

## 应变对 (Ga, Mo)Sb 磁学和光学性质影响的理论研究

潘凤春 林雪玲 王旭明

## First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling Wang Xu-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 096103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212316

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212316>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Ti, V, Co, Ni 掺杂二维 CrSi<sub>2</sub> 材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional CrSi<sub>2</sub> materials

物理学报. 2021, 70(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

Ga<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x = 0.25, 0.50, 0.75) 磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principles calculations of magnetic and optical properties of Ga<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x = 0.25, 0.50, 0.75)

物理学报. 2019, 68(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

磷、铋掺杂半导体锗光学性质的第一性原理研究

First-principles study of optical properties of germanium doped with phosphorus and bismuth

物理学报. 2018, 67(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172680>

不同价态 Mn 掺杂 InN 电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

Fe, Co, Ni 掺杂 GaSb 的电子结构和光学性质

Electronic structures and optical properties of Fe, Co, and Ni doped GaSb

物理学报. 2019, 68(18): 184202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190290>

## 应变对 (Ga, Mo)Sb 磁学和光学性质影响的理论研究\*

潘凤春 林雪玲 王旭明†

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

(2021 年 12 月 15 日收到; 2022 年 1 月 13 日收到修改稿)

近年来, 作为一种自旋电子学领域的关键材料, 具有高温本征铁磁性的稀磁半导体受到了广泛的关注. 为探索能够提高本征铁磁性居里温度 (Curie temperature,  $T_C$ ) 的方法, 本文运用第一性原理 LDA+ $U$  方法研究了应变对 Mo 掺杂 GaSb 的电子结构、磁学及光学性质的影响. 研究表明:  $-6\%$ — $2.5\%$  应变范围下 GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能, 压应变下 GaSb 材料的可塑性、韧性增强, 有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提升; 应变对 Mo 替代 Ga 缺陷 ( $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ ) 的电子结构有重要的影响,  $-3\%$  至  $-1.2\%$  应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于低自旋态 (low spin state, LSS), 具有  $1\mu_B$  的局域磁矩,  $-1.1\%$ — $2\%$  应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于高自旋态 (high spin state, HSS), 具有  $3\mu_B$  的磁矩; 不管是 LSS 还是 HSS,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生局域磁矩之间的耦合都是铁磁耦合, 但铁磁耦合的强度和物理机制不同, 适当的压应变可有效提高铁磁耦合强度, 这有利于实现高  $T_C$  的 GaSb 基磁性半导体; Mo 可极大提高 GaSb 半导体材料的电极化能力, 这有利于光生电子-空穴对的形成和分离, 提高掺杂体系对长波光子的光电转化效率; Mo 引入的杂质能级使电子的带间跃迁对所需要吸收光子的能量变小, 掺杂体系光学吸收谱的吸收边发生了红移, 拉应变可进一步提升 (Ga, Mo)Sb 体系在红外光区的光学性能.

关键词: GaSb, 应变, 磁学性质, 光学性质, 第一性原理

PACS: 61.72.-y, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.Fs

DOI: 10.7498/aps.71.20212316

## 1 引言

作为自旋电子学器件的关键材料, 磁性半导体同时利用了电子的电荷属性和自旋属性而具有本征的半导体性质和铁磁性, 已受到了广泛而持续的关注<sup>[1-7]</sup>. 其中 III-V 族磁性半导体很容易与 III-V 族非磁性半导体 GaAs, AlAs, GaP, InP 和 InSb 等结合形成异质结构, 呈现出自旋相关的散射、层间相互耦合作用、隧穿磁阻等现象. 有研究表明 III-V 族 GaSb 基磁性半导体具有可能高的  $T_C$ 、优异的电、磁、光等物理特性, 从而成为磁性半导体中研究的热门材料<sup>[8-11]</sup>. 第一过渡族金属 (V, Cr,

Mn, Fe, Co, Ni 等) 通常被选为 III-V 族和氧化物等磁性半导体的掺杂剂<sup>[12-14]</sup>, 一方面是其 3d 电子壳层是部分占据的, 可提供局域磁矩, 另一方面这些过渡族金属元素的原子半径和金属阳离子的半径相匹配, 很容易形成替代掺杂. Dietl 等<sup>[2]</sup>利用平均场理论预测当 Mn 掺杂含量和空穴浓度达到一定水平时, GaAs 基磁性半导体的  $T_C$  可以提高到室温以上. Sato 等<sup>[15]</sup>从理论上预测 Mn 掺杂 GaSb 基磁性半导体的  $T_C$  与 Mn 的掺杂浓度成正比. Tu 等<sup>[16-18]</sup>在实验上证实 Fe 掺杂 GaSb 基磁性半导体的  $T_C$  随着 Fe 掺杂浓度的增大而升高, 当 Fe 掺杂浓度达到 25% 时, (Ga, Fe)Sb 的  $T_C$  达到了 340 K. 由此可见, 增大掺杂浓度是提高 GaSb

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11764032, 11665018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wang\_xm@126.com

基磁性半导体  $T_C$  的有效手段, 为了进一步提高过渡族金属的掺杂浓度, 在样品的制备过程中需要利用高温高压等极端条件对样品的生长氛围进行控制<sup>[19,20]</sup>. 然而, 过高的掺杂浓度容易在样品中形成过渡族金属团簇及过渡族金属化合物等磁性第二相<sup>[21,22]</sup>, 因此有必要寻找另外的方法实现具有高  $T_C$  和本征磁性的 GaSb 基磁性半导体. 从原子半径匹配的角度考虑, 第二过渡族金属如 Zr, Nb, Mo 等, 更容易替代半导体中的金属阳离子形成替代掺杂, 并且这些过渡族金属相是非磁性的, 排除了磁性半导体中磁性来源于金属团簇的可能性. Medvedeva<sup>[23]</sup> 利用第一性原理计算的方法, 研究了 Mo 掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3$  的电子结构和磁光特性, 揭示了磁相互作用在导电性以及控制光吸收的 Burstein-Moss 位移方面的重要作用. Park 等<sup>[24,25]</sup> 在 Mo 掺杂的  $\text{In}_2\text{O}_3$  半导体中观察到了室温铁磁性. Egbo 等<sup>[26]</sup> 研究发现 Mo 掺杂的  $\text{In}_2\text{O}_3$  体系位于导带底部电子的有效质量变小, 这提高了载流子的迁移率. Lu 等<sup>[27]</sup> 在空气中烧结的  $\text{LaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$  中观察到的  $T_C$  为 238 K, 认为样品的铁磁性来源于由  $\text{Mo}^{6+}$  替代  $\text{Mn}^{3+}$  后诱发的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  之间的双交换作用. Dwivedi 等<sup>[28]</sup> 第一次在 Mo 掺杂的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中发现了磁有序和铁电性共存的现象, 掺杂体系的磁化强度随着 Mo 掺杂浓度的增大而增强, 并把掺杂体系的巨介电常数归因于 Maxwell-Wagner 弛豫机制. 可以看出, Mo 作为一种掺杂元素可以实现半导体的铁磁性, 并改善掺杂体系介电常数和光学吸收谱等光学性能. 最近有研究表明<sup>[29–34]</sup>, 通过对半导体材料施加应变来调节其物理特性是一种可行的方法. Linpeng 等<sup>[29]</sup> 指出应变对受主束缚空穴自旋弛豫和退相具有重要的作用. 在双层膜中, 研究者们发现应变可以诱导材料从半导体态到金属态的转变<sup>[31]</sup>.  $(\text{Ga}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})\text{Sb}$  材料中的磁晶各向异性表现出了对外延应变的依赖性, 并且当应变由拉应变变为压应变时其正负性发生了改变<sup>[32]</sup>. 通过选择不同衬底生长的半导体异质结构, 在其内部往往具有拉应变或压应变, 研究应变对半导体物理特性的影响具有重要的意义. 作为 III-V 族半导体材料, GaSb 具有禁带宽度小、电子和空穴迁移率高等优点, 使其在半导体自旋电子器件、热光伏电池、红外激光器、红外探测器等领域有重要的应用前景. 在 GaSb 基磁性半导体领域, 存在掺杂元素种类少 (主要为 Mn, Fe 掺杂),

磁矩起源及磁相互作用机制并没有得到充分研究, 研究结论比较浅显等显著问题. 基于以上事实, 本文研究了应变对 Mo 掺杂 GaSb 半导体的电子结构、磁学性质及光学性质的影响, 探讨应变及 Mo 掺杂对 GaSb 半导体物理特性影响的微观物理机制, 为实验上制备集磁、光功能于一体的新型半导体器件提供一定参考.

## 2 研究方法 with 模型的构建

本文采用基于密度泛函理论的 CASTEP<sup>[35–37]</sup> 软件进行研究. 计算体系为 64 个原子 GaSb 超晶胞, 包含 32 个 Ga 原子和 32 个 Sb 原子. 电子体系波函数采用平面波波函数展开, 平面波波函数截止能量为 380 eV, 计算体系电荷密度和总能量在布里渊区积分进行, 基态能量采用 Pulay 密度混合法, 自洽精度为  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom, 交换关联泛函采用 LDA-CA-PZ 泛函,  $K$  空间网格点采用 Monkhorst-Pack<sup>[38,39]</sup> 方案, 数值取为  $3 \times 3 \times 3$ . 采用 LDA+ $U$  方案来修正 LDA/GGA 交换关联泛函对 GaSb 半导体禁带宽度低估的这一问题, 对 Ga-3d 电子和 Sb-5p 电子的库仑位能进行修正, 当库仑位能的数值为  $U_{\text{Ga-3d}} = 2.5$  eV 和  $U_{\text{Sb-5p}} = 3.0$  eV 时计算得到的结果同实验值符合最好, 此时得到的晶格常数  $a_0 = 5.912$  Å (实验值为 6.096 Å, 1 Å = 0.1 nm), 禁带宽度  $E_g = 0.809$  eV (实验值为 0.810 eV)<sup>[40–42]</sup>.

Mo 掺杂 GaSb 有两种基本的缺陷类型, 分别是  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  和 Mo 替代 Sb 缺陷 ( $\text{Mo}_{\text{Sb}}$ ). 通常用缺陷的形成能来衡量晶体中缺陷的浓度含量, 文中两种替代缺陷的形成能可由下式计算<sup>[43]</sup>:

$$E_{\text{formation}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} - \mu_{\text{Mo}} + \mu_X,$$

式中  $E_{\text{defect}}$  表示包含一个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}(\text{Mo}_{\text{Sb}})$  的超晶胞的总能量,  $E_{\text{perfect}}$  表示完好的 GaSb 超晶胞的总能量,  $\mu_{\text{Mo}}$  表示 Mo 原子的化学势,  $\mu_X$  表示 Ga 原子或 Sb 原子的化学势. 缺陷浓度  $C$  与形成能  $E_{\text{formation}}$  的关系表达式为<sup>[43]</sup>

$$C = N_{\text{sites}} N_{\text{config}} \exp[-E_{\text{formation}} / (k_B T)],$$

式中  $N_{\text{sites}}$  为单位体积晶格中缺陷位置的数目,  $N_{\text{config}}$  为产生缺陷的等效数量,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是热力学温度. 由上式可知, 当  $T$  一定时, 缺陷浓度与形成能的大小有关, 某一缺陷的形成能越

小, 相应的缺陷浓度就越大. 计算结果表明,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的形成能是 1.576 eV,  $\text{Mo}_{\text{Sb}}$  的形成能是 3.606 eV, 显然在热平衡状态下,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的浓度高于  $\text{Mo}_{\text{Sb}}$ . 实验上和理论上已经证实<sup>[17,18,44,45]</sup>,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  为主的掺杂 GaSb 体系可以稳定存在, 因此本文主要对  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的电子结构、磁学和光学特性进行理论计算研究. 图 1 给出了包含 64 个原子的 GaSb 超晶胞结构示意图, 图中阿拉伯数字表示  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的位置, 包含  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的 GaSb 体系记为 (Ga, Mo)Sb. 本文应变的定义为

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\%,$$

式中  $a$  和  $a_0$  分别表示有应变时和无应变时的晶格常数,  $\varepsilon > 0$  表示拉应变,  $\varepsilon < 0$  表示压应变.

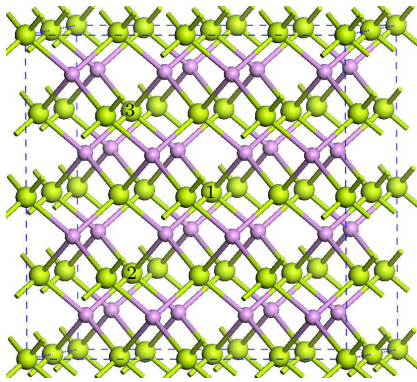


图 1 GaSb 超晶胞结构, 其中大的绿色球代表 Ga 原子, 小的紫色球代表 Sb 原子

Fig. 1. Structure of GaSb supercell, where the big green balls and small purple balls denote Ga and Sb atoms, respectively.

### 3 计算结果和分析

#### 3.1 应变下 GaSb 的力学特性

材料结构的稳定性、刚性、韧性等力学特性取决于材料对外力的响应, 因此研究材料的弹性性质是研究材料本构关系的重要内容. 材料的体积模量 (bulk modulus,  $B$ ) 和剪切模量 (shear modulus,  $G$ ) 通常有两种不同的计算方法, 分别是 Voigt 提出的晶体边界上的应力连续模型<sup>[46]</sup> 和 Reuss 提出的晶体边界上的应变连续模型<sup>[47,48]</sup>. Hill<sup>[49]</sup> 证明了 Voigt 模型和 Reuss 模型的计算结果分别对应晶体弹性系数的上下限, 并提出了晶体弹性系数取 Voigt 模型和 Reuss 模型计算结果算术平均值的 Voigt-Reuss-Hill 模型. 在弹性变化范围内, 晶体的

应力和应变成正比, 弹性模量矩阵是对称矩阵, 满足  $C_{ij} = C_{ji}$ . GaSb 半导体属于对称性最高的立方晶系, 独立变化的张量元素个数为 3 个, 分别为  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  和  $C_{12}$ . Voigt-Reuss-Hill 模型下体积模量和剪切模量的计算公式及力学稳定性判据 (criteria, CRIT) 如下:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3,$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{10} + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{8C_{44} + 6(C_{11} - C_{12})},$$

$$\text{CRIT 1: } C_{11} > 0,$$

$$\text{CRIT 2: } C_{44} > 0,$$

$$\text{CRIT 3: } C_{11} - |C_{12}| > 0.$$

图 2 给出了 -14%—5% 应变区间力学稳定性判据的变化趋势, 可以看出当应变范围为 -6%—2.5% 时, GaSb 半导体具有稳定的力学性能. 表 1 列出了 -6%—2% 应变范围下 GaSb 半导体的体积模量、剪切模量、泊松比和  $B/G$  的变化数据.

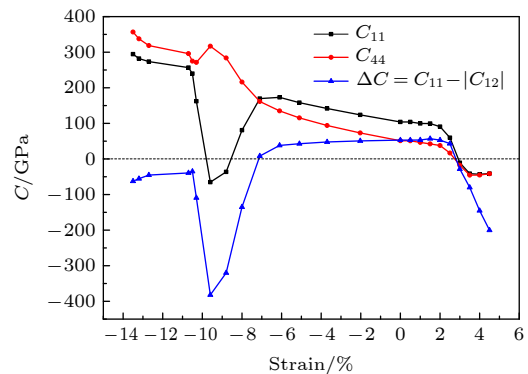


图 2 力学稳定性判据

Fig. 2. Criteria of mechanical stability.

表 1 应变下 GaSb 的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、泊松比  $\gamma$  和  $B/G$

Table 1. Bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Poisson ratio  $\gamma$  and  $B/G$  under strains.

Strain/%	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$\gamma$	$B/G$
-6	<b>148.21</b>	37.67	<b>0.38</b>	3.93
-5	129.66	43.08	0.35	3.01
-3.7	109.93	43.85	0.32	2.51
-2	90.03	43.30	0.29	2.08
0	68.77	<b>47.21</b>	0.22	<b>1.46</b>
0.5	68.73	47.17	0.22	1.47
1	64.26	45.47	0.21	1.48
1.5	61.35	40.38	0.20	1.52
2	55.49	38.02	0.20	1.53



体积模量反映了材料在弹性系下对外界均一性压缩的抵抗能力. 由表 1 可以看出, GaSb 材料的体积模量随着压应变的增大而增大, 随着拉应变的增大而减小. 晶体的体积模量与组成晶体化学键的伸缩能力有关, 微观水平下晶体的体积模量由化学键的强度和压缩性来决定<sup>[50]</sup>. 计算结果表明, 随着压应变的增大, Ga 原子的失电子能力逐渐减弱, Ga—Sb 化学键的键布居逐渐增大, 这说明 Ga—Sb 化学键的离子性减弱, 共价性增强. 从另一个角度看, 原子抓电子能力越强, 价电子云在外力作用下越难发生移动, 因此一定程度上可以认为化学键的共价性越强, 材料对外界压缩的抵抗力也就越强. 同时从表 1 可以看出, 剪切模量在零应变状态下的数值最大为 47.21, 且随着拉应变或压应变的增大而变小, 表示材料在应变下抗剪切形变的能力逐渐减弱, 可塑性增强.

泊松比表示纵向应力所引起的横向应变与相应纵向应变之比的绝对值, 是反映材料横向变形的弹性常数. 从表 1 可以看出, GaSb 材料的泊松比  $\gamma$  数值随着压应变的增大而逐渐增大. 按照断裂行为的判据<sup>[51]</sup>, 泊松比高的材料具有高的韧性, 因此可认为随着压应变的增大, GaSb 半导体材料的韧性增强, 发生脆性断裂的可能性小. 根据 Pugh 判据<sup>[52]</sup>,  $B/G$  可以表示材料的塑性变形能力, 从表 1 可以看出,  $B/G$  随着压应变或拉应变的增大而逐步升高, 说明应变下 GaSb 半导体材料的延展性变好.

综上所述,  $-6\%$ — $2.5\%$  应变范围内, GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能. 在此应变范围内, 随着压应变的增大, GaSb 材料的抗压性增强, 抵御塑性形变的能力降低, 材料具有较好的可塑性. 泊松比的数值表明, 压应变下 GaSb 半导体材料的韧性增强, 发生脆性断裂的可能性较小. 可以看出, 适当的压应变有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提升, 这对 GaSb 半导体在极端环境下保持物理性能的稳定性是有利的.

半导体材料在制备的过程中, 一般可通过材料设计, 包括引入缺陷<sup>[53,54]</sup>, 构建失配的异质结构<sup>[55,56]</sup>等方法在材料的内部引入压应变或拉应变. 王志伟等<sup>[57]</sup>利用等离子体增强化学气相沉积法在晶格失配较大的 GaSb 衬底上沉积  $\text{SiO}_2$  薄膜, 通过改变薄膜沉积时的工艺条件, 如反应温度、射频功率、反应压强等获得了具有不同内部应变的  $\text{SiO}_2$  薄

膜. Goel 等<sup>[32]</sup>利用分子束外延法在不同缓冲层上制备了具有不同应变的 (Ga, Fe)Sb 磁性半导体材料 ( $\varepsilon = -1.7\%$ , 缓冲层 AlSb;  $\varepsilon = 0.23\%$ , 缓冲层  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ;  $\varepsilon = 3.84\%$ , 缓冲层 GaAs), 并认为通过不同的缓冲层可生长出具有不同应变的 (Ga, Fe)Sb 磁性半导体材料. Kondrin 等<sup>[19]</sup>在实验上研究了 (Ga, Cr)Sb 体系在高压 ( $6\text{--}8\text{ GPa}$ ) 下的电子输运特性和磁特性, 第一性原理计算结果表明, 当施加静水压力为  $8\text{ GPa}$  时, GaSb 体系的应变可以达到  $\varepsilon = -3.5\%$ , 可见对样品施加高压也是使其内部产生压应变的有效手段. 基于半导体材料晶格常数的考虑, 可认为通过以 AlSb, CdSe, InSb 等 (InAs, InP, AlAs 等) 作为缓冲层可制备出具有不同拉应变 (压应变) 的 (Ga, Mo)Sb 半导体材料. 考虑到太大的拉应变或压应变在材料制备的过程难以实现, 本文主要研究  $-3\%$ — $2\%$  应变范围内 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学及光学性能.

### 3.2 应变下 (Ga, Mo)Sb 的磁学特性

研究了不同应变下包含一个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的 (Ga, Mo)Sb 体系的电子结构和磁特性. 计算结果表明, 当应变在  $-1.1\%$ — $2\%$  范围内变化时, (Ga, Mo)Sb 体系的态密度图 (density of states, DOS) 和磁矩的分布具有相似性. 图 3(a) 和图 3(b) 给出了零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系的总态密度图 (total DOS, TDOS) 和 Mo-4d 电子的投影态密度图 (projected DOS, PDOS). 从图 3(a) 可以看出, 零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系的自旋向上电子和自旋向下电子的态密度在零点费米能级处不对称, 发生了自旋劈裂, 说明 (Ga, Mo)Sb 体系中产生了净磁矩. 图 3(b) 给出了 Mo-4d 电子的 PDOS, Mo-4d 电子占据自旋向上态的电子数目多于占据自旋向下态的电子数目, 表明 (Ga, Mo)Sb 体系中的 Mo 原子产生了自旋向上 (正) 的净磁矩. 图 4(a) 给出了不同应变下 (Ga, Mo)Sb 体系中磁矩的分布来源, 计算结果显示, 零应变下 Mo 原子产生  $3.04\mu_{\text{B}}$  的磁矩, 近邻 Sb 原子产生  $-0.13\mu_{\text{B}}$  的磁矩, 其余磁矩由次近邻 Ga 原子所贡献, 一个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生总磁矩的大小为  $3\mu_{\text{B}}$ , 可以看出磁矩主要由掺杂 Mo 原子所贡献. 为了形象展示磁矩的这一分布, 图 5(a) 给出了  $-1\%$  应变下包含一个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的 (Ga, Mo)Sb 体系的空间自旋密度分布图, 图中的蓝色部分表示由 Mo 原子产生向上的净自旋, 黄色部分是 Mo 近邻

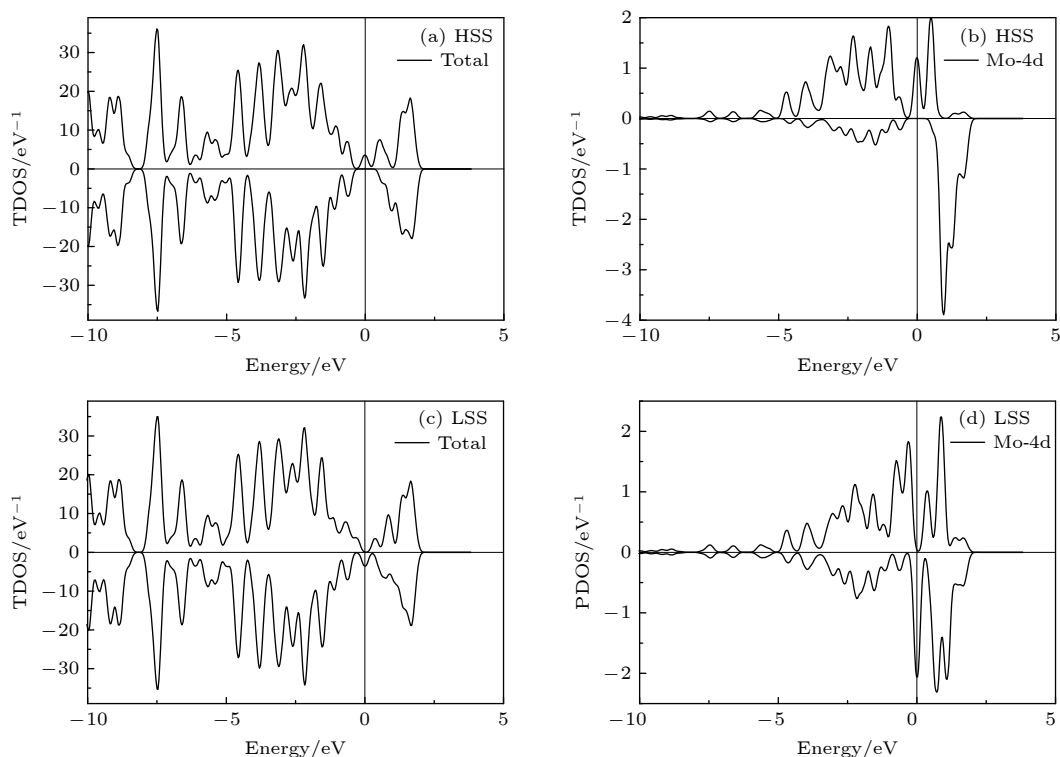


图3 (Ga, Mo)Sb体系在HSS和LSS下的态密度图 (a) 零应变下的TDOS; (b) 零应变下Mo-4d电子的PDOS; (c)  $-1.2\%$ 应变下的TDOS; (d)  $-1.2\%$ 应变下Mo-4d电子的PDOS

Fig. 3. Density of states (DOS) of (Ga, Mo)Sb in HSS and LSS: (a) TDOS and (b) PDOS of Mo-4d without strain; (c) the TDOS and (d) the PDOS of Mo-4d under  $-1.2\%$  strain.

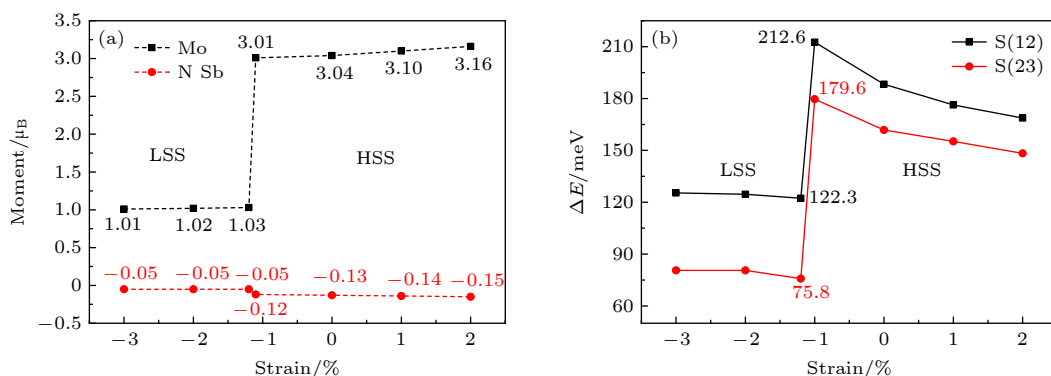


图4 (a) 应变下, (Ga, Mo)Sb体系中掺杂Mo原子和近邻Sb原子的磁矩; (b) 应变下, S(12)和S(23)结构的 $\Delta E$

Fig. 4. (a) Magnetic moments contributed by Mo and neighbor Sb (N Sb) under strains and (b)  $\Delta E$  of S(12) and S(23) under strains, respectively.

4个Sb原子产生向下的净自旋。 $-1.1\%$ — $2\%$ 应变范围内, 一个 $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ 产生总的磁矩都为 $3\mu_{\text{B}}$ , 只是磁矩的分布有所不同, 见图4(a), 此时 $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ 处于高自旋态 (high spin state, HSS).

当应变在 $-3\%$ 至 $-1.2\%$ 范围变化时,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ 转变为低自旋态 (low spin state, LSS), 此时 (Ga, Mo)Sb体系产生的总磁矩为 $1\mu_{\text{B}}$ . 从图3(c)可以看出 (Ga, Mo)Sb体系的TDOS自旋向上电子占据数目和自旋向下电子占据数目不相等, 表明体系中产

生了净磁矩. 图3(d)给出了Mo-4d电子的PDOS, 同样表明掺杂体系中Mo原子产生了正的净磁矩. 比较图3(b)和图3(d)可以看出, HSS下Mo-4d电子在零点费米能级处的一个自旋向上的态密度峰是部分占据的, 而LSS下Mo-4d电子在零点费米能级处有一个电子部分占据的自旋向下的态密度峰. 从图4(a)可以看出,  $-3\%$ 至 $-1.2\%$ 应变范围下 (Ga, Mo)Sb体系的磁矩主要由Mo原子所贡献, Mo原子近邻Sb原子产生自旋向下的净磁矩, 且

数值很小. LSS 下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的空间自旋密度分布图, 见图 5(b), 可以看出, Mo 原子周围 4 个近邻 Sb 原子产生的磁矩很小.

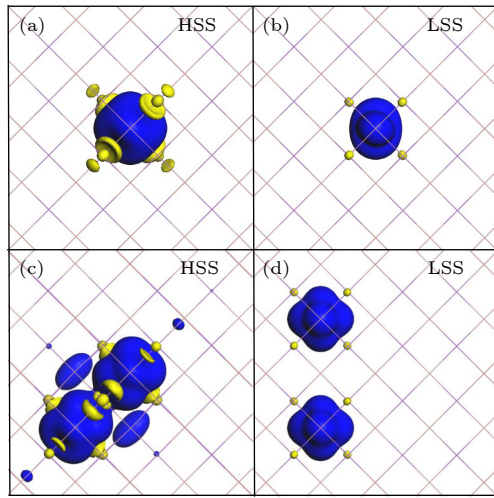


图 5 等值面为  $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$  的空间自旋密度图 (a) HSS 下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ ; (b) LSS 下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ ; (c) HSS 下 S(12) 结构 FM 耦合; (d) LSS 下 S(23) 结构 FM 耦合

Fig. 5. The spatial spin density for (a)  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  under HSS, (b)  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  under LSS, (c) FM coupling of S(12) under HSS, (d) FM coupling of S(23) under LSS, respectively. The iso-value is set to  $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

显然, 掺杂的 Mo 原子在一定程度上诱导了 GaSb 半导体的自旋极化, 应变对  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生的局域磁矩大小和分布都有影响.  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  中, Mo 原子周围最近邻的 4 个 Sb 原子构成正四面体, Mo 原子位于正四面体的中心. 以正立方体为参照系, 坐标原点位于正立方体的中心, 坐标沿着与正立方体的棱平行的方向伸展, 见图 6. 4 个最近邻 Sb 原子位于正立方体互不相邻的 4 个顶点上,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  这 3 条 d 电子轨道的波瓣指向正立方体各棱的中心, 距离 4 个 Sb 原子较近, 受到较大的排斥作用使轨道能量升高较多, 分裂后这 3 条 d 电子轨道的能量简并, 用群论的符号记为  $t_2$  轨道. 另外两个  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的波瓣指向正立方体的面心, 距离 4 个 Sb 原子较远, 受到的排斥力较小, 轨道能量升高较少, 分裂后这两条轨道的能量简并, 记为 e 轨道. 四面体晶场作用下 d 电子轨道的分裂能即为  $t_2$  轨道和 e 轨道之间的能量差, 记为  $\Delta_t$ .

Mo 原子的电子组态是  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ , 当 Mo 原子替代 Ga 原子后, Mo 原子失去 3 个价电子与周围近邻的 4 个 Sb 原子成键, 此时 Mo 离子的电子组态变为  $[\text{Kr}]4d^3$ . Mo-4d 电子轨道在四面体晶场

的作用下分裂成能量较低的 e 轨道和能量较高的  $t_2$  轨道, Mo 剩余的 3 个 4d 电子的排布有两种可能: 2 个电子排在自旋向上的 e 轨道, 1 个电子排在自旋向下的 e 轨道, 电子结构可以表示为  $e^{\uparrow\downarrow}$  ( $\uparrow$  表示自旋向上的电子,  $\downarrow$  表示自旋向下的电子), 这种方式称为 LSS, 此时电子成对要克服成对能  $E_p$ ; 为了避免成对能, 2 个电子在自旋向上的 e 轨道, 1 个电子在自旋向上的  $t_2$  轨道, 电子结构可以表示为  $e^{\uparrow\uparrow}t_2^{\uparrow}$ , 这种方式称为 HSS. 显然, 当  $\Delta_t > E_p$  时电子排布采取 LSS, 反之采取 HSS.

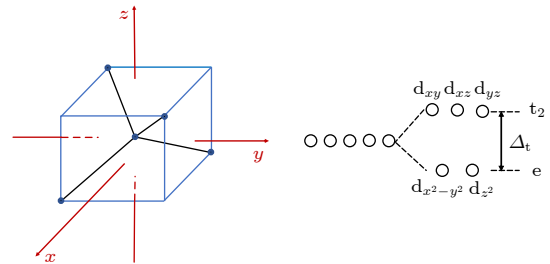


图 6 d 电子轨道四面体晶场分裂示意图

Fig. 6. Diagram of Mo-4d orbital splitting under tetrahedral crystal field.

-1.1%—2% 应变范围下, Mo-4d 电子的轨道分裂能  $\Delta_t < E_p$ , Mo-4d 电子处于 HSS, 此时 (Ga, Mo)Sb 体系的能带结构图见图 7(a). 从图 7(a) 可以看出,  $t_{2+}$  (“+”表示自旋向上的轨道) 轨道跨过零点费米能级 (蓝色虚线), 对应图 3(b) 中零点费米能级处被电子部分占据的自旋向上态. -3%—-1.2% 应变范围下, Mo-4d 电子的轨道分裂能  $\Delta_t > E_p$ , Mo-4d 电子处于 LSS, 此时 (Ga, Mo)Sb 体系的能带结构图见图 7(b). 从图 7(b) 可以看出,  $e_-$  (“-”表示自旋向下的轨道) 轨道跨过零点费米能级, 对应图 3(d) 中零点费米能级处被电子部分占据的自旋向下态. Mo-4d 电子从 HSS 到 LSS 的转变, 是由于不同应变下 Mo 原子和近邻 Sb 原子的紧密程度不同所导致. 应变由 2% 至 -3% 变化的过程中, Mo 原子和 4 个近邻的 Sb 原子越来越紧密, 受到四面体晶场的影响越来越大, d 电子轨道的分裂能也就越来越大, 当应变达到 -1.2% 时, 分裂能  $\Delta_t > E_p$ , 这是 Mo-4d 电子由 HSS 向 LSS 转变的临界应变.

为了研究  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生局域磁矩之间的耦合特性, 在包含 64 原子 GaSb 超晶胞结构中引入两个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$ , 为了避免第一性原理计算中镜像缺陷之间



不合理的相互作用对计算结果的影响, 两个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  之间的距离不应该超过掺杂体系晶格常数的一半. 设计了两种结构: 用两个 Mo 原子替代图 1 中的 1 号和 2 号 Ga 原子, 记为结构 S(12); 用两个 Mo 原子替代 2 号和 3 号 Ga 原子形成结构 S(23). 零应变下, S(12) 和 S(23) 结构中两个 Mo 原子之间的距离分别为 4.180 Å 和 5.912 Å, 其中 S(23) 结构中两个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  都在 (010) 晶面内. 设定两种结构下 Mo 原子的初始自旋, 就可以计算铁磁 (ferromagnetism, FM) 耦合和反铁磁 (anti ferromagnetism, AFM) 耦合状态下体系的总能量,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的磁耦合特性可以根据 FM 状态下体系总能量 ( $E_{\text{FM}}$ ) 和 AFM 状态下体系总能量 ( $E_{\text{AFM}}$ ) 的能量差来判断,  $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ , 若  $\Delta E > 0$ , 表明  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生的局域磁矩倾向于 FM 耦合, 反之为 AFM 耦合.

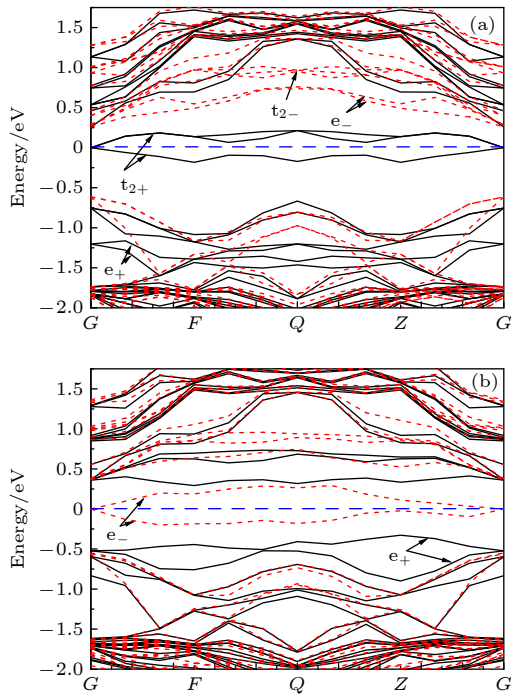


图 7 (Ga, Mo)Sb 体系的能带图 (a) 零应变下 HSS; (b) -1.2% 应变下 LSS. 黑色实线表示自旋向上的能带, 红色虚线表示自旋向下的能带. 在能量为 0 处的水平蓝色虚线表示费米能级

Fig. 7. Band structures of (Ga, Mo)Sb in (a) HSS without strain and (b) LSS under -1.2% strain. Black solid lines and red dotted lines denote spin-up and spin-down bands, respectively. The horizontal blue dotted lines located at 0 energy are Fermi levels.

图 4(b) 给出了  $\Delta E$  随应变的变化趋势,  $\Delta E$  可以表征局域磁矩之间的耦合强度和相应磁序的稳定性. 从图 4(b) 可以看出, S(12) 和 S(23) 两种结

构在不同应变下,  $\Delta E > 0$ ,  $\Delta E$  越大表明体系 FM 耦合相互作用越强,  $T_C$  越高 [58]. 图 4(b) 的结果表明, 无论是 LSS 还是 HSS, 掺杂体系局域磁矩之间的耦合都倾向于 FM 耦合, 其 FM 耦合机制可以用 d-d 交换模型和 p-d 交换模型来解释 [59]. -3% 至 -1.2% 应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于 LSS, 其电子结构为  $e^{\uparrow\downarrow}$ ,  $e_-$  轨道跨过零点费米能级, 见图 3(d) 或图 7(b), 不同  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的  $e_-$  轨道上电子之间的交换并不需要改变电子的自旋方向, 因此 LSS 下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生局域磁矩之间的耦合是 FM 耦合, 这种由 Mo-4d 电子直接交换产生的相互作用称为 d-d 交换作用. -1.1%—2% 应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于 HSS, 其电子结构为  $e^{\uparrow\downarrow}t_2^{\uparrow}$ ,  $t_{2+}$  轨道跨过零点费米能级, 见图 3(b) 或图 7(a),  $t_{2+}$  轨道上电子之间的交换作用 (d-d 交换作用) 导致  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生的局域磁矩之间的耦合同样是 FM 耦合, 虽然 HSS 下  $e$  轨道是半占据的, 但由于  $e_+$  轨道位于零点费米能级下 -1.25 eV 处, 见图 7(a), 因此  $e_+$  轨道上的电子并不会产生直接的交换作用.

图 4(b) 中的两条  $\Delta E$  曲线展现了左低相差较大和右高相差较小的特点. 从图 4(b) 可以看出, -3% 至 -1.2% 应变范围下, S(12) 结构的  $\Delta E$  (黑色方块线) 较小, -1.2% 应变下的数值为 122.3 meV, 当应变增大到 -1% 时,  $\Delta E$  跃变到 212.6 meV. 对比图 4(a) 可以看出,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  也由 LSS 转变到 HSS. 对于 S(23) 结构, -3% 至 -1.2% 应变范围内的  $\Delta E$  (红色圆点线) 低于同应变范围内 S(12) 结构的  $\Delta E$ , -1.2% 应变下的数值只有 75.8 meV, 当应变增大到 -1% 时,  $\Delta E$  跃变到 179.6 meV, 此时 S(23) 结构中  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  由 LSS 转变到 HSS. S(12) 和 S(23) 两种结构在 LSS 下 (-3% 至 -1.2%) 的  $\Delta E$  均明显小于其在 HSS 下 (-1%—2%) 的  $\Delta E$ , 这是因为 LSS 下局域磁矩之间相互作用只能通过 d-d 交换作用来实现, 但对于 HSS 状态, 除了 d-d 交换作用, 还有 Mo-4d 电子通过近邻 Sb-5p 电子产生的间接交换作用, 这种交换作用称为 p-d 交换作用. 图 4(a) 的计算结果表明, LSS 下掺杂 Mo 原子近邻 Sb-p 电子产生的磁矩 ( $-0.05\mu_B$ ) 远小于 HSS 下近邻 Sb-p 电子产生的磁矩 ( $-0.12\mu_B$ ), 因此 HSS 下局域磁矩之间的 FM 耦合是 d-d 交换作用和 p-d 交换作用共同支配的结果, HSS 下 FM 耦合相互作用更强一些, 这导致了较大的  $\Delta E$ . 对于 LSS, 相同应变下 S(12) 和 S(23) 两种结构体系的  $\Delta E$  相差较



大, 这是由 d-d 交换作用的短程性的特点所导致<sup>[4]</sup>, S(23) 结构下两个 Mo<sub>Ga</sub> 的距离较远, d-d 交换作用的强度迅速减弱. 对于 HSS, 相同应变下 S(12) 和 S(23) 两种结构体系的  $\Delta E$  变化相对较小, 这是因为 HSS 下除了 d-d 交换作用, 还有 p-d 交换作用, 而 p-d 交换作用具有长程性<sup>[4]</sup>, 因此 HSS 下 Mo<sub>Ga</sub> 的间距对其产生局域磁矩之间耦合强度的影响没有 LSS 下那样明显. 值得关注的是, 在 -1.1%—0% 应变范围内, Mo 处于 HSS, 此时局域磁矩之间的 FM 耦合强度明显大于零应变时的情况, 说明在此应变范围内对实现高  $T_C$  本征铁磁性 (Ga, Mo)Sb 半导体是极其有利的.

对于 III-V 族磁性半导体各种磁现象的解释, Dietl 等<sup>[2,60]</sup> 建立了空穴 (hole, h) 载流子导致局域化自旋磁性相互作用的平均场模型. 从图 4(a) 可以看出, -1.2% 应变下 Mo 产生的磁矩为  $1.03\mu_B$ , -1% 应变下 Mo 产生的磁矩为  $3.01\mu_B$ , 因此 (Ga, Mo)Sb 体系中 Mo 原子价态为 +3 价, 此时 Mo-4d 电子数目为 3 个. 根据 Hund 定则, 半满的 d 壳层 (5 个 d 电子) 是比较稳定的, 因此 Mo<sub>Ga</sub> 中心将束缚 2 个电子在 4d 壳层, 再加上 2 个弱束缚的空穴构成的状态比较稳定, 此时 Mo<sub>Ga</sub> 的电子态为  $A^0(d^5+2h)$ , 这里  $A^0$  表示电中性中心, 这样 Mo 原子替代 3 价 Ga 原子, 既提供了局域化的自旋, 又提供了空穴载流子, 由于 p-d 杂化, Mo 杂质带附近的价带空穴自旋与 Mo 局域自旋方向相反. 由于价带波函数比较扩展, 一个空穴可以与一定数目的 Mo 局域自旋结合, 当空穴浓度足够高时, 就可以产生以空穴载流子为媒介的自旋与自旋之间的相互作用. 在 (Ga, Mn)As 磁性半导体中, Mn 的价态为 +3 价, Mn 替代 Ga 缺陷 (Mn<sub>Ga</sub>) 中心的电子态为  $A^0(d^5+h)$ <sup>[61,62]</sup>, 可以看出, 相比于 Mn 原子, Mo 原子在增大空穴载流子浓度方面更具有优势, 这对于提高 GaSb 基磁性半导体的  $T_C$  是极为有利的.

图 5(c) 给出了 HSS 下 S(12) 结构两个 Mo<sub>Ga</sub> 产生局域磁矩 FM 耦合的自旋密度空间分布图. 可以看出磁矩之间的相互作用是通过 Mo-4d 电子波函数的交叠 (d-d 交换作用) 和 Sb-5p 电子波函数的交叠 (p-d 交换作用) 来实现. 比较图 5(a) 和图 5(c) 可知, 图 5(c) 中的两个 Mo<sub>Ga</sub> 均处于 HSS. 图 5(d) 给出了 LSS 下 S(23) 结构两个 Mo<sub>Ga</sub> 产生局域磁矩 FM 耦合的自旋密度空间分布图, LSS 下 Sb-

5p 电子对磁矩的贡献很小, Mo<sub>Ga</sub> 产生磁矩之间的相互作用主要通过 d-d 交换作用而非 p-d 交换作用来实现. 比较图 5(b) 和图 5(d) 可知, 图 5(d) 中两个 Mo<sub>Ga</sub> 均处于 LSS.

### 3.3 应变下 (Ga, Mo)Sb 的光学特性

GaSb 由于其较低的禁带宽度, 使其可以与多种辐射体的光谱相匹配, 因此以 GaSb 材料为基础的热光伏电池得到了广泛的研究<sup>[63,64]</sup>. 为了使 GaSb 基热光伏电池更好地与温度较低的辐射器相匹配, 基于 GaSb 相关的三元、四元 III-V 族化合物被发现并用来制作热光伏电池. 虽然多元 GaSb 相关化合物的禁带宽度最低达到了 0.53 eV, 有效拓展了红外光谱的响应范围, 但由于较大的表面复合速度而限制了热电转换效率的进一步提升<sup>[65–67]</sup>. 目前用于热光伏电池的 GaSb 基半导体材料仍然存在禁带宽度偏大, 不能很好地和热辐射器相匹配以及实际转换效率不高等问题, 因此有必要研究 (Ga, Mo)Sb 体系的光学性质, 拓展 GaSb 基半导体材料在红外热光伏电池、红外半导体激光器、探测器等领域的应用.

半导体在线性响应范围的光学性质通常用复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  来描述, 其中  $\varepsilon_2(\omega)$  表示复介电函数的虚部, 由价电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁来计算;  $\varepsilon_1(\omega)$  表示复介电函数的实部, 由  $\varepsilon_2(\omega)$  所满足的 Kramers-Krönig 色散关系确定<sup>[68]</sup>. 具体函数表达式为

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{s \varepsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds,$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds,$$

式中  $p$  为积分主值,  $\omega$  为入射光子的圆频率,  $s$  为积分变量. 积分主值  $p$  的表达式为

$$p \int_0^\infty = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left( \int_0^{\omega-\delta} + \int_{\omega+\delta}^\infty \right).$$

利用复介电函数与复折射率之间的函数关系  $((n(\omega) + ik(\omega))^2 = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))$  和 Kramers-Krönig 色散关系可以得到吸收系数  $\alpha(\omega)$ <sup>[68]</sup>, 函数表达式如下:

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega)/c$$

式中  $c$  为光速, 普通折射率  $n(\omega)$  为复折射率的实部, 决定光衰减的  $k(\omega)$  为复折射率的虚部.

图 8(a) 给出了应变下 GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的光学吸收谱. 可以看出 GaSb 体系 (黑色实线) 对远红外光区光子没有吸收, 其光学吸收谱的吸收边落在了 1667 nm 处, 此波长光子对应的能量是电子从价带顶跃迁到导带底所需要的最小能量, 即 0.809 eV.  $-2\%$ — $2\%$  应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在大于 300 nm 范围内对入射光子的吸收幅度相比于未掺杂 GaSb 体系均有很大的提升, 且其光学吸收谱的吸收边落在了远红外光区, 即发生了红移现象. 从图 7 可以看出, Mo 掺杂引入的杂质能级位于价带和导带之间, 且跨过零点费米能级, 电子由价带向导带跃迁时以杂质能级为桥梁, 跃迁所需要的能量变小, 因此提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收能力, 这是 (Ga, Mo)Sb 体系光学吸收谱的吸收边发生红移的原因. 从图 8(a) 还可以看出, (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区和红外光区光子的吸收幅度随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而减小. 这说明应变对 (Ga, Mo)Sb 体系的光吸收也有影响, 适当的拉应变有利于提升 (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区和红外光区光子的吸收幅度.

复介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  表征了半导体材料在外电场作用下的极化程度, 实部数值越大说明体系的电极化能力越强, 在入射光子能量为零时对应的数值为静态介电常数. 从图 8(b) 可以看出, 零应变下 GaSb 复介电函数实部 (黑色实线) 在入射光子能量为 0 时的数值为 19.43, 零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系 (绿色实线) 所对应的数值为 32.84. 这说明  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  可以有效提高 (Ga, Mo)Sb 体系的介电性能, 掺杂体系电极化能力的提升和光生电场强度的变大有利于光生电子-空穴对的形成和分离, 提高了掺杂体系对长波光子的光电转换能力.  $-2\%$ — $2\%$  应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在 0—1.75 eV 区间的实部数值均大于零应变 GaSb 体系所对应实部数值, 且 (Ga, Mo)Sb 体系的静态介电常数随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而减小. 这同样说明应变对 (Ga, Mo)Sb 体系的光电转换效率有重要影响, 适当的拉应变有利于 (Ga, Mo)Sb 体系光学性能的提升.

复介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  表征的是半导体内部形成电偶极子所消耗的能量, 虚部数值越大说明价电子处于激发态的数目越多, 反映了半导体材料中电子的受激跃迁程度. 从图 8(b) 可以看出,  $-2\%$ —

$2\%$  应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在 0—1.51 eV 能量区间的虚部数值均大于零应变下 GaSb 体系 (黑色虚线) 对应能量区间的虚部数值, 表明 (Ga, Mo)Sb 体系对红外、远红外光区光子的吸收能力增强. 零应变 (Ga, Mo)Sb 体系的虚部 (绿色虚线) 在光子能量为 0 的数值为 0.87, 而 GaSb 体系对应虚部的数值为 0. 这说明 (Ga, Mo)Sb 体系对能量为“0”的光子就有响应, 其原因在于 Mo 引入的杂质能级是部分占据的且跨过零点费米能级, 电子在简并的杂质能级之间跃迁并不需要吸收光子即可发生, 此即电子的带内响应, 虽然 Mo 掺杂引入杂质能级上电子的带内响应对掺杂体系的光学性质有一定的影响, 起主要作用的是电子在不同能级之间的直接跃迁<sup>[69]</sup>.  $-2\%$ — $2\%$  应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在低能区的数值随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而降低, 说明拉应变可以提升 (Ga, Mo)Sb 体系电子的受激跃迁程度, 有利于材料光催化性能的提升.

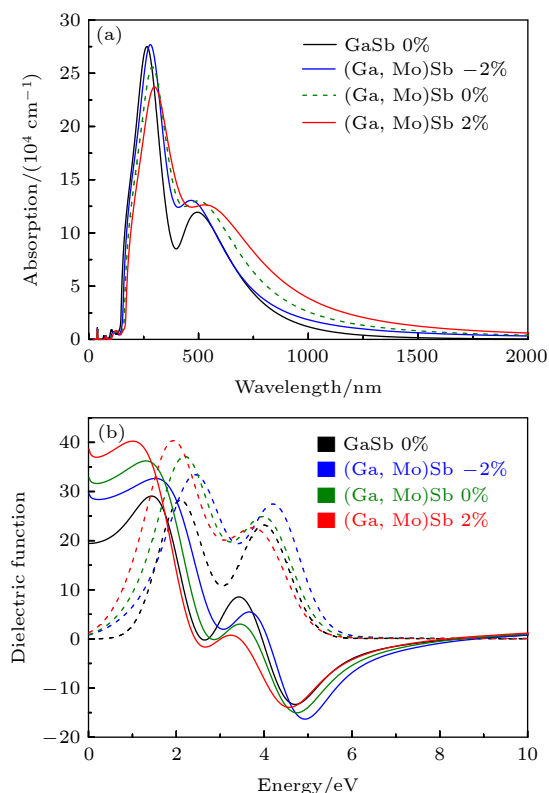


图 8 (a) 应变下, GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的光学吸收谱; (b) 应变下, GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的复介电函数, 实线代表实部, 虚线代表虚部

Fig. 8. (a) Absorption spectra and (b) complex dielectric function of GaSb and (Ga, Mo)Sb under strains. In panel (b) solid and dotted lines denote real and imaginary parts, respectively.

(Ga, Mo)Sb 体系光学性质部分的计算模型为包含一个  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的 64 个原子 GaSb 超晶胞结构体系, 此时掺杂 Mo 原子的摩尔浓度为 3.125%. 若考虑 (Ga, Mo)Sb 体系磁性半导体具有较高的  $T_{\text{C}}$ , Mo 原子的掺杂浓度不应低于 6.25%, 这也正是 S(23) 结构中 Mo 原子的掺杂浓度. 虽然掺杂浓度高, 费米能级处杂质能级上电子的数目多, 有利于 (Ga, Mo)Sb 体系对红外光区、远红外光区光子的吸收; 但也有其不利的一面, 由掺杂元素引入杂质能级的附加势是作用距离仅为一两个原子的短程势<sup>[68]</sup>, 高浓度掺杂下密集的 Mo 原子可以成为电子-空穴对的有效复合中心, 从而使载流子的寿命大大降低, 影响材料的光学性能. 采用低温分子束外延生长方法, 浓度高达 25% 的 (Ga, Fe)Sb 样品实验上已制备成功<sup>[16,17]</sup>, 理论上关于铁磁性计算的掺杂浓度高达 50%<sup>[11,70]</sup>, 若综合考虑 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学和光学性质, 可认为在均匀掺杂前提下, 提高掺杂浓度既可以增大体系中的空穴载流子浓度, 又可以避免电子-空穴对复合中心的形成<sup>[69,71]</sup>.

以上分析结果表明,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的掺杂有利于提高 GaSb 半导体材料中载流子的受激跃迁程度, 同时掺杂体系的电极化能力和光生电场强度的增强有利于光生电子-空穴对的产生和分离, 改善了 (Ga, Mo)Sb 体系的光催化特性, 提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区、红外光区光子的吸收幅度, 拉应变可进一步提高 (Ga, Mo)Sb 体系的光学性能.

## 4 结 论

运用第一性原理 LDA+ $U$  的方法研究了不同应变下 Mo 掺杂 GaSb 的电子结构、磁学和光学性质. 结论如下: 1)  $-6\%$ — $2.5\%$  应变范围内 GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能. 随着压应变的增大, GaSb 材料的抗压性和可塑性增强, 材料发生脆性断裂的可能性较小, 适当的压应变有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提高, 这对 GaSb 半导体材料在极端环境下保持稳定的物理性能是有利的. 2) 应变对  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的电子结构有重要的影响.  $-3\%$  至  $-1.2\%$  应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于 LSS 并产生  $1\mu_{\text{B}}$  的局域磁矩, 局域磁矩之间的耦合是 FM 耦合, 强度较弱, FM 耦合的微观物理机制可用 d-d 交换作用模型来解释.  $-1.1\%$ — $2\%$  应变范围下  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于 HSS 并产生  $3\mu_{\text{B}}$  的磁矩, 可用 d-d 交换

作用模型和 p-d 交换作用模型来解释局域磁矩之间的 FM 耦合, HSS 下磁矩之间的 FM 耦合具有很高的稳定性. HSS 下的 FM 耦合强度远大于 LSS 下的 FM 耦合强度, 对于 HSS,  $\Delta E$  随着压应变增大而变大,  $-1\%$  应变下的  $\Delta E$  高达  $212.6\text{ meV}$ , 表明对于 (Ga, Mo)Sb 体系适当的压应变可以使  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  处于 HSS, 且  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  产生局域磁矩之间的 FM 耦合强度也会明显增强. 3)  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  引入的杂质能级可以作为电子从价带向导带跃迁的桥梁, 电子的带间跃迁对所需要吸收光子的能量变小, 从而提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收能力, 光学吸收谱的吸收边落在了远红外光区, 有效拓展了 (Ga, Mo)Sb 体系对光子的吸收范围; 零应变下,  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  使 GaSb 半导体的静态介电常数由 19.43 提升至 32.84, 表明  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  的引入可以大大提高 (Ga, Mo)Sb 体系的电极化能力, 有利于 (Ga, Mo)Sb 体系光生电子-空穴对的产生和分离; (Ga, Mo)Sb 体系复介电函数虚部数值的增大表明其价电子具有很高的受激跃迁程度.  $\text{Mo}_{\text{Ga}}$  提高了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收及其光电转换效率, 提高了材料的光催化特性. 此外, 拉应变可进一步提升 (Ga, Mo)Sb 在红外光区的光学性能.

通过对应变下 (Ga, Mo)Sb 体系磁学和光学性质影响的研究分析, 我们认为在样品的生长过程中, 施加一定的应变可提升 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学及光学性能, 期望我们的研究为实验上制备新型的 GaSb 基半导体材料提供一定的理论参考.

## 参考文献

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [3] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965
- [4] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovsky J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Modern Phys.* **82** 1633
- [5] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187
- [6] Wang S X, Zhao X C, Pan D Q, Pang G W, Liu C X, Shi L Q, Liu G A, Lei B C, Huang Y N, Zhang L L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 197101 (in Chinese) [王少霞, 赵旭才, 潘多桥, 庞国旺, 刘晨曦, 史蕾倩, 刘桂安, 雷博程, 黄以能, 张丽丽 2020 *物理学报* **69** 197101]
- [7] Yao Z Y, Sun L, Pan M M, Sun S J, Liu H J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217501 (in Chinese) [姚仲瑜, 孙丽, 潘孟美, 孙书娟, 刘汉军 2018 *物理学报* **67** 217501]
- [8] You J Y, Gu B, Maekawa S, Su Gang 2020 *Phys. Rev. B* **102** 094432
- [9] Takeda T, Suzuki M, Anh L D, Tu N, Schmitt T, Yoshida S,



- Sakano M, Ishizaka K, Takeda Y, Fijimori S 2020 *Phys. Rev. B* **101** 155142
- [10] Takeda T, Sakamoto S, Araki K, Fujisawa Y, Anh L, Tu N, Takeda Y, Fujimori S, Fujimori A, Tanaka M 2020 *Phys. Rev. B* **102** 245203
- [11] Sena N, Dussan A, Mesa F, Castao E, Gonzalez-Hernandez R 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 051704
- [12] Kudrnovsky J, Turek I, Drchal V, Maca F, Weinberger P, Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115208
- [13] Da Pieve F, Di Matteo S, Rangel T, Giantomassi M, Lamoen D, Rignanese G M, Gonze X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 136402
- [14] Chou H, Lin C P, Huang J C A, Hsu H S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245210
- [15] Sato K, Dederichs P H, Katayama-Yoshida H, Kudrnovsky J 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S5491
- [16] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 144403
- [17] Tu N T, Hai P N, Le D A, Tanaka M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 132402
- [18] Tu N T, Hai P N, Le D A, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [19] Kondrin M V, Gizatullin V R, Popova S V, Lyapin A G, Brazhkin V V, Ivanov V Y, Pronin A A, Lebed Y B, Sadykov R A 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 446001
- [20] Ganesan K, Pendyala N B, Koteswara Rao K S R, Venkataraman V, Bhat H L 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 105003
- [21] Boishin G I, Sullivan J M, Whitman L J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 193307
- [22] Abe E, Matsukura F, Yasuda H, Ohno Y, Ohno H 2000 *Physica E* **7** 981
- [23] Medvedeva J E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 086401
- [24] Park C Y, Yoon S G, Jo Y H, Shin S C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 122502
- [25] Park C Y, You C Y, Jeon K R, Shin S C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 222409
- [26] Egbo K O, Adesina A E, Ezech C V, Liu C P, Yu K M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 094603
- [27] Lu W J, Sun Y P, Zhao B C, Zhu X B, Song W H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174425
- [28] Dwivedi G D, Tseng K F, Chan C L, Shahi P, Louremban J, Chatterjee B, Ghosh A K, Yang H D, Chatterjee S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134428
- [29] Linpeng X, Karin T, Durnev M V, Glazov M M, Schott R, Wieck A D, Ludwig A, Fu K M C 2021 *Phys. Rev. B* **103** 115412
- [30] Patel K, Prosandeev S, Xu B, Xu C S, Bellaiche L 2021 *Phys. Rev. B* **103** 094103
- [31] Zhong H X, Xiong W Q, Lv P F, Yu J, Yuan S J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085124
- [32] Goel S, Anh L D, Ohya S, Tanaka M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 014431
- [33] Rawat K, Fong D D, Aidhy D S 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 095301
- [34] Breev I D, Poshakinskiy A V, Yakovleva V V, et al. 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 084003
- [35] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [36] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [37] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [38] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [39] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [40] Straumanis M E, Kim C D 1965 *J. Electrochem. Soc.* **112** 112
- [41] Straumanis M E, Kim C D 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3822
- [42] Jakowetz W, Ruhle W, Breuninger, Pilkuhn M 1972 *Phys. Status Solidi (A)* **12** 169
- [43] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [44] Zota C B, Kim S H, Yokoyama M, Takenaka M, Takagi S 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 071201
- [45] Yokoyama M, Nishi K, Kim S, Yokoyama H, Takenaka M, Takagi S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093509
- [46] Watt J P 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1520
- [47] Reuss A 1929 *Z. Ang. Math. Mech.* **9** 49
- [48] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [49] Hill B R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **A65** 349
- [50] Li K Y, Ding Z S, Xue D F 2011 *Phys. Status Solidi (B)* **248** 1227
- [51] Hao Y L, Li S J, Sun S Y, Zheng C Y, Yang R 2007 *Acta Biomater.* **3** 277
- [52] Pugh S F 2009 *Philos. Mag.* **45** 823
- [53] Ling T, Yan D Y, Wang H, Jiao Y, Hu Z P, Zheng Y, Zheng L R, Mao J, Liu H, Du X W, Jaroniec M, Qiao S Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 1509
- [54] Petrie J R, Jeon H, Barron S C, Meyer T L, Lee H N 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7252
- [55] Wolfschmidt H, Bussar R, Stimming U 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 374127
- [56] Tan Y, Liu P, Chen L, Cong W, Ito Y, Han J, Guo X, Tang Z, Fujita T, Hirata A, Chen M 2014 *Adv. Mater.* **26** 8023
- [57] Wang Z W, Hao Y Q, Li Y, Xie J L, Wang X, Yan C L, Wei Z P, Ma X H 2018 *Chin. J. Lumi.* **39** 935 (in Chinese) [王伟, 郝永芹, 李洋, 谢检来, 王霞, 晏长岭, 魏志鹏, 马晓辉 2018 *发光学报* **39** 935]
- [58] Zhang P, Kim Y H, Wei S H 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 054058
- [59] Pan F C, Lin X L, Wang X M 2021 *Chin. Phys. B* **30** 096105
- [60] Dietl T, Ohno H 2001 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **9** 185
- [61] Matsukura F, Ohno H, Dietl T 2002 *Handbook of Magnetic Materials* **14** 1
- [62] Yakunin A M, Silov A Y, Koenraad P M, Wolter J H, Roy W V, Boeck J D 2003 *Superlattices Microst.* **34** 539
- [63] Khvostikov V P, Khvostikova O A, Gazaryan P Y, et al. 2007 *J. Sol. Energy Engineer.* **129** 291
- [64] Kim J M, Dutta P S, Brown E, Borrego J M, Greiff P 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 065002
- [65] Liu Z, Qiu K 2017 *Energy* **141** 892
- [66] Lou Y Y, Zhang X L, Huang A B, Wang Y 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 124
- [67] Li M Z, Chen X L, Li H L, et al. 2018 *Chin. Phys. B* **27** 078101
- [68] Huang K 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp437–452 (in Chinese) [黄昆 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第437—452页]
- [69] Pan F C, Lin X L, Cao Z J, Li X F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 184202 (in Chinese) [潘凤春, 林雪玲, 曹志杰, 李小伏 2019 物理学报 **68** 184202]
- [70] Uspenskii Y A, Kulatov E T 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 931
- [71] Yang W X, Zhang H X, Pan F C, Lin X L 2021 *J. Synth. Cryst.* **50** 2019 (in Chinese) [杨卫霞, 张贺翔, 潘凤春, 林雪玲 2021 人工晶体学报 **50** 2019]

# First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb<sup>\*</sup>

Pan Feng-Chun    Lin Xue-Ling    Wang Xu-Ming<sup>†</sup>

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

( Received 15 December 2021; revised manuscript received 13 January 2022 )

## Abstract

In recent decades, as a kind of critical material in spintronics field, the diluted magnetic semiconductor with high temperature and intrinsic ferromagnetism has attracted extensive attention. In order to explore the approach to enhancing Curie temperature ( $T_C$ ), the LDA+ $U$  method of the first-principles calculation is adopted to study the effect of strain on electronic structure, magnetic and optical properties in Mo doped GaSb system. The results indicate that the structure of GaSb is stable with strain in a range of  $-6\%$ — $2.5\%$ . Plasticity and toughness of GaSb increase under compressive strains, which is conducive to the improvement of the mechanical properties. The strain affects the electronic structure of Mo<sub>Ga</sub> greatly. In a range from  $-3\%$  to  $-1.2\%$ , Mo<sub>Ga</sub> is in the low spin state (LSS) with a  $1\mu_B$  local magnetic moment, while in a range of  $-1.1\%$ — $2\%$ , Mo<sub>Ga</sub> is in high spin state (HSS) with a  $3\mu_B$  moment. The magnetic interactions between Mo<sub>Ga</sub> and Mo<sub>Ga</sub> are all ferromagnetic for LSS and so is the case for HSS, although they are different in coupling intensity and mechanism. In particular, appropriate compressive strains can improve the strength of ferromagnetic coupling effectively and are favorable for the preparation of the GaSb-based diluted magnetic semiconductors with high Curie temperatures and inherent ferromagnetism. Moreover, we find that Mo can greatly improve the polarization capability of GaSb and play a vital role in forming and separating the electron-hole pairs, and thus further improving the photoelectric conversion capability for long wave photons. The energy required to absorb photons for inter-band transition of electrons decreases because of the impurity levels induced by Mo, which leads the absorption edge to be red-shifted. The optical properties of (Ga,Mo)Sb in infrared region are further enhanced by the tensile strain.

**Keywords:** GaSb, strain, magnetic properties, optical properties, the first-principles calculation

**PACS:** 61.72.-y, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.Fs

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212316

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11764032, 11665018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wang\_xm@126.com