

Ga_{1-x}Cr_xSb ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 磁学和光学性质的第一性原理研究*

王闯¹⁾ 赵永红²⁾ 刘永^{1)†}

1) (燕山大学理学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 微结构材料物理河北省重点实验室, 秦皇岛 066004)

2) (四川师范大学物理与电子工程学院, 计算科学中心, 成都 610068)

(2018年12月29日收到; 2019年6月14日收到修改稿)

随着高性能电子器件需求的日益增加, 自旋电子学材料在材料研究和电子元件中具有重要地位, 因为自旋电子学器件相比于传统半导体电子元件具有非易失性, 低功耗和高集成度的优点. 本文研究了 Cr 离子注入 GaSb 的电子性质、磁学和光学性质, 采用基于密度泛函理论框架下的缀加投影平面波方法, 利用广义梯度近似下电子交换关联泛函, 考虑了 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 杂化泛函计算进行电子能带带隙修正, 首先对不同浓度 Cr 离子注入下的闪锌矿结构半导体 GaSb 形成的 Ga_{1-x}Cr_xSb ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 进行结构优化, 计算了无磁、铁磁及反铁磁的基态能量, 对比发现它们的基态均为铁磁态. 对电子能带结构图分析发现, 它们自旋向上的电子能带穿过费米面, 而自旋向下的电子能带存在直接带隙, 呈现铁磁半金属性质. 同时在平衡晶格常数下具有整数倍玻尔磁矩, 并在一定晶格变化范围内保持磁矩不变. 同时发现它们在红外波段具有良好的吸收能力, 这使得 Ga_{1-x}Cr_xSb 在自旋电子学器件和红外光电器件中拥有潜在的应用前景.

关键词: 第一性原理, Cr 离子注入, 电子结构, 光学性质

PACS: 63.20.dk, 81.05.Hd, 51.70.+f, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.68.20182305

1 引言

在过去几十年里, 自旋电子学发展迅速. 与传统的半导体器件相比, 自旋电子学器件具有存储非易失性、功耗低和集成度高等优势^[1,2]. 1983年, Groot等^[3]通过对三元赫斯勒(Heusler)合金 NiMnSb 和 PtMnSb 等合金的研究, 首次发现了一种新型的能带结构, 其中一个方向电子自旋能带呈现金属性, 而另一个方向的电子自旋能带呈现半导体性, 并把这种有着特殊能带结构的材料命名为“半金属铁磁体(half-metal ferromagnet HMF)”^[4]. 这类铁磁半金属材料可以产生完全自旋极化的传导电子, 成为很好的自旋流注入源^[5-7], 加上具有

较高的居里温度、磁矩量子化和零磁化率等特殊的物理性质^[8,9], 在制作自旋电子学器件如自旋二极管、自旋场效应管、自旋节流阀、自旋过滤器等方面具有重要应用前景. 它将不仅在新一代高性能微电子设备中发挥重要作用, 并且为极化输运理论以及自旋电子学的研究开辟崭新的领域^[10-13].

自旋电子学利用了电子的电荷与自旋作为信息的载体, 与传统半导体材料相比, 具有更优越的性能. 当前电子材料兼容的途径就是通过引入高浓度的磁性离子使非磁性半导体出现磁性, 甚至铁磁化. 随着自旋电子学材料的发展, 用磁性过渡金属元素离子注入二元半导体, 发现了同时具有磁性和半导体特性的新型磁性材料, 这在自旋电子学的研究中引起了人们极大的兴趣, 也为自旋电子学的发

* 国家自然科学基金(批准号: 11874273)和河北省高等学校科学技术研究项目(批准号: ZD2018015)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yongliu@ysu.edu.cn

展起到了重要推动作用. 已有相关的研究工作发现, 将少量的磁性元素掺入 II-VI 族^[14,15], IV 族或 III-V 族等半导体中^[16–18], 掺入的磁性原子替代半导体晶胞中的阳离子或阴离子, 或者通过缺陷技术在所研究的体系中形成缺陷, 研究发现了许多新型自旋电子学材料^[19,20], Ahmad 和 Amin^[21] 发现 Mn 掺杂下 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ 和 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 是磁性半金属材料. 黄保瑞等^[22] 研究了 Cr 掺杂纤锌矿 GaN 的磁性和光学性质, 发现 Cr 掺杂后材料在红外光区吸收增强, 具有优异的磁光性能. Shirai^[23] 采用 3d 过渡金属元素掺杂 III-V 族半导体 GaAs, 研究发现多种半金属材料. 经过调研发现, III-V 族化合物半导体材料在光电子器件、光电集成、超高速微电子器件和超高频微波器件及电路上等方面有着广阔应用^[24,25]. 近年来通过利用过渡金属元素掺杂 III-V 族二元半导体发现了很多新型半金属材料^[26–30]. 而近来研究人员对于 III-V 族半导体材料 GaSb 的关注逐渐提高, Abe 等^[31] 利用分子束外延的实验方法研究了 Cr 掺杂 GaSb 的材料性质, 发现它们具有室温以上的铁磁性. Seña 等^[32] 利用密度泛函方法研究了 Mn 掺杂 GaSb, 发现掺杂后的材料具有铁磁半金属性质. 所以我们选取过渡金属 Cr 替换半导体材料 GaSb 中的阳离子 Ga, 利用第一性原理展开研究. GaSb 是具有闪锌矿晶体结构的直接带隙半导体, 禁带宽度约为 0.72 eV, 晶格常数为 0.61 nm^[33]. GaSb 具有电子迁移率高、高频低阈值、光电转化率高等特点^[34–36]. 同时这种材料的晶格常数与其他各种三元、四元的 III-V 族化合物半导体材料的晶格常数近似匹配, 可以大大减少由晶格失配导致的应力、缺陷等问题, 因此成为制备长波 LED 及光电探测器、光纤通信器件的重要衬底材料^[37–40]. 对相关文献和已有同类型研

究工作进展^[41–44] 进行了解后, 我们选用过渡金属 Cr 离子注入 GaSb 来尝试研究, 希望发现新的自旋电子学材料.

2 模型构建和计算方法

GaSb 晶体具有闪锌矿结构 (Zinc-blende structure, ZB), 空间群是 $F-43m$ (空间群编号 216)^[45,46]. 在 GaSb $2 \times 2 \times 2$ 的超胞中, 每个 Ga(Sb) 原子处于四个最近邻 Sb(Ga) 原子的四面体中心, 其晶体结构如图 1 所示. 我们考虑在一个 GaSb 晶胞中由 Cr 替换 Ga 原子, 分别替换一个、两个、三个 Ga 原子, 即离子注入 Cr 比例分别为 25%, 50%, 75%, 得到过渡金属元素 Cr 离子注入后的 ZB $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)^[47,48].

本文主要利用第一性原理计算的方法^[49] 研究过渡金属 Cr 离子注入 GaSb 的电学、磁学和光学性质. 所有计算采用密度泛函理论的第一性原理计算软件包 VASP(vienna *ab initio* simulation package)^[50,51]. 在模拟计算中, 选择缀加投影平面波方法 (projected augmented wave, PAW)^[52] 来描述电子与原子核之间的相互作用, 电子与电子之间的关联相互作用采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[53] 中的 PBE (Perdew Bueke Ernzerhof)^[54] 形式. 首先对各结构体系进行平面波截断能和布里渊区积分的 Monkhorst-pack 特殊 K 点选取进行优化. 经过测试, 平面波截断能取 400 eV, K 点网格大小选取 $7 \times 7 \times 7$. 在晶体结构优化和原子弛豫过程中, 体系总能量收敛精度和单个原子上的力收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 10^{-4} eV/atom. 分别计算 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 的无磁性、铁磁性和反铁磁性的总能量

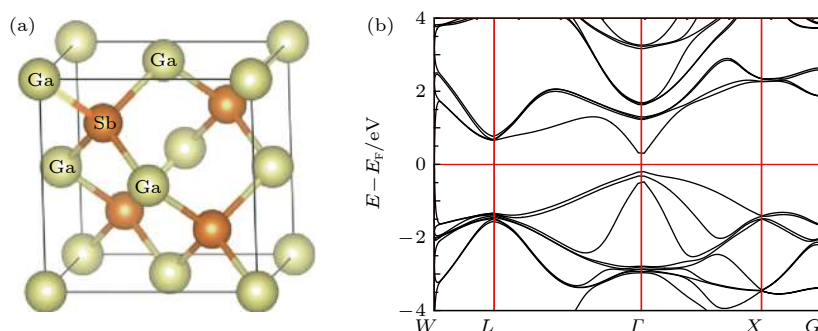


图 1 闪锌矿结构 GaSb (a) 结构图; (b) 能带图

Fig. 1. (a) Zinc-blende structure and (b) band structure of GaSb.

随晶格常数变化的关系. 因为 PBE 泛函计算会低估晶体带隙, 所以我们在计算电子能带时加入了杂化密度泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)^[55,56] 对电子能带计算进行修正, 使能带计算结果更加合理.

3 结果与分析

3.1 磁性质

计算了在不同浓度 Cr 离子注入下 ZB $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 材料的电子基态性质^[57]. 对于离子注入体系的铁磁态 (ferromagnetic, FM)、反铁磁态 (antiferromagnetic, AFM) 的计算, 主要是通过使偶数的 Cr 原子自旋呈现平行、反平行、交叉反平行来实现的, 我们在替换原子后的闪锌矿结构晶胞基础上扩为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 的超胞, 并考虑结构对称性后分析磁序排列, 图 2(d) 为替换了 75% 的 Ga 后的铁磁态及两种反铁磁态. 蓝色和红色箭头分别表示 Cr 原子的上、下自旋方向. 图 2(a)—图 2(c) 展示了不同浓度 Cr 离子注入下的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 三种磁

性态对应的能量-体积曲线 ($E-V$) 图. 从图中可以看出, 铁磁态的能量随体积变化的曲线都低于反铁磁和非磁的曲线^[58,59]. 因而, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 处于平衡晶格常数时, 体系在铁磁态的总能量最低, 结构最稳定.

在 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 计算中发现, 当处于平衡晶格常数时, 它们的总磁矩为玻尔磁子 μ_B 的整数倍, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 的整数总磁矩分别为 $3.0\mu_B, 6.0\mu_B, 9.0\mu_B$, 这一特性符合铁磁半金属的性质. 如图 3 所示为这三种铁磁半金属材料的磁矩随晶格常数变化在 $\pm 20\%$ 的关系, 我们发现总磁矩主要由 Cr 原子上 d 轨道贡献, 额外的贡献来自于位于 Cr 其他轨道和邻近的 Sb 原子的 p 轨道, 且 Cr 和 Sb 贡献的磁矩方向相反. 在 $-5\%—20\%$ 的晶格变化范围内, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 总磁矩仍然保持 μ_B 整数倍不变, 而 Cr-d 轨道的贡献磁矩随着晶格常数的增加而增大, 并在达到平衡晶格常数后, 增大趋势减缓^[60].

GaSb 中的 Ga 被 Cr 取代时, 首先 Ga 空位在价带中产生三个空穴, 留下 Sb 悬挂键. 当 Cr 占据 Ga 位点时, 它会提供三个电子以实现 Cr-Sb 键合.

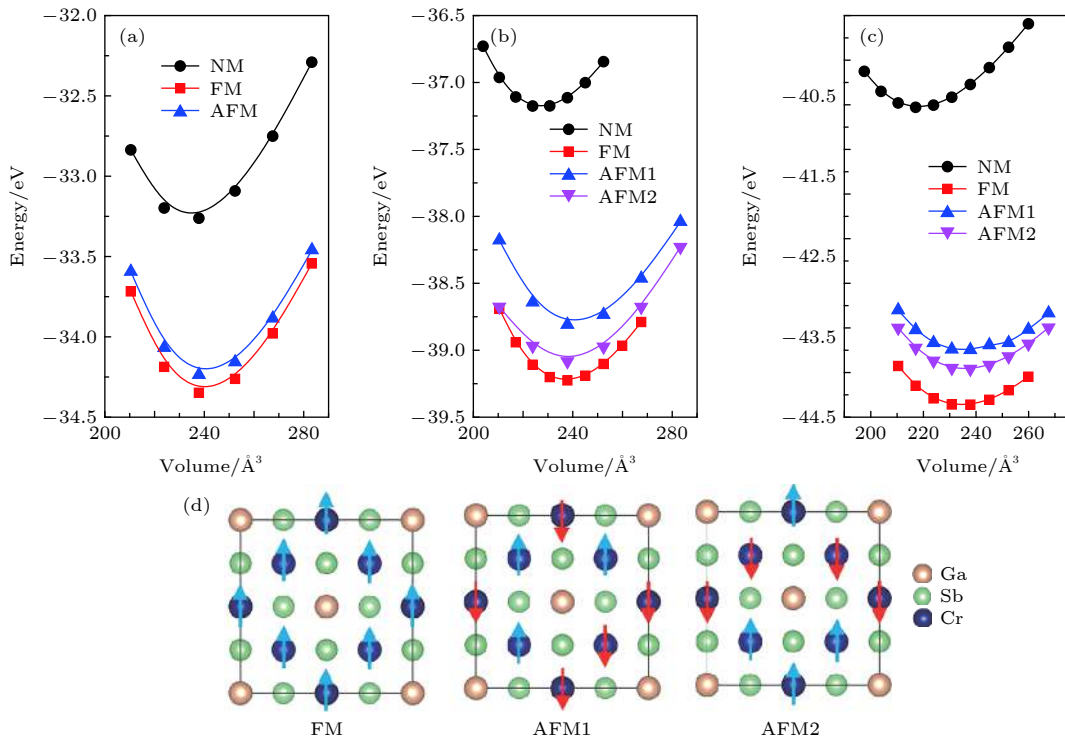


图 2 晶体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 结构优化的能量-体积关系图 (a) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$; (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$; (c) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$; (d) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ 的铁磁态及两种反铁磁性磁序分布

Fig. 2. The energy-volume curve of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$): (a) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$; (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$; (c) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$; (d) the FM is ferromagnetic state and AFM stands for two types of antiferromagnetic state for $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

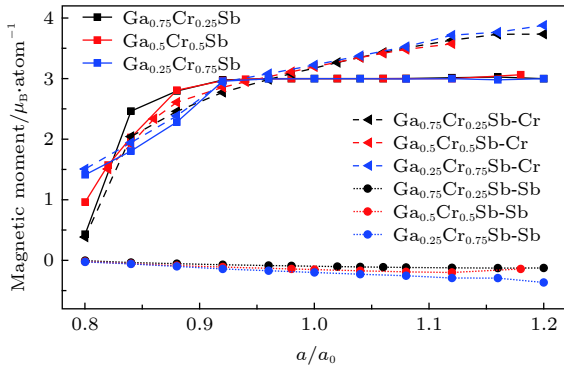


图 3 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 单胞总磁矩及 Cr-d 轨道和 Sb-p 轨道贡献磁矩随晶格变化图 同一颜色的表示是同一浓度材料, 线上的方块、三角、圆形分别表示总磁矩、Cr 原子 d 轨道贡献磁矩和 Sb 原子 p 轨道贡献磁矩

Fig. 3. The total magnetic moment per formula and the contribution of magnetic moment from Cr-d and Sb-p orbits as a function of the relative change of lattice constant of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. The same color represents the same concentration. The square, triangle and circle on the line represent the total magnetic moment, the contribution magnetic moment of the Cr atom d-orbit, and the magnetic moment of the Sb atom p-orbit, respectively.

然后 Cr 留下 3 个未配对的 d 电子, 产生 $3\mu_B$ 的磁矩. Cr 和近邻的 Sb 之间的磁耦合总是反铁磁性的, 如表 1 所示. 可能是由于局部 Cr-d 轨道与 Sb-p 轨道之间的 p-d 交换相互作用, 从而实现了 Cr 离子注入后 GaSb 由无磁材料到磁性材料的转变. 这些结果表明, GaSb 半导体可以作为实现自旋电子器件的母体材料.

磁性材料的铁磁转变温度一直是关乎材料实际应用的一个重要问题, 而 CrSb 是已被研究证明的铁磁半金属材料, 我们采用与文献一致的平均场方法估算了三种铁磁半金属的居里温度^[62-64],

$$\frac{3}{2}k_B T_C = -\frac{\Delta E_{\text{FM-AFM}}}{C}, \quad (1)$$

表 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 总磁矩 $M_{\text{tot}}/N_{\text{Cr}}$, Cr 原子 d 轨道磁矩 M_{Cr} , Sb 原子 p 轨道磁矩 M_{Sb} , 居里温度, 其中 SM 表示半导体, HMF 表示半金属铁磁体

Table 1. $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) magnetic moment $M_{\text{tot}}/N_{\text{Cr}}$, Cr atom d-orbit magnetic moment M_{Cr} , Sb atom p-orbit magnetic moment M_{Sb} , Curie temperature, SM and HMF represent semiconductor and half-metal ferromagnetic, respectively.

	$M_{\text{tot}}/N_{\text{Cr}}/\mu_B$	M_{Cr}/μ_B	M_{Sb}/μ_B	居里温度/K	基态性质	材料性质
GaSb	0	—	—	—	NF	SM
$\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$	3.00	3.266	-0.124	872	FM	HMF
$\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$	3.00	3.113	-0.143	1104	FM	HMF
$\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$	3.00	3.224	-0.176	1372	FM	HMF
CrSb	3.00	3.154	-0.152	1600 ^[61]	FM	HMF

式中 C 表示在晶胞中的 Cr 离子注入浓度, k_B 表示玻尔兹曼常数, $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$ 表示体系铁磁态和反铁磁态的能量差. 计算发现它们都具有超过室温的居里温度, 对比文献中 CrSb 具有约 1600 K 的居里温度, 这一特性符合半金属铁磁体材料的特点. $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的磁学性质及居里温度见表 1.

3.2 电子性质

然后计算了平衡结构下 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 的电子结构. 如图 4 所示, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 具有相似的能带结构, 我们发现它们自旋向上的能带穿过费米能级 E_F , 呈金属性; 而自旋向下的能带在费米能级处都有一个带隙, 呈现半导体性, 符合半金属能带结构的特点. 由图 4 可以看出, 离子注入后的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 的半导体性质能带导带底和价带顶都位于布里渊区 Γ 对称点, 属于直接带隙. 因为 ZB 结构的 GaSb 和 CrSb 晶体材料早已被研究, 我们还是采用本研究的方法计算了未离子注入的 ZB GaSb, 得出 GaSb 具有直接带隙半导体性质^[46], 及完全将 Ga 原子替换为 Cr 的 ZB CrSb 的电子结构, 和 CrSb 呈铁磁半金属性^[65], CrSb 能带图如图 4(d) 所示, 我们的结果与文献中的材料电子结构等性质一致 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 计算的平衡晶格常数和基态性质及相关文献值见表 2). 通过对比发现, 离子注入 Cr 后 GaSb 出现铁磁半金属性质, 由此推测该系列半金属性是由离子注入的 Cr 原子所引起的.

计算得出半导体 GaSb 处于平衡晶格常数时 Ga-Sb 的键长为 2.638 Å, 对比该系列铁磁半导体材料中各原子之间的键长, 如表 2 中所列, 可以看

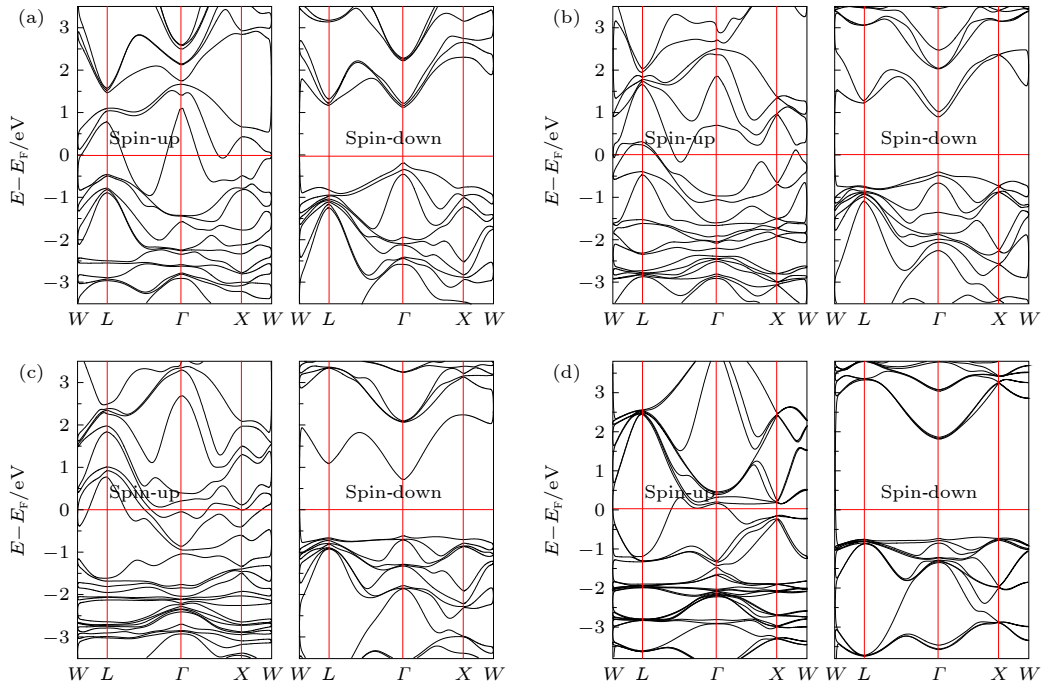

 图 4 自旋能带结构图 (a) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$; (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$; (c) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$; (d) CrSb

 Fig. 4. The spin-dependent band structure: (a) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$; (b) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$; (c) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$; (d) CrSb .

表 2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 系列晶体各项性质, a_0 表示平衡晶格常数, L_{CS} 表示 Cr-Sb 键长, L_{GS} 表示 Ga-Sb 键长, HM_{HSE} 表示用 HSE 方法得到的半金属能隙 (eV), HM_{PBE} 表示用 PBE 方法得到的半金属能隙 (eV), SM_{HSE} 表示用 HSE 方法得到的半导体能隙 (eV), SM_{PBE} 表示用 PBE 方法得到的半导体能隙 (eV)

Table 2. Crystals Properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), the equilibrium lattice constant a_0 , Cr-Sb bond length L_{CS} , Ga-Sb bond length L_{GS} , the half-metal gap (eV) calculated by HSE HM_{HSE} , denotes the half-metal gap (eV) calculated by PBE HM_{PBE} , the semiconductor gap (eV) calculated by HSE SM_{HSE} , and the semiconductor gap (eV) calculated by PBE SM_{PBE} .

	$a_0/\text{\AA}$	$L_{\text{CS}}/\text{\AA}$	$L_{\text{GS}}/\text{\AA}$	HM_{HSE}	HM_{PBE}	SM_{HSE}	SM_{PBE}
GaSb	6.095	—	2.638	—	—	0.526	0.083
						0.720 ^[66]	0.110 ^[66]
$\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$	6.210	2.652	2.702	0.137	0.121	1.275	0.637
$\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$	6.181	2.653	2.713	0.403	—	1.281	0.653
$\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$	6.159	2.654	2.725	0.613	—	1.305	0.664
CrSb	6.128	2.654	—	0.657	0.750	2.327	1.52
					0.774 ^[65]		1.646 ^[65]
					0.751 ^[67]		1.650 ^[67]

出, 离子注入过渡金属 Cr 后, 由于电负性差异和各原子间电子轨道杂化, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 中 Cr 的最外层轨道电子在键合中被消耗. 因为在元素周期表中 Cr 的离子半径 (0.615 \AA) 和电负性 (1.66) 小于 Ga 的离子半径 (0.620 \AA) 和电负性 (1.88). 所以 Cr-Sb 的离子键键强大于 Ga-Sb 的离子键强, 而长度小于后者. 当 GaSb 中 Cr 的离子注入浓度增加时, 晶胞体积变小, 同时由于 Sb 离子的位置更加偏向 Cr 离子, 所以相应的 Ga-Sb 键长变长了,

而 Cr-Sb 键长随浓度变化不大. 由表 2 可以看出, HMF $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 的半导体带隙和半金属能隙都随浓度增大而增大. 半金属材料的半金属能隙 (half-metal gap HM gap) 是在存在带隙的自旋子能带中, 费米能距离价带顶或导带底这二者中间最小值^[68].

为了进一步研究该系列 HMF 材料出现半金属性质的原理, 因为 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 电子态密度比较相似, 所以选取 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$

总态密度 (total density of states, TDOS) 和各原子分波态密度 (partial density of states, PDOS) 为例进行分析, 为了更清晰地比较分析, 图 5(a) 和图 5(b) 分别为 GaSb 和 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 的电子态. 从图 5(a) 可以看出 GaSb 电子态无自旋极化, 所以 GaSb 没有磁性. 而 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 在费米面附近上自旋的态密度呈金属性, 而下自旋态有一明显带隙呈现半导体性, 所以 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 表现出磁性. 由于在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 的费米能级处只存在一种自旋取向的电子, 由自旋极化率的定义

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E) - N_{\downarrow}(E)}{N_{\uparrow}(E) + N_{\downarrow}(E)} \times 100\%, \quad (2)$$

其中 $N_{\uparrow}(E)$ 和 $N_{\downarrow}(E)$ 分别为自旋向上和自旋向下的电子的态密度. 可以得出 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 传导电子的自旋极化率为 100%, 这也是半金属材料的一大特点.

因为大多数材料的电磁性质、光学性质等都是

来自原子之间 p-d, d-d 和 s-p-d 电子轨道杂化, 我们认为这与各原子电子组态以及各原子间电子轨道杂化有关 [69–72]. 由于 Cr 的价电子组态分别为 $3d^54s^1$, Ga 的价电子组态为 $4s^24p^1$, 最外层 4p 轨道只有 1 个电子, 而 Sb 的价电子组态为 $5s^25p^3$, 它的 5p 态有 3 个电子, 是半填满态 (p 态的满壳层为 6 电子). 并且对比晶体中各个原子间的键长及态密度图, 我们认为在费米能级附近发生了强烈的杂化作用. 如表 2 中所示, 过渡金属原子 Cr-Sb 原子间距要小于 Cr-Ga 间距离, 也就表明电子杂化主要发生在过渡金属原子 Cr 与 Sb 原子之间.

从各原子分波态密度可以看出, $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 总电子态密度主要由 Cr-d 轨道电子贡献, 而 Ga-p, Sb-p 等其他电子轨道贡献较少. 从图 5(b) 中可以看出, TDOS 和 Cr-d 的 PDOS 在 -3 — -0.5 eV 的上自旋态和 0.5 — 3 eV 的下自旋态有相似的态密度分布. 并且 Sb-p 和 Cr-d 对应的 PDOS 在

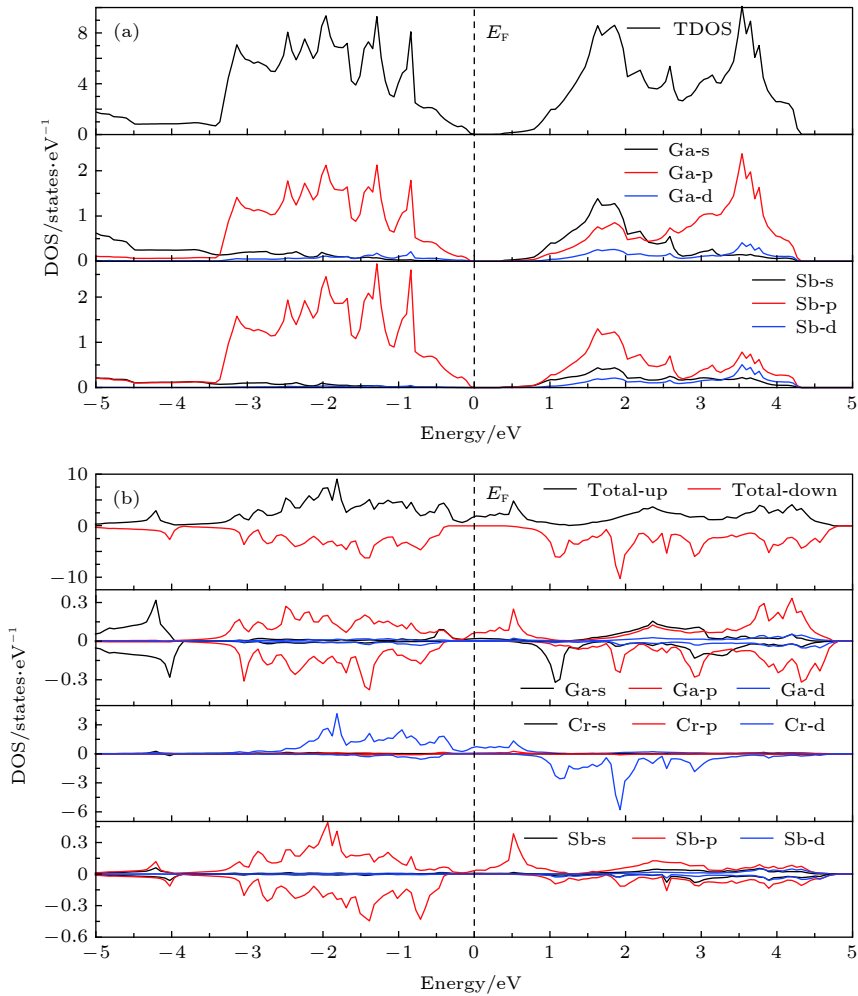


图 5 晶体电子态密度图 (a) GaSb; (b) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$

Fig. 5. Total electron density states of (a) GaSb; (b) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$.

-3- -0.5 eV 能量区段中具有类似的 DOS 形状. 这一现象揭示了 Cr 原子与其 4 个相邻的 Sb 原子之间的轨道杂化, 由于 Cr 原子取代相同位置处的 Ga 原子, 所以 Cr 将磁化转移到相邻的 Sb 原子上. 所以导带底部主要由 Cr-d 电子态占据, 价带部分是由 Sb-p, Ga-p, Cr-d 的电子占据, 因为 Cr-d 轨道和 Sb-p 轨道之间有较强的电子轨道杂化, Cr-d 相互杂化作用随浓度增大也增加. 下自旋态中 Sb 的 p 态被 Cr 的 d 态推向较低的能量, 因此, 价带变为与 Cr 磁矩反平行的自旋极化. 此外, 由于下自旋态的费米能级没有电子态, 得到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 是一个具有整数磁矩的半金属铁磁体. 这两种效应都增大了 Cr-d 电子的跃迁, 使得 Cr-d 带宽变大, 自旋向下带隙随着 Cr 浓度的增加呈增大趋势. Cr 的 3d 轨道和 Sb 的 5p 轨道发生 p-d 电子杂化, Cr 的 3d 电子态密度分布发生转移, 即电子轨道杂化使得晶体材料总的电子态密度重新分布, 这是 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 表现出铁磁半金属性的主要原因.

3.3 光学性质

固体的光学性质可以用介电函数 $\epsilon(\omega)$ 来描述^[51,54], 而介电函数 $\epsilon(\omega)$ 是由实部和虚部两部分组成, 定义为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (3)$$

由于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 属于立方晶系, 可知其光学性质是各向同性的. 本文计

算了 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 的介电常数 $\epsilon_{xx}(\omega)$ 并对光学性质进行分析^[73]. 图 6 展示了各项光学性质与入射光能量的关系, 列出部分晶体材料的折射系数、反射率、吸收系数的对比图. 可以利用介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 来得到固体的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$, 定义公式如下:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (5)$$

计算得出 $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ 静态折射系数 $n(0) = 7$, 比 GaSb 静态折射系数 $n(0) = 4.6$ 高, 静态反射率分别为 $R(0) = 0.56$, 同样高于 GaSb 的静态反射率 $R(0) = 0.41$. 由图 6(a) 和图 6(b) 可看出, HMF $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 静态反射率和静态折射系数都要高于未离子注入 GaSb 的. 在折射图谱可以看出, 在 0—3.5 eV 能量范围内, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 的折射率整体呈逐渐减小的趋势, 在 1.3—3.5 eV 可见光的能量范围内, 这些材料对光的折射系数随着入射光能量的增加迅速减小, 且材料对红外线的折射能力要远远高于对紫外线的折射, 并且离子注入后的材料的静态折射系数和静态反射率都要高于 GaSb 的. 从不同浓度 Cr 离子注入的反射、折射图可以看出, 离子注入后的折射系数和反射率变化规律大致相近, 而离子注入浓度越高的反射折射性质变化越明显.

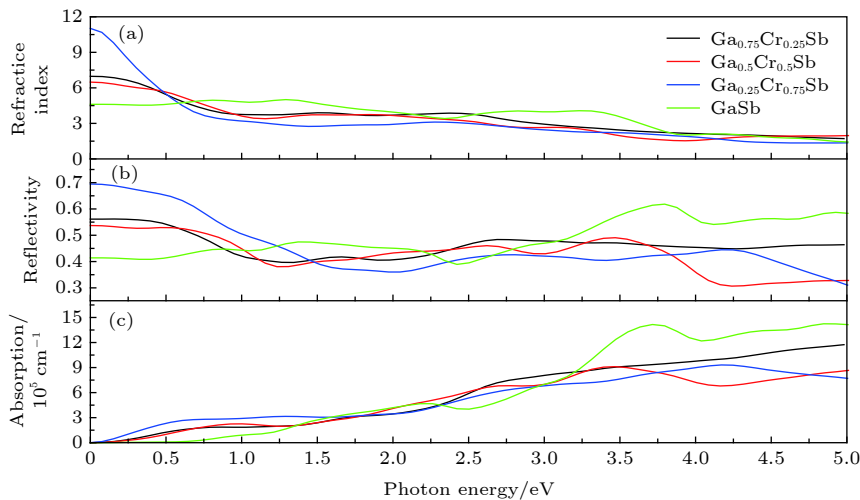


图 6 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 的光学性质图谱对比 (a) 折射系数; (b) 反射率; (c) 吸收系数

Fig. 6. Comparison of optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$): (a) The calculated optical refractive index; (b) the calculated optical reflectivity; (c) the calculated optical absorption coefficient.

由图 6(c) 可知, 在 0—5 eV 能量范围内, GaSb 及 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 四种物质的吸收系数整体呈逐渐增加的趋势. 在可见光区, 没有明显吸收峰, 且离子注入后材料的吸收系数与未离子注入差别不大, 而在红外光区, 即入射光子能量低于 1.3 eV 时, 由图可以看出, 离子注入后材料对红外光吸收明显优于 GaSb 的. 因此 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 具有对红外光较强的吸收能力这一特性, 很可能应用于相关的红外光电器件上.

4 结 论

本文采用第一性原理计算方法研究了 Cr 离子注入半导体 GaSb 的电子结构、磁性质和光学性质. 计算得到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 的电子态密度、电子能带结构, 发现它们具有半金属铁磁性, 并且表现出电子完全自旋极化、整数磁矩、较宽的能隙和半金属隙以及超过室温的居里温度等特点, 这些都预示着半金属材料 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 在自旋电子学器件中将会有广泛的应用. 同时在对该系列材料的反射、折射等光学性质的研究中发现, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 的光学性质很相似, 具有较大的静态反射和静态折射系数. 在可见光范围内吸收系数都很小, 对红外光吸收能力较强, 因此 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 也许能成为应用于红外光电器件的潜在材料.

参考文献

- [1] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [2] Ohno H, Munekata H, Penney T, von Molnar S, Chang L L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [3] Groot R A D, Mueller F M, Engen P G V, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [4] Chen S, Ren Z 2013 *Mater. Today* **16** 387
- [5] Watts S M, Wirth S, Von Molnár S, Barry A, Coey J M D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9621
- [6] Xie W H, Liu B G 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 3559
- [7] Doumi B, Mokaddem A, Temimi L, Beldjoudi N, Elkeurti M, Dahmane F, Sayede A, Tadjer A, Ishak-Boushaki M 2015 *Eur. Phys. J. B* **88** 93
- [8] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39
- [9] Osborne Ian S 2001 *Science* **294** 1483
- [10] Zutic I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [11] Katsnelson M I, Irkhin V Y, Chioncel L, Lichtenstein A I, de Groot R A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 315
- [12] Chadov S, Graf T, Chadova K, Casper F, Fecher G H, Dai X F, Felser C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 047202
- [13] Alijani V, Winterlik J, Fecher G H, Naghavi S S, Felser C 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184428
- [14] Liu H, Zhang J M 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1700098
- [15] Lin H F, Lau W M, Zhao J 2017 *Sci. Rep.* **7** 45869
- [16] Coey J M D 2005 *Solid State Sci.* **7** 660
- [17] Yang K, Wu R, Shen L, Feng Y P, Dai Y, Huang B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125211
- [18] Katayama-Yoshida H, Sato K 2003 *Physica B* **327** 337
- [19] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [20] Anh L D, Kaneko D, Hai P N, Tanaka M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 232405
- [21] Ahmad I, Amin B 2013 *Comput. Mater. Sci.* **68** 55
- [22] Huang B R, Zhang F C, Wang H Y 2016 *Electronic Components and Materials* **35** 34 (in Chinese) [黄保瑞, 张富春, 王海洋 2016 电子元件与材料 **35** 34]
- [23] Shirai M 2001 *Physica E* **10** 143
- [24] Hass M, Henvis B W 1962 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 1099
- [25] Ehrenreich H 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 2155
- [26] Liu Y, Liu B G 2007 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **40** 6791
- [27] Noor N A, Ali S, Shaukat A 2011 *J. Phys. Chem. Solids* **72** 836
- [28] Rahman G, Cho S, Hong S C 2007 *Phys. Status Solidi B* **244** 4435
- [29] Shinya H, Fukushima T, Masago A, Sato K, Katayama-Yoshida H 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 103902
- [30] Luo K W, Xu L, Wang L L, Li Q, Wang Z 2016 *Comput. Mater. Sci.* **117** 300
- [31] Abe E, Sato K, Matsukura F, Zhao J H, Ohno Y, Ohno H 2004 *J. Supercond. Nov. Magn.* **17** 349
- [32] Seña N, Dussan A, Mesa F, Castaño E, González-Hernández R 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 051704
- [33] Milnes A G, Polyakov A Y 1993 *Solid-State Electron.* **36** 803
- [34] Zhang H I, Callaway J 1969 *Phys. Rev.* **181** 1163
- [35] Ahmed R, Hashemifar S J, Rashid H, Akbarzadeh H 2009 *Commun. Theor. Phys.* **52** 527
- [36] Schottky W F, Bever M B 1958 *Acta Metall.* **6** 320
- [37] Bennett B R, Soref R A 1987 *IEEE J. Quantum Electron.* **23** 2159
- [38] Aspnes D E, Studna A A 1983 *Phys. Rev. B* **27** 985
- [39] Wei Y, Gin A, Razeghi M, Brown G J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3675
- [40] Rothmayr F, Pfenning A, Kistner C, Koeth J, Knebl G, Schade A, Höfling S 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 161107
- [41] Lin X, Pan F 2018 *Mater. Res. Express* **6** 015901
- [42] Liu L H, Yu L H 2015 *Intermetallics* **57** 139
- [43] Varshney D, Joshi G, Varshney M, Shriya S 2010 *Physica B* **405** 1663
- [44] Amin B, Arif S, Ahmad I, Maqbool M, Ahmad R, Goumri-Said S, Prisbrey K 2011 *J. Electron. Mater.* **40** 1428
- [45] Dresselhaus G 1955 *Phys. Rev.* **100** 580
- [46] Cohen M L, Bergstresser T K 1966 *Phys. Rev.* **141** 789
- [47] Zerouali A, Mokaddem A, Doumi B, Dahmane F, Elkeurti M, Sayede A, Tadjer A 2016 *J. Comput. Electron.* **15** 1255
- [48] Liu X, Fan H Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 86104
- [49] Peng G W, Gan X P, Li Z, Zhou K C 2018 *Chin. Phys. B* **27** 86302
- [50] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [51] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [52] Kresse G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [53] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [54] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [55] Batista E R, Heyd J, Hennig R G, Uberuaga B P, Martin R L, Scuseria G E, Wilkins J W 2006 *Phys. Rev. B* **74** 121102

- [56] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [57] Cang Y P, Lian S B, Yang H M, Chen D 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 66301
- [58] Zhu Z Y, Wang S Q, Fu Y M 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 26302
- [59] Wu J H, Liu C X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 36202
- [60] Yuan Y, Tian B B, Duan C G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157511 (in Chinese) [原野, 田博博, 段纯刚 2018 物理学报 **67** 157511]
- [61] Shirai M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6844
- [62] Cheng Y C, Zhu Z Y, Mi W B, Guo Z B, Schwingenschlöggl U 2013 *Phys. Rev. B* **87** 100401
- [63] Fukushima T, Sato K, Katayama-Yoshida H, Dederichs P H 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L1416
- [64] Şaşıoğlu E, Sandratskii L M, Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024427
- [65] Liu B G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 172411
- [66] Kim Y S, Marsman M, Kresse G, Tran F, Blaha P 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205212
- [67] Guo S D, Liu B G 2011 *EPL* **93** 47006
- [68] Zheng F, Zhou G, Liu Z, Wu J, Duan W, Gu B L, Zhang S B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205415
- [69] De Paiva R, Nogueira R A, Alves J L A 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6565
- [70] Chen Z Y, Xu B, Gao G Y 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **347** 14
- [71] Arif S, Ahmad I, Amin B 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 882
- [72] Nabi A, Akhtar Z, Iqbal T, Ali A, Javid M A 2017 *J. Semicond.* **38** 073001
- [73] Wang Y F, Li X W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 116301 (in Chinese) [王逸飞, 李晓薇 2018 物理学报 **67** 116301]

First-principles calculations of magnetic and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)*

Wang Chuang¹⁾ Zhao Yong-Hong²⁾ Liu Yong^{1)†}

1) (*Key Laboratory for Microstructural Material Physics of Hebei Province, State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Engineering, Center for Computational Sciences, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*)

(Received 29 December 2018; revised manuscript received 14 June 2019)

Abstract

As the demand for electronic devices increases continually, the spintronic materials have played an important role in materials science and electronics. Spintronic devices have excellent properties such as non-volatility, low power consumption, and high integration compared with conventional semiconductor devices. In this paper, we investigate the electronic structure, magnetic and optical properties of the semiconductor GaSb doped with 3d transition metal Cr, based on first-principles calculations. The compounds are constructed by replacing some Ga atoms with Cr in zinc-blende GaSb semiconductor, where the concentrations of the Ga atoms replaced are 0, 0.25, 0.50, and 0.75. We adopt the projected plane wave method and the electronic exchange correlation functional PBE in the generalized gradient approximation. Band gap is modified by Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) functional. We study the equilibrium lattice constants of Cr-doped GaSb in zinc-blende structure at different concentrations. The energy of nonmagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic states at the equilibrium lattice constants are compared to identify the ground state. For $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$), we find that the most stable state is ferromagnetic state. In the electronic structure of the ground state, the spin-up bands pass through the Fermi level while the spin-down bands each have a direct band gap. The $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ exhibit ferromagnetic half-metallic properties. The magnetic properties at different lattice constants under different concentrations are studied. Our analysis indicates that the $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ have integer Bohr magnetic moments of 3.0, 6.0, 9.0 μ_B for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75, respectively. We find that when the lattice changes from -5% to 20% , the total magnetic moment for each of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ still remains the integer Bohr magnetic moment, and the magnetic moment of the Cr increases with the lattice constant increasing. We also find that the ferromagnetisms of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ have Curie temperatures above room temperature, estimated by mean-field method. The p-d electron hybridization occurs in Cr-3d orbital and Sb-5p orbital, and the electron state density distribution of Cr-3d is transferred, that is, the electron orbital hybridization makes the total electron state density of crystal material redistributed, which is the main reason why $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) present ferromagnetic half-metallic properties. Additionally, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ have good absorption ability in the infrared region, compatible with zinc-blende semiconductors such as GaSb, which makes $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ have promising potential applications in both spintronic devices and infrared optoelectronic devices.

Keywords: first-principles, Cr ion implantation, electronics structure, optical properties

PACS: 63.20.dk, 81.05.Hd, 51.70.+f, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.68.20182305

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874273) and the Natural Science Foundation of the Hebei Higher Education Institutions of China (Grant No. ZD2018015).

† Corresponding author. E-mail: yongliu@ysu.edu.cn