属于 T_d 群, 是正四面体完全对称性点群, 其 24 个真转动群元可以分为 5 类, 所以共有 5 个不等价的不可约表示, 其特征标表见表 1.

为了便于描述, 我们将空位周围的四个 C 原子分别标识为 $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ 和 C_4 , 令此四面体的中心位于坐标原点, 而 C_4 原子位于 z 轴上, 如图 1 所示. 而四个 C 原子的悬挂键轨道 (sp^3 轨道) 分别用 S_1, S_2, S_3 和 S_4 表示, 然后从群的各类操作中任取一个对称操作作用到这些轨道 S 上.

1) 恒等操作 E , 这个四个杂化轨道均不改变位置, 因此对特征标贡献为 4, $X(E) = 4$.

2) 绕轴作定角转动操作 L_3 , 以绕 z 轴旋转为例, 除了 S_4 不改变位置对特征标的贡献为 1 外, 其余 S_1, S_2 和 S_3 均会跑到其他位置, 因此 $X(L_3) = 1$.

3) 镜转动操作, $X(L_2) = 0$.

4) 中心反演操作, $X(L_4) = 0$.

5) 镜面反射操作, 以 oxz 为面, S_4, S_3 位置不变, 对特征标贡献为 2, 其余位置均改变, 所以 $X(M_d) = 2$.

表 1 T_d 群特征表

Table 1. The feature table of T_d group.

T_d	E	$8L_3$	$3L_2$	$\overline{6}L_4$	$6M_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
Γ	4	1	0	0	2

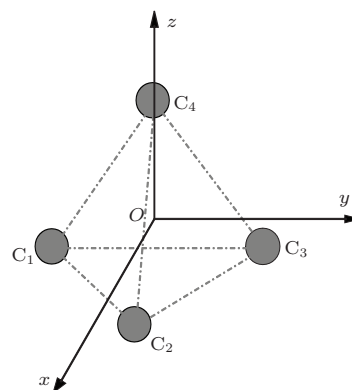


图 1 C-SiC 中 Si 空位结构示意图, 为具有 T_d 对称的正四面体结构

Fig. 1. The structure of Si vacancy of 3C-SiC , with regular tetrahedron structure of T_d symmetry.

从 T_d 群的特征标表很容易看出, 将表示 A_1 和表示 T_2 的特征标加起来, 就得到所满足的组合, 即 $\Gamma = A_1 + T_2$. 也就是说, 以 S_1, S_2 和 S_3, S_4 这四个杂化轨道为基生成群的 4 个对称性轨道将有一个属于 A_1 单态, 其余三个轨道将三度简并 T_2 三态. 为了得到缺陷能级的这四个波函数, 我们应用投影算符 $P_j = \frac{l_j}{h} \sum_R x_j(R) S$ 将四个 S 杂化轨道组合成一个属于不可约表示 A_1 , 另外三个属于不可约表示 T_2 的轨道, 然后再将波函数归一化, 最终得到的结

果如下:

$$\begin{aligned}\psi_1(A_1) &= \frac{1}{2}(S_1 + S_2 + S_3 + S_4), \\ \psi_2(T_2) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(3S_1 - S_2 - S_3 - S_4), \\ \psi_3(T_2) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2S_2 - S_3 - S_4), \\ \psi_4(T_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_3 - S_4).\end{aligned}$$

从上式可以看出, 缺陷能级轨道的波函数是空位周围 4 个 C 原子悬挂键电子波函数的线性组合, 每个电子的波函数用 S_i 表示, 由于对称性它们具有相同的能量 α .

令 $H_{ij} = \int S_i \tilde{H} S_j d\tau$, 其中 $\tilde{H}$ 为体系的哈密顿量, 根据简单分子轨道理论假定^[24]并忽略不同原子轨道之间的重叠积分, 有

$$\begin{aligned}H_{ii} &= \int S_i^* \tilde{H} S_i d\tau \approx \alpha, \quad i = 1, 2, 3, 4, \\ H_{ij} &= \int S_i^* \tilde{H} S_j d\tau = \beta, \\ i, j &= 1, 2, 3, 4, \text{ 并且 } i \neq j.\end{aligned}$$

这里, α 正是 C 原子杂化轨道中电子的能量, 而 β 是相邻 C 原子上的相互作用能, 称为 β 积分, 它表示的是负电子云与正原子核之间的库仑相互作用, 由于电荷异号, 所以 $\beta < 0$, 其物理原因是由于成键态中电子云密集在两个原子核之间同时受两个原子核的库仑吸引作用的结果. 基于此, 这四个缺陷能级的电子轨道能量可以作如下计算:

$$\begin{aligned}E(\psi_1) &= \int \psi \tilde{H} \psi d\tau \\ &= \frac{1}{4} \int (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \\ &\quad \times \tilde{H} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) d\tau \\ &= \alpha + 3\beta, \\ E(\psi_2) &= \int \psi \tilde{H} \psi d\tau \\ &= \frac{1}{6} \int (3S_1 - S_2 - S_3 - S_4) \\ &\quad \times \tilde{H} (3S_1 - S_2 - S_3 - S_4) d\tau \\ &= \alpha - \beta, \\ E(\psi_3) &= \int \psi \tilde{H} \psi d\tau \\ &= \frac{1}{6} \int (2S_2 - S_3 - S_4) \\ &\quad \times \tilde{H} (2S_2 - S_3 - S_4) d\tau \\ &= \alpha - \beta,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E(\psi_4) &= \int \psi \tilde{H} \psi d\tau \\ &= \frac{1}{2} \int (S_3 - S_4) \tilde{H} (S_3 - S_4) d\tau \\ &= \alpha - \beta,\end{aligned}$$

可以看出, 属于三重态 T_2 上的三个波函数确实具有相同的轨道能量, 考虑到 $\beta < 0$, 所以单态能级上的电子具有更低的能量.

下面我们以 ZnO, SiC, GaN 和金刚石^[25-28]晶体中不同荷电状态下的阳离子空位产生的磁矩进行分析验证, 缺陷能级的电子结构如表 2 所示, 其中下脚标 '+' 与 '-' 分别表示自旋向上与自旋向下.

表 2 ZnO, SiC, GaN 和金刚石中不同价态的阳离子空位的电子结构

Table 2. The electron structures of different charged cation vacancies in ZnO, SiC, GaN and diamond.

缺陷类型		所属点群	电子数目	电子结构	磁矩大小 μ_B
ZnO	0	T_d	6	$a^2t_+^3t_-^1$	2
	-1	T_d	7	$a^2t_+^3t_-^2$	1
	-2	T_d	8	$a^2t_+^3t_-^3$	0
SiC	0	C_{2v}	4	a^2b^2	0
	-1	T_d	5	$a^2t_+^3t_-^0$	3
	-2	T_d	6	$a^2t_+^3t_-^1$	2
GaN	0	T_d	5	$a^2t_+^3t_-^0$	3
	-1	T_d	6	$a^2t_+^3t_-^1$	2
	-2	T_d	7	$a^2t_+^3t_-^2$	1
金刚石	0	C_{2v}	4	a^2b^2	0
	-1	T_d	5	$a^2t_+^3t_-^0$	3
	-2	T_d	6	$a^2t_+^3t_-^1$	2

从表 2 可以看出, 在具有闪锌矿结构的半导体中, 阳离子空位具有 T_d 对称性晶场, 缺陷能级在晶场的作用下劈裂成一个 a 单态和 t 三重态, 因此电子占据的不对称导致磁矩的产生. 有一点需要指出, 对 SiC 和金刚石来说, 中性的 Si 空位和 C 空位由于发生 John-Teller 效应而使得对称性降低, 所属点群为 C_{2v} , 此时缺陷能级全部为单态, 这就是在中性的 Si 空位和 C 空位中不会产生磁矩的原因. 之所以会发生 John-Teller 效应当然是系统能量最低的要求, 我们也可以认为, 当电子的数目与不需要更高简并度的轨道来容纳时, 电子轨道的简并度就会降低, 这就是 John-Teller 效应发生的条件.

2.2 具有 C_{3v} 对称性的缺陷结构

当正四面体的一个顶点被压缩或者拉伸时, 就具有了 C_{3v} 点群的对称性, 这个被压缩或拉伸的顶点用 S_N 表示, 其余三个顶点用 S_1 , S_2 和 S_3 表示, 其特征标见表 3.

表 3 C_{3v} 点群特征标表
Table 3. The feature table of C_{3v} group.

C_{3v}	E	$2L_3$	$3M_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ	3	0	1

可以看出, 将表示 A_1 和表示 E 的特征标加起来, 即得到表三最下面一行的特征标, $\Gamma = A_1 + E$. 我们同样利用投影算符将 S_1 , S_2 和 S_3 组合成一个属于不可约表示 A_1 , 两个属于不可约表示 E 的轨道, 考虑到 S_N 原子, 在该群的任何操作下都保持不变, 属于全对称的 A_1 表示, 我们得到的结果如下:

$$\begin{aligned}\psi_1(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(S_1 + S_2 + S_3), \\ \psi_2(A_1) &= S_N, \\ \psi_1(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2S_3 - S_1 - S_2), \\ \psi_2(E) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1 - S_2).\end{aligned}$$

两个单态, 一个双态, 各轨道相应能量通过计算得到的结果如下:

$$\begin{aligned}E\psi_1(A_1) &= \alpha + 2\beta, \\ E\psi_2(A_1) &= \alpha, \\ E\psi_1(E) &= \alpha - \beta, \\ E\psi_2(E) &= \alpha - \beta.\end{aligned}$$

有计算表明, 当 3C-SiC 中 Si 空位周围四个邻近的 C 原子中的一个被氮元素替代时 (N-V 缺陷), 其缺陷就具有 C_{3v} 点群的对称性^[29], 文章中以 -1 价的 N-V 缺陷为例, 给出 (N-V)⁻¹ 缺陷的电子结构为 $a_1^2 a_2^2 e_+^0$, 产生 $2 \mu_B$ 大小的磁矩.

2.3 具有 O_h 对称性的缺陷结构

正四面体和正八面体具有相同的对称性. 在只考虑纯转动操作时. 通常称之为点群 O , 如果将 O

群的 24 个真转动再添加反演后, 就构成了最大的晶体点群 O_h 点群. 在 MgO 体材料中, Mg 空位周围的 6 个氧原子就构成了具有 O_h 对称的晶场. 这 6 个氧原子的轨道波函数我们分别标识为 S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 和 S_6 , 利用相同的方法即可得到这 6 个波函数在 O_h 对称下重新组合成的单电子轨道波函数具有下面的形式, 其中包含一个单态 A , 一个双重态 E 和一个三重态 T .

$$\begin{aligned}\psi_1(A) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6), \\ \psi_2(E) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2S_3 + 2S_6 - S_1 - S_2 - S_4 - S_6), \\ \psi_3(E) &= \frac{1}{2}(S_1 - S_2 + S_4 - S_5), \\ \psi_4(T) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1 - S_4), \\ \psi_5(T) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_2 - S_5), \\ \psi_6(T) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_3 - S_6).\end{aligned}$$

如果把不同轨道之间的重叠积分考虑在内, 各轨道能量的大小比较为

$$\begin{aligned}E(A) &= \alpha + 5\beta < E(T) = \alpha - \beta < E(E) \\ &= \alpha - \beta.\end{aligned}$$

因此, 一个中性的 Mg 空位中, 6 个电子占据不同的缺陷轨道能级并产生 $2\mu_B$ 大小的磁矩, 其电子结构可以表示为 $a^2 t_+^3 t_-^1 e^0$, 这与先前的报道^[30] 也相符合.

2.4 阳离子空位产生磁矩之间的耦合机理

稀磁半导体中磁性离子之间的耦合一般分为两种: 直接交换作用和间接交换作用. 直接交换作用其实质是价电子轨道之间的直接交叠, 间接交换作用却需要载流子亦或阴离子作为传递交换作用的媒介. 本文中讨论的阳离子空位产生的磁矩之间的耦合就属于直接交换作用, 用海森堡模型可以很好的给出解释: 每个空位产生为 S 的微观磁矩, 相邻的磁矩同时向上或向下体系的能量最低, 体系的哈密顿算符可以写成

$$\tilde{H} = - \sum_{i=1}^N J_{i,i+1} S_i S_{i+1},$$

S_i 表示第 i 个磁矩大小, 如果所选体系只包含 2 个产生磁矩相等的空位缺陷, 根据周期性边界条件,

$S_{N+1} = S_1$, 两种体系下的哈密顿算符可以分别表示为

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^2 J_0 S_i S_{i+1} = 2J_0 S^2,$$

反铁磁态下 S_i 和 S_{i+1} 反向,

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^2 J_0 S_i S_{i+1} = -2J_0 S^2,$$

铁磁态下 S_i 和 S_{i+1} 同向, 因此公式中的交换耦合系数 J_0 可以通过体系的反铁磁状态和铁磁状态下的能量差来进行估算,

$$\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}} = 4J_0 S^2.$$

交换耦合系数 $J_0 > 0$, 则表明磁矩之间的耦合为铁磁耦合, 反之为反铁磁耦合.

3 结 论

实际上晶体缺陷的结构要复杂的多, 本文用群论和分子轨道理论的方法研究了三种常见的对称结构所给出缺陷能级轨道的表示形式, 然后根据电子的占据情况和电子轨道能级的大小给出了磁矩产生的原因及其磁矩大小. 并指出, 磁矩之间的耦合机理可用海森堡模型来说明, 根据交换耦合系数的大小和正负来估计是否可以得到室温下的铁磁性材料. 有一点需要明确的是, 我们并没有考虑到空位形成能的大小, 有可能某种材料的阳离子空位要比其他缺陷的形成能要高, 并不会产生实际的室温铁磁性, 而且有的半导体材料中的阴离子空位也会产生磁矩. 很多关于阳离子空位能够诱发铁磁性的报道很多^[31-34], 其空位产生磁矩的大小都可以用本文的上述论述来说明. 利用本方法也可以预测很多半导体中阳离子空位产生磁矩的大小. 非掺杂铁磁性被认为是一种 d^0 铁磁性. 大多数的研究者认为, 磁性是由体系中的缺陷引起的, 如阴离子空位, 阳离子空位, 或是空位团簇, 填隙离子等等. 但缺陷也有不同的价态, 理论计算也表明, 具有低形成能的缺陷不一定是中性的, 磁性也与缺陷的价态有关. 另外, 压缩应力有时会让带隙变宽, 能带出现偏移, 对半导体材料磁性也会有影响^[35], 但具体的相关性还不甚清楚, 大都归结为缺陷周围原子的 s 电子或者 p 电子的自旋极化, 这只是从能带结构上给出的说明, 并没有给出具体的物理原因. 总之, 关于非掺杂稀磁半导体铁磁性的起因, 需要进一步的深入研究.

最后, 我们指出了空位的几何构型发生畸变 (John-Teller 效应) 的条件: 当占据缺陷能级轨道的电子的数目与不需要更高简并度的轨道来容纳时, 电子轨道的简并度就会降低.

参考文献

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [3] Ohno H, Munekata H, von Molnár S, Chang L 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6103
- [4] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 363
- [5] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C, Hellberg C S, Sullivan J M, Mattson J E, Ambrose T F, Wilson A, Spanos G, Jonker B T 2002 *Science* **295** 651
- [6] Li A P, Wendelken J F, Shen J, Feldman L C, Thompson J R, Weitering H H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195205
- [7] Gareev R, Bugoslavsky Yu V, Schreiber R, Paul A, Sperl M, Döppe M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 222508
- [8] Tsui F, He L, Ma L, Tkachuk A, Chu Y S, Nakajima K, Chikyow T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 177203
- [9] Shuto Y, Tanaka M, Sugahara S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08D516
- [10] Chen Y X, Yan S S, Fang Y, Tian Y F, Xiao S Q, Liu G L, Liu Y H, Mei L M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052508
- [11] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Nature* **287** 1019
- [12] Shen L, Wu R Q, Pan H, Peng G W, Yang M, Sha Z D, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 073306
- [13] Sato K, Katayama-Yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [14] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [15] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Osorio Guillen J M, Johansson B, Gethring G A 2003 *Nature Mat.* **2** 673
- [16] Park J H, Kim M G, Jang H M, Ryu S, Kim Y M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [17] Shim J H, Hwang T, Lee S, Park J H, Han S J, Jeong Y H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082503
- [18] Liu G L, Cao Q, Deng J X, Xing P F, Tian Y F, Chen Y X, Yan S S, Mei L M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052504
- [19] Xie L L, Chen S Y, Liu F J, Zhang J M, Lin Y B, Huang Z G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 077102 (in Chinese) [谢玲玲, 陈水源, 刘凤金, 张建敏, 林应斌, 黄志高 2014 物理学报 **63** 077102]
- [20] Wang F, Wang Y Y, Huang W W, Zhang X T, Li S Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157503 (in Chinese) [王锋, 王月燕, 黄伟伟, 张小婷, 李珊瑜 2012 物理学报 **61** 157503]
- [21] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
- [22] Liu Y, Wang G, Wang S, Yang J, Chen L, Qin X, Song B, Wang B, Chen X 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 087205
- [23] Song B, Bao H, Li H, Lei M, Peng T, Jian J, Liu J, Wang W, Wang W, Chen X 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 1376

- [24] Wang G X 1986 *Atomic Orbital and Molecular Orbital* (Higher Education Press) p168 (in Chinese) [王国雄 1986 原子轨道与分子轨道 (高等教育出版社) 第 168 页]
- [25] Lin X L, Yan S S, Zhao M W, Hu S J, Han C, Chen Y X, Liu G L, Dai Y Y, Mei L M 2011 *Phys. Lett. A* **375** 678
- [26] Lin X L, Pan F C 2014 *Journal of Shandong University (Natural Science)* **49** 3 (in Chinese) [林雪玲, 潘凤春 2014 山东大学学报 (理学版) **49** 3]
- [27] Wang X P, Zhao M W, He T, Wang Z H, Liu X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 062411
- [28] Lin X L, Pan F C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 166102 (in Chinese) [林雪玲, 潘凤春 2013 物理学报 **62** 166102]
- [29] Pan F C, Zhao M W, Mei L M 2010 *J. Appl. Phys* **108** 043917
- [30] Wang F G, Pang Z Y, Lin L, Fang S J, Dai Y, Han S H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144424
- [31] Rahman G, García-Suárez V M, Hong S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184404
- [32] Fernandes V, Mossaneck R J O, Schio P, Klein J J, de Oliveira A J A, Ortiz W A, Mattoso N, Varalda J, Schreiner W H, Abbate M, Mosca D H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035202
- [33] Dev P, Xue Y, Zhang P H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 117204
- [34] Kim D, Yang J, Hong J 2009 *J. Appl. Phys* **106** 013908
- [35] Lin X L, Pan F C, Chen H M, Wang X M 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 2397

Study on magnetic moment of cation-vacancy*

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling[†] Chen Huan-Ming

(School of Physics and Electric Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 17 March 2015; revised manuscript received 14 April 2015)

Abstract

We use the group theory and molecular orbital theory to systematically study the origin of magnetic moment of cation-vacancy in un-doped magnetic semiconductors, and illustrate the mechanism of exchange-coupling between magnetic moments by Heisenberg model. It is found that the magnetic moment is related to the number of unpaired electrons, and the distribution of defects energy level is correlated closely with the symmetry of vacancy crystal field. The exchange-coupling coefficients J_0 is estimated by the energy difference between antiferromagnetic and ferromagnetic states. And J_0 can be used to predict the magnetic coupling. Positive J_0 means the ferromagnetic coupling between magnetic moments, otherwise the coupling is antiferromagnetic. Moreover, we indicate that reduction of degeneracy of defect energy-level bears a direct relationship to the electron number occupied in the defect energy-level orbital, and therefore results in the structure distortion (John-Teller effect) of a cation-vacancy.

Keywords: cation-vacancy, magnetic moment, electronic structure, symmetry

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.64.176101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11447160), and the Higher School Science Research Project of Ningxia, China (Grant No. NGY2014048).

[†] Corresponding author. E-mail: 13995116713@163.com