

TM 掺杂 II - IV - V₂ 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 - V₂(CdGeP₂ 和 ZnGeP₂) 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 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 将出现铁磁状态(FM), Mn, Fe 以及 Co 掺杂的 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 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 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 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)GeP₂ 和 (Zn, Mn)GeP₂ 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^[3,4], 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^[5], 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 - V₂ 黄铜矿半导体材料上. 由于 II - IV - V₂ 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 - V₂ 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 - V₂ 黄铜矿半导体最大的优势在于: 在 II - IV - V₂ 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

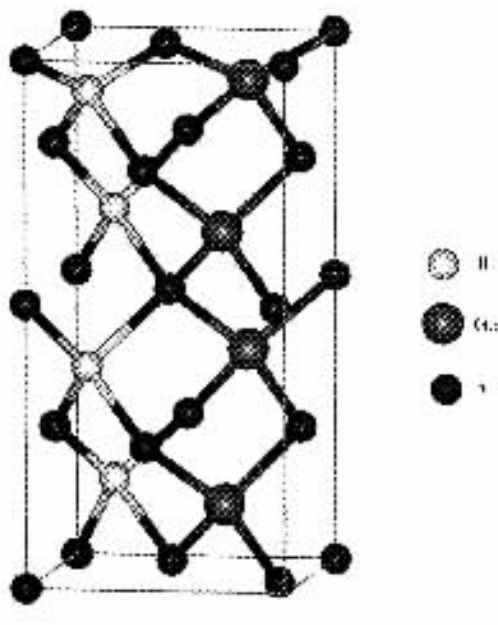


图 1 II - IV - V₂ 黄铜矿半导体的结构示意图

* 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^[6]. 实验上,Medvedkin 等^[7]成功地 将很高浓度的 Mn 合成在 II-IV-V_2 黄铜矿半导体的表面上.

Medvedkin 等^[7]第一次报道了掺 Mn 的关于 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^[8]发现另一种 T_C 为 312 K 的 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 II-IV-V_2 黄铜矿半导体 (CdGeP_2 , 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 CdGeP_2 和 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 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^[9],弛豫计算时,布里渊区采用 Monkhorst-Pack^[10]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^[11],交换关联势采用广义梯度近似 (GGA)^[12]. 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. (II-TM) 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 CdGeP_2 和 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, CdGeP_2 - 和 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 ΔE 已经非常小,在 CdGeP_2 的 DMS 中,其 ΔE 仅仅略小于零,而在 ZnGeP_2 的 DMS 中,其 ΔE 却略大于零,这意味着 Ni 掺杂的 DMS 具有非常不稳定的磁性.

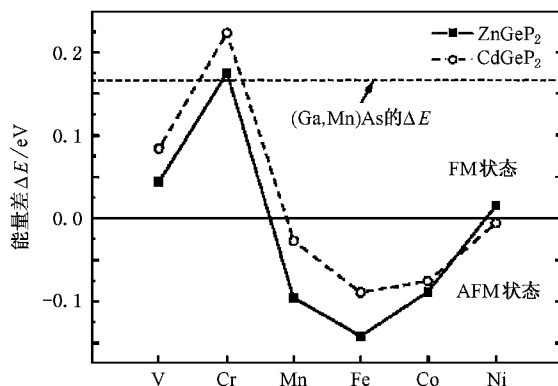


图 2 TM (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂的 CdGeP_2 - 和 ZnGeP_2 - 基 DMS 的磁性稳定性

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^[13, 14]. 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 ΔE^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 ΔE ^[13]. 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^[13]. 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 ^[15], 所得的结果与他人计算的结果^[4, 13] 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 ΔE , 用虚线表示在图 2 中. 比较实验上 (Ga, Mn)As 的 T_C 为 150 K^[5], 可以认为 Cr 掺杂的 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 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 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 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^[16, 17]. Dietl 等根据 Zener 的磁性模型提出 T_C 有以下的关系式^[17]:

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

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-V₂ 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^[7]. 另一个理由是: 在 Cr 掺杂的 II-IV-V₂ 的 DMS 中, AFM 状态与 FM 状态之间的能量差 ΔE 大于 (Ga, Mn)As 的 ΔE . 因此, Cr 掺杂的 II-IV-V₂ 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 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 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^[18]. 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^[19]. 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^[20]. 在实验上, Mn 掺杂的 CdGeP₂ 却表现具有高于室温的 T_C ^[7], Mn 掺杂的 ZnGeP₂ 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^[8], 这似乎和我们理论计算的结果相矛盾. Mahadevan 和 Zunger^[21] 通过计算认为: Mn 掺杂的 II-Ge-V₂ 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-V₂ 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-V₂ 的 DMS 出现 AFM 状态; 而当 II-Ge-V₂ 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-V₂-基的 DMS 出现 FM 状态. 实验上 (Zn, Mn)GeP₂ 在温度比较低的情况下 (47 K 以下) 表现为 AFM 状态^[8], 这验证了我们计算的结果: (Cd, Mn)GeP₂ 和 (Zn, Mn)GeP₂ 的基态将表现为 AFM 状态.

为了进一步说明 II-Ge-V₂ DMS 的磁性产生机制, 我们计算了 TM 掺杂 CdGeP₂ 和 ZnGeP₂ 的 DMS 在 FM 状态下的态密度. 图 3 给出了 TM 掺杂的 ZnGeP₂ 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^[22, 23], 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)GeP₂ 的态密度图中也有类似的特点.

Aka^[24] 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

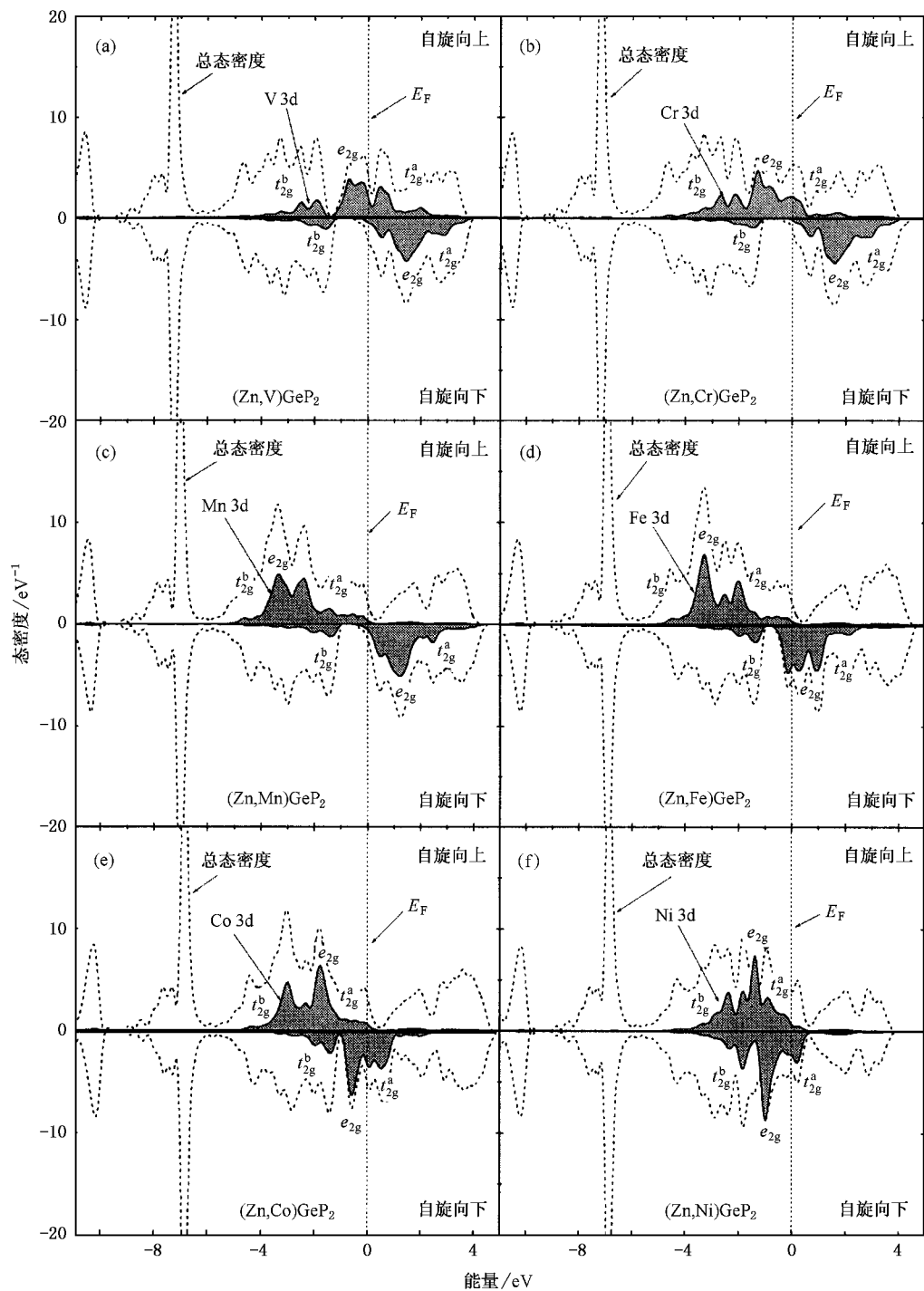


图3 TM (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 掺杂的 ZnGeP_2 在 FM 状态下的总态密度以及 TM 3d 电子的分波态密度

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 TM^{2+} , 只有 V^{2+} , Cr^{2+} 和 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 CdGeP_2 和 ZnGeP_2 的 DMS 中, 而 AFM 状态将出现在 Mn, Fe 或 Co 掺杂的 CdGeP_2 和 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^[25,26]。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。

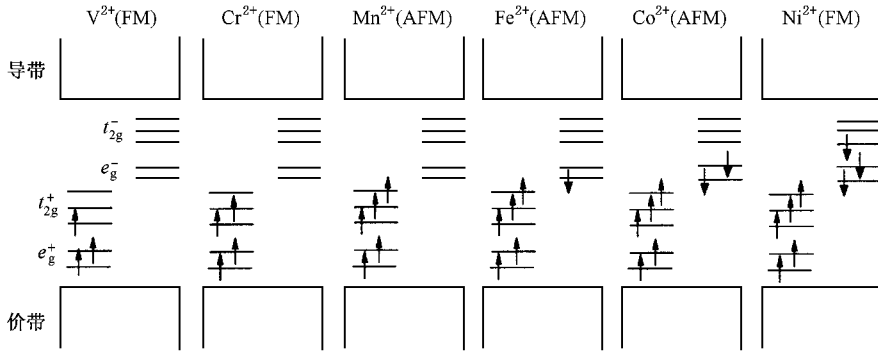


图 4 TM²⁺ 离子 3d 电子子态分布示意图 其中 + 和 - 分别表示自旋向上状态和自旋向下状态

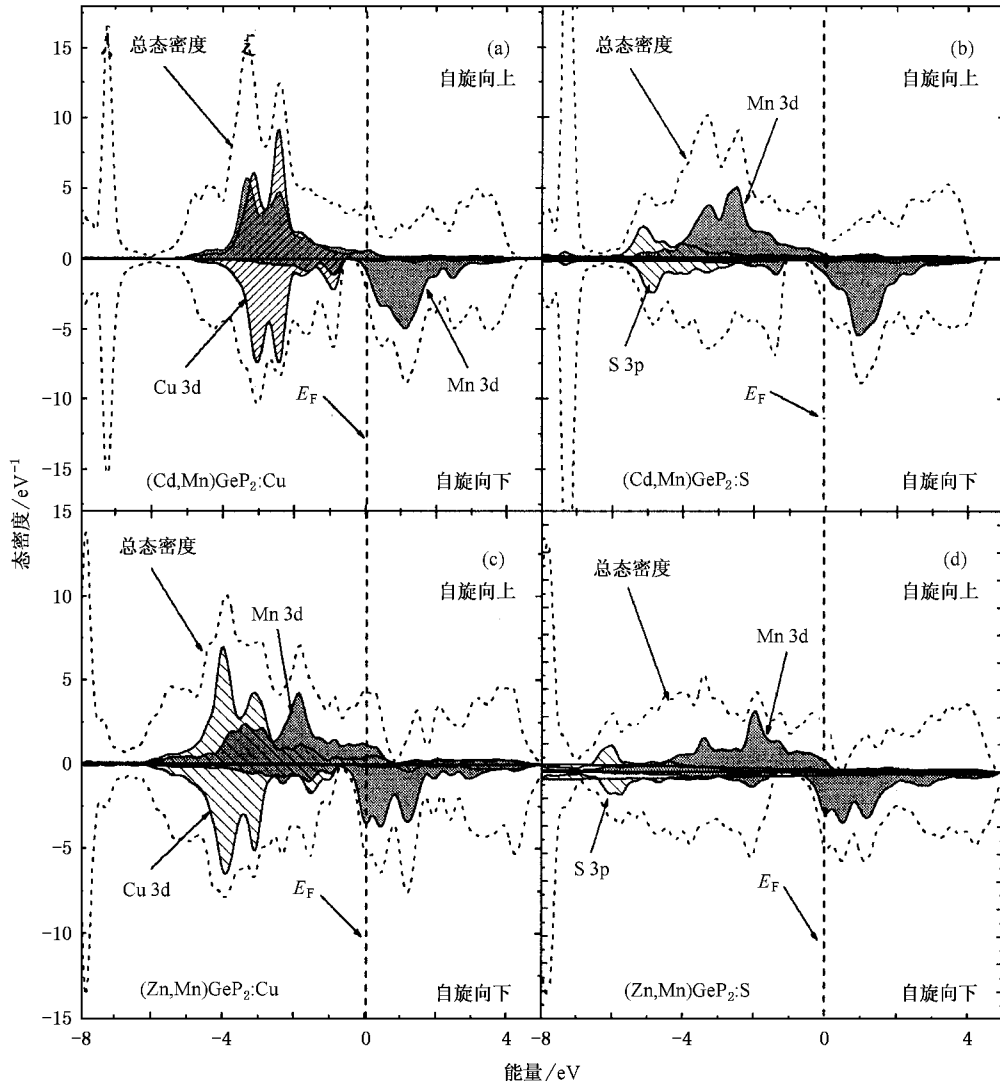


图 5 (Cd, TM)GeP₂ 和 (Zn, TM)GeP₂ 加入电子和空穴时在 FM 状态下的态密度图

3. 载流子诱导

由于 TM 离子在 CdGeP_2 和 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^[25, 26].

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 CdGeP_2 和 ZnGeP_2 DMS 的电磁性质. 结果发现: V 和 Cr 掺杂的 CdGeP_2 和 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 CdGeP_2 和 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 CdGeP_2 和 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-V₂ 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 - V₂ chalcopyrite semiconductor^{*}

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 - V₂ chalcopyrite semiconductor (CdGeP₂ and ZnGeP₂) 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 CdGeP₂ and ZnGeP₂ ; 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 - V₂ chalcopyrite semiconductor doped with Cr is a candidate for high Curie temperature (T_C) DMS. When the t_{2g} states of TM are partially occupied , the DMS doped with TMs shows a stable FM state , whereas when the t_{2g} 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)GeP₂ and (Cd , Mn)GeP₂ 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).