

GaN 掺 Cr 材料的局域电子结构和磁性

蔺何 段海明*

(新疆大学物理系, 乌鲁木齐 830046. * 联系人, E-mail: dhm@xju.edu.cn)

摘要 运用原子团模型研究了稀磁半导体 GaN 掺 Cr 的局域电子结构和磁性, 计算采用基于密度泛函理论的离散变分方法. 计算结果表明 Cr 原子的磁矩随掺杂浓度有明显的变化, 变化趋势和实验结果吻合. 在包含两个 Cr 原子的体系中, Cr 原子之间是铁磁性偶合, 每个 Cr 原子的磁矩与相同浓度下掺杂一个 Cr 原子的磁矩相近. 对于不同的掺杂浓度, Cr 原子与最近邻 N 原子之间均为反铁磁偶合, Cr 原子的 3d 电子与 N 原子的 2p 电子之间有很强的杂化, 这与晶体的能带计算方法得到的结果一致.

关键词 稀磁半导体 密度泛函理论 原子团模型 第一性原理计算 电子结构

目前使用的电子器件是利用电子的电荷特性来处理信息, 然而对于信息的存储则使用的是电子的自旋特性. 例如由半导体材料制成的大规模集成电路和高温电子器件, 都是利用电子的电荷特性来进行信息的处理, 而信息存储的任务则由硬盘和磁盘等一些由磁性材料制成的器件来完成.

如果能够把电子的电荷性质和自旋性质结合起来, 使信息的处理和存储在同一块材料上完成, 那么电子器件的功能一定能够得到提高. 一般来讲, 用于制作集成电路的半导体材料(如 GaAs 和 GaN)内部并不包含磁性元素, 所以这些材料是没有磁性的. 我们可以将少量的磁性元素掺入这些半导体材料, 从而改变半导体材料的性质, 使其具有磁性, 这样的半导体材料称为稀磁半导体(DMS).

无论从研究角度还是从应用角度来说, 稀磁半导体材料都是一种非常重要的材料, 它的研究对于探索新的物理学领域和发展新一代电子器件都有着重要意义. 1998 年 Ohno^[1]和他的研究组将磁性元素 Mn 掺杂到非磁性的 GaAs 晶体中, 证实了这种材料具有铁磁性, 居里温度大约在 110 K. 这项研究工作引起许多科学家对 DMS 的研究兴趣.

起初人们的研究兴趣集中在 GaAs 掺 Mn, 但是经过很多尝试, 居里温度很难被提高到 175K 以上, 这在很大程度上降低了该材料的应用价值. 后来 Dietl^[2]用 Zener 模型从理论上预测, 如果向 GaN 中掺 Mn, 且 Mn 的含量与 GaAs 掺 Mn 相同, 则 GaN 将会有高于室温的居里温度. Dietl 的理论预测引发了许多对 GaN 掺 Mn 的实验和理论研究, Sasaki 等人^[3]使用分子束外延方法制备了 GaN 掺 Mn 薄膜, 测量显示它的居里温度已达到 940 K. 最近实验^[4]中又发现 GaN 掺

Cr((Ga,Cr)N)薄膜材料的居里温度已达到 900 K, 而且每个掺杂原子的磁矩随掺杂量有明显的变化, 这样 GaN 就成为一种重要的半导体材料.

本文应用原子团模型对 (Ga,Cr)N 晶体进行了模拟, 用第一性原理方法计算它的电子结构和磁性, 并将计算结果与实验进行了比较. 除了与实验比较, 我们还与能带计算方法的结果进行了比较, 同时从团簇角度分析了晶格常数变化对于材料特性的影响.

1 计算方法

人们对稀磁半导体材料已经做了许多理论方面的研究. Kulatov 等人^[5]用紧束缚线性 Muffin-tin 轨道方法(TB-LMTO)研究了 (Ga,Mn)N 在不同的 Mn 掺杂浓度下的电子结构和磁性. Fong^[6]和他的研究组也用 TB-LMTO 方法计算了 Fe 和 Mn 掺杂的 GaN 的电子结构. Sanyal 等人^[7]利用从头计算方法研究了 Mn 掺杂的 GaN 的电子结构. Kronik 等人^[8]采用密度泛函理论研究了 GaN 掺 Mn 的电子结构. Jena 等人^[9]利用 TB-LMTO 方法计算了 Cr-GaN 的电子结构和磁性, 计算表明 Cr 原子之间是铁磁性偶合, Cr 原子和最近邻的 N 原子之间为反铁磁性偶合, 每个 Cr 原子的局域磁矩为 2.69 μ_B .

综上所述, 可见大部分 DMS 的理论研究使用的是能带计算方法. 一般来说, DMS 中的磁性元素掺杂是不均匀的, 然而能带计算方法首先假设磁性元素是均匀地掺杂到主体 GaAs 或 GaN 中, 所以使用能带计算方法描述真实的 DMS 体系存在着一定的缺陷. 近期一项研究工作^[10]考虑了 $Ga_{1-x}Mn_xAs$, $Ga_{1-x}Cr_xAs$ 和 $Ga_{1-x}Cr_xN$ 内部磁性离子排列的无序性, 并在此基础上计算了体系的磁性交换作用和居里温度, 计算

结果表明这种无序性很重要,会对材料的铁磁性和居里温度造成很大影响.我们使用原子团模型模拟晶体的性质,原子团是直接从晶体中截取出来的,它的体积相对于晶体来说很小,很适合用来模拟晶体的局域环境,通过对它的计算可以得到体系的局域电子结构和磁性,这样即从局域的角度有效地考虑了磁性离子掺杂的无序性.原子团中心部分的原子所受原子团边界效应的影响比它处在原子团边界环境时小,因此将最感兴趣的掺杂原子Cr放在原子团中心.实验已经证实^[4],大部分掺杂Cr原子处在对Ga原子的取代位上,所以这里Cr原子占据Ga原子的位置.计算采用基于密度泛函理论^[11]的离散变分方法(DVM)^[12],使用局域密度近似,数值原子基的变分轨道包括Ga的3d,4s和4p,N的2s和2p,以及Cr的3s,3p,3d,4s和4p.实验制备的GaN晶体有纤锌矿结构,也有闪锌矿结构^[7],计算分别考虑了两种晶格结构,晶格常数取自实验结果^[4,13],对磁性原子进行掺杂时,没有考虑结构弛豫.

2 分析与讨论

首先计算双原子分子CrN, GaN和GaCr的结合能.离散变分方法的优点之一在于能够精确计算体系的结合能^[14],原子团的结合能 E_b 定义为原子团的总能量 E_{tot} 与所构成原子团的原子在孤立状态时的能量 E_{ref} 之差,即

$$E_b = E_{tot} - E_{ref}.$$

通过改变两个原子之间的键长来寻找体系结合能最低的基态结构,计算得到基态结构CrN, GaN和GaCr的结合能分别为-3.81, -2.16和-0.37 eV,其中CrN的结合能最低,因此Cr原子取代GaN中的Ga原子在能量上更有优势,这个结论和实验结果^[4]吻合.

2.1 对纤锌矿结构(Ga,Cr)N的计算

对于纤锌矿结构的(Ga,Cr)N,首先选取3个掺杂浓度为2%,3%和3.7%,3个模型分别包含50,33和27个原子,每个模型中只含有1个Cr原子.图1为对应掺杂浓度为3%的原子团模型,Cr原子位于原子团的中心.

对于掺杂浓度为2%,3%和3.7%的3个原子团体系,每1个Cr原子的四周有4个N原子(如图1),由于纤锌矿结构的晶格常数有两个参数 a 和 c ,所以Cr原子与其中3个N原子之间的键长相等.而另一个N

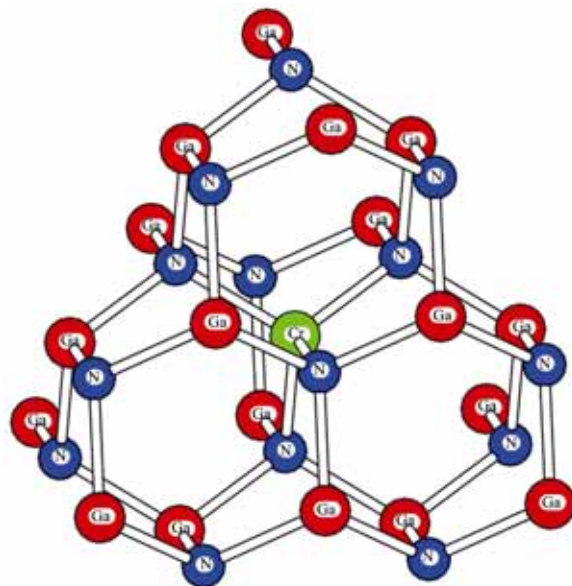


图1 掺杂浓度为3%的纤锌矿结构(Ga,Cr)N模型,其中包含33个原子,Cr原子位于模型的中心

原子的键长比其他3个键长短,它就是Cr原子最近邻的N原子,我们对3个体系中的Cr原子和最近邻N原子进行了原子轨道Mulliken占据数分析,其中包括电荷占据数和自旋磁矩,结果列于表1中.

从表1可以看出对于3个不同掺杂浓度的体系,Cr原子磁矩分别为1.28,2.58和1.60 μ_B ,这表明Cr原子的磁矩随掺杂浓度有明显的变化,并且与实验^[4]中Cr原子磁矩随掺杂浓度变化的趋势相同:在掺杂浓度为3%时,Cr原子磁矩达到极大.对于Cr原子,对磁矩起主要贡献的是3d电子,而且有电子转移到Cr的4p电子态,4p电子占据数还随掺杂浓度的增加而增加.对于N原子,对磁矩起主要贡献的是2p电子,而且明显有电子转移到N的2p电子态.从表1中还可以看到对于每一种掺杂浓度,Cr原子与最近邻的N原子之间是反铁磁性偶合,这与晶体的能带计算方法^[9]得到的结果相同.其中掺杂浓度为3.7%的模型和其他两个模型还有不同之处,对于浓度为2%和3%的模型,Cr原子和最近邻的N原子之间是反铁磁性偶合,和周围其他3个次近邻N原子之间是铁磁性偶合,而对于浓度为3.7%的模型,Cr原子和周围4个N原子均为反铁磁性偶合.这表明掺杂浓度对Cr原子和近邻N原子之间的磁性偶合形式有一定影响.

下面具体分析掺杂浓度为3%的计算结果,我们在计算掺杂体系之前先计算了纯的GaN体系,即不

表 1 不同掺杂浓度体系中 Cr 原子和最近邻 N 原子的电荷占据数和自旋磁矩

	2%		3%		3.7%		
	电荷占据数	自旋磁矩	电荷占据数	自旋磁矩	电荷占据数	自旋磁矩	
Cr	3s	1.9796	-0.0006	1.9746	0.0003	1.9778	-0.0015
	3p	5.9666	-0.0007	5.9693	-0.0008	5.9718	-0.0013
	3d	4.5354	1.2408	4.5362	2.4218	4.6525	1.5643
	4s	0.3024	0.0287	0.2715	0.0273	0.3515	-0.0266
	4p	0.3700	0.0074	0.4573	0.1293	0.5294	0.0627
	自旋磁矩↑	7.2148		7.8935		7.5394	
	自旋磁矩↓	5.9392		5.3155		5.9437	
	总计	13.1540	1.2756	13.2090	2.5779	13.4831	1.5975
N	2s	1.7352	0.0027	1.7862	0.0024	1.7728	-0.0158
	2p	4.0023	-0.1762	3.9860	-0.1630	4.0314	-0.1768
	自旋磁矩↑	2.7820		2.8058		2.8058	
	自旋磁矩↓	2.9555		2.9663		2.9984	
	总计	5.7375	-0.1735	5.7721	-0.1606	5.8042	-0.1926

包含Cr原子的体系,结果显示整个体系有 $1 \mu_B$ 的磁矩. 经过分析发现只有原子团表面的部分原子有较明显的磁矩, 内部原子几乎没有磁矩, 这说明体系的磁矩是由原子团的表面效应造成的, 因为表面原子有悬挂键, 而内部的原子还是可以很好地模拟晶体性质的. 当掺杂 1 个Cr原子到体系中, Cr原子的局域磁矩为 $2.58 \mu_B$, Cr原子和最近邻的N原子呈反铁磁性偶合.

除了计算体系的电荷占据数和自旋磁矩, 我们还计算了体系中原子的分波态密度(PDOS). 由于计算是在实空间求解 Kohn-Sham 方程, 得到的将是一些分立的本征能级, 将这些分立的本征能级作 Lorentz 展宽即可获得态密度. 原子的分波态密度的定义如下:

$$D_{nl\sigma}^{\alpha}(\varepsilon) = \sum_i P_{nl\sigma}^{\alpha} \frac{\delta/\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_{i\sigma})^2 + \delta^2}$$

其中 $P_{nl\sigma}^{\alpha}$ 是 α 原子的原子波函数在自旋态为 σ 的单粒子波函数 $\varphi_{nl\sigma}$ (能量本征值为 $\varepsilon_{i\sigma}$) 中的原子轨道 (nl) 占据数, δ 是 Lorentz 展宽系数.

图 2 是体系中 Cr 原子 3d 电子的分波态密度, 自旋向上的态密度峰位于费米能级以下, 而自旋向下的态密度峰位于费米能级以上, 这表明 Cr 原子有明显的磁性. 图 3 是体系中 N 2p 电子和 Cr 3d 电子的分波态密度, 可以看出在费米能级附近, Cr 的 3d 电子和 N 的 2p 电子有很强的杂化, 这和晶体能带计算^[9]得到的结论相同.

上面的计算只考虑了原子团模型中有 1 个 Cr 原子的情况, 但是为了研究 Cr-GaN 中 Cr 原子之间的磁性偶合形式, 我们还计算了含有两个 Cr 原子的原子

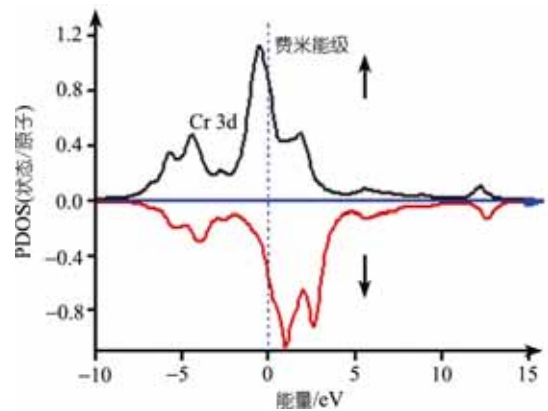


图 2 掺杂浓度为 3% 的纤锌矿模型中, Cr 原子的 3d 电子态密度, Cr 原子磁矩为 $2.56 \mu_B$

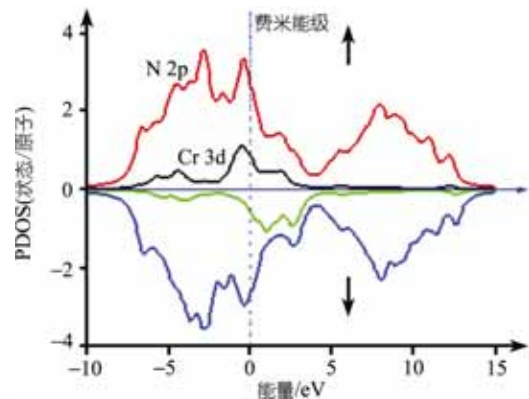


图 3 掺杂浓度为 3% 的纤锌矿模型中, N 原子的 2p 电子态密度和 Cr 原子的 3d 电子态密度

团体系, 这个体系的掺杂浓度为 3.8%, 包含 53 个原子, 选择这个浓度是为了和前面掺杂 1 个 Cr 原子的情况(浓度为 3.7%)进行比较. 我们用 Cr 取代了 GaN

中两个 Ga 原子,使得体系中两个 Cr 原子之间的距离恰好为体系晶格常数中参数 c 的数值,约为 5.18 \AA .

计算表明体系具有铁磁性基态,这和实验结果一致^[4],原子团内部两个 Cr 原子之间是铁磁性偶合,这和晶体能带计算方法^[9]得到的结果一致.两个 Cr 原子的磁矩分别为 1.50 和 $1.59 \mu_B$,以相同浓度掺杂 1 个 Cr 原子时磁矩为 $1.60 \mu_B$,它们之间非常相近.图 4 为掺 1 个 Cr 原子时 Cr 原子的 3d 电子态密度,图 5 为掺两个 Cr 原子时其中 1 个 Cr 原子的 3d 电子态密度,为了便于比较,我们选择了磁矩为 $1.59 \mu_B$ 的 Cr 原子.

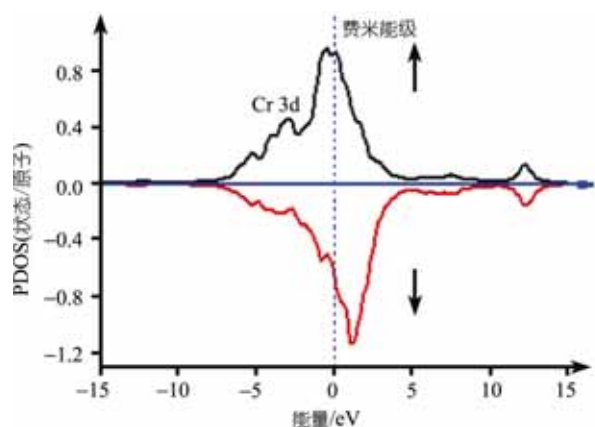


图 4 掺杂浓度为 3.7% 的纤锌矿模型中, Cr 原子的 3d 电子态密度, Cr 原子的磁矩为 $1.60 \mu_B$

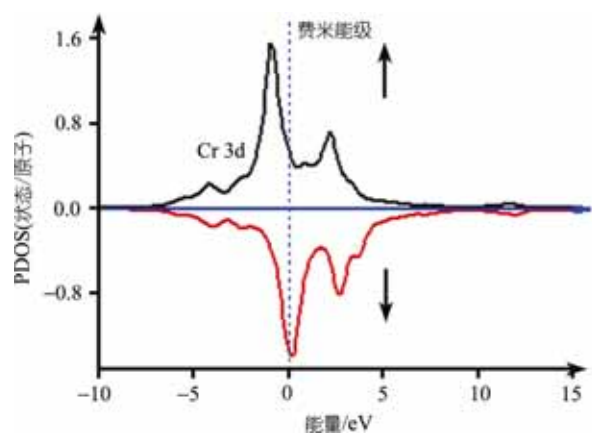


图 5 包含两个 Cr 原子的纤锌矿模型中, 1 个 Cr 原子的 3d 电子态密度, 此 Cr 原子的磁矩为 $1.59 \mu_B$

由图可见,当掺杂两个 Cr 原子时,自旋向上的态密度峰要比掺 1 个 Cr 原子时高,而且图 5 中自旋向上的态密度峰在费米能级以下,而图 4 中自旋向上

的态密度峰恰好在费米能级上.对于自旋向下的态密度峰,情况刚好相反.还有一点需要强调的就是对于掺杂两个 Cr 原子的体系, Cr 原子与最近邻 N 原子之间仍然是反铁磁性偶合.

2.2 对闪锌矿结构(Ga,Cr)N 的计算

GaN 大多为纤锌矿结构,但也同样存在闪锌矿结构的 GaN,而且在理论计算中很少受到人们的关注,只有少数研究工作^[2]提及到这种结构的 GaN.闪锌矿结构 GaN 的晶格常数只有一个参数, Cr 原子和周围 4 个 N 原子的距离相等,实验^[13]测量得到闪锌矿 GaN 的晶格常数在 $4.50 \sim 4.57 \text{ \AA}$ 的范围内.本文对闪锌矿结构的 (Ga,Cr)N 的电子结构和磁性也做了初步的计算和分析.

我们选取 3 个掺杂浓度分别为 1.4%, 3.45% 和 6%, 这 3 个原子团模型分别包含 71, 29 和 17 个原子.这里只考虑了掺杂 1 个 Cr 原子的情形,图 6 给出了掺杂浓度为 3.45% 的原子团模型.

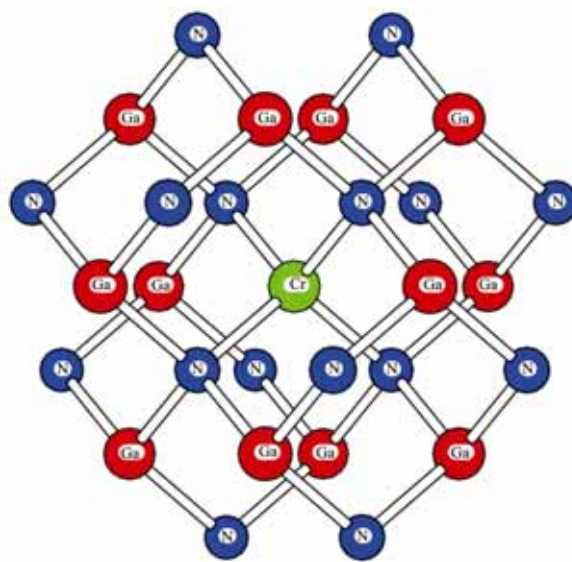


图 6 掺杂浓度为 3.45% 的闪锌矿结构 (Ga,Cr)N 模型,其中包含 29 个原子, Cr 原子位于模型的中心

计算结果表明,当 Cr 的浓度为 1.4% 和 6% 时, Cr 原子的磁矩为 0,并且整个原子团体系的磁矩也为 0.然而当掺杂浓度为 3.45% 时,整个体系和 Cr 原子都表现出明显的磁性,当晶格常数为 4.50 \AA 时, Cr 原子的局域磁矩为 $1.77 \mu_B$.表 2 给出了在 3.45% 的掺杂浓度下, Cr 原子局域磁矩和体系结合能随晶格常数的变化.

从表 2 中可以看出随着晶格常数的增大, Cr 原子的磁矩也在增大, 然而原子团体系的结合能先增大然后减小, 在所选取晶格常数为 4.55 Å 时达到最大, 所以闪锌矿(Ga,Cr)N 的局域性质随晶格常数有明显的变化. 对于闪锌矿(Ga,Cr)N, Cr 原子和周围 4 个 N 原子的距离相等, 这 4 个 N 原子与 Cr 原子之间都是反铁磁性偶合.

表 2 在不同晶格常数下, 闪锌矿(Ga,Cr)N(掺杂浓度为 3.45%) Cr 原子的局域磁矩和体系的结合能

晶格常数/Å	磁矩/ μ_B	原子团结合能/eV
4.50	1.77	123.55
4.53	1.94	124.50
4.55	2.00	126.07
4.57	2.06	124.70

3 结论

本文运用原子团模型计算了对 Ga 位进行少量元素替换的(Ga,Cr)N 体系的局域电子结构和磁性. 计算表明 Cr 原子磁矩随掺杂浓度有明显的变化, 对于体系的纤锌矿结构和闪锌矿结构, Cr 原子磁矩都随着掺杂浓度有先增大再减小的趋势, 这个结果与实验吻合. 对于纤锌矿结构体系中含有两个 Cr 原子的情形, 通过计算发现两个 Cr 原子之间为铁磁性偶合, 其中每个 Cr 原子的磁矩与相同浓度下掺杂 1 个 Cr 原子时的磁矩非常相近. 无论对于纤锌矿结构还是闪锌矿结构, Cr 原子与最近邻 N 原子之间都存在反铁磁性偶合, 同时 Cr 原子的 3d 电子与 N 原子的 2p 电子有很强的杂化. 考虑到实验上制备 DMS 材料时, 磁性元素的掺杂是非均匀的, 所以计算得到的结果对于研究 DMS 的局域特性很有帮助, 而且原子团模拟方法还可以用来研究其他的掺杂体系.

致谢 本文的部分研究工作是作者在中国科学院固体物理研究所访问学习时完成. 感谢固体物理研究所曾雄研究员的指导和帮助. 感谢新疆大学物理系张军教授对本文研究

工作给予的大力支持. 本工作受国家自然科学基金(批准号: 10347010)资助.

参 考 文 献

- Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281: 951—956[DOI]
- Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Phys Rev B*, 2001, 63: 195205[DOI]
- Sasaki T, Sonada S, Yamamoto Y, et al. Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN. *J Appl Phys*, 2002, 91: 7911—7913[DOI]
- Liu H X, Wu Stephen Y, Singh R K, et al. Observation of ferromagnetism above 900K in Cr-GaN and Cr-AlN. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4076—4078[DOI]
- Kulatov E, Nakayama H, Mariette H, et al. Electronic structure, magnetic ordering, and optical properties of GaN and GaAs doped with Mn. *Phys Rev B*, 2002, 66: 045203[DOI]
- Fong C Y, Gubanov V A, Boekema C. Iron and manganese doped Zinc-Blende GaN. *J Electron Mater*, 2000, 29: 1067—1073
- Sanyal B, Bengone O, Mirbt S. Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaN. *Phys Rev B*, 2003, 68: 205210[DOI]
- Jain M, Kronik L, Chelikowsky J. Electronic structure and spin polarization of Mn-containing dilute magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev B*, 2001, 64: 245205[DOI]
- Das G P, Rao B K, Jena P. Ferromagnetism in Cr-doped GaN: A first-principles calculation. *Phys Rev B*, 2004, 69: 214422[DOI]
- Xu J L, Van Schilfgarde M. Role of disorder in Mn: GaAs, Cr: GaAs, and Cr: GaN. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 097201[DOI]
- Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140(4A): 1133—1138
- Ellis D E, Painter G S. Discrete variational method for the energy-band problem with general crystal potentials. *Phys Rev B*, 1970, 2: 2887—2898
- 顾彪, 徐茵, 孙凯, 等. (001)GaAs 衬底上异质外延的立方 GaN 薄膜与界面. *半导体学报*, 1998, 19(4): 241—244
- Delley B, Ellis D E, Freeman A J, et al. Binding energy and electronic structure of small copper particles. *Phys Rev B*, 1983, 27: 2132—2144[DOI]

(2005-11-02 收稿, 2005-12-31 接受)