

**ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ
АТОМАМИ В, Si ТА P НА ЕЛЕКТРОННІ
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА AlN З ДОМІШКОЮ Mn**

С.В. СИРОТЮК, В.М. ШВЕД

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки
(Вул. С. Бандери, 12, Львів 79000)

УДК 537.311.322
© 2011

Розраховано парціальні й повні густини електронних станів кристала AlN з домішкою Mn, додатково легованого атомами В, Si та P, для орієнтацій спінового моменту вниз і вгору. Порівняння густин електронних станів чистого і легованого Mn кристала AlN показує, що завдяки домішці Mn у забороненій зоні з'являються гібридизовані енергетичні стани *p*- і *d*-симетрії. Додаткове легування атомами В, Si та P спричиняє зміну густини електронних станів та значень спінових магнітних моментів на всіх атомах кристала.

елементарній комірці за допомогою методу функції Гріна [4–7].

Мета даної статті полягає у такому: 1) розрахувати густини електронних станів кристала AlN з домішкою Mn; 2) виконати розрахунок за наявності додаткового легування елементами В, Si та P; 3) розрахувати енергії Фермі, густини електронних станів на рівні Фермі та спінові магнітні моменти на атомах та вакансіях.

У розділі 2 коротко описано формалізм функції Гріна. У розділі 3 результати розрахунків густин електронних станів отримано для кристала AlN з домішками.

1. Вступ

Нітриди елементів третьої групи з домішками перехідних металів є у фокусі уваги дослідників з огляду на можливі застосування в потужних та височастотних транзисторах, у фотодіодах, що випромінюють у голубій та ультрафіолетовій областях спектра, лазерних діодах та ін. [1]. Ці матеріали розглядаються як перспективні для застосувань у спінтроніці [1, 2]. Для застосування у спінтроніці важливу роль відіграє наявність магнітного моменту, спричиненого присутністю домішки перехідного металу. Для оптоелектроніки важливо знати структуру енергетичних зон, яка після введення домішки перехідного металу кардинально змінюється у важливій для практики частині енергетичного спектра. Густини електронних станів AlN з домішками перехідних металів було розраховано недавно за допомогою методу псевдопотенціалу [3]. Ми розраховували густини електронних станів кристала AlN з домішкою Mn за додаткового легування елементами В, Si та P і врахування двох вакансій в

2. Метод функції Гріна

Електронний енергетичний спектр отримуємо з рівняння Шредингера:

$$(\nabla^2/2 + E(\mathbf{k}))\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{1}$$

де V – потенціал кристала, $\Psi_{\mathbf{k}}$ є власним вектором і $E_{\mathbf{k}}$ – власним значенням електрона в точці \mathbf{k} першої зони Бріллюена.

У кристалі невідому хвильову функцію у рівнянні (1) можна знайти як розв'язок інтегрального рівняння [4]:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \tag{2}$$

де функція Гріна вільного електрона визначається через його енергетичний спектр $E_{n,\mathbf{k}}^0$:

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/\Omega \sum_n \frac{\exp(i\mathbf{k}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))}{E(\mathbf{k}) - E_{n,\mathbf{k}}^0}. \tag{3}$$

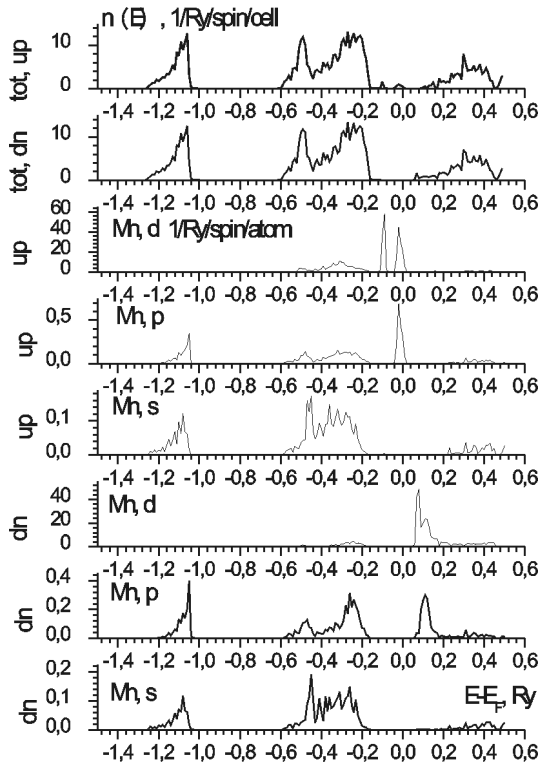


Рис. 1. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішкою Mn (1%)

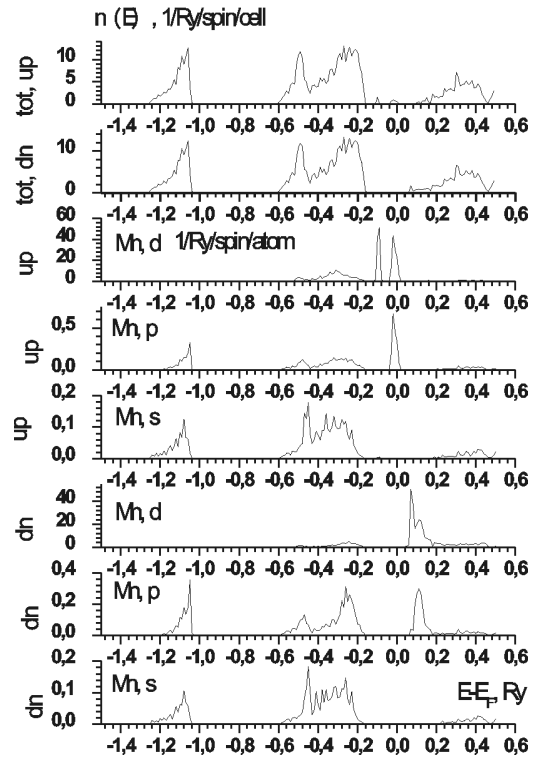


Рис. 2. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (1%) та B (1%)

Теорія KKR значно спрощується, якщо потенціал

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}|), & r < r_{MT}, \\ 0, & r > r_{MT}. \end{cases} \quad (4)$$

звідки отримуємо систему лінійних однорідних рівнянь

$$\sum_{l'm'} M_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) = 0. \quad (5)$$

Розрахувавши власні значення енергії і власні вектори з системи рівнянь (5), знаходимо густину електронних станів [4–7]:

$$n(E) = -1/\pi \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E). \quad (6)$$

Розрахунки виконано за методом KKR–LSDA, запропонованим у роботах [6, 7]. Релятивістські ефекти було враховано за допомогою скалярного релятивістського наближення. Інтегрування за квазіхвильовим вектором у незвідній частині зони Бріллюена проводили за допомогою масиву точок $10 \times 10 \times 10$.

3. Результати і обговорення

Ми виконали розрахунки електронних властивостей кристала AlN з домішками. Отримані результати наведено на рис. 1–8 і у таблиці. Спінові вниз відповідає позначення (*dn*), а спінові вгору – (*up*). На рис. 1 зображено парціальні густини електронних станів зі спінами вниз (криві 1–3 знизу) та зі спінами вгору (криві 4–6 знизу). Криві 7 і 8 зображують повні густини електронних станів (*tot*) зі спінами вниз і вгору відповідно. Позначення на всіх рисунках аналогічні.

Із рис. 1 бачимо, що у забороненій зоні з'явилися відсутні у чистому нітриді алюмінію чотири групи гібридизованих станів *p*- і *d*-симетрії. Рівень Фермі знаходиться всередині забороненої зони й вибраний за початок відліку енергії. Стани *p*- і *d*-симетрії, зумовлені присутністю домішки Mn, локалізовані нижче рівня Фермі (спін вгору) та вище нього (спін униз). З таблиці бачимо, що у кристалі $\text{Al}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{N}$ значення густин електронних станів на рівні Фермі є відмінними, тобто присутність домішки заміщення Mn (1%) приводить до значної спінової поляризації електронної густини. Спінові магнітні моменти на атомах Al,

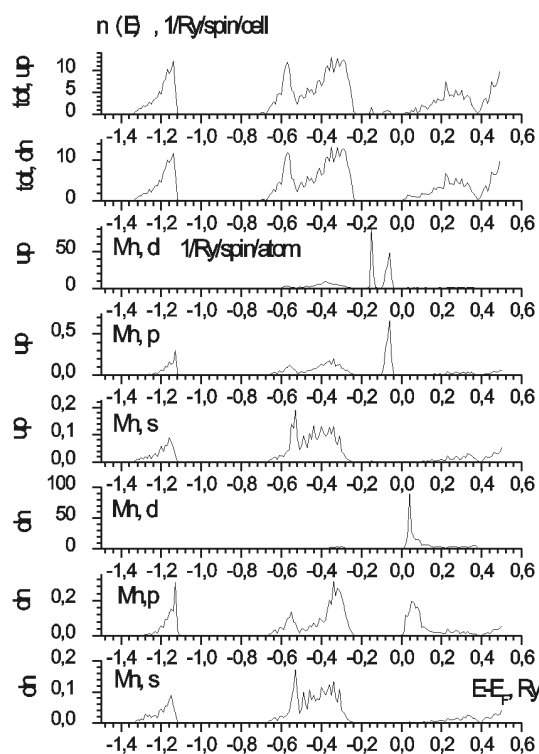


Рис. 3. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (1%) та Si (1%)

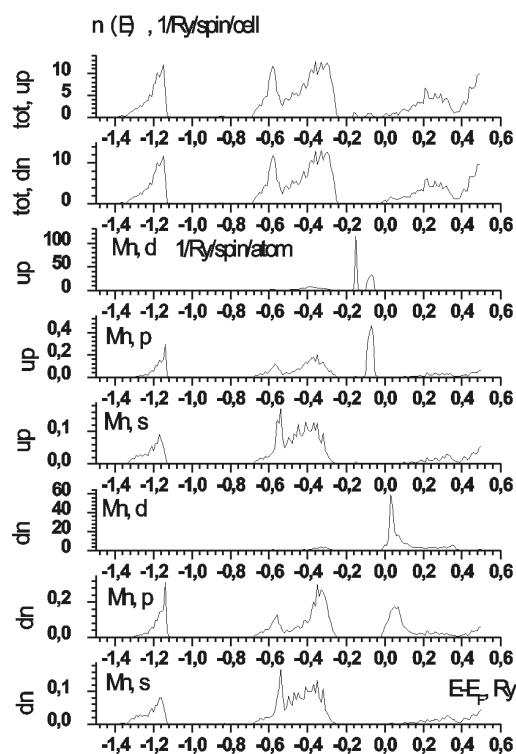


Рис. 4. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (1%) та P (1%)

N, а також на вакансіях хоч і невеликі, але відмінні від нуля, на відміну від чистого AlN. Як правило, найбільший магнітний спіновий момент має атом Mn.

Звернімо увагу на значну відмінність форми кривих парціальних густин станів p - і d -симетрії Mn, відповідних протилежним орієнтаціям спіну і локалізованих по обидва боки від рівня Фермі. Ця відмінність безпосередньо вказує на існування в кристалі відмінного від нуля магнітного моменту.

За допомогою рис. 2–4 та даних таблиці маємо можливість простежити зміну густин електронних станів під впливом домішок B, Si і P. Спостерігаємо помітне зростання енергії Фермі, зумовлене домішками Si і P, тоді як ізовалентна Al домішка B, навпаки, приводить до деякого зниження рівня Фермі. Парціальні густини електронних станів, зображені на рис. 1, 2, майже ідентичні за формою та локалізацією. Бачимо, що парціальні густини p - і d -симетрії Mn зі спіном вгору локалізовані на рівні Фермі, а густини незаселених станів p - і d -симетрії Mn зі спіном униз знаходяться вище рівня Фермі.

На рис. 3, 4 спостерігаємо зміну форми кривих парціальних густин електронних станів, зумовлену домішками елементів Si і P. Криві парціальних густин станів p - і d -симетрії Mn зі спіном униз перемістились ближче до рівня Фермі, а відповідні криві для спіну вгору розмістились нижче від рівня Фермі. З таблиці бачимо, що домішки заміщення Si і P зумовлюють зростання магнітного моменту на Mn.

Далі аналізуємо результати розрахунку для кристалів $Al_{0,98}Mn_{0,02}N$, $Al_{0,97}Mn_{0,02}B_{0,01}N$ та $Al_{0,97}Mn_{0,02}Si_{0,01}N$. Із таблиці бачимо відсутність магнітного моменту навіть на атомі Mn, що якісно узгоджується з результатами експериментальної роботи [8], у якій виявлено парамагнітну поведінку плівок $Al_{1-x}Mn_xN$ з концентраціями $x = 0,05 - 0,10$ за температур 10–300 К. Крім того, із таблиці бачимо рівність енергій Фермі та густин електронних станів на рівні Фермі для різних орієнтацій спіну, а на рис. 5, 6 бачимо повну ідентичність кривих парціальних густин станів s -, p - і d -симетрії Mn, що є ознакою парамагнітного стану кристала.

Однак ситуація кардинально змінюється для кристалів $Al_{0,975}Mn_{0,02}P_{0,005}N$ та $Al_{0,97}Mn_{0,02}P_{0,01}N$. У

Електронні та магнітні властивості кристалів $Al_{1-x-y}Mn_xX_yN$, $X=(B,Si,P)$. У таблиці введено такі позначення: ε_F – енергія Фермі (Ry), up означає спін вгору, dn – спін вниз, $n(\varepsilon_F)$ – густина електронних станів на рівні Фермі (1/Ry/spin/cell), а μ_S – спіновий момент (μ_B). Координати вакансії vac. 1 $a(1/2;1/2;1/2)$, vac. 2 $a(3/4;3/4;3/4)$, $a = 4,36 \text{ \AA}$

	$Al_{0,99}Mn_{0,01}N$	$Al_{0,98}Mn_{0,01}B_{0,01}N$	$Al_{0,98}Mn_{0,01}Si_{0,01}N$	$Al_{0,98}Mn_{0,01}P_{0,01}N$
ε_F , up	0,9666	0,9650	1,0465	1,0559
ε_F , dn	0,9654	0,9637	1,0451	1,0547
$n(\varepsilon_F)$, up	0,7493	0,7510	0,0305	0,5052
$n(\varepsilon_F)$, dn	0,0236	0,0229	0,0627	0,8013
μ_S on Al	0,0006	0,0006	0,0007	0,0006
μ_S on Mn	3,0498	3,0493	3,2859	3,2191
μ_S on		0,0018(B)	0,0017(Si)	-0,0632(P)
μ_S on N	0,0038	0,0038	0,0048	0,0029
μ_S on vac. 1	0,0004	0,0004	0,0005	0,0003
μ_S on vac. 2	0,0038	0,0028	0,0038	0,0031
	$Al_{0,98}Mn_{0,02}N$	$Al_{0,97}Mn_{0,02}B_{0,01}N$	$Al_{0,97}Mn_{0,02}Si_{0,01}N$	$Al_{0,97}Mn_{0,02}P_{0,01}N$
ε_F , up	1,0032	1,0018	1,0236	1,0364
ε_F , dn	1,0032	1,0018	1,0236	1,0336
$n(\varepsilon_F)$, up	0,4485	0,4449	0,8326	0,0419
$n(\varepsilon_F)$, dn	0,4485	0,4449	0,8321	0,2856
μ_S on Al	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
μ_S on Mn	0,0000	0,0000	0,0003	3,2804
μ_S on		0,0000(B)	0,0000(Si)	0,0066(P)
μ_S on N	0,0000	0,0000	0,0000	0,0095
μ_S on vac. 1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011
μ_S on vac. 2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0075

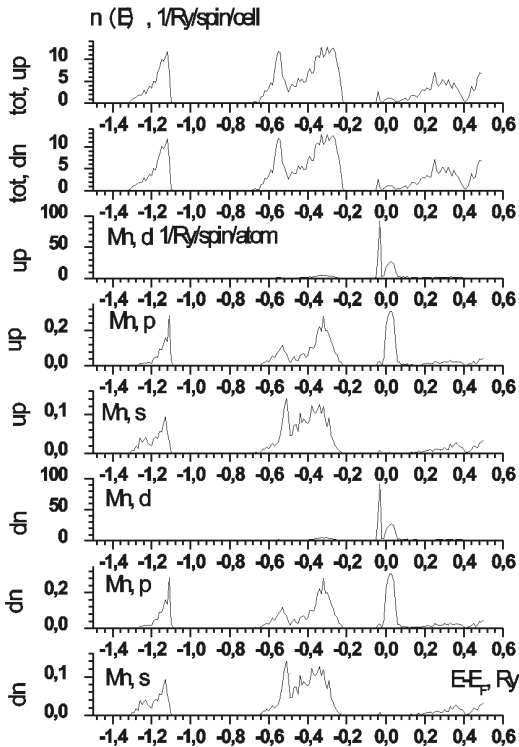


Рис. 5. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (2%) та Si (1%)

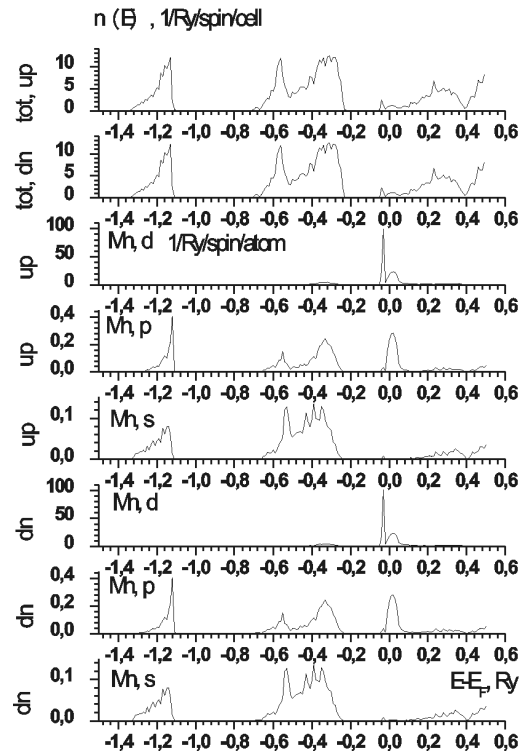


Рис. 6. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (2%) та Si (2%)

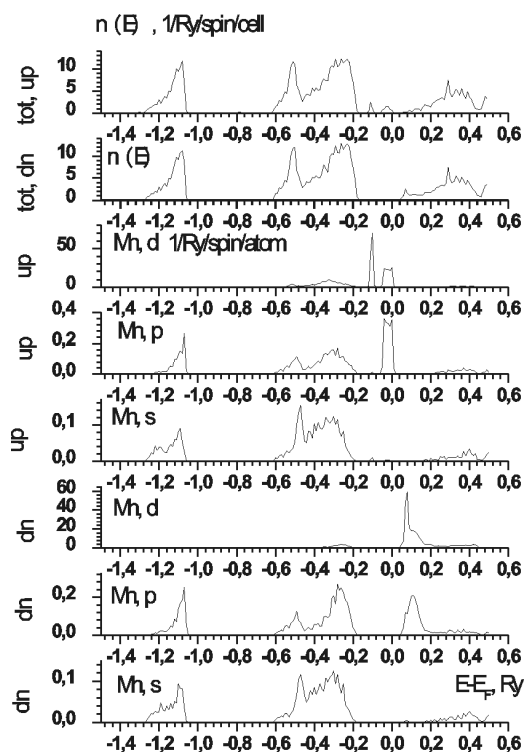


Рис. 7. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (2%) та P (0,5%)

таблиці бачимо, що значення енергій Фермі та густин електронних станів на рівні Фермі для протилежних орієнтацій спіну є різними. Наведені на рис. 7, 8 густини електронних станів є різними для різних орієнтацій спіна. Стани Mn зі спіном униз уливаються до зони провідності, а зі спіном угору знаходяться у забороненій зоні поблизу рівня Фермі.

Отже, домішки заміщення В та Si не сприяють феромагнітному впорядкуванню у нітриді алюмінію з домішкою марганцю 2%, тоді як домішка фосфору спричинює виникнення магнітного моменту. За такої концентрації атомів Mn магнітна взаємодія між ними слабка, а хвильові функції валентних електронів В та Si локалізовані у просторі. Тому за малих концентрацій Mn (1%) атоми В та Si не здатні ініціювати механізм суперобміну. Збільшення концентрації Mn до 2% у присутності домішок В та Si також не приводить до бажаного магнетизму. Однак домішки фосфору за концентрацій 0,5% та 1% сприяють підтриманню магнітного порядку, що добре видно з рис. 4, 7 та 8 і таблиці. Хвильові функції валентних електронів P достатньо делокалізовані у просторі, щоб забезпечити реалізацію магнітної взаємодії між атомами

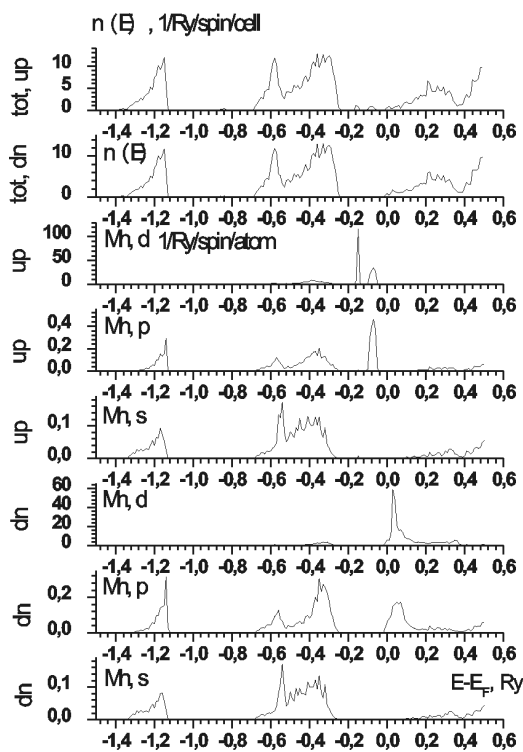


Рис. 8. Повна і парціальні густини електронних станів у кристалі AlN з домішками Mn (2%) та P (1%)

марганцю навіть за малих концентрацій обох домішок.

4. Висновки

Атоми В, Si та P-елементи III, IV та V груп. За низьких концентрацій Mn кристал $Al_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0,02$) не виявляє магнітних властивостей. Заміщення $Al \rightarrow V$, очевидно, не може спричинити виникнення магнетизму. Більш того, така зміна приводить до зниження рівня Фермі. Не приводить до нього і заміщення $Al \rightarrow Si$, хоча валентних електронів стає більше, що спричиняє підвищення рівня Фермі. Легування фосфором підвищує рівень Фермі, оскільки валентних електронів стає ще більше. Крім того, як видно з таблиці, на атомах Mn виникає великий спіновий магнітний момент. Отже, сумісне легування нітриду алюмінію атомами 3d-перехідних елементів та немагнітними домішками може спричинити виникнення або зростання магнітного моменту, відсутнього без наявності додаткового елемента легування.

Висловлюємо подяку професору Х. Акаї (H. Akai, Osaka University) за надану для розрахунків найновішу версію програми KKR-LSDA-CPA.

1. V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Journal of Superconductivity* **18**, 47 (2005).
2. V.A. Dinh, H. Katayama-Yoshida, *J. Elec. Micro.* **54**, i61 (2005).
3. J. Kaczowski, A. Jezierski, *Acta Physica Polonica A* **115**, 275 (2009).
4. J. Korringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
5. W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, (5) 1111 (1954).
6. H. Akai, P.H. Dederichs, *Phys. Rev.* **B47**, 8739 (1993).
7. H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998).
8. T. Sato, Y. Endo, Y. Kawamura, F. Kirino, R. Nakatani, M. Yamamoto, *IEEE Transactions on Magnetics* **44**, (11) 2688 (2008).

Одержано 09.11.10

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ В, Si И P
НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА
AlN С ПРИМЕСЬЮ Mn

С.В. Сиротюк, В.М. Швед

Резюме

Рассчитаны парциальные и полные плотности электронных состояний кристалла AlN с примесью Mn, дополнительно легированного атомами В, Si и P, для ориентаций спинового мо-

мента вниз и вверх. Сравнение плотностей электронных состояний чистого и легированного Mn кристалла AlN показывает, что благодаря примеси Mn в запрещенной зоне появляются гибридные энергетические состояния p - и d -симметрии. Дополнительное легирование атомами В, Si и P приводит к изменениям плотности электронных состояний и значений спиновых магнитных моментов на всех атомах кристалла.

EFFECT OF B, Si AND P CO-DOPING ON ELECTRONIC
PROPERTIES OF Mn-DOPED AlN CRYSTALS

S.V. Syrotyuk, V.M. Shved

Lviv Polytechnic National University,
Semiconductor Electronics Department,
(12, Bandera Str., Lviv 79000, Ukraine)

Summary

The partial and total electron state densities of Mn-doped AlN crystals co-doped with B, Si, and P atoms are calculated for the up and down orientations of the spin moment. The comparison of the electron state densities of pure and Mn-doped AlN crystals shows that the Mn impurity leads to the appearance of hybridized energy states with p - and d -symmetry in the forbidden band. The co-doping with B, Si, and P atoms results in a change of the electron state density and the spin magnetic moments on all atoms of the crystal.