

# TM 掺杂 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体的电磁性质\*

曾永志 黄美纯†

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2004 年 8 月 10 日收到, 2004 年 12 月 15 日收到修改稿)

利用自旋局域密度泛函的第一性原理对 3d 过渡金属(TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni)掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub>(CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub>) 黄铜矿半导体的电磁性质进行系统计算. 结果发现: V 和 Cr 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 将出现铁磁状态(FM), Mn, Fe 以及 Co 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 将出现反铁磁状态(AFM), 而 Ni 掺杂时, 稀磁半导体(DMS)的磁性比较不稳定. 其中 Cr 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 将可能是具有较高居里温度  $T_C$  的 DMS. 当 TM-3d 电子的  $t_{2g}$  态部分被填充时, 其掺杂的 DMS 将出现 FM 状态, 而当 TM-3d 电子的  $t_{2g}$  态全满或者全空时, 其掺杂的 DMS 将出现 AFM 状态. 在 (Cd, Mn)GeP<sub>2</sub> 和 (Zn, Mn)GeP<sub>2</sub> 中分别掺入电子和空穴载流子, 可以发现载流子是否具有 TM-3d 电子的巡游特性是 DMS 是否出现 FM 状态的主要原因.

关键词: 稀磁半导体, 过渡金属, 双交换作用, 铁磁状态

PACC: 7115A, 7115H, 7115M, 4110F

## 1. 引言

自从稀磁半导体(DMS)  $(\text{In, Mn})\text{As}^{[1]}$  和  $(\text{Ga, Mn})\text{As}^{[2]}$  铁磁(FM)性质被发现以来, DMS 引起了人们广泛的兴趣. DMS 与传统半导体最大的差别, 在于 DMS 在同一个器件上同时应用了电子的电荷和自旋两种自由度. 但是, 从工业应用的角度出发, 只有较高居里温度( $T_C$ )的 DMS 才具备广泛的应用前景. 尽管人们对 III-V-, II-VI-基的 DMS 进行了深入广泛的研究, 并且从理论上有人预测 5% Mn 和 Cr 掺杂 GaAs 的  $T_C$  将分别达到 260 和 420 K<sup>[3,4]</sup>, 但是在最近的实验发现  $(\text{Ga, Mn})\text{As}$  最高的  $T_C$  也只有 150 K<sup>[5]</sup>, 其主要原因是由于过渡金属(TM)在 III-V 族半导体中的浓度比较低.

为了寻找新的高  $T_C$  的 DMS, 人们将注意力转移到 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体材料上. 由于 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体在晶体结构上和闪锌矿结构 III-V 族半导体非常相近, 它们的化学性质也非常相似. 从结构上看, II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿可以被看成是闪锌矿结构 III-V 半导体沿  $c$  轴方向的拓展: II-IV 族原子结合起到了两个 III 族原子的作用, 每个原子联合提供 3

个价电子. 和 V 族原子提供的 5 个价电子结合, 形成了与 III-V 族半导体类似的结构, 其结构如图 1 所示. II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体最大的优势在于: 在 II-IV-V<sub>2</sub> 中 TM 原子可以代替 II 族阳离子的位置, 由于 TM 的 +2 价的自然趋势, 使得 TM 的浓度可以

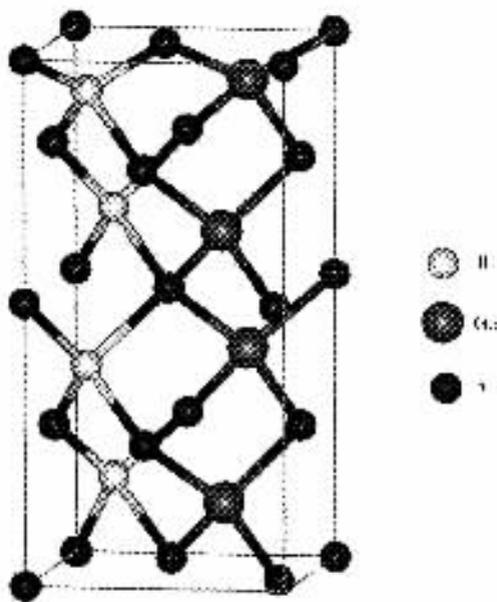


图 1 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体的结构示意图

\* 国家自然科学基金(批准号: 10274946, 60336010)资助的课题.

† 通讯联系人.

到达百分之几十以上,这种情况和  $\text{II}_{1-x}\text{TM}_x\text{VI}$  一样,其中  $x$  可以到达 1 而不引起结构的缺陷<sup>[6]</sup>. 实验上,Medvedkin 等<sup>[7]</sup>成功地 将很高浓度的 Mn 合成在  $\text{II-IV-V}_2$  黄铜矿半导体的表面上.

Medvedkin 等<sup>[7]</sup>第一次报道了掺 Mn 的关于  $\text{II-IV-V}_2$  黄铜矿半导体具备了 FM 性质,他们在高掺杂的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  中观察到了  $T_C$  为 320 K 的 DMS. 最近,Cho 等<sup>[8]</sup>发现另一种  $T_C$  为 312 K 的  $\text{II-IV-V}_2$  黄铜矿 DMS:  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ , 并且发现在 47 K 时,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  经历了由 FM 状态到反铁磁 (AFM) 状态的转变.

为了寻找新的高  $T_C$  的 DMS,我们用基于密度泛函的第一性原理从理论上计算了 3d 过渡金属 (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 及 Ni) 取代  $\text{II-IV-V}_2$  黄铜矿半导体 ( $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{ZnGeP}_2$ ) 中 II 族阳离子 (Cd, Zn) 的电磁性质. 由于 DMS 的电磁性质与晶体的结构有非常重要的关系,掺杂会引起晶格的畸变,所以我们首先同时对离子的位置、元胞的形状以及元胞的体积进行优化弛豫. 其次,用优化的元胞结构计算其在 FM 和 AFM 状态下的结合能,通过比较其结合能,讨论 TM 原子掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的 DMS 磁性稳定性,并讨论了 DMS 出现 FM 性质的物理机制. 最后,由于 TM 对  $\text{II-IV-V}_2$  的掺杂,并没有引起 DMS 中载流子浓度的变化,为了进一步了解 DMS 磁性的起源,我们在  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  中掺入了载流子 (空穴和电子),分别计算它们的电磁性质,从中寻找 DMS 出现 FM 性质与载流子之间的关系. 在所有的计算中,我们采用 Vienna ab initia simulation package (VASP) 程序<sup>[9]</sup>,弛豫计算时,布里渊区采用 Monkhorst-Pack<sup>[10]</sup>方案的  $(2 \times 4 \times 2)$  分割  $k$  点,静态计算则采用的  $(4 \times 8 \times 4)$  分割  $k$  点,赝势采用投影缀加波 (PAW) 方法<sup>[11]</sup>,交换关联势采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[12]</sup>. 当每次迭代的总能量差小于  $10^{-4}$  eV 时即退出迭代,两次弛豫之间能量差小于  $10^{-3}$  eV 时退出弛豫计算. 超元胞由 32 个原子构成,元胞中 2 个磁性杂质分布在对称的位置,磁矩的方向沿着  $c$  轴平行 (FM 状态) 或反平行 (AFM 状态) 设置.

## 2. ( $\text{II-TM}$ ) $\text{GeP}_2$ 的电磁性质

图 2 表示了 25% TM (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的 DMS 在 FM 状态和

AFM 状态之间的总能之差,图中如果能量差  $\Delta E > 0$  则表示 DMS 的 FM 状态比 AFM 状态更加稳定. 从图 2 可以看出,  $\text{CdGeP}_2$ - 和  $\text{ZnGeP}_2$ - 基的 DMS 磁性稳定性的变化趋势比较相似. 首先, Mn, Fe 和 Co 掺杂的 DMS, AFM 状态比 FM 状态更加稳定. 其次, V 和 Cr 掺杂的 DMS 表现为 FM 状态. 最后,对于 Ni- 掺杂的 DMS, 能量差  $\Delta E$  已经非常小,在  $\text{CdGeP}_2$  的 DMS 中,其  $\Delta E$  仅仅略小于零,而在  $\text{ZnGeP}_2$  的 DMS 中,其  $\Delta E$  却略大于零,这意味着 Ni 掺杂的 DMS 具有非常不稳定的磁性.

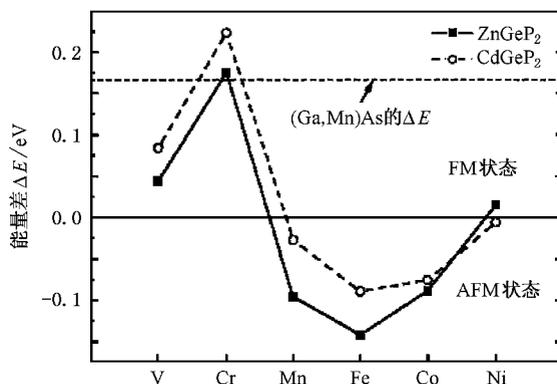


图 2 TM (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$ - 和  $\text{ZnGeP}_2$ - 基 DMS 的磁性稳定性

通常情况下,我们应用平均场近似的海森伯模型来对 DMS 的  $T_C$  进行估算. 根据海森伯模型

$$\hat{H}_{ij} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (1)$$

式中,  $J_{ij}$  是两个 TM ( $i, j$ ) 离子之间的交换作用系数,  $\hat{S}_i$  是  $i$  位置磁矩矢量算符<sup>[13, 14]</sup>. 在海森伯模型中, 根据 (1) 式我们可以得到

$$\Delta E^H = S^2 C^2 \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (2)$$

式中,  $C$  是磁性离子的浓度,  $n$  对所有的阳离子求和. 我们可以将  $\Delta E^H$  近似地认为是根据第一性原理计算的 AFM 状态与 FM 状态之间的能量差  $\Delta E$ <sup>[13]</sup>. 另一方面, 根据分子场的布里渊公式有

$$k_B T_C = \frac{2}{3} S^2 C \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (3)$$

式中  $k_B$  为玻尔兹曼常数<sup>[13]</sup>. 比较 (2) 和 (3) 式, 可以得到

$$k_B T_C = 2\Delta E/3C. \quad (4)$$

我们曾经用 (4) 式来估算 III-V- 和 II-V- 基 DMS 的  $T_C$ <sup>[15]</sup>, 所得的结果与他人计算的结果<sup>[4, 13]</sup> 相似.

为了比较 DMS 的  $T_C$ , 我们还计算了 25% Mn 掺

杂 GaAs 的能量差  $\Delta E$ , 用虚线表示在图 2 中. 比较实验上 (Ga, Mn)As 的  $T_C$  为 150 K<sup>[5]</sup>, 可以认为 Cr 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 的 DMS 将可能出现较高的  $T_C$ , 其理由有两个. 一个理由是: 从实验上我们知道在 TM 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 的 DMS 中, TM 离子可以到达很高的浓度. 并且实验上已经证实了  $T_C$  将随着 TM 的浓度以及 DMS 中空穴浓度的增加而增加<sup>[16, 17]</sup>. Dietl 等根据 Zener 的磁性模型提出  $T_C$  有以下的关系式<sup>[17]</sup>:

$$T_C = Cxp^{1/3},$$

其中  $x$  是 TM 的浓度,  $p$  为空穴的浓度,  $C$  是与基质有关的常数. 因此, 较高的 TM 浓度意味着较高的  $T_C$ . 由于 TM 离子 +2 价的自然趋势, TM 在 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体中具有非常高的掺杂浓度, 这也被实验所证实<sup>[7]</sup>. 另一个理由是: 在 Cr 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub> 的 DMS 中, AFM 状态与 FM 状态之间的能量差  $\Delta E$  大于 (Ga, Mn)As 的  $\Delta E$ . 因此, Cr 掺杂的 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体将非常可能出现具有高  $T_C$  的 DMS.

在 Mn 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 中, 如果 Mn 占据了 2 价阳离子的位置, 正如 Mn 在 II-VI 半导体中一样. 从理论而言, 它们的基态将会出现 AFM 状态<sup>[18]</sup>. 其主要原因是由于 Mn 离子中 3d 电子所有自旋向上的轨道全部被占据, 以至于没有空余的轨道与临近 Mn 离子的 3d 电子交叠杂化, 因此相邻的 Mn 离子比较容易采用反平行取向. 在 III-V-基的 DMS 中, Mn 离子取代了 +3 价离子的位置, 所以 Mn 掺杂的 III-V 的 DMS 将出现空穴 ( $d^4 \rightarrow d^5 + \text{空穴}$ ) 使得 DMS 出现 FM 状态<sup>[19]</sup>. 但是, 由于 Mn 离子在 III-V 的 DMS 中的浓度非常低, 因而限制了这类 DMS 的  $T_C$  提高<sup>[20]</sup>. 在实验上, Mn 掺杂的 CdGeP<sub>2</sub> 却表现具有高于室温的  $T_C$ <sup>[7]</sup>, Mn 掺杂的 ZnGeP<sub>2</sub> 也表现具有高于室温的  $T_C$ , 并在 47 K 以下时转变为 AFM 状态<sup>[8]</sup>, 这似乎和我们理论计算的结果相矛盾. Mahadevan 和 Zunger<sup>[21]</sup> 通过计算认为: Mn 掺杂的 II-Ge-V<sub>2</sub> 黄铜矿半导体的 FM 性质是磁性离子 ( $Mn^{2+}$ ) 和缺陷而引起的空穴相互交换而产生的. 他们发现: 当 II-Ge-V<sub>2</sub> 生长在 II 族元素缺乏且 Ge 丰富的条件时, Mn 比较容易取代 II 族的位置, 这样的替代并没有引发空穴的产生, 从而使得 Mn 掺杂的 II-Ge-V<sub>2</sub> 的 DMS 出现 AFM 状态; 而当 II-Ge-V<sub>2</sub> 生长在 II 族元素丰富且 Ge 缺乏的条件时, Mn 比较容易取代 Ge 的位置, 这样的替代将使得每个杂质离子产生两个空穴, 从而

使 Mn 掺杂的 II-Ge-V<sub>2</sub>-基的 DMS 出现 FM 状态. 实验上 (Zn, Mn)GeP<sub>2</sub> 在温度比较低的情况下 (47 K 以下) 表现为 AFM 状态<sup>[8]</sup>, 这验证了我们计算的结果: (Cd, Mn)GeP<sub>2</sub> 和 (Zn, Mn)GeP<sub>2</sub> 的基态将表现为 AFM 状态.

为了进一步说明 II-Ge-V<sub>2</sub> DMS 的磁性产生机制, 我们计算了 TM 掺杂 CdGeP<sub>2</sub> 和 ZnGeP<sub>2</sub> 的 DMS 在 FM 状态下的态密度. 图 3 给出了 TM 掺杂的 ZnGeP<sub>2</sub> 的总态密度和 TM-3d 电子的分波态密度. 从图 3 可以发现, 它们主要由三部分组成. 能量大约在 -11 eV 左右, 主要由 Ge 的 s, p 电子和阴离子 s 电子组成, 能量大约在 7 eV 附近有一个比较局域的峰, 是 Zn 电子的贡献; 能量分布在 -5.5—4 eV 范围, 主要有 TM 的 d 电子以及阴离子的 p 电子组成. TM 杂质能级出现在带隙中, 除 Ni 以外, 其余 TM 离子的交换分裂都比较大, 基本上都大于 3 eV, 所以 TM 处于高自旋状态.

根据在半导体中的 TM 杂质的一般讨论<sup>[22, 23]</sup>, 五重简并 TM 的 3d 能级在四面体的晶场中将分裂成二度简并的  $e_g$  态 ( $3z^2 - r^2$  和  $x^2 - y^2$ ) 以及三度简并的  $t_{2g}$  态 ( $xy$ ,  $yz$  和  $zx$ ).  $t_{2g}$  态的波函数与阴离子 p 态波函数交叠耦合形成价带, 以致成键态  $t_{2g}^b$  出现在价态中, 而反键态  $t_{2g}^a$  出现在带隙当中. 另一方面,  $e_g$  态波函数展开在间隙区间, 因此  $e_g$  态和价带之间的耦合比较微弱, 形成无键态.  $t_{2g}$  态电子宽平的分布表示这些状态处于非局域 (这对于磁性杂质之间的相互作用非常重要), 而  $e_g$  态的陡峰分布表明这些态是非常局域的, 这些特性也可以清楚地从态密度图中看出, 在 (Cd, TM)GeP<sub>2</sub> 的态密度图中也有类似的特点.

Aka<sup>[24]</sup> 通过对 (In, Mn)As 的磁性研究后认为: DMS 中的磁性是由于双交换作用 (使得 DMS 具有 FM 状态) 和超交换作用 (使得 DMS 具有磁无序状态) 之间的竞争所决定. 如果双交换作用占优势, 则 DMS 表现为 FM 状态; 反之, 如果超级交换作用占优势时, DMS 表现为磁无序状态, 而 TM 的 3d 电子具有一定巡游特性是双交换起作用的主要原因. 根据这个双交换作用机制, 我们似乎可以得到这样的规律: 除了  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) 具有半满的 3d 电子组态外, 当其他的 TM 作为磁性杂质时将形成  $V^{2+}$  ( $d^3$ ),  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ ),  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ),  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) 和  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) 都具有部分占据的 3d 电子组态, 即它们的 3d 电子具有巡游特性, 其掺杂

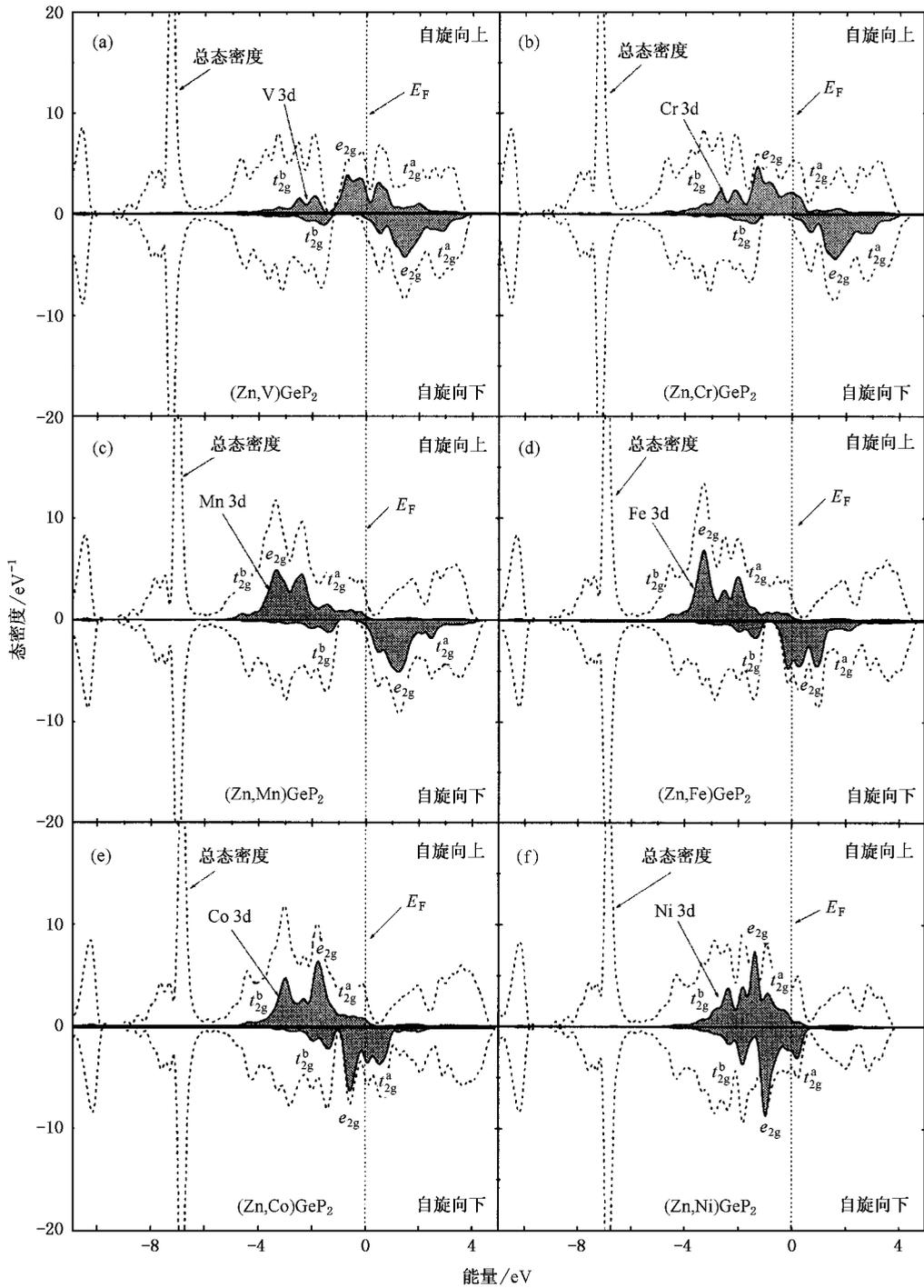


图3 TM(TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂的  $\text{ZnGeP}_2$  在 FM 状态下的总态密度以及 TM 3d 电子的分态密度

的 DMS 也将具有 FM 状态. 这个结论和我们计算的结果不一致. 但是, 我们从图 3 可以看出  $(\text{Zn}, \text{TM})\text{GeP}_2$  中 TM 的  $e_g$  态电子的分布是非常局域的, 而其  $t_{2g}$  态的电子分布比较弥散. 因此可以认为 TM-3d 的  $e_g$  态电子没有参与双交换作用, 而只有  $t_{2g}$  态的电子对双交换作用起到关键的作用. 在  $(\text{Cd}, \text{TM})\text{GeP}_2$  和

$(\text{Zn}, \text{TM})\text{GeP}_2$  中, TM 将形成  $\text{TM}^{2+}$ , 只有  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  具有部分被占据的  $t_{2g}$  态电子, 如图 4 所示. 根据这个简单规律, FM 状态将出现在 V, Cr 或 Ni 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的 DMS 中, 而 AFM 状态将出现在 Mn, Fe 或 Co 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的 DMS 中. 除了 Ni 以外, 这个简单规律和我们根据第一原

理计算的结果符合得非常好(见图 2)。从图 2 中可以发现,当 Ni 掺杂时 DMS 具有非常不稳定的磁性。这个规律同样也与 3d-TM 掺杂 II-VI-基的 DMS 符合非常好<sup>[25,26]</sup>。所以,我们可以用这个简单规律来

做为我们初步判断 3d-TM 掺杂 DMS 是否具有 FM 性质的出发点,但对于具体的 DMS 则需要进一步计算,才能确定其磁性。

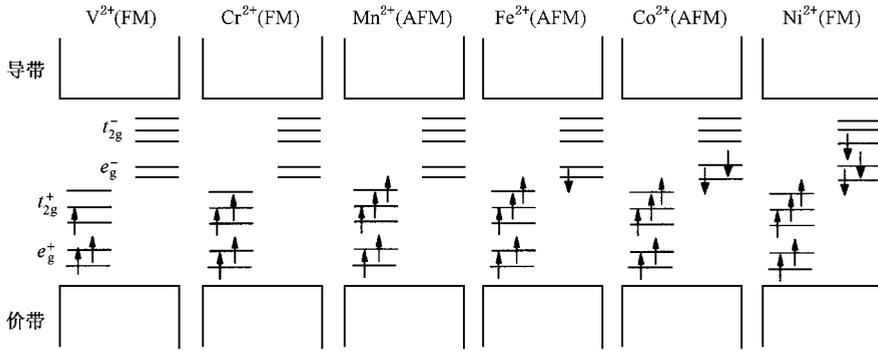


图 4 TM<sup>2+</sup> 离子 3d 电子子态分布示意图 其中 + 和 - 分别表示自旋向上状态和自旋向下状态

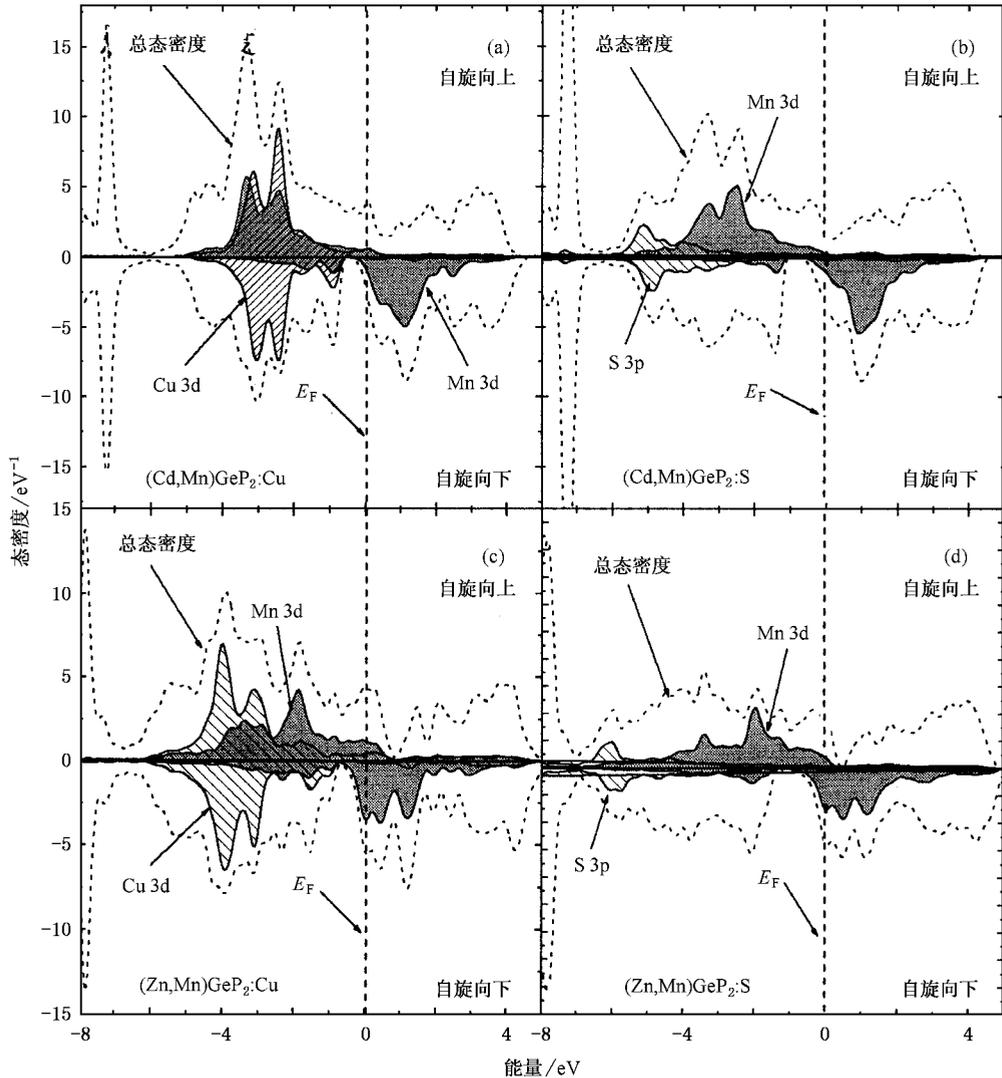


图 5 (Cd, TM)GeP<sub>2</sub> 和 (Zn, TM)GeP<sub>2</sub> 加入电子和空穴时在 FM 状态下的态密度图

### 3. 载流子诱导

由于 TM 离子在  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  中替代了 Cd 和 Zn 的位置, 这样的替代没有产生额外的载流子. 为了进一步探讨 DMS 出现 FM 状态的物理机制, 我们在  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  中分别掺入 12.5% 的电子 (掺 S) 和空穴 (掺 Cu). 我们假设 S 在  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  中掺杂时将代替 P 的位置, 形成施主而提供一个电子; 而 Cu 掺杂时将替代 Cd 或 Zn 的位置, 形成受主而提供一个空穴. 表 1 所列是  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  加入电子 (掺 S) 和加入空穴 (掺 Cu) 时, AFM 状态和 FM 状态之间的能量差, 其中正的能量差表示 FM 状态比 AFM 状态更加稳定. 从表 1 可以发现, 当  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  中掺入空穴载流子时, DMS 将出现 FM 状态, 而当  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  中掺入电子载流子时, DMS 仍然表现为 AFM 状态.

表 1  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  加入电子和空穴载流子时 AFM 状态和 FM 状态之间的能量差

	未掺杂	掺 Cu	掺 S
$(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$	-242.4	150.2	-70.3
$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$	-386.4	69.2	-57.1

注: 表中能量差的单位为 meV.

为了进一步弄清 DMS 磁性与载流子的关系, 我们分别计算了 12.5% 电子和空穴载流子掺杂的  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{GeP}_2$  的态密度, 图 5 是其总态密度图、Mn 3d 分波态密度以及 S 3p 或 Cu 3d 的分波态密度. 从图 5 可以发现: Cu 3d 电子与 Mn

3d 电子之间出现了明显的交叠杂化, 正是由于这样的杂化使得空穴载流子具有 Mn 3d 电子的特征, 即具有了巡游非局域特征. 另一方面, 图 5(b) 和图 5(d) 中 S 3p 电子的分布与 Mn 3d 电子的分布只有非常少的相互交叠, 亦即电子载流子并不具备 Mn 3d 电子的特征. 因此可以认为, 载流子是否诱导 DMS 具备 FM 性质关键的一点是掺杂的载流子是否具备了 TM 3d 的巡游特征. 如果载流子具备了 TM-3d 的巡游特征, 则双交换作用将起作用, 使得 DMS 具有稳定的 FM 状态. 在 TM 掺杂 II-VI-基的 DMS 也出现类似的情况<sup>[25, 26]</sup>.

### 4. 结 论

在本文中, 我们利用第一性原理系统地计算了 TM (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  DMS 的电磁性质. 结果发现: V 和 Cr 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的基态将表现为 FM 状态; Mn, Fe 和 Co 作为磁性杂质掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  的基态将表现为 AFM 状态, 而 Ni 掺杂时 DMS 的磁性比较不稳定. 其中 Cr 掺杂的  $\text{CdGeP}_2$  和  $\text{ZnGeP}_2$  黄铜矿半导体将可能出现具有较高  $T_C$  的 DMS. 在 3d-TM 掺杂 II-Ge-V<sub>2</sub> 中, 只有 TM-3d 的  $t_{2g}$  态电子参与双交换作用, 因此只有当 TM-3d 电子的  $t_{2g}$  态部分被占据而成为非局域分布的载流子时, 此 TM 离子掺杂的 DMS 才表现为 FM 状态. 通过在  $(\text{Cd}, \text{TM})\text{GeP}_2$  和  $(\text{Zn}, \text{TM})\text{GeP}_2$  中掺入载流子的研究, 可以了解载流子是否具备 TM 的 3d 电子巡游特性是 DMS 是否表现 FM 状态的关键.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Ohno H 2001 *Science* **291** 840
- [3] Sato K, Katayama-Yoshida H 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [4] Sato K, Dederichs P H, Katayama-Yoshida H 2003 *J. Supercond.* **16** 31
- [5] Ku K C, Potashnik S J, Wang R F *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2302
- [6] Furdyna J, Kossut J 1986 *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals* (Boston: Academic Press) p23
- [7] Medvedkin G A, Ishibashi T, Nishi T *et al* 2000 *Jpn. J. Appl.* **39** 949
- [8] Cho S, Choi S, Cha G *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257203
- [9] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [10] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [11] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [12] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [13] Sato K, Dederichs P H, Katayama-Yoshida H 2003 *Europhys. Lett.* **61** 403
- [14] Kudmovsky J, Turek I, Drchal V *et al* 2003 *J. Supercond.: Incorpor. Novel Magn.* **16** 119
- [15] Zeng Y Z, Huang M C 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1632
- [16] Ohno H 1999 *J. Magn. Mater.* **200** 110
- [17] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019
- [18] Furdyna J K, Kossut J 1988 *Semiconductors and Semimetals* (San Diego: Academic) p133

- [ 19 ] Schneider J , Kaufmann U , Wilkening W *et al* 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 240
- [ 20 ] Munekata H , Ohno H , von Molnar S *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1849
- [ 21 ] Mahadevan P , Zunger A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 047205
- [ 22 ] Zunger A 1986 *Solid State Phys.* **39** 275
- [ 23 ] Katayama-Yoshida H 1987 *Int. J. Mod. Phys. B* **1** 1207
- [ 24 ] Akai H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3002
- [ 25 ] Sato K , Katayama-Yoshida H 2002 *Phys. Stat. Sol. ( b )* **229** 673
- [ 26 ] Sato K , Katayama-Yoshida H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 651

## Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal-doped II - IV - V<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor<sup>\*</sup>

Zeng Yong-Zhi Huang Mei-Chun

( Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 10 August 2004 ; revised manuscript received 15 December 2004 )

### Abstract

A systematic study based on ab initio calculation within local spin density approximation is carried out for material design of II - IV - V<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor ( CdGeP<sub>2</sub> and ZnGeP<sub>2</sub> ) doped with 3d-TM ( TM = V , Cr , Mn , Fe , Co and Ni ). It is found that the ferromagnetic ( FM ) state will be realized in V and Cr doped CdGeP<sub>2</sub> and ZnGeP<sub>2</sub> ; for Mn , Fe and Co doped ones , the antiferromagnetic ( AFM ) states are more stable than FM states ; whereas doped with Ni , the dilute magnetic semiconductor ( DMS ) shows unstable ferromagnetism. It is suggested that II - IV - V<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor doped with Cr is a candidate for high Curie temperature ( T<sub>C</sub> ) DMS. When the t<sub>2g</sub> states of TM are partially occupied , the DMS doped with TMs shows a stable FM state , whereas when the t<sub>2g</sub> states of TMs are fully occupied or empty , the DMS with the TM shows AFM state. In order to elucidate the underlying mechanism of the ferromagnetism in DMS , the magnetism in ( Cd , Mn )GeP<sub>2</sub> and ( Cd , Mn )GeP<sub>2</sub> under the carrier ( electron or hole ) doping treatment is investigated. It is found that it is crucial to realize the carrier-induced ferromagnetism , independent of whether the doped carrier has itinerant TM-3d character or not.

**Keywords :** dilute magnetic semiconductor , transition metal , double exchange , ferromagnetic state

**PACC :** 7115A , 7115H , 7115M , 4110F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10274946 , 60336010 ).