

Н.А. ІСМАЇЛОВА,^{1,2} С.Х. ДЖАБАРОВ,¹ Я.А. ГУЛІЄВ¹

¹ Інститут фізики, Міністерство науки і освіти
(Баку AZ-1143, Азербайджан)

² Західно-Каспійський університет
(Баку AZ-1001, Азербайджан; e-mail: isnarmin106@gmail.com)

ФЕРОМАГНЕТИЗМ НАПІВМЕТАЛЕВИХ НАНОЛИСТІВ GaN, ЛЕГОВАНИХ ВАНАДІЄМ, ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ У СПІНТРОННИХ ПРИСТРОЯХ

УДК 539

Проведено розрахунки в рамках теорії функціонала густини та з використанням узагальненого градієнтного наближення для вивчення електронних структур, густини станів і магнітних властивостей GaN нанолістів, легованих атомами ванадію (V-GaN-НЛ), з різними концентраціями легуючих домішок (2,08% і 4,16%). Всі розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету Atomistic ToolKit. Виявлено покращення електронних властивостей V-GaN-НЛ при значенні параметра Хаббарда $U = 4$ еВ. V-GaN-НЛ демонструють наявність стабільних феромагнітних станів відносно відповідних антиферомагнітних станів. Виявлено, що розраховане значення температури Кюрі для V-GaN-НЛ перевищує кімнатну температуру. Результати розрахунків показують, що V-GaN-НЛ можуть бути гарними кандидатами для спінтроніки завдяки їхнім проявам феромагнетизму.

Ключові слова: теорія функціонала густини, апроксимація, магнітний момент, нанострічка.

1. Вступ

На сьогоднішній день напівпровідники, леговані атомами різних перехідних металів (ПМ), вважаються найбільш перспективними магнітними напівпровідниковими матеріалами, розбавленими при кімнатній температурі [1, 2]. Ці матеріали вважаються в матеріалознавчому співтоваристві дуже цікавими об'єктами для вивчення через їх великі можливості застосування в спінтроніці [3, 4].

Ц и т у в а н н я: Ісмаїлова Н.А., Джабаров С.Х., Гулієв Я.А. Феромагнетизм напівметалевих нанолістів GaN, легованих ванадієм, та його застосування у спінтронних пристроях. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 10, 759 (2024).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 10

Наприклад, нітрид галію (GaN), який має широку заборонену зону у 3,4 еВ, досліджувався як експериментально, так і теоретично. Можливість легування напівпровідникових нанокристалів іонами ПМ привернуло значний інтерес до таких застосувань, як сині світлодіоди, лазерний діод кімнатної температури, оптичні покриття, сонячні елементи та, особливо, фотоелектричні пристрої [5, 6]. Нанолістові, нанострічкові та моношарові структури GaN добре відомі як немагнітні напівпровідникові матеріали [7–10].

У роботах, присвячених дослідженню нанолістів, моношарів і нанотрубок GaN, легованих іонами ПМ, повідомлялося про феромагнетизм у сполуках (Ga, Mn)N [11], (Ga, Cr)N [12], (Ga, Cu)N [13] та (GaMn)N [14] за кімнатної температури. Виділений моношар GaN є широкозонним напівпро-

відником, тоді як моношар GaN, легований Mn, стає напівпровідником *p*- або *n*-типу в залежності від місця легування. Такі властивості зумовлюють його використання в опто- та наноелектроніці [15]. Заміщення катіону Ga на іон ПМ призводить до структурного спотворення навколо *3d* ПМ домішки у нанолісті GaN [16]. Для нанолістів GaN (GaN-НЛ), легованих Cr, Mn та Ni, ферромагнітне (ferromagnetic, FM) упорядкування є більш вигідним, а для GaN-НЛ, легованих Fe, таким є антиферромагнітне (antiferromagnetic, AFM) упорядкування.

Оптимальним кандидатом для пристроїв спітроніки вважається напівметалевий ферромагнетик, в якому очікується повністю спін-поляризований струм.

Розрахунок електронних і оптичних властивостей кристалічної структури GaN, легованої домішкою ванадію (V) до 12,5%, виконаний виходячи з перших принципів, тобто заснований на теорії функціонала густини, показав, що ферромагнітний стан цієї структури є стабільним, а температура Кюрі виявляється вищою за кімнатну. Аналіз оптичних властивостей показує, що V-легований GaN є перспективним діелектричним матеріалом і може бути застосованим в оптоелектронних пристроях [16].

Надихнувшись матеріалами, подібними до обговорюваних вище, у цій статті ми дослідили електронні, оптичні та магнітні властивості V-легованих GaN нанолістів (V-GaN-НЛ) з різними концентраціями легуючих домішок (2,08% і 4,16%). Це було зроблено тому, що у процитованих роботах відсутні дані щодо електронних та магнітних властивостей V-GaN-НЛ. Отримані результати свідчать про можливість використання цих сполук у оптоелектронних пристроях.

2. Обчислювальний метод

Наші розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету Atomistix ToolKit на основі теорії функціонала густини (ТФГ). Для обмінно-кореляційних потенціалів використовувався функціонал SG15 у поєднанні з узагальненим градієнтним наближенням (generalized gradient approximation, GGA). $1 \times 1 \times 15$ сітка Монкхорста-Пака використовувалася для оптимізації структури, а сітка $1 \times 1 \times 20$ – для розрахунків електронної

структури. Реальна просторова сітка для GaN-НЛ розраховувалася з енергією відсікання сітки 150 Ry і базисним набором DZP (double-zeta polarized) для всіх атомів, щоб досягти балансу між ефективністю та точністю обчислення. Як згадувалося в інших дослідженнях на основі ТФГ, GGA не враховує локалізацію *d*- або *f*-орбіталей перехідних металів. Для включення ефектів локалізації *d*-стану V, використовувався метод GGA + *U*. Значення $U = 4$ еВ для *3d*-стану взято з літератури. Вакуумну область розміром приблизно у 10 Å вздовж неперіодичних напрямків використовували, щоб уникнути будь-яких взаємодій між сусідніми супер-комірками. У всіх розрахунках атомні координати змінювалися, доки сили Хеллмана-Фейнмана не ставали меншими за 0,01 еВ Å⁻¹, а загальні зміни енергії – меншими за 10⁻³ еВ. Схема спінової поляризації була використана для дослідження V-GaN-НЛ, легованих до 2,08% і 4,16%, які склалися з 96 атомів.

3. Результати

Для дослідження електронних властивостей, на першому етапі були розраховані електронні зонні структури для чистого GaN-НЛ (рис. 1). Як видно з рис. 1, *d*, заборонена зона шириною 2,76 еВ у чистому GaN-НЛ є вузькою порівняно з масивним GaN [17–19]. Але це більше, ніж результати попередніх теоретичних розрахунків для GaN-НЛ: 1,76 еВ [8] та 1,95 еВ [20]. Слід зазначити, що у нас є кілька робіт [22–26], де використовувалися різні методи корекції забороненої зони для різних сполук, і в представленій роботі комбінація GGA-SG15-Hubbard *U* дає найкращий результат. Беручи до уваги те, що головною метою цієї роботи є не порівняння різних результатів, розрахованих методом псевдопотенціалу, ми проведемо подальші розрахунки з комбінацією GGA-SG15-Hubbard *U* без показу інших результатів.

У представленому на рис. 1, *c* розрахунку щільності спін-поляризованих станів, повна симетрія станів спін-вгору та спін-вниз вказує на те, що чиста структура GaN-НЛ є немагнітним напівпровідником. Ці результати узгоджуються з попередніми дослідженнями [8, 25, 26]. З рис. 1, *c* ми бачимо, що околиці рівня Фермі пов'язані з *2p*-орбіталами атомів N і *4s*-орбіталами атомів Ga. Для дослідження електронних і магнітних властивостей V-GaN-НЛ, атоми Ga були замінені на атоми V до різних кон-

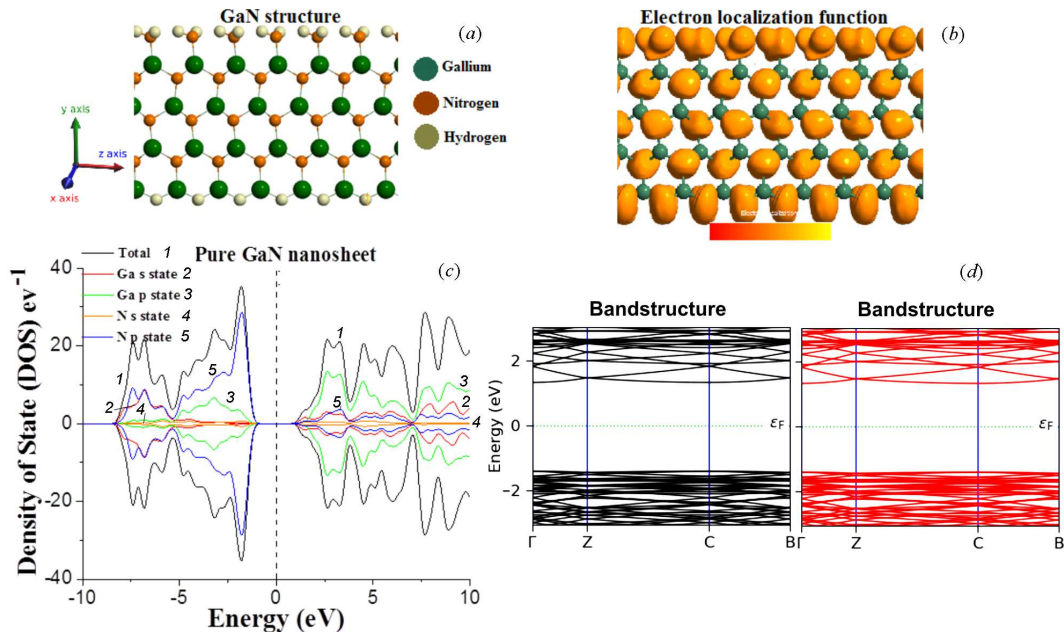


Рис. 1. Оптимізована структура нанолістки GaN з 96 атомами (a); функція локалізації електронів (b); повна та парціальна щільність станів (c); кольорові лінії представляють внесок різних орбіталей у щільність станів; рівень Фермі розташований на нульовому рівні та позначений вертикальною пунктирною лінією; розраховані структури зон для станів спин-вгору (ліва панель) і спин-вниз (права панель) (d); рівень Фермі встановлений на рівні нульової енергії та позначений горизонтальною пунктирною лінією

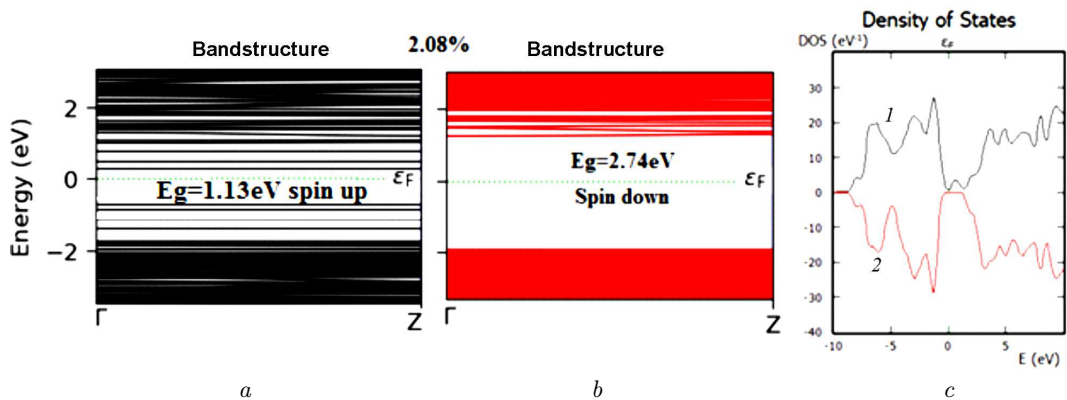


Рис. 2. Зонні структури для станів з орієнтацією спіна вгору (a) і вниз (b) та загальна щільність станів наноліста GaN (c), легованого ванадієм (до концентрації 2,08%). Рівень Фермі на всіх панелях позначено пунктирними лініями

Повні енергії FM та AFM станів, магнітні моменти (м.м.) і температури Кюрі T_C для V-GaN-НЛ, легованих до різних концентрацій V

Концентрація, %	E_{FM} , eB	E_{AFM} , eB	ΔE	Магнітні моменти, μ_B	T_C , K
2,08	-67247,28057	-67247,26547	-0,0151	4,58	302
4,16	-67247,66777	-67247,65482	-0,01297	9,16	214

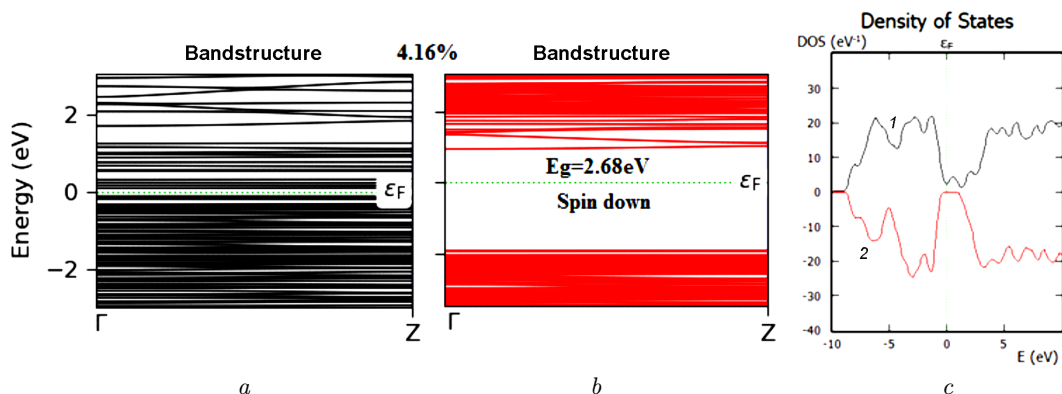


Рис. 3. Зонні структури для станів з орієнтацією спіна вгору (а) і вниз (б) та загальна щільність станів наноліста GaN (с), легованого ванадієм (до концентрації 4,16%). Рівень Фермі на всіх панелях позначено пунктирними лініями

центрації: 2,08%, 4,16% і 8,3%. Як повідомлялось у роботах [27, 28], атоми ПМ вважають за краще розміщуватися у вузлах Ga. Таким чином, у цій роботі ми безпосередньо використовували вузли Ga для V-легування.

Оптимізована довжина зв'язку між атомом V і його найближчими сусідніми атомами N становить 1,84 Å. Різниця з довжиною чистого зв'язку Ga–N (1,86 Å) виникає через інший іонний радіус атома V. Загальна енергія та магнітний момент наноліста для кожної з трьох різних концентрацій атомів V (2,08%, 4,16% та 8,31%), відносні енергії між FM та AFM станами, та магнітні моменти наведено в таблиці. Позитивне значення ΔE означає, що FM стан є енергетично більш стабільним для легованого V-GaN-НЛ.

З аналізу електронної структури (рис. 2 і 3) видно, що атом V індукує проміжну смугу між валентною зоною і зоною провідності у стані спіновгору, яка перетинає проміжну смугу й утворює частково заповнену смугу. Залежно від концентрації V, ширина домішкової смуги поступово збільшується. Значення щілини при концентрації 2,08% становить 1,13 eV для станів зі спіном вгору та 2,74 eV для станів зі спіном вниз; при концентрації 2,08, відповідні значення дорівнюють 0 eV і 2,68 eV.

Як видно з рис. 2 і 3, спінова поляризація зони провідності більш очевидна, коли зона зі спіном вгору включає рівень Фермі, тоді як зона зі спіном вниз не робить цього (при V-концентрації 2,08%). У нижній частині зони провідності для станів спіновгору, 3d-стан V і 2p-стан N сильно гібридизовані.

При концентрації 4,16% атомів V, валентні зони та зони провідності перекриваються одна з одною для станів зі спіном вгору, тоді як для станів зі спіном вниз все ще існує широка заборонена зона. Як пояснюється в роботі [16], спостережувані властивості напівметалевого феромагнетизму можна пояснити в рамках теорії кристалічного поля. Спостережуваний феромагнетизм для V-GaN-НЛ добре узгоджується з результатами, отриманими для об'ємного GaN [7, 29] і GaN наноструктур [30].

Аналіз за Маллікеном показує, що введення домішки V (2,08%) індукує загальний магнітний момент, що дорівнює 4,58 μ_B . Магнітні моменти на атомах V і сусідніх атомах N і Ga становили 2,21 μ_B , 0,07 μ_B і 0,002 μ_B відповідно. Основний внесок у магнітний момент вносить сильно спінополяризований атом V. Трохи завищені значення магнітного моменту на сусідньому атомі N порівняно з атомом Ga пов'язане з сильною гібридизацією між p-орбітальною N і d-орбітальною V. При концентрації V рівній 4,16%, магнітні моменти на кожен з атомів V, N і Ga становили 2,19 μ_B , 0,08 μ_B і 0,002 μ_B , відповідно.

Температура Кюрі T_C оцінювалася за допомогою апроксимації середнього поля при різних концентраціях атома V. Враховуючи те, що різниця енергій $E_{FM} - E_{AFM} = -0,0151$ eV (2,08%) та $-0,02297$ eV (4,16%), T_c було визначено як 302 K і 214 K, відповідно. Таким чином, GaN-НЛ, легований до низької концентрації атома V, можна вважати перспективним матеріалом для практичного застосування.

4. Висновки

На завершення, наноліст GaN, легований атомами V до концентрацій 2,08% і 4,16% був досліджений за допомогою методу GGA-SG15-Hubbard U . Ми показали, що заміщення атомами V у місцях катіонів (Ga) може значно змінити магнітні властивості нанолістів, перетворюючи їх на напівметалевий ферромагнетик. Загальні магнітні моменти, отримані за допомогою аналізу Маллікена, становлять 4,58 μ_B і 9,16 μ_B для концентрації атомів V у 2,08% і 4,16%, відповідно. Основний внесок у намагніченість вносять d -стани атомів V. Температура Кюрі, що перевищує кімнатну температуру, є цікавим відкриттям для спеціальних застосувань у спітронних пристроях.

Дані, які підтримують висновки цього дослідження, можуть бути отримані за запитом у Н.А.І.

1. H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Sci.* **281**, 951 (1998).
2. Z. Igor, F. Jaroslav, S.D. Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
3. N. Ismayilova. Electronic and magnetic properties of Mn-doped CdSe nanoribbon: First-principles calculations. *Eur. Phys. J. Plus.* **139**, 321 (2024).
4. N. Ismayilova, Z. Jahangirli, S. Jabarov. Mn impurity in InN nanoribbon: An ab initio investigation. *J. Supercond. Nov. Magn.* **36**, 1983 (2023).
5. S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
6. S. Nakamura. The roles of structural imperfections in InGaIn-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science* **281**, 961 (1998).
7. K. Sato, P.H. Dederics, H. Katayama-Yoshida. Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles. *Europhys. Lett.* **3**, 403 (2003).
8. G. Xiang Chen, D. Dou Wang, J. Qing Wen, A. Ping Yang, J. Min Zhang. Structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition metal doped GaN nanosheet: A first-principles study. *Quant. Chem.* **116**, 1000 (2016).
9. G. Yanhua, C. Mingxing, G. Zhaohui, Y. Xiaohong. First-principles calculations for magnetic properties of Mn-doped GaN nanotubes. *Phys. Lett.* **372**, 2688 (2008).
10. N.S. Orcid, D. Bayerl, G. Shi, K.A. Mengle, E. Kioupakis. Electronic and optical properties of two-dimensional GaN from first-principles. *Nano Lett.* **17**, 7345 (2017).
11. M.L. Reed, N.A. El-Masry, H.H. Stadelmaier, M.K. Rittums, M.J. Reed, C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair. Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn)N. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3473 (2001).
12. H.X. Liu, S.Y. Wu, R.K. Singh, L. Gu, D.J. Smith, N. Newman, N. Diley, L. Montes, M. Simmonds. Observation of ferromagnetism above 900K in Cr-GaN and Cr-AlN. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4076 (2003).
13. H. Seong, J. Kim, S. Lee, S. Kim, U. Kim, T. Park, H. Choi. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped GaN nanowires. *Nano Lett.* **7**, 3366 (2007).
14. D. Han, J. Parka, K.Rhie, S. Kim, J. Chang. Ferromagnetic Mn-doped GaN nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032506 (2005).
15. V. Sharma, S. Srivastava. Strain-mediated electronic properties of pristine and Mn-doped GaN monolayers. *Mater. Res. Expr.* **5**, 045001 (2018).
16. G. Yao, G. Fan, S. Zheng. First-principles analysis on V-doped GaN. *Opt. Mater.* **34**, 1593 (2012).
17. M. Xiao, T. Yao, Z. Ao, P. Wei, D. Wang, H. Song. Tuning electronic and magnetic properties of GaN nanosheets by surface modifications and nanosheet thickness. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8692 (2015).
18. A. Husam, A. Amir, A. Makram, A. Abdulkhale. Review of GaN optical device characteristics, applications, and optical analysis technology. *Mater. Today* **42**, 2815 (2021).
19. Y.C. Yeo, T.C. Chong, M.F. Li. Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN. *J. Appl. Phys.* **83**, 1429 (1998).
20. Q. Chen, H. Hu, X.J. Chen, J.L. Wang. Tailoring band gap in GaN sheet by chemical modification and electric field: Ab initio calculations. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 053102 (2011).
21. N. Ismayilova, S. Asadullayeva. First principle calculation of magnetic properties of doped Mn:ZnGa₂S₄. *J. Supercond. Nov. Magn.* **35**, 1107 (2022).
22. S.G. Asadullayeva, N.A. Ismayilova, T.G. Naghiyev. Infrared photoluminescence and dynamic properties of ZnGa₂Se₄. *Mod. Phys. Lett. B* **37** (34), 2350166 (2023).
23. S. Asadullayeva, N. Ismayilova, Q. Eyyubov. Optical and electronic properties of defect chalcopyrite ZnGa₂Se₄: Experimental and theoretical investigations. *Solid State Commun.* **356**, 114950 (2022).
24. S.G. Asadullayeva, Z.A. Jahangirli, T.G. Naghiyev, D.A. Mammadov. Optical and Dynamic Properties of ZnGa₂S₄. *Physica status solidi (B)* **258** (8), 2100101 (2021).
25. N. Ismayilova, S. Jabarov. First principles calculations of the magnetic properties of PbTi_{1-x}Mn_xO₃. *Can. J. Phys.* **100**, 398 (2022).
26. Q. Tang, Y. Cui, Y. Li, Z. Zhou, Z. Chen. How do surface and edge effects alter the electronic properties of GaN nanoribbons? *J. Phys. Chem. C* **115**, 1724 (2011).
27. H. Li, J. Dai, J. Li, S. Zhang, J. Zhou, L. Zhang, W. Chu, D. Chen, H. Zhao, J. Yang, Z. Wu. Electronic structures and magnetic properties of GaN sheets and nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **114**, 11390 (2010).
28. M. Junaid, J. Liu, S. Hussain, M. Usmani, M. Ismail, A. Khalid. First principle study of optical properties of Cu-doped zinblend GaN for novel optoelectronic applications. *Optik.* **208**, 164529 (2020).
29. M. Sheraz, M. Ikram, Li-Jie Shi, B. Zou, H. Ullah, M. Yar Khan. Computational insights into optoelectronic and magnetic properties of V(III)-doped GaN. *J. Solid State Chem.* **304**, 122606 (2021).

30. R. Gonzalez, W. Lopez, J.A. Rodriguez. First-principles calculations of structural properties of GaN: V. *Solid State Commun.* **144**, 109 (2007).

Одержано 29.03.24.

Переклад на українську мову О. Войтенка

N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov, J.A. Guliyev

SEMI-METAL FERROMAGNETISM
V-DOPED GaN NANOSHEET APPLICATION
IN A SPINTRONIC DEVICE

The density functional theory calculations using general gradient approximation (GGA) have been systematically performed to study the electronic structures, the density of states

(DOS), and magnetic properties of V-doped GaN nanosheet for different dopant concentrations (2.08% and 4.16%). We conducted the entire study using the Atomistix ToolKit code. The electronic properties were improved with the Hubbard values $U = 4$ eV. V-doped GaN nanosheet exhibits stable ferromagnetic (FM) states relative to corresponding antiferromagnetic (AFM) states. The calculated TC with the V-doping is found to be above the room temperature (RT) one. Calculation results reveal that V-doped nanosheets may be good candidates for spintronics due to their good half-metal ferromagnetism.

Keywords: DFT, approximation, magnetic moment, nanoribbon.