

Новый материал спинтроники — халькопирит $ZnSiAs_2$, легированный марганцем

© Л.И. Королева, Д.М. Защиринский, Т.М. Хапаева, С.Ф. Маренкин*, И.В. Федорченко*, Р. Шимчак**, Б. Крзуманска**, В. Добровольский**, Л. Киланский**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

** Институт физики Польской академии наук,
Варшава Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2008 г.)

Получен новый материал спинтроники с температурой Кюри выше комнатной температуры — халькопирит $ZnSiAs_2$, легированный 1 и 2 wt.% Mn. Изучены намагниченность, электросопротивление, магнитосопротивление и эффект Холла указанных составов. Температурная зависимость электросопротивления имеет полупроводниковый характер с энергией активации 0.12–0.38 eV (область температур $124 \leq T \leq 263$ K, оба состава). Подвижность и концентрация дырок $1.33, 2.13 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ и $2.2 \cdot 10^{16}, 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 293$ K составов с 1 по 2 wt.% Mn соответственно. Магнитосопротивление обоих составов, в том числе и в районе точки Кюри, не превышает 0.4%. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ обоих составов имеет сложный характер: при $T \leq 15$ K она характерна для суперпарамагнетиков, и при $T > 15$ K появляется спонтанная намагниченность, соответствующая заниженному магнитному моменту на формульную единицу по сравнению с тем, который был бы при полном ферромагнитном упорядочении спинов ионов Mn^{2+} или антиферромагнитном упорядочении спинов ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} . Таким образом, при $T > 15$ K — это фрустрированный ферро- или ферримагнетик. Оказалось, что в отличие от традиционных суперпарамагнетиков в этих составах момент кластеров μ_c зависит от величины магнитного поля: $\sim 12\,000\text{--}20\,000 \mu_B$ при $H = 0.1 \text{ kOe}$, $\sim 52\text{--}55 \mu_B$ при $H = 11 \text{ kOe}$ и $\sim 8.6\text{--}11 \mu_B$ при $H = 50 \text{ kOe}$ составов с 1 и 2 wt.% Mn соответственно. Особенности магнитных свойств объяснены конкуренцией между обменом через носители тока и сверхобменными взаимодействиями.

PACS: 75.50.Pp, 75.50.Lk, 72.25.-b

1. Введение

В последние два десятилетия активно развивается новое направление физики твердого тела, связанное с возможностью переноса ориентированного спина электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник [1,2]. Эти исследования важны для создания одноэлектронных логических структур и спин-информационных систем, в которых информационной ячейкой памяти служит спин электрона: один спин — один бит информации [3]. Использование в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных (ФМ) металлов дает степень спиновой поляризации не более 10%. Значительно более высокая степень поляризации до 100% была получена в структурах полупроводник–EuO и полупроводник–халькогенидные шпинели, но при криогенных температурах, что неудобно для практического приложения. Кроме того, в этом случае возникают большие технологические проблемы для создания хорошего электрического контакта между ФМ и полупроводником.

Решать эти проблемы — получить хороший электрический контакт и высокую степень поляризации по спину тока — можно, создав ФМ-полупроводник с точкой Кюри выше комнатной температуры путем легирования примесями с неполностью заполненными $3d$ -оболочками

используемого в устройствах немагнитного полупроводника. Именно поэтому внимание исследователей сосредоточилось на создании ФМ-полупроводника путем легирования марганцем широко применяемых в микроэлектронике полупроводников, в первую очередь соединений $A^{III}B^V$. Наиболее изученным представителем этого класса материалов является $Ga_{1-x}Mn_xAs$, в котором был обнаружен ферромагнетизм с температурой Кюри T_C , не превышающей 170 K [4,5]. Однако для применений в спинтронике нужны ФМ-полупроводники с точками Кюри выше комнатной температуры. Недавно высокотемпературный ферромагнетизм был обнаружен в халькопиритах $A^{II}B^{IV}C_2^V$, легированных Mn, которые являются кристаллохимическим аналогом $A^{III}B^V$. Это были соединения $CdGeP_2 : Mn$ [6], $ZnGeP_2 : Mn$ [7] и $ZnSnAs_2 : Mn$ [8], в которых точка Кюри достигала 350 K. В наших работах [9,10] получены и исследованы новые халькопириты $CdGeAs_2 : Mn$ с $T_C = 355$ K и $ZnGeAs_2 : Mn$, в котором T_C была еще выше — 367 K.

Тройные полупроводники $A^{II}B^{IV}C_2^V$ являются кристаллохимическим и электронным аналогом полупроводников $A^{III}B^V$. Основные особенности, характеризующие соединения $A^{III}B^V$ и важные для применения полупроводников, сохраняются и у соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$, а именно преимущественно ковалентный тип связи; малые

эффективные массы носителей заряда, относительно высокие подвижности электронов и дырок; сохранение абсолютных минимумов и максимумов зоны проводимости и валентной зоны в центре зоны Бриллюэна.

В настоящей работе получены и исследованы новые соединения $ZnSiAs_2 : Mn$, температура Кюри которых выше комнатной температуры. Ценность этих соединений состоит в том, что они совместимы с „кремниевой технологией“, т.е. с возможностью проводить на них эпитаксию и другие технологические процессы, позволяющие создавать устройства твердотельной электроники [11]. Рассматриваемое в нашей работе соединение $ZnSiAs_2$ обладает следующими характеристиками: ширина запрещенной зоны 2.1 eV и наибольшее значение подвижности $\sim 150 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (для дырок с концентрацией $4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

2. Техника эксперимента

В настоящей работе изучены намагниченность, электросопротивление ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_N = 0)/\rho_N = 0$ и эффект Холла поликристаллических образцов $ZnSiAs_2 : Mn$ с содержанием Mn 1 и 2 wt.%. Намагниченность измерялась с помощью СКВИД-магнетометра в области температур $5 \leq T \leq 300 \text{ K}$ и с помощью весового метода с электромагнитной компенсацией при $T \geq 290 \text{ K}$. Последний метод обычно используют для измерения парамагнитной восприимчивости, однако небольшие величины намагниченности из-за малости присадки марганца позволили применить его для измерения намагниченности. Для определения ρ и $\Delta\rho/\rho$ использовался стандартный четырехзондовый метод. Эффект Холла измерялся стандартным методом на постоянном токе. Контакты к образцу осуществлялись с помощью токопроводящего клея.

3. Результаты эксперимента для системы $ZnSiAs_2 : Mn$

3.1. Получение образцов и их анализ. Синтез образцов $ZnSiAs_2$ с разным содержанием Mn осуществляли непосредственным сплавлением высокочистых порошков Si, $ZnAs_2$ и Mn на $10\text{--}15^\circ$ выше температуры плавления $ZnSiAs_2$ по реакции $ZnAs_2 + Si = ZnSiAs_2$. Этот способ, исходя из анализа экспериментально изученного квазибинарного разреза Si– $ZnAs_2$, представляется наиболее рациональным [12,13]. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа, микроструктурного, рентгенофлуоресцентного микроанализов, а также сканирующего электронного микроскопа.

Анализ дифрактограмм РФА показал, что образцы состояли из фазы $ZnSiAs_2$ с параметрами $a = 5.6084 \text{ \AA}$; $c = 10.8816 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными Интернационального центра дифракционных данных, 2007.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждал результаты РФА.

3.2. Магнитные и электрические свойства $ZnSiAs_2 : Mn$.

На рис. 1 и 2 показана температурная зависимость намагниченности $M(T)$ состава с 2 wt.% Mn, измеренная в магнитном поле 10 и 50 kOe соответственно. Как видно из этих рисунков, кривые $M(T)$ при $T > 50 \text{ K}$ характерны для ферромагнетика. Однако при $T < 50 \text{ K}$ наблюдается резкое возрастание намагниченности с понижением температуры, которое может быть интерпретировано как дополнительный вклад от суперпарамагнитной или

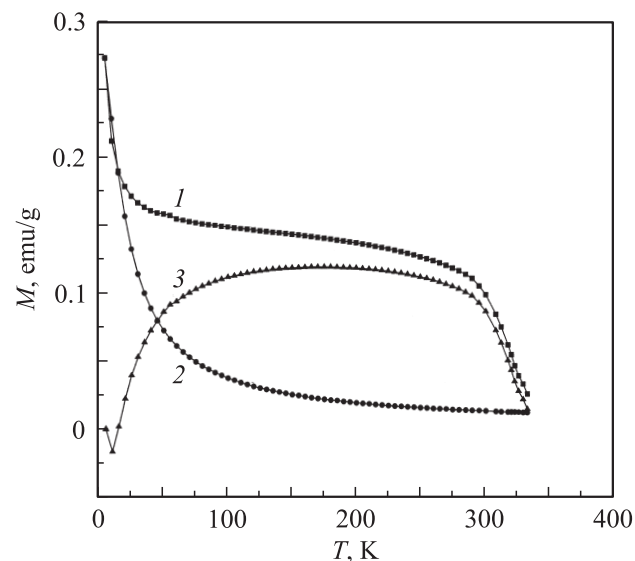


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности M состава $ZnSiAs_2$ с 2 wt.% Mn, измеренная в магнитном поле 10 kOe (1); кривые $M_0L(\mu_c H/kT)$ с $\mu_c = 55 \mu_B$ (2) и $M_s = M - M_0L(\mu_c H/kT)$ (3).

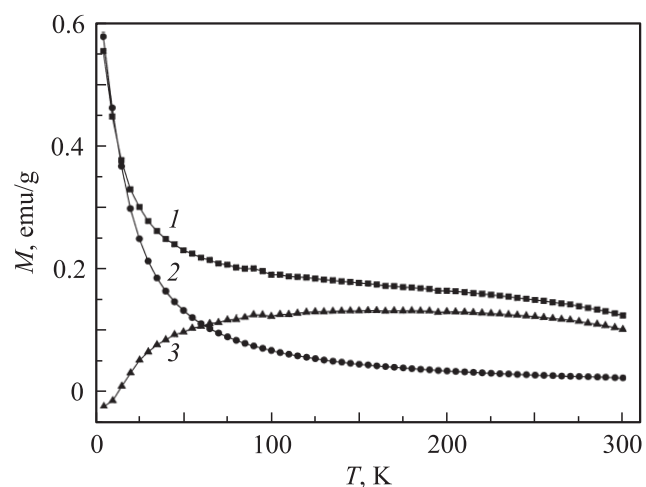


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности M состава $ZnSiAs_2$ с 2 wt.% Mn, измеренная в магнитном поле 50 kOe (1); кривые $M_0L(\mu_c H/kT)$ с $\mu_c = 11 \mu_B$ (2) и $M_s = M - M_0L(\mu_c H/kT)$ (3).

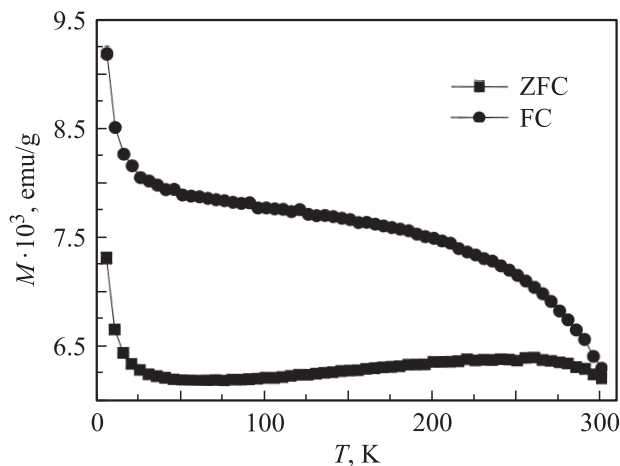


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности M состава ZnSiAs_2 с 2 wt.% Mn, измеренная в магнитном поле 100 Oe. ZFC-кривая: образец охлаждался в отсутствие магнитного поля от температуры 370 до 5 К и затем при нагревании измерялась его намагниченность; FC-кривая: образец охлаждался в магнитном поле 100 Oe от 370 до 5 К, при этом измерялась его намагниченность.

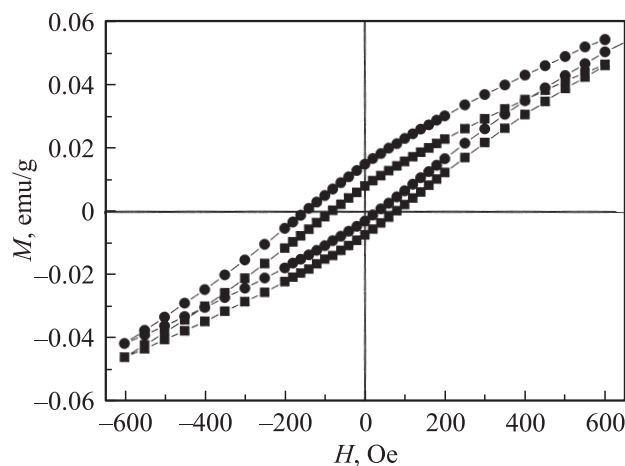


Рис. 4. Петли гистерезиса образца ZnSiAs_2 с 2 wt.% Mn измеренные при 5 К в магнитном поле от +0.1 до -0.1 kOe после охлаждения образца от 370 до 5 К в этом поле (кружки) и без поля (квадраты). Видно смещение петли по оси H у образца, охлажденного в магнитном поле 0.1 kOe, в то время как у образца, охлажденного в отсутствие поля, она симметрична.

парамагнитной фазы. На рис. 3 показаны зависимости $M(T)$ в слабом магнитном поле 100 Oe образца того же состава, но полученные при разных условиях охлаждения: ZFC-кривая — образец был охлажден в отсутствие поля, и при нагревании измерялась намагниченность; FC-кривая — образец охлаждался в поле 100 Oe от $T = 370$ К и при этом измерялась его намагниченность. Видно резкое различие между FC- и ZFC-кривыми. На рис. 4 приводятся петли гистерезиса FC- и ZFC-образца с

максимальным магнитным полем 100 Oe при 5 К. Видно смещение петли FC-образца по оси H . На рис. 5 показана зависимость намагниченности от величины магнитного поля $M(H)$ при $T = 5$ К. Видно, что на этой кривой отсутствует насыщение вплоть до максимального поля измерений 50 kOe. Подобное поведение намагниченности наблюдалось и у другого состава с 2 wt.% Mn.

На рис. 6 приводится температурная зависимость удельного электросопротивления обоих образцов. Из зависимости $\ln \rho(1/T)$ была рассчитана энергия активации, которая представлена в таблице. Наблюдалась линейная зависимость электрического поля Холла рассмат-

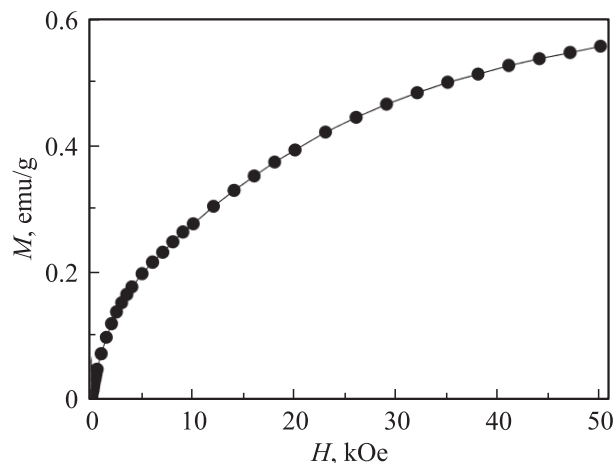


Рис. 5. Изотерма намагниченности образца ZnSiAs_2 с 2 wt.% Mn, измеренная после охлаждения образца до 5 К в отсутствие магнитного поля.

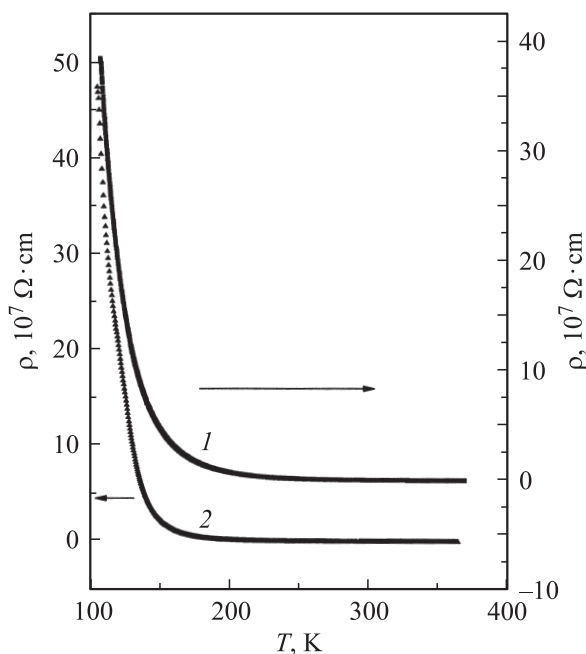


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления составов ZnSiAs_2 с 1 wt.% Mn (1) и 2 wt.% Mn (2).

Магнитные и электрические свойства ZnSiAs₂, легированного марганцем

Количество Mn	$M_0, \text{emu/g}$	μ_c, μ_B	$M_s, \text{emu/g}$	$n, \mu_B/\text{f.u.}$	T_C, K	$\mu_H, \text{cm}^2/\text{Vs}$	p, cm^{-3}	E_a, eV
1 wt. %	Магнитное поле $H = 10 \text{ kOe}$				325	1.33 $T = 293 \text{ K}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	0.12–0.38 $124 \leq T \leq 369 \text{ K}$
	0.669	55	0.284	$1.24 \cdot 10^{-2}$				
	$H = 50 \text{ kOe}$							
2 wt. %	1.369	11	0.32	$1.39 \cdot 10^{-2}$	337	2.13 $T = 293 \text{ K}$	$8 \cdot 10^{16}$	0.12–0.26 $125 \leq T \leq 306 \text{ K}$
	$H = 0.1 \text{ kOe, ZFC}$							
	0.021	20000						
	$H = 10 \text{ kOe}$							
	0.321	52	0.116	$5.04 \cdot 10^{-3}$				
	$H = 50 \text{ kOe}$							
	0.700	8.6	0.139	$6.04 \cdot 10^{-3}$				
	$H = 0.1 \text{ kOe}$							
	0.0076(ZFC)	14000						
	0.0098(FC)	12000						

риваемых образцов от магнитного поля, что указывает на отсутствие аномального эффекта Холла. Это позволило рассчитать из постоянной Холла R_H концентрацию носителей заряда (дырок) p и холловскую подвижность дырок μ_H , используя соотношение $\mu_H = R_H/\rho$. Величины p и μ_H представлены в таблице. Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = \{\rho_{(H=1.40 \text{ Oe})} - \rho_{(H=0)}\}/\rho_{(H=0)}$, измеренное в области температур от 240 до 350 К, не превышает 4%.

4. Обсуждение полученных результатов и заключение

Оказалось, что экспериментальные зависимости $M(T)$, показанные на рис. 1, 2, при $T \leq 15 \text{ K}$ удовлетворительно подчиняется следующему соотношению:

$$M = M_0L(\mu_c H/kT) + M_s, \quad (1)$$

где

$$L = \text{cth}(\mu_c H/kT) - kT/\mu_c H, \quad (2)$$

есть функция Ланжевена, описывающая намагниченность в зависимости от H и T ансамбля суперпарамагнитных кластеров или невзаимодействующих магнитных моментов парамагнитных ионов с моментом μ_c , где $M_0 = M(T \rightarrow 0)$. Как видно из рис. 1, 2, при $T \leq 15 \text{ K}$ кривая $M(T)$, полученная экспериментально, совпадает с кривой $M_0L(\mu_c H/kT)$, что свидетельствует о том, что намагниченность в этой области температур вызвана только ориентацией магнитных моментов суперпарамагнитных кластеров магнитным полем. Однако при $T > 15 \text{ K}$ кривая $M(T)$ идет выше кривой $M_0L(\mu_c H/kT)$, что указывает на вклад в первую очередь намагниченности от фазы с дальним магнитным порядком (M_s).

Очевидно, что M_s определяется выражением

$$M_s = M - M_0L(\mu_c H/kT). \quad (3)$$

Температурная зависимость M_s для образца с 2 wt.% Mn показана на рис. 1 и 2. Как видно из этих рисунков, M_s сначала резко возрастает с увеличением температуры примерно до 50 К, затем этот рост замедляется и в области $100 \leq T \leq 250 \text{ K}$ M_s мало меняется, проходя через плавный максимум в районе $150 \leq T \leq 250 \text{ K}$. Выше 300 К наблюдается резкий спад на кривой $M_s(T)$, характерный для района температуры Кюри. В таблице приводятся величины магнитных моментов суперпарамагнитных кластеров, полученные с помощью соотношения (1). Оказалось, что в отличие от традиционных суперпарамагнетиков в этих составах момент кластеров зависит от величины магнитного поля: при $H = 0.1 \text{ kOe}$ $\mu_c \sim 12\,000\text{--}20\,000 \mu_B$, при $H = 11 \text{ kOe}$ $\mu_c \sim 52\text{--}55 \mu_B$ и при $H = 50 \text{ kOe}$ $\mu_c \sim 8.6\text{--}11 \mu_B$. В то же время максимальная величина M_s возрастает при увеличении магнитного поля от 10 до 50 kOe всегда лишь на 12–18%.

Интересно выяснить, что представляет собой фаза с дальним магнитным порядком. В цитированных выше работах [4–10] фаза со спонтанной намагниченностью в разбавленных магнитных полупроводниках типа $A^{II}B^{IV}C^V$ и $A^{III}B^V$, легированных Mn, называлась ферромагнитной несмотря на то что величина намагниченности при гелиевых температурах в сильных магнитных полях соответствует величине магнитного момента на формульную единицу (f.u.) n , более низкой, чем та, которая была бы при упорядочении моментов ионов Mn. В рассматриваемых в настоящей работе составах величины n , вычисленные из максимальных значений M_s , представлены в таблице. При этом предполагалось что ионы марганца замещают цинк и поэтому двухвалентны.

В этом случае при полном ФМ-упорядочении магнитных моментов ионов Mn^{2+} магнитный момент на f.u. должен бы быть $0.2 \mu_B/f.u.$ для состава с 1 wt.% и $0.45 \mu_B/f.u.$ для состава с 2 wt.%. Как видно из таблицы эти величины почти на один и два порядка выше, чем наблюдавшиеся для составов с 1 и 2 wt.% соответственно. Если же предположить, что ионы марганца поровну замещают цинк и кремний и, следовательно, имеют валентность +2 и +3 соответственно, при антиферромагнитном упорядочении их моментов магнитный момент на f.u. должен бы быть $0.04 \mu_B/f.u.$ для состава с 1 wt.% и $0.09 \mu_B/f.u.$ для состава с 2 wt.%. Таким образом, и в этом предельном случае экспериментально наблюдаемый магнитный момент в $\sim 2.5-4$ раза меньше предполагаемого. При этом следует заметить, что последний случай вряд ли реализуется, так как удельное электросопротивление обоих составов большое (рис. 6). Наличие разновалентных ионов Mn должно было бы приводить к значительно более низкому электросопротивлению. Вследствие этого можно предположить, что из-за неравномерного распределения ионов марганца большая часть объема „ферромагнитной“ фазы занята областями с фрустрированными связями, в которых располагаются невзаимодействующие магнитные кластеры и, возможно, парамагнитные ионы Mn.

Из сказанного выше можно сделать заключение, о том, что вплоть до максимальных полей измерения 50 kOe поведение намагниченности имеет сложный характер. При $T \leq 15$ K намагниченность образца определяется только ансамблем суперпарамагнитных кластеров, магнитный момент которых уменьшается с ростом магнитного поля, возможно, из-за разбиения больших магнитных кластеров на более мелкие под действием магнитного поля. Наличие суперпарамагнитных кластеров подтверждается различием намагниченностей FC- и ZFC-образцов и смещенной по оси полей петли гистерезиса FC-образца. При $T \geq 15$ K появляется односвязная ФМ-фаза, объем которой растет с ростом T , и затем при $100 \leq T \leq 250$ K намагниченность этой фазы мало меняется. Выше 300 K наблюдается резкий спад на кривой $M_s(T)$, характерный для района температуры Кюри. Очевидно, понятие температуры Кюри T_C такой системы весьма условно: это температура Кюри односвязной ФМ-фазы. Ее определение невозможно методом термодинамических коэффициентов Белова–Арротта из-за магнитной неоднородности системы. Неправомерно определение T_C и по намагниченности в слабых магнитных полях, так как эта намагниченность в основном обусловлена размагничивающим фактором. Размагничивающий фактор односвязной ФМ-фазы зависит от ее конфигурации, которая может меняться с температурой. Поэтому в качестве температуры Кюри была взята температура, полученная путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M_s(T)$, измеренной в максимальном поле 50 kOe до ее пересечения с осью температур. Температура Кюри оказалась равной 325 K у состава с 1 wt.% и 337 K у состава с 2 wt.%.

Как было показано в [14], в разбавленных магнитных полупроводниках типа GaAs:Mn имеет место притяжение между ионами Mn в соседних узлах, и модифицированное для наноразмерных объектов РККИ взаимодействие приводит к образованию наноразмерных ФМ-кластеров. Так как халькопириты $A^{II}B^{IV}C_2^V$ являются кристаллохимическим аналогом соединений $A^{III}B^V$, можно ожидать, что выводы работы [14] справедливы и для соединений $A^{II}B^{IV}C_2^V : Mn$. Поэтому возможно образование наноразмерных кластеров в $ZnSiAs_2 : Mn$. Происхождение ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках было исследовано при вычислении электронной структуры из первых принципов [15,16]. В указанных работах утверждалось, что эффективное обменное взаимодействие в них определяется в основном конкуренцией между двойным обменом и сверхобменными взаимодействиями. Когда имеет место преобладание сверхобмена, основным состоянием является состояние спинового стекла [16], когда же преобладает двойной обмен, то реализуется ФМ-состояние. По-видимому, при низких температурах в рассматриваемом в настоящей работе соединении из-за малого содержания Mn имеет место суперпарамагнитное поведение вместо состояния спинового стекла. Известно, что полупроводники со структурой халькопирита стабилизируются некоторыми внутренними дефектами, являющимися источником дырок, которые образуют стабильные комплексы с Mn [17]. По-видимому, в рассматриваемой системе Mn замещает Zn, вследствие чего такими комплексами являются (Zn, V_C, Mn) , где V_C — вакансии. С увеличением температуры происходит повышение концентрации дырок, источником которых являются указанные комплексы, что и приводит к обмену через носители тока и ферромагнитному поведению. Однако односвязная ферромагнитная фаза является фрустрированной, так как занимает лишь небольшую часть образца.

Список литературы

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys. **76**, 2, 323 (2004).
- [2] H. Ohno. Science **281**, 5391, 951 (1998).
- [3] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara. Phys. Rev. B **57**, 4, R2037 (1998).
- [4] K.M. Edmonds, K.Y. Wang, R.P. Champion, A.C. Neumann, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon. Appl. Phys. Lett. **81**, 18, 4991 (2002).
- [5] K.M. Edmonds, P. Boguslawski, K.Y. Wang, R.P. Champion, S.N. Novikov, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc. Phys. Rev. Lett. **92**, 3, 03720 (2004).
- [6] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 10A, L 949 (2000).
- [7] G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin, K. Sato. J. Cryst. Growth **236**, 4, 609 (2002).

- [8] S. Choi, G.-B. Cha, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.-Y. Jeong, G.-C. Yi. *Solid State Commun.* **122**, 3–4, 165 (2002).
- [9] Р.В. Демин, Л.И. Королева, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов, Р. Шимчак, Г. Шимчак, М. Баран. *Письма в ЖТФ* **30**, 21, 81 (2004).
- [10] Л.И. Королева, В.Ю. Павлов, Д.М. Заширинский, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский, Р. Шимчак, В. Добровольский, Л. Киллинский. *ФТТ* **49**, 11, 2022 (2007).
- [11] В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **116**, 49 (2004).
- [12] В.М. Новоторцев, И.В. Федорченко, Т.А. Куприянова, Л.И. Королева, Р. Шимчак, С.Ф. Маренкин. *Хим. технология* **9**, 385 (2007).
- [13] И.В. Федорченко, Т.А. Куприянова, С.Ф. Маренкин, А.В. Кочура. *ЖНХ* **6** (2008).
- [14] E.Z. Meilikov, R.M. Farzetdinova. *Phys. Rev. B* **75**, 5, 052402 (2007).
- [15] H. Akai. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 14, 3002 (1998).
- [16] H. Akai, T. Kamatani, S. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **69**, 112 (2000).
- [17] P. Mahadevan, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 4, 047 205 (2002).