

УДК 538.61:538.221

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GaN:Mn, GaAs:Mn и Ge:Mn

А. А. Титов<sup>1,2</sup>, Э. Т. Кулатов<sup>1</sup>, Ю. А. Успенский, Г. Бикар<sup>3</sup>, Д. Алей<sup>2</sup>, Ш. Курода<sup>2</sup>,  
Э. Бэле-Амальрик<sup>2,3</sup>, А. Мариет<sup>2</sup>, Ж. Сибер<sup>4</sup>

*Выполнены расчеты из “первых принципов” электронной структуры разбавленных магнитных полупроводников GaN:Mn, GaAs:Mn и Ge:Mn. Анализ вычисленных электронных структур показал, что в припороговой области рентгеновского K-спектра Mn<sup>3+</sup> должны наблюдаться две линии поглощения, и только одна из этих линий будет присутствовать в K-спектре Mn<sup>2+</sup>. Проведенные измерения подтвердили такую связь между валентностью марганца и его рентгеновским спектром поглощения.*

Ферромагнитные взаимодействия в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) могут быть описаны с помощью модели Зинера [1]. Расчеты, выполненные с использованием этой модели, показывают, что высокая температура Кюри может быть получена в полупроводниках с широкой запрещенной зоной. В частности, согласно такому расчету полупроводник GaN:Mn с дырочной проводимостью может обладать ферромагнитными свойствами даже при комнатной температуре. Однако для этого требуется высокая концентрация дырок и внедрение ~ 5% Mn в виде ионов Mn<sup>2+</sup> со спином 5/2 в подрешетку Ga [2].

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

<sup>2</sup>CEA-CNRS-Университет Жозефа Фурье, Гренобль, Франция.

<sup>3</sup>DRFMC-SP2M, CEA, Гренобль, Франция.

<sup>4</sup>Лаборатория Луи Нееля, CNRS, Гренобль, Франция.

Экспериментальные работы, проведенные для исследования магнитных свойств  $GaN:Mn$ , дали противоречивые результаты. Одними научными группами в этом материале были обнаружены ферромагнитные свойства при высоких температурах [3, 4]. В других группах образцы  $GaN:Mn$  оставались парамагнитными даже при низких температурах [5]. Противоречивые заключения были сделаны и по поводу валентности  $Mn$  в  $GaN:Mn$ . В кристаллах  $GaN:Mn$   $n$ -типа валентность  $Mn$ , определенная методом электронного парамагнитного резонанса [6], оказалась равной  $2+$ . В аналогичных образцах, но с дополнительно внедренными атомами  $Mg$  (акцептор в  $GaN$ ), по результатам магнитооптических измерений была найдена валентность марганца  $3+$  [7]. Концентрация  $Mn$  в образцах  $Ga_{1-x}Mn_xN$  [7] очень мала ( $x \sim 0.01\%$ ), поэтому на валентность  $Mn$  могли повлиять инородные примеси с небольшой концентрацией. Различные валентности  $Mn$  (от  $2+$  до  $4+$ ) были использованы для объяснения оптических спектров слоев  $GaN:Mn$  с более высокими концентрациями  $Mn$  [8, 9]. Кроме того, были выращены эпитаксиальные слои  $GaN:Mn$  с дырочной проводимостью [4, 10]. В этих слоях  $Mn$  может быть акцептором, что подразумевает валентность  $2+$ .

Теоретические исследования не предсказывают такого разнообразия валентных состояний. Расчеты зонной структуры показывают, что  $d$ -состояния  $Mn$  находятся глубоко в запрещенной зоне [11 – 15]. Определение связи между такими расчетами и экспериментальными исследованиями представляет собой сложную задачу. Целью данной работы является нахождение такой связи в случае рентгеновских спектров поглощения (РСП) в  $GaN:Mn$ ,  $GaAs:Mn$  и  $Ge:Mn$ .

Информация о валентности атома может быть получена из измерений РСП, поскольку припороговая часть этих спектров чувствительна к потенциалу вблизи атома-поглотителя. В последнее время было опубликовано несколько работ, посвященных моделированию и анализу  $K$ -спектров поглощения на атомах  $3d$ -элементов в различных кристаллах:  $Ti$  [16, 17],  $Fe$  [18],  $Mn$  [19, 20],  $V$  и  $Cr$  [20]. РСП марганца в  $GaN:Mn$  были экспериментально исследованы в работах [21, 22]. В настоящей работе предложена интерпретация структуры  $K$ -спектров поглощения  $Mn$  в  $GaN:Mn$ , основанная на расчете из “первых принципов”. Мы не стремились абсолютно точно воспроизвести экспериментальные спектры, используя различные подгоночные параметры. Здесь мы сделали акцент на сравнении экспериментальных результатов, полученных на хорошо изученных образцах, с результатами, полученными из расчета зонной структуры. Предложенная интерпретация позволяет определить валентность  $Mn$ , расположенного в подрешетке  $Ga$  в  $GaN:Mn$ .

Эпитаксиальные слои  $GaN:Mn$  со структурой вюрцита были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Температура подложки поддерживалась равной  $720^\circ C$ . В процессе выращивания образцы были изучены методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), а после приготовления – методами масс-спектропии вторичных ионов

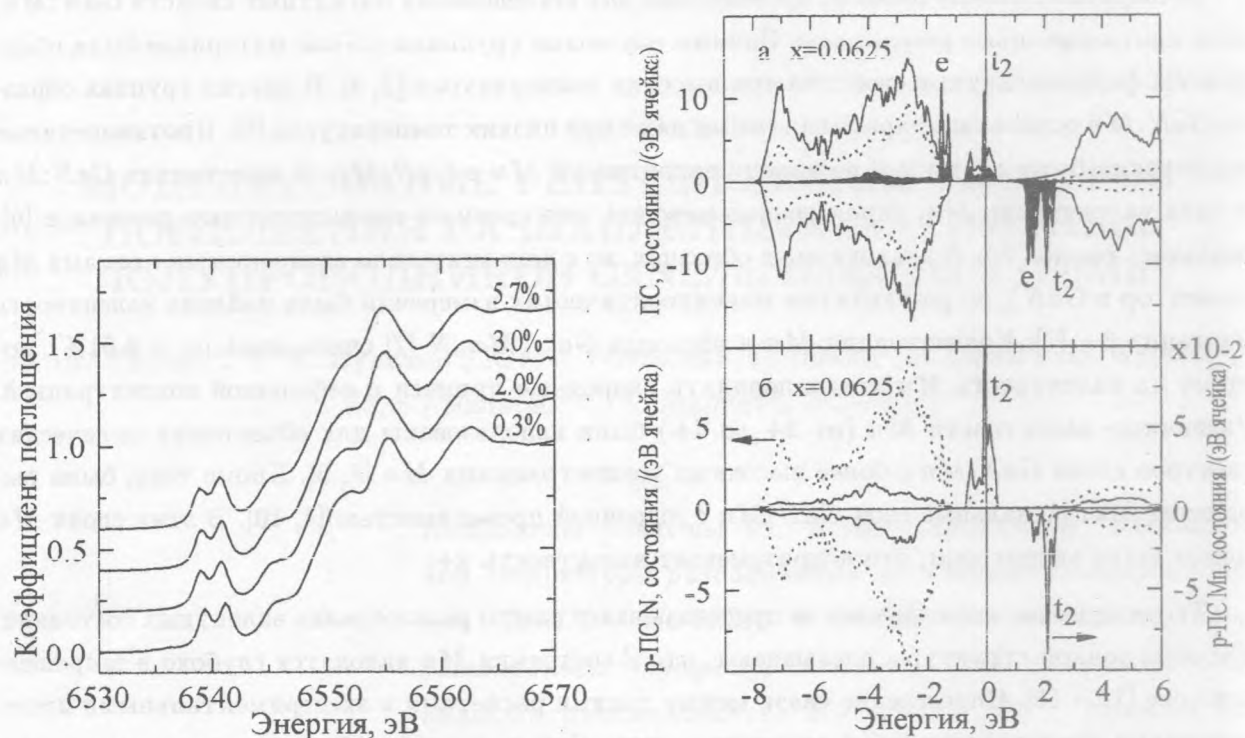


Рис. 1. Нормированные на единицу  $K$ -спектры поглощения  $Mn$  в  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Концентрация марганца  $x$  указана на рисунке.

Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний в  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x = 0.0625$ ). Показаны состояния со спином вверх (верхняя часть) и спином вниз (нижняя часть каждого рисунка). (а) Полная плотность показана сплошной линией,  $d$ -состояния  $Mn$  – серой областью,  $p$ -состояния  $N$  – штриховой линией. (б)  $p$ -состояния  $N$  (левая ось) показаны штриховой линией,  $p$ -состояния  $Mn$  (правая ось) – сплошной линией. Уровень Ферми показан вертикальной линией.

(МСВИ), рентгеновского структурного анализа (РСА) и эффекта Холла.

Концентрация  $Mn$  в слоях определялась методом МСВИ. Отсутствие вторичной фазы было проверено с помощью ДОБЭ и РСА с широким динамическим диапазоном [23], позволяющим обнаружить даже небольшие включения. При оптимальных условиях (избыток  $N$ , соотношение  $Mn/Ga$  меньше 15%) удалось получить образцы  $GaN:Mn$  со структурой вюрцита, концентрацией  $Mn$  до 6% и без кластеров  $GaMn_3N$ , обнаруженных ранее в работе [23]. Исследования высокоэнергетической части РСП подтвердили положение атомов  $Mn$  в подрешетке  $Ga$  [22]. Эксперименты по измерению  $K$ -спектров  $Mn$  были выполнены на линии FAME (BM30B) на Европейском синхротроне (ESRF) в Гренобле. Спектры были измерены при комнатной тем-

пературе, угол падения луча составлял  $30^\circ \pm 10^\circ$  по отношению к поверхности слоя. Примеры спектров для образцов с различными концентрациями  $Mn$  приведены на рис. 1. Двойной пик поглощения вблизи 6540 эВ образован переходами на  $d$ -состояния  $Mn$ , которые расположены в запрещенной зоне. Как будет показано ниже, значительная интенсивность этого пика связана с тетраэдрическим расположением атомов  $N$  вокруг атомов  $Mn$  в решетке  $GaN:Mn$ .

На рис. 2 представлена плотность состояний в  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x = 0.0625$ ), рассчитанная линейным методом присоединенных плоских волн [24] с обменно-корреляционным потенциалом [25]. Как было показано ранее [13],  $d$ -состояния  $Mn$  расположены в запрещенной зоне. Они расщеплены обменным взаимодействием и кристаллическим полем. Кристаллическое поле, обусловленное 4 атомами  $N$ , окружающими атом  $Mn$ , расщепляет  $d$ -состояния  $Mn$  на двукратно вырожденную  $e$  и трехкратно вырожденную  $t_2$  зоны. Орбитали  $N(2p)$  сильнее взаимодействуют с орбиталями марганца симметрии  $t_2$ . Поэтому зона  $t_2$  по энергии расположена выше зоны  $e$  [11]. В  $GaN:Mn$  со структурой цинковой обманки зона  $e$  составлена из орбиталей  $\bar{d}_{x^2-y^2}$ ,  $\bar{d}_{z^2}$ , а зона  $t_2$  – из орбиталей  $\bar{d}_{xy}$ ,  $\bar{d}_{yz}$  и  $\bar{d}_{zx}$ . Такой же состав зон сохраняется и в  $GaN:Mn$  со структурой вюрцита, если координатные оси в этой структуре направлены по отношению к лигандам (4 атомам  $N$ ) таким же образом, как и в  $GaN:Mn$  со структурой цинковой обманки. На рис. 3 показано распределение  $d$ -орбиталей в зонах  $e$  и  $t_2$  для  $GaN:Mn$  со структурой вюрцита. Мы видим, что состав этих зон в  $GaN:Mn$  со структурой вюрцита полностью аналогичен составу этих же зон в  $GaN:Mn$  со структурой цинковой обманки. Поэтому мы не можем согласиться с утверждением авторов работы [12] о различной природе  $d$ -состояний  $Mn$  в  $GaN:Mn$ , кристаллизованного в этих двух структурах. Рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет  $\sim 1.9$  эВ, что меньше экспериментального значения 3.4 эВ для  $GaN$ . Такая недооценка ширины запрещенной зоны является типичной для расчетов, выполненных методом функционала плотности. Количество  $d$ -электронов вблизи  $Mn$  (4.29  $e$ ) указывает на электронную конфигурацию  $d^4Mn$  (валентность 3+).

Тетраэдрическое расположение лигандов приводит к  $p$  -  $d$  гибридизации состояний  $Mn$ . В таком окружении  $4p$ -орбитали  $Mn$  имеют симметрию  $t_2$ , и возможна гибридизация между состояниями  $Mn(p_{t_2})$  и  $Mn(d_{t_2})$ ,  $\langle d_{t_2} | H_{crystal} | p \rangle \neq 0$ . Действительно, на рис. 2б мы видим, что плотность  $p$ -состояний в области расположения состояний  $Mn(d_{t_2})$  больше, чем в области  $Mn(d_e)$  состояний. Уровень Ферми находится в зоне  $Mn(d_{t_2}^\uparrow)$  (стрелка указывает направление спина) и делит ее на занятую и незанятую части в соотношении 2 к 1. Таким образом, есть две зоны с высокой плотностью незанятых  $p$ -состояний:  $d_{t_2}^\uparrow$  и  $d_{t_2}^\downarrow$ . Как мы увидим позже, электронные переходы в эти зоны приводят к появлению двойного пика в припороговой области  $K$ -спектров поглощения (рис. 1).



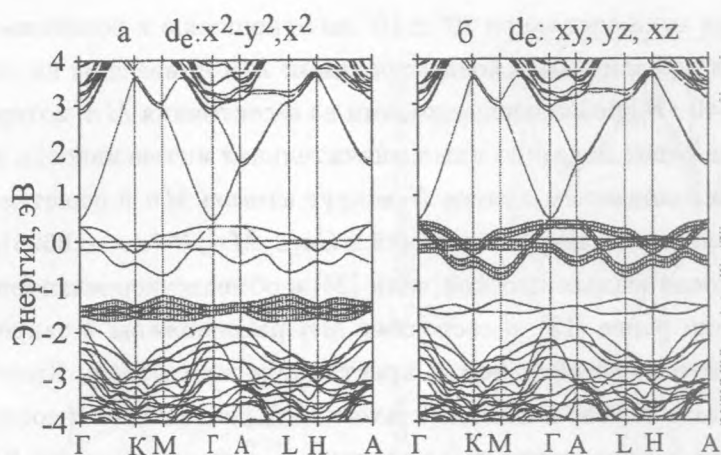


Рис. 3. Зонная структура  $Ga_{1-x}Mn_xN$  (структура вюрцита,  $x = 0.0625$ , спин направлен вверх). Широкими линиями показаны  $d$ -состояния  $Mn$  симметрий (а)  $x^2 - y^2$  и  $x^2$ , (б)  $xy$ ,  $yz$  и  $xz$ . Горизонтальная линия показывает уровень Ферми.

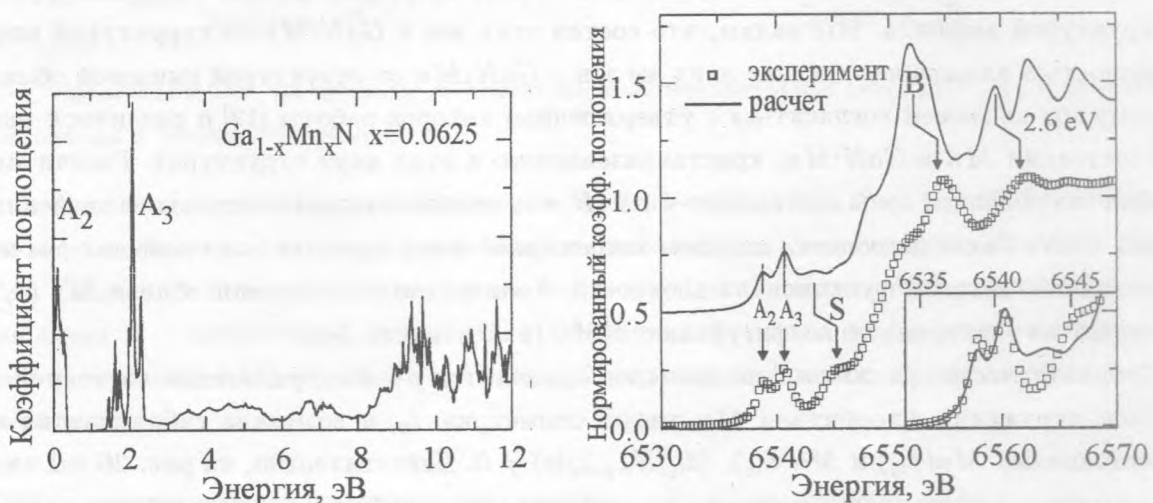


Рис. 4. Рассчитанный  $K$ -спектр поглощения  $Mn$  в  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x = 0.0625$ ).

Рис. 5. Рассчитанный  $K$ -спектр поглощения  $Mn$  в  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x = 0.0625$ , сплошная линия) в сравнении с экспериментальным спектром ( $x = 0.057$ , квадраты). На рисунке-вставке показана припороговая структура.

$K$ -спектры поглощения обусловлены переходами  $1s$ -электронов  $Mn$  на пустые состояния выше уровня Ферми. Коэффициент поглощения  $\mu(\omega)$  в дипольном приближении дается выражением:

$$\mu(\omega) \sim |\langle \Psi_{1s} | e \nabla | \Psi_{4p} \rangle|^2 \cdot n_{4p}(\hbar\omega + E_{1s}),$$

где  $\Psi_{1s}$  – волновая функция  $1s$ -электрона  $Mn$ ,  $\Psi_{4p}$  – волновая функция  $4p$ -состояний  $Mn$ , расположенных выше уровня Ферми,  $e$  – поляризация электромагнитной волны,  $\hbar\omega$  – энергия фотона,  $n(E)$  – парциальная плотность  $4p$ -состояний  $Mn$ . Вычисленный таким образом РСП  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x = 0.0625$ ) показан на рис. 4. Поскольку дипольное правило отбора допускает переходы в  $p$ -состояния, в спектре присутствуют две линии поглощения ( $A_2$  возле 0 эВ и  $A_3$  возле 2 эВ). Эти линии поглощения соответствуют переходам в зону  $d_{t_2}^{\uparrow}$ , которая частично пуста, и в зону  $d_{t_2}^{\downarrow}$ . В экспериментальных рентгеновских спектрах поглощения также имеются два припороговых пика (рис. 1), которые, согласно нашей интерпретации, соответствуют этим двум переходам. Для того чтобы произвести сравнение с экспериментальным нормированным спектром, измеренным для 5.7%  $Mn$ , рассчитанный спектр был нормирован по интенсивности, сдвинут по энергии и размыт функцией Лоренца (рис. 5).

Поглощение в области  $S$  (рис. 5) в вычисленном спектре связано с переходами в состояния зоны проводимости. Отсутствие поглощения в этой области энергий (6543 эВ) в экспериментальном спектре означает, что  $3d$ -состояния  $Mn$ , дающие двойной пик в спектре, смещены вниз по энергии по отношению к состояниям зоны проводимости. Это может быть следствием недооценки ширины запрещенной зоны в данном расчете. Другой причиной может быть образование глубокой дырки, которая остается после возбуждения  $1s$ -электрона. Притягивающий потенциал этой дырки неодинаково действует на локализованные  $d$ -состояния  $Mn$  и делокализованные состояния зоны проводимости. Под действием этого потенциала  $d$ -состояния  $Mn$  опускаются ниже по энергии, чем состояния зоны проводимости. Более точное соответствие между рассчитанным и экспериментальным спектрами можно получить, если ввести сдвиг 2.6 эВ между состояниями зоны проводимости и  $d$ -состояниями  $Mn$ . Такое преобразование смещает избыточную интенсивность ( $S$  на рис. 5) в область экспериментально наблюдаемого пика вблизи 6545 эВ, а наиболее интенсивный пик в высокоэнергетической структуре ( $B$  на рис. 5) – в положение, где этот пик наблюдается экспериментально (вблизи 6555 эВ). Мы оценили интенсивность квадрупольных переходов, которая может быть значительна из-за высокой плотности  $d$ -состояний в запрещенной зоне. Оценка была выполнена с помощью кластерного расчета [26]. Она показала, что соотношение коэффициентов поглощения в запрещенной зоне  $\mu(\text{квадруполь})/\mu(\text{диполь}) \sim 10\%$ .

В представленных  $K$ -спектрах присутствует линия  $A_2$ , и мы предполагаем, что они были измерены для  $Mn^{3+}$ . Интересно сравнить эти спектры со спектрами других РМП, где ва-

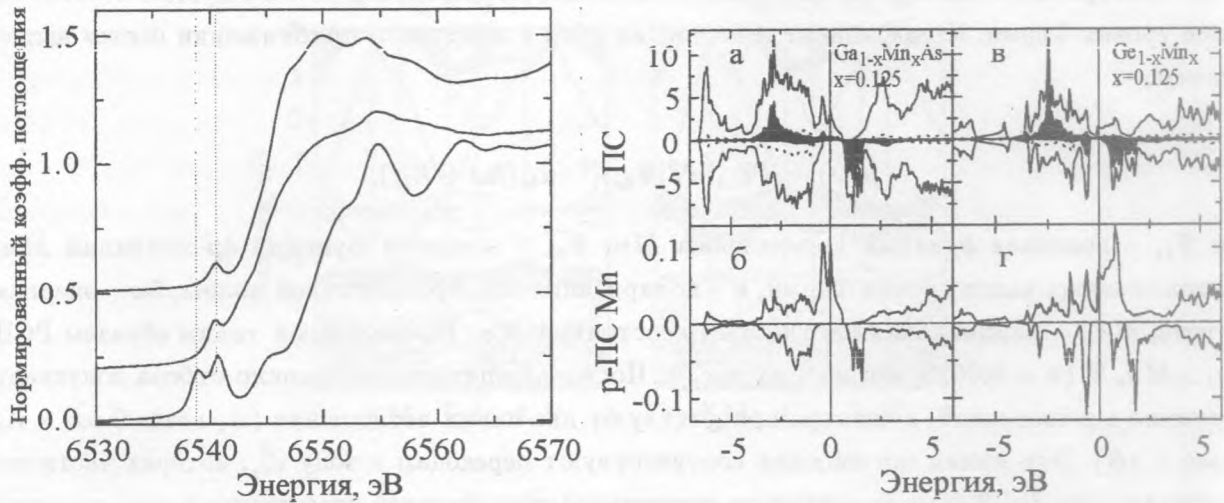


Рис. 6. Экспериментальные К-спектры поглощения Mn (снизу вверх) в:  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $n$ -типа,  $x = 0.057$ ),  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  ( $p$ -типа,  $x = 0.08$ ),  $Zn_{1-x}Mn_xTe:N$  ( $p$ -типа,  $x = 0.038$ ).

Рис. 7. Полная и парциальные плотности состояний в (а,б)  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ,  $x = 0.125$  и (в,г)  $Ge_{1-x}Mn_x$ ,  $x = 0.125$ . (а,в): Полная ПС (состояния/эВ ячейка) показана сплошной линией,  $d$ -состояния Mn – серой областью,  $p$ -состояния N – штриховой линией. (б,г):  $p$ -состояния Mn. Уровень Ферми показан вертикальной линией.

лентность Mn известна и равна  $2+$ . В этом случае состояния  $Mn(d^{\uparrow}_2)$  заняты и линия  $A_2$  должна исчезнуть. Действительно, на рис. 6 (верхняя кривая) мы видим такое качественное изменение спектра в случае  $ZnTe:Mn$ , которое полностью согласуется с рассчитанной зонной структурой этого РМП в работе [27]. Необходимо отметить, что одна линия поглощения наблюдается и в спектре  $GaAs:Mn$ . Расчет зонной структуры для этого материала (рис. 7 а,б) показывает, что уровень Ферми находится в валентной зоне, при этом часть состояний  $Mn(d^{\uparrow})$  и  $Mn(p^{\uparrow})$  остается незанятой. Плотность состояний  $Mn(d^{\uparrow})$  в валентной зоне очень мала, и она становится совсем незначительной, если учесть корреляционные эффекты [15]. Состояния  $Mn(p^{\uparrow})$  находятся в валентной зоне. В отличие от  $3d$ -орбиталей,  $p^{\uparrow}$ -орбитали марганца не локализованы вблизи атома Mn, поэтому матричный элемент

$$\int \Psi_{1s}^* e \nabla \Psi_{p^{\uparrow}} dr$$

мал (волновая функция  $\Psi_{1s}$  локализована вблизи атома Mn), и соответствующие переходы не наблюдаются. Положения порогов поглощения в спектрах  $ZnTe:Mn$  и  $GaAs:Mn$  также подтверждают заполненность состояний  $Mn(d^{\uparrow})$  в этих соединениях. Эти пороги сдвинуты вниз

по энергии по сравнению с порогом поглощения  $Mn^{3+}$  в  $GaN:Mn$ . Такой сдвиг указывает на понижение валентности атома-поглотителя [22]. Оба соединения имеют структуру цинковой обманки и, следовательно, тетраэдрическое расположение лигандов вокруг атомов  $Mn$ , такое же как и в  $GaN:Mn$ .

Расчет, выполненный для  $Ge:Mn$ , показывает, что гибридизация  $p-d$  состояний  $Mn$  существует и в этом случае (рис. 7 в,г). Следовательно, переходы на  $p$ -состояния  $Mn$  выше уровня Ферми также должны наблюдаться. Плотность состояний  $Mn(d^{\uparrow})$  мала, а состояния  $Mn(p^{\uparrow})$  делокализованы, как и в случае  $GaAs:Mn$ . Поэтому переходы в зону  $d^{\uparrow}$  наблюдаться, по-видимому, не будут, а в спектре поглощения будет присутствовать одна припороговая линия.

Заключение о валентности  $3+$  марганца в  $GaN:Mn$  подтверждается и другими исследованиями, выполненными с использованием тех же образцов. В оптических спектрах поглощения  $GaN:Mn$  присутствует линия вблизи  $1.4 \text{ эВ}$ . Эта линия была отнесена к внутренним переходам  $Mn^{3+}$  [7, 8, 14], и в случае  $Mn^{2+}$  не наблюдается.

Авторы благодарны И. Жоли за предоставленную программу FDMNES и многочисленные консультации; К. Эдмондсу, Б. Галлагеру и С. Т. Фоксону за предоставленные образцы  $GaAs:Mn$ ; А. Рогалеву и Ф. Вилему за полезные консультации; О. Пру и В. Насиву за помощь в измерениях спектров. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-02-17349-а), Отделения физических наук РАН (программа "Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах"), Европейского союза (контракт FENIKS – G5RD 2001 00535), Министерства иностранных дел Франции и посольства Франции в Москве.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zener C. Phys. Rev., **82**, 403 (1951).
- [2] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., et al. Science, **287**, 1019 (2000).
- [3] Hori H., Sonoda S., Sasaki T., et al. Physica B, **324**, 142 (2002).
- [4] Chitta V. A., Coaquira J. A. H., Fernandez J. R. L., et al. Appl. Phys. Lett., **85**, 3777 (2004).
- [5] Giraud R., Kuroda S., Marcet S., et al. J. Magn. Magn. Mater., **272-276**, 1557 (2004).
- [6] Wolos A., Palczewska M., Zajac M., et al. Phys. Rev. B, **69**, 115210 (2004).
- [7] Wolos A., Wyszomolek A., Kaminska M., et al. Phys. Rev. B, **70**, 245202 (2004).
- [8] Graf T., Gjukic M., Brandt M. S., et al. Appl. Phys. Lett., **81**, 5159 (2002).



- [9] Han B., Korotkov R. Y., Wessels B. W., and Ulmer M. P. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5320 (2004).
- [10] Novikov S. V., Edmonds K. W., Giddings A. D., et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, L13 (2004).
- [11] Popovic Z. S., Satpathy S., and Mitchel W. C. *Phys. Rev. B*, **70**, 161308 (2004).
- [12] Sanyal B., Bengone O., and Mirbt S. *Phys. Rev. B*, **68**, 205210 (2003).
- [13] Kronik L., Jain M., and Chelikowsky J. R. *Phys. Rev. B*, **66**, 041203 (2002).
- [14] Kulatov E., Nakayama H., Mariette H., et al. *Phys. Rev. B*, **66**, 045203 (2002).
- [15] Wierzbowska M., Sanchez-Portal D., and Sanvito S. *Phys. Rev. B*, **70**, 235209 (2004).
- [16] Uozumi T., Okada K., Kotani A., et al. *Europhys. Lett.*, **18**, 85 (1992).
- [17] Joly Y., Cabaret D., Renevier H., and Natoli C. R. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2398 (1999).
- [18] Arrio M.-A., Rossano S., Brouder Ch., et al. *Europhys. Lett.*, **51**, 454 (2000).
- [19] Soldatov A. V., Ivanchenko T. S., Kovtun A. P., et al. *Phys. Rev. B*, **52**, 11757 (1995).
- [20] Bianconi A., Garcia J., Benfatto M., et al. *Phys. Rev. B*, **43**, 6885 (1991).
- [21] Martinez-Criado G., Somogyi A., Hermann M., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L695 (2004).
- [22] Biquard X., Proux O., Cibert J., et al. *J. Superconductivity*, **16**, 127 (2003).
- [23] Giraud R., Kuroda S., Marcet S., et al. *Europhys. Lett.*, **65**, 553 (2004).
- [24] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., et al. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [25] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [26] Joly Y. *Phys. Rev. B*, **63**, 125120 (2001).
- [27] Kulatov E., Uspenskii Y., Mariette H., et al. *J. Superconductivity*, **16**, 123 (2003).

Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.