

(Ga,Mn)As 体系中 Mn 无序对其电子结构及磁性影响的第一性原理研究^{*}

郭旭光 陈效双[†] 孙沿林 周孝好 孙立忠 陆 卫

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2003 年 8 月 15 日收到, 2003 年 9 月 15 日收到修改稿)

用基于第一性原理的赝势平面波方法计算了稀磁半导体 (Ga,Mn)As 中磁性杂质 Mn 分布无序对其电子结构和磁性的影响. 计算结果表明代替 Ga 位的 Mn 原子的自旋按铁磁序排列. Mn 掺杂导致了显著的局部晶格畸变. Mn 分布无序使空穴的局域性加强. 总能计算结果表明 (Ga,Mn)As 体系中 Mn 原子趋向于形成 Mn 团簇.

关键词: 稀磁半导体, (Ga,Mn)As, 密度泛函理论

PACC: 7550P, 7125T

1. 引言

稀磁半导体中载流子诱导铁磁现象的发现^[1-3], 使载流子自旋在电子及光电子领域的应用成为可能. 与其他稀磁半导体^[4]相比 (Ga,Mn)As 是一种典型的基于 III-V 族材料的稀磁半导体, 其铁磁相变于 1996 年被发现^[1], 并实现了自旋向 GaAs 材料的注入^[5]. 由于 (Ga,Mn)As 在结构上与大多数外延生长的 III-V 族材料相容, 在全半导体自旋电子器件的应用上有很好的前景. 针对 (Ga,Mn)As 的铁磁起源已有很多理论^[6]及实验研究, 但直到现在, 这一问题还没有得到完全解决.

实验表明 (Ga,Mn)As 的铁磁相变温度 T_c 和自发磁化强度强烈依赖于生长条件和后退火工艺^[3]. 同时理论模拟表明, Mn 无序及其局部环境对 (Ga,Mn)As 的电子结构有较大影响.

基于密度泛函理论的第一性原理的计算方法^[7,8]可以很好地描述多电子体系宏观性质的微观起源, 被广泛地用于研究稀磁半导体的电子性质、磁性和结构性质^[9-17]. 计算结果表明, 用第一性原理的方法研究稀磁半导体的基态性质是可靠的.

本文采用超原胞法^[18]对 (Ga,Mn)As 体系进行

了第一性原理计算, 研究了 Mn 的随机分布对体系性质的影响.

2. 计算方法及细节

本文采用基于赝势平面波的 VASP 软件^[19,20], 计算中采用了标准的超软赝势^[19], 截断能量为 300eV. 应用了基于局域自旋密度近似的标准交换关联势. 采用 $2 \times 2 \times 2$ 的闪锌矿结构的超原胞, 原胞内包含 64 个原子. 为了研究 Mn 的随机分布效应, 原胞内两个 Ga 原子被 Mn 原子替代, 相当于 Mn 原子浓度为 6.25%, 接近 (Ga,Mn)As 体系最佳 Mn 浓度值^[2] (5.3%, 此时 $T_c = 110\text{K}$). 在 $2 \times 2 \times 2$ 的原胞中, 代替 Ga 位的两个 Mn 原子有 5 种排列方式. 我们计算了两种有代表性的 Mn 原子排列构形, 如图 1 所示, 第一种为 Mn 均匀分布于原胞内 (图 1(a)), 第二种两个 Mn 原子距离最近 (图 1(b)). 首先对第一种 Mn 构形的晶格常数进行了优化, 优化结果作为两种 Mn 构形的原胞晶格常数. 在此基础上, 对 Mn 及第一近邻的 As 原子进行了局部结构弛豫. 我们计算了铁磁和反铁磁两种自旋构形的总能. 同时计算了体系处于铁磁状态下的电子结构及自旋的空间分布.

^{*} 中国科学院“百人计划”基金(批准号: 200102), 国家重点基础研究项目(批准号: G1998061404)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 10234040)资助的课题.

[†] E-mail: xschen@mail.sitp.ac.cn

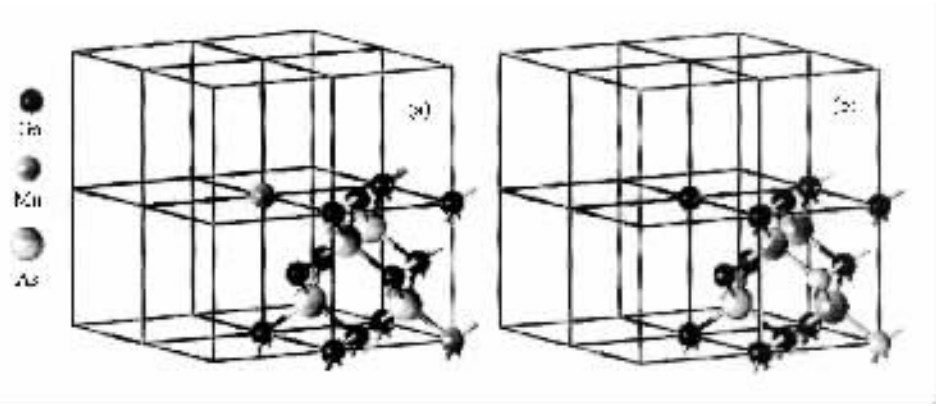


图1 在 $2\times 2\times 2$ 超原胞中有两个 Ga 原子被 Mn 原子代替,图中显示了两种 Mn 构形.超原胞中其他 Ga 和 As 原子没有画出 (a)两 Mn 原子均匀分布在原胞中;(b)两 Mn 原子距离最近

3. 结果及讨论

3.1. 结构优化

(Ga ,Mn)As 晶格常数的计算值为 0.560nm ,与 GaAs 晶格常数的计算值 0.559nm 相近 ,比实验值 0.565nm 约小 1% ,此误差主要来源于交换关联势的局域密度近似过高估计了成键能.同时也表明 Mn 掺杂对 GaAs 的晶格常数影响不大.计算结果表明代替 Ga 位的 Mn 原子诱发了显著的局部晶格畸变.我们用 Mn—As 和相邻 Ga—As 的键长之比来描述这种晶格畸变.表 1 列出了两种 Mn 分布构形的 Mn—As ,Ga—As 键长比值.图 2 是沿(1 1 0)面的电荷密度等高线分布图.可以看到沿 Mn—As 键的电荷密度大于沿 Ga—As 键的电荷密度,这表明 Mn—As 键比 Ga—As 键键能大,导致 Mn—As 键键长小于 Ga—As 键键长.对于第二种 Mn 构形,第二个 Mn 原子的位置从(0.25 0.00 0.25) a ($a = 1.12\text{nm}$)变化到 (0.246 0.001 0.246) a ,两个 Mn 原子间的距离有所减小,这表明相邻 Mn 原子间存在相互吸引作用.对于第一种构形,由于对称性的限制,没有看到第二个 Mn 原子的位置移动.

表 1 两种 Mn 构成的 Mn—As 与相应的 Ga—As 键长比值		
Mn 原子分布构形	均匀分布	距离最近
键长比值	0.920	0.907—0.920

表 2 列出了两种 Mn 构形处于铁磁和反铁磁状态下的总能.结果表明铁磁状态下体系具有更低的能量.这说明在(Ga ,Mn)As 体系中,Mn 原子间的直

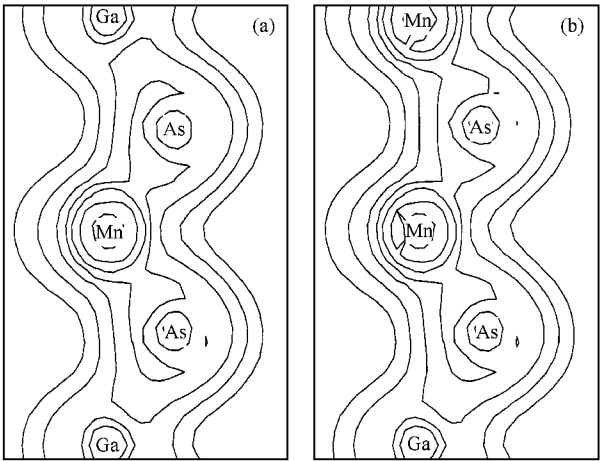


图2 沿(1 1 0)方向价电子密度分布等高线图 $\rho = 0.01 \times 2^n / \text{Bohr}^3$, n 表示第 n 条等高线 (a)为 Mn 均匀分布于超原胞内;(b)为在超原胞内 Mn 占据相邻 Ga 位

接反铁磁交换作用小于空穴诱导的铁磁交换作用.值得注意的是,第二种 Mn 构形具有更低的能量.这主要是因为第二种 Mn 构形使 Mn—As 的键长更短,键能增加导致总能降低;另外 Mn 原子间由于吸引作用距离变小进一步降低了总能.这表明(Ga ,Mn)As 体系中的 Mn 原子趋向于形成 Mn 团簇,这一点与实验结果相一致^[2].我们的计算结果表明在(Ga ,Mn)As 体系中,Mn 杂质的分布并不是完全随机的,有空间关联性.

表 2 两种 Mn 构形铁磁序及反铁磁序状态下体系的总能		
Mn 原子分布构形	均匀分布	距离最近
铁磁序/eV	- 320.53	- 320.69
反铁磁序/eV	- 320.31	- 320.57

3.2. 电子结构及磁性

我们计算了两种 Mn 构形的自旋极化态密度，计算结果与其他基于密度泛函理论的数值计算结果一致^[12,13]。图 3 是 Mn 3d 轨道及其第一近邻 As 4p 轨道费米能级附近的分态密度。由于 Mn 掺杂引入空穴，使费米能级进入价带，费米能级处态密度有一窄的谷，表明 Mn 掺杂引入的空穴处于弱局域态。从图 2 可以看到，Mn 3d 自旋朝上态主要处于费米面以下，填充电子；自旋朝下态处于费米面以上，无电子填充。对于第 2 种 Mn—Mn 构形，Mn 3d 的态密度较第 1 种 Mn—Mn 构形有较大展宽，说明分布无序导致的 Mn—Mn 距离的减小使杂质间的作用增强。从图 3 可得到空穴在 Mn 3d 轨道及其第一近邻 As 4p 轨道上出现的概率，对于两种 Mn 构形分别为 38% 和 45%。这一结果表明 Mn 引入的空穴有较大的概率出现在 Mn 3d 及第一近邻的 As 4p 轨道上，处于弱局域状态，而 Mn 分布无序使空穴的局域程度有所加强。考虑到在 (Ga, Mn)As 中 Mn 杂质倾向于形成 Mn 团簇，会形成 Mn 杂质及空穴浓度较高的区域，在此类区域中可以预计有较高的铁磁相变温度。

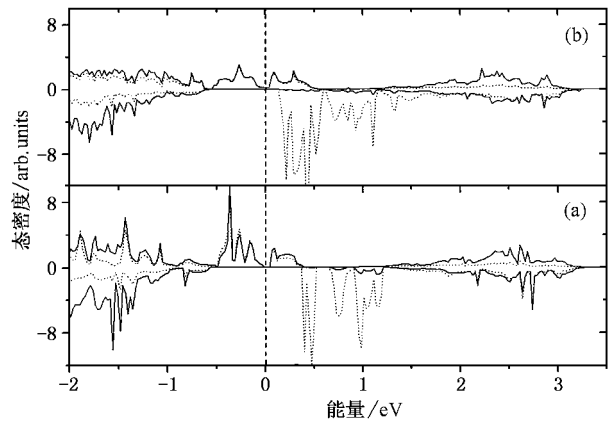


图 3 费米能级附近 Mn 3d 及其最近邻 As 4p 态密度。费米能级设置在 0eV 处。实线为 As 4p 态密度，点线为 Mn 3d 态密度。(a) 为 Mn 均匀分布 (b) 为 Mn 占据相邻 Ga 位

两种原胞内的磁子数均为 $8\mu_B$ ， μ_B 为 Bohr 磁子，体系处于半金属基态^[13]。图 4 是自旋沿 (110) 面的密度分布。从图 4 可以看出，自旋主要来自于 Mn 原子。Mn 的第一近邻 As 原子周围出现了小的负自旋分布，Mn 和第一近邻 As 是反铁磁序耦合的。临近的 Ga 原子周围出现了小的正自旋分布。两种情况下每个 Mn 原子周围磁子数均为 $3.44\mu_B$ ，分布

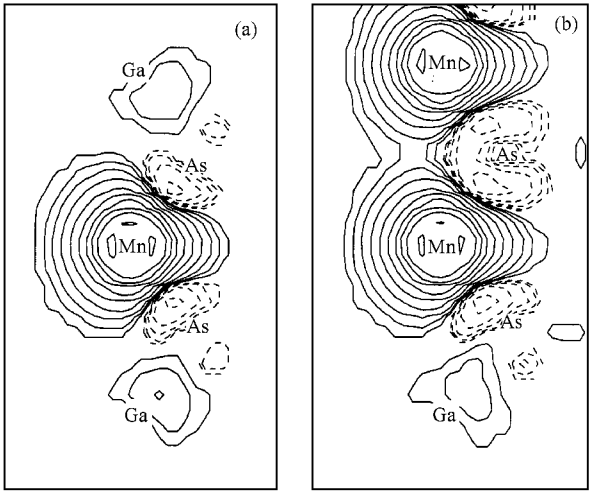


图 4 沿 (110) 面自旋密度分布。实线为自旋朝上， $\rho = 0.0005 \times 2^n \mu_B / \text{Bohr}^3$ ；破折线为自旋朝下， $\rho = -0.0002 \times 2^n \mu_B / \text{Bohr}^3$ ， n 表示第 n 条等高线。(a) 为 Mn 均匀分布于超原胞内 (b) 为 Mn 占据相邻 Ga 位

于以 Mn 为中心，半径为 0.17nm 的球内。第一近邻 As 原子的磁子数约为 $-0.15\mu_B$ ，分布于以各个 As 原子为中心，半径为 0.16nm 的球内。其他磁子来自于 Ga 原子和其他 As 原子。从自旋密度分布及各原子的磁子数来看，Mn 原子分布无序对 (Ga, Mn)As 体系的磁性影响很小。但由于 Mn 分布无序导致空穴的局域性增强，对体系的铁磁相变温度 T_c 会产生影响。用蒙特-卡洛法对 (Ga, Mn)As 体系的铁磁相变温度 T_c 研究表明^[21]，Mn 分布无序可以提高 T_c 值。这主要是因为 Mn 浓度高的区域，空穴浓度也较高，在此区域铁磁相变温度较高。在其他条件不变的情况下，Mn 的无序分布较均匀分布有更高的 T_c 。

4. 结 论

本文研究了 Mn 的分布无序对体系电子及磁学性质的影响。结构优化表明，Mn—As 键较 Ga—As 键键能大，这导致 Mn 掺杂产生较大的晶格畸变。总能计算表明 Mn 原子的铁磁序排列是体系基态；而 Mn 的簇集使体系具有更低的能量。同时，Mn 的分布无序使空穴的局域性加强。我们的数值计算结果表明，研究 (Ga, Mn)As 体系的物理性质不能忽略 Mn 分布无序和空穴空间分布的不均匀性。

本文计算工作是在上海超级计算中心完成的，感谢计算

中心工作人员对我们工作的帮助和技术支持.

-
- [1] Ohno H , Shen A , Matsukura F , Oiwa A , Endo A , Katsumoto S and Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 363
- [2] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [3] Ohno H 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 110
- [4] Zhou J P , Chen N F , Song S L , Chai C L , Yang S Y , Liu Z K and Lin L Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1473 [周剑平、陈诺夫、宋书林、柴春林、杨少延、刘志凯、林兰英 2003 物理学报 **52** 1473]
- [5] Ohno Y , Young D K , Beschoten B , Matsukura F , Ohno H and Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [6] Dietl T , Ohno H and Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [7] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [8] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [9] Zhao Y J , Geng W T and Freeman A J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 113202
- [10] Sanvito S and Hill N A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15553
- [11] Galanakis I , Mavropoulos P 2002 arXiv :cond-mat/0209039
- [12] Zhao Y J , Geng W T , Park K T and Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 035207
- [13] Sanvito S , Ordejon P and Hill N A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165206
- [14] Sandratskii L M and Bruno P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134435
- [15] Sanvito S and Hill N A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3493
- [16] Sanvito S and Hill N A 2001 arXiv :cond-mat/0108406
- [17] Sullivan J M and Erwin S C 2001 arXiv :cond-mat/0110474
- [18] Liu H Y , Hou Z F , Zhu Z Z , Huang M C and Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1732 [刘慧英、侯柱峰、朱梓忠、黄美纯、杨勇 2003 物理学报 **52** 1732]
- [19] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mat. Sci.* **6** 15
- [21] Kennett M P , Berciu M and Bhatt R N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 045207

The effect of Mn disorder on the electronic and magnetic properties of (Ga ,Mn)As : A first principles study *

Guo Xu-Guang Chen Xiao-Shuang[†] Sun Yan-Lin Zhou Xiao-Hao Sun Li-Zhong Lu Wei

(National Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

(Received 15 August 2003 ; revised manuscript received 15 September 2003)

Abstract

The effect of Mn disorder on the electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor (Ga ,Mn)As was studied by using pseudopotential plane-wave method , based on the density functional theory. Our numerical results show that the substituting Mn atoms are ferromagnetically coupled. A local crystal structural distortion induced by Mn doping was found. The distribution disorder of the Mn atoms makes the holes stay in stronger localization states. The total-energy calculations indicate that the Mn atoms in (Ga ,Mn)As tend to form Mn clusters.

Keywords : dilute magnetic semiconductor , (Ga ,Mn)As , density functional theory

PACC : 7550P , 7125T

* Project supported by the " Hundreds of Talents Program " of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 200102) , the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061404) , and the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10234040).

[†]E-mail : xschen@mail. sitp. ac. cn