

УДК УДК 538.61:538.221

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Mn В РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИСКРЕТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

А. А. Титов, Э. Т. Кулатов, Ю. А. Успенский,
В. В. Тугушев¹, А. Мариет², Ж. Сибер²

Рентгеновские К-спектры поглощения Mn использованы для исследования распределения ионов Mn в (Ga, Mn)N. Согласно выполненным расчетам, в К-спектрах кристаллов (Ga, Mn)N с однородным распределением ионов Mn наблюдаются две пороговые линии. Если ионы Mn образуют цепочки, то две эти пороговые линии сливаются в одну широкую линию.

Рентгеновская спектроскопия поглощения уже много лет успешно применяется при исследовании структурных, электронных и магнитных свойств кристаллов [1]. Одним из важнейших преимуществ рентгеновской спектроскопии является селективность по химическому элементу. Выбирая диапазон исследуемых энергий, можно получить информацию о локальном атомном окружении и электронном состоянии выбранного химического элемента в сложном соединении. Это преимущество позволяет изучать положение и состояние каждого химического элемента в соединении по отдельности. Кроме того, этот метод может быть использован как для образцов с высокой, так и с низкой концентрацией исследуемого химического элемента: мощное синхротронное излучение позволяет получить сигнал достаточной интенсивности даже в сильноразбавленных соединениях.

¹РНЦ "Курчатовский институт".

²Институт Нееля, CNRS, Гренобль, Франция.

Моделирование дальнейшей части K -края поглощения (части EXAFS) стало традиционным методом определения положения ионов в кристаллической решетке. Область же спектра вблизи K -края поглощения (часть XANES) реже используется в исследованиях из-за сложностей в ее интерпретации. Дело в том, что форма осцилляций EXAFS определяется, в основном, кристаллической структурой вокруг атома-поглотителя. Кристаллический потенциал оказывает слабое влияние на форму EXAFS. Поэтому для интерпретации этой части спектра расчета самосогласованного кристаллического потенциала не требуется. Форма XANES в значительной степени зависит от кристаллического поля вблизи атома-поглотителя, поэтому для интерпретации XANES расчет зонной структуры кристалла необходим. В работах [2, 3] по форме K -края поглощения Mn (по форме XANES) была определена валентность Mn в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$. В настоящей работе XANES и расчеты *ab-initio* методом присоединенных плоских волн [4] используются для исследования пространственного распределения ионов Mn в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$. Такая задача часто возникает при изучении разбавленных магнитных полупроводников, магнитные свойства которых зависят от расстояния между ионами Mn в решетке полупроводника [5]. Предложенный метод может быть также использован для исследования распределения ионов Mn в монослоях дискретных магнитных гетероструктур.

В работах [2, 3, 6] были измерены рентгеновские K -спектры поглощения Mn в разбавленных магнитных полупроводниках $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$, $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ и $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Te}$ (рис. 1а). Как уже было отмечено в [3], K -спектры поглощения Mn соответствуют переходам $1s$ -электронов Mn на пустые состояния выше уровня Ферми. Согласно дипольному правилу отбора, разрешены переходы $1s$ -электронов на состояния p -симметрии, и линии поглощения, соответствующие дипольным переходам, имеют наибольшую интенсивность. Квадрупольные линии, соответствующие s - d переходам, также присутствуют в K -спектрах поглощения, но они значительно слабее дипольных линий. Было замечено, что K -спектры ионов Mn содержат ярко выраженные линии вблизи края поглощения, которые соответствуют переходам $1s$ -электронов Mn на пустые $3d$ -состояния Mn [1, 7]. Эти линии могут быть квадрупольными. В этом случае они соответствуют переходу $1s(\text{Mn})$ - $3d(\text{Mn})$, и их интенсивность невелика [8]. Или они могут иметь дипольный характер, если имеет место $4p$ - $3d$ гибридизация орбиталей Mn. Тогда переходы $1s(\text{Mn})$ - $3d(\text{Mn})$ разрешены дипольным правилом отбора. Интенсивность дипольных линий в этом случае значительна [7, 9]. Поскольку пустые $3d$ -состояния Mn часто локализованы в узком интервале энергий в запрещенной зоне, соответствующие линии в K -спектрах поглощения также имеют небольшую ширину, определяемую временем жизни $1s$ -дырки

Mn и спектральным разрешением монохроматора. Поэтому эти линии хорошо различимы в K -спектрах поглощения.

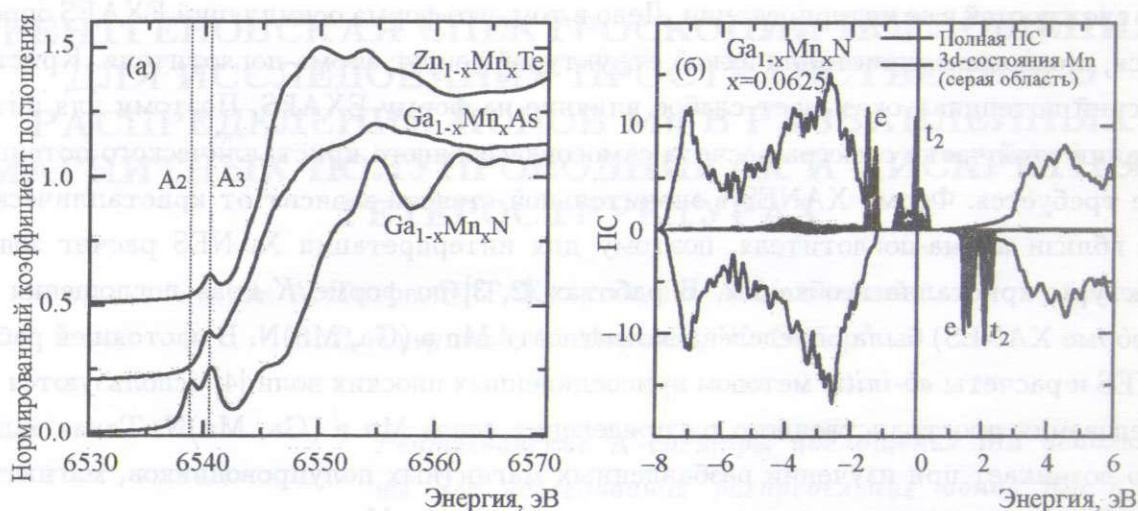


Рис. 1. (а) Экспериментальные K -спектры поглощения Mn в (снизу вверх): $Ga_{1-x}Mn_xN$ (n -типа, $x = 0.057$), $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (p -типа, $x = 0.08$), $Zn_{1-x}Mn_xTe:N$ (p -типа, $x = 0.038$); (б) полная и парциальные плотности состояний в $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0.0625$). Показаны состояния со спином “вверх” (верхняя часть) и спином “вниз” (нижняя часть каждого рисунка). Полная плотность показана сплошной линией, $3d$ -состояния Mn – серой областью. Рисунки заимствованы из [2, 3].

В работах [2, 3] была предложена интерпретация пороговой структуры K -спектров поглощения Mn в $(Ga, Mn)N$, с помощью которой можно исследовать валентность Mn в разбавленных магнитных полупроводниках. Атом Mn имеет пять $3d$ -электронов, и его валентность в $(Ga, Mn)N$ зависит от наличия донорных, акцепторных примесей, вакансий и других дефектов, изменяющих положение уровня Ферми. Однако в чистом полупроводнике $(Ga, Mn)N$ (т.е. когда концентрация примесей и дефектов значительно меньше концентрации Mn) большинство ионов Mn имеют одну и ту же вполне определенную валентность. В данной работе предложенная интерпретация используется для исследования распределения ионов Mn в образцах $(Ga, Mn)N$. Напомним кратко эту интерпретацию.

Зонная структура $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0.0625$) с однородным распределением ионов Mn показана на рис. 1б. Валентная зона расположена ниже -1.5 эВ, зона проводимости – выше 2 эВ, $3d$ -состояния Mn локализованы, в основном, в запрещенной зоне.

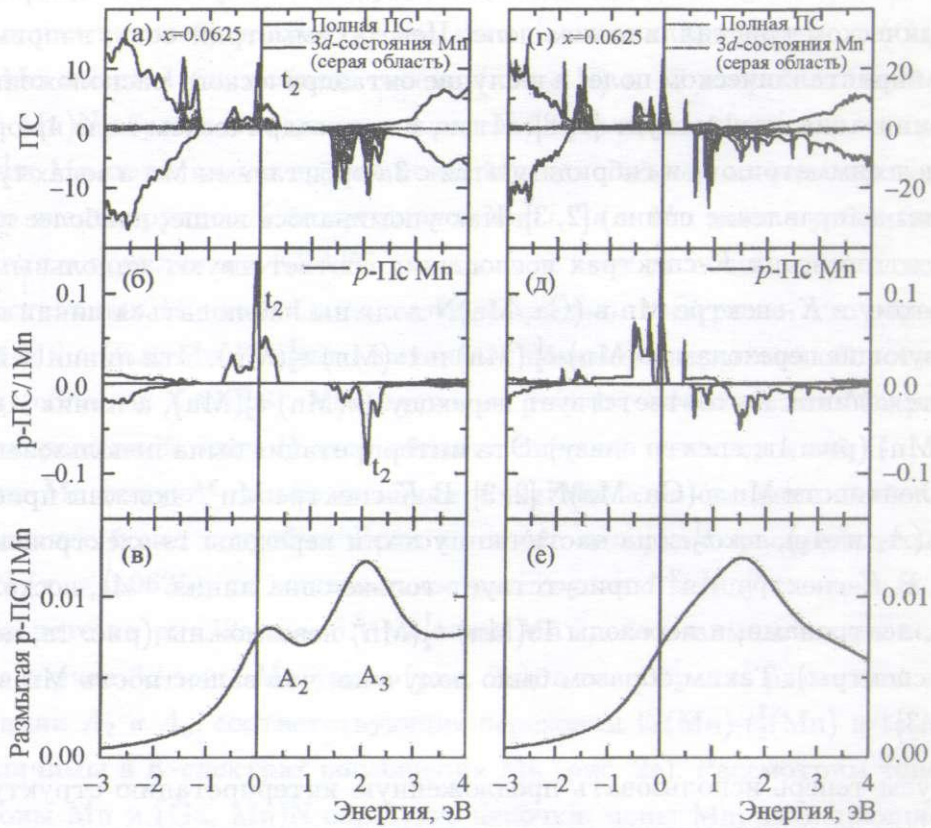


Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний в $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0.0625$): полная плотность показана сплошной линией, $3d$ -состояния Mn – серой областью, (а) однородное и (г) неоднородное распределения ионов Mn . Плотность $4p$ -состояний Mn на 1 Mn , (б) однородное и (д) неоднородное распределения ионов Mn . Размытая плотность $4p$ -состояний Mn , (в) однородное и (е) неоднородное распределения ионов Mn . Уровень Ферми показан вертикальной линией. При размытии плотность состояний ниже уровня Ферми принята равной нулю. Расчет (г, д) был выполнен в [5].

Обменное взаимодействие расщепляет $3d$ -состояния Mn по спину: $3d$ -состояния со спином “вверх” по энергии расположены ниже $3d$ -состояний со спином “вниз” (смещение составляет ~ 2 эВ). Каждый ион Mn в $(Ga, Mn)N$ окружен четырьмя ионами N , расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Кристаллическое поле ионов N дополнительно расщепляет $3d$ -состояния Mn на двукратно вырожденную e - и трехкратно вырожденную t_2 -зоны. Орбитали $2p(N)$ сильнее взаимодействуют с $3d$ -орбиталями Mn симметрии t_2 , поэтому t_2 -зоны Mn расположены над e -зонами [10]. Тетраэдрическое поле четырех ионов N , расположенных вокруг иона Mn , приводит к гибридизации $4p$ - и

$3d$ -орбиталей Mn. Такая гибридизация возможна из-за отсутствия центра симметрии в тетраэдрическом кристаллическом поле. Центр симметрии есть, например, в октаэдрическом кристаллическом поле, и в случае октаэдрического расположения лигандов $4p$ - $3d$ гибридизация отсутствует [1, 8]. Итак, в тетраэдрическом поле $4p$ -орбитали Mn приобретают симметрию t_2 и гибридизуются с $3d$ -орбиталями Mn в зонах t_2^\uparrow и t_2^\downarrow (стрелка указывает направление спина) [2, 3]. Как упоминалось выше, наиболее интенсивные линии в рентгеновских K -спектрах поглощения соответствуют дипольным переходам ($1s$ - p). Поэтому в K -спектре Mn в (Ga, Mn)N должны наблюдаться линии поглощения, соответствующие переходам $1s(\text{Mn})-t_2^\uparrow(\text{Mn})$ и $1s(\text{Mn})-t_2^\downarrow(\text{Mn})$. Эти линии действительно наблюдаются: линия A_2 соответствует переходу $1s(\text{Mn})-t_2^\uparrow(\text{Mn})$, а линия A_3 – переходу $1s(\text{Mn})-t_2^\downarrow(\text{Mn})$ (рис. 1а, спектр снизу). Эта интерпретация была использована для определения валентности Mn в (Ga, Mn)N [2, 3]. В K -спектре Mn^{3+} должны присутствовать обе линии (A_2 и A_3), т.к. t_2^\uparrow -зона частично пуста, и переходы $1s$ -электронов в эту зону возможны. В K -спектре Mn^{2+} присутствует только одна линия – A_3 , поскольку зона t_2^\downarrow заполнена электронами, и переходы $1s(\text{Mn})-t_2^\uparrow(\text{Mn})$ невозможны (рис. 1а, центральный и верхний спектры). Таким образом было получено, что валентность Mn в (Ga, Mn)N равна 3 [2, 3].

Попробуем теперь использовать предложенную интерпретацию структуры рентгеновских K -спектров поглощения для исследования однородности распределения ионов Mn в решетке полупроводника. Такая задача стоит при изучении магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках. Как было показано в [5], магнитное взаимодействие соседних ионов Mn существенно зависит от расстояния между этими ионами. В частности, магнитные свойства (Ga, Mn)N, в котором образуются цепочки расположенных близко друг к другу ионов Mn, значительно отличаются от магнитных свойств кристаллов (Ga, Mn)N с другим распределением ионов Mn [5]. Поэтому было бы полезно определить характер пространственного распределения ионов Mn в реальном образце.

Ценную информацию о положении ионов в решетке можно получить из исследования дальней части K -края поглощения (EXAFS). Эта область K -спектра поглощения широко используется для определения положения химических элементов в кристаллах: моделирование EXAFS позволяет определить, сколько ионов расположено вокруг иона выбранного химического элемента, и расстояния до них. Таким образом можно определить локальное окружение ионов выбранного химического элемента. В зависимости от положения иона в решетке, его локальное окружение будет различным. Поэтому моделирование EXAFS позволяет определить положение ионов выбранного типа в решетке.

Однако используя EXAFS, очень трудно понять, какие именно химические элементы входят в окружение выбранного химического элемента. Например, в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ каждый ион Mn имеет 4 ближайших соседа (ионы N) и 12 вторых соседей (ионы Ga). Если в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ образуются цепочки или кластеры ионов Mn, т.е. если среди вторых соседей ионов Mn появляются другие ионы Mn, то с помощью моделирования EXAFS выявить это очень трудно. Действительно, ионы Ga и Mn дают приблизительно одинаковый вклад в осцилляции EXAFS, и выделить вклад в осцилляции одного иона Mn из вклада остальных 11 ионов Ga достаточно сложно. Интересно, что образование цепочек ионов Mn в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ можно выявить с помощью пороговой области K -спектра поглощения (области XANES). Как видно из рис. 1б, $3d$ -состояния Mn расположены глубоко в запрещенной зоне. В этой области энергий нет состояний Ga, поэтому на форму $3d$ -зон Mn влияют только соседние ионы Mn, а не соседние ионы Ga. Рассмотрим это влияние более подробно. Если ионы Mn однородно распределены в решетке $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0.0625$), то минимальное расстояние d между соседними ионами Mn велико (в расчете на рис. 2а $d \sim 6\text{Å}$), и ионы Mn слабо взаимодействуют друг с другом. В этом случае $3d$ -зоны Mn узкие (рис. 2а), а зоны t_2^\uparrow и t_2^\downarrow разделены интервалом ~ 1.3 эВ. Линии A_2 и A_3 , соответствующие переходам $1s(\text{Mn})-t_2^\uparrow(\text{Mn})$ и $1s(\text{Mn})-t_2^\downarrow(\text{Mn})$, хорошо различимы в K -спектрах поглощения Mn (рис. 2в). Рассмотрим теперь случай, когда все ионы Mn в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ образуют цепочки: ионы Mn, замещающие ионы Ga, находятся на минимальном расстоянии друг от друга, равном $\sim 3\text{Å}$. В этом случае ионы Mn близко расположены друг к другу, взаимодействие между ними сильнее, чем в случае однородного распределения, и это взаимодействие приводит к уширению $3d$ -зон Mn (рис. 2г,д). В результате этого линии A_2 и A_3 сливаются в одну широкую линию (рис. 2е). Таким образом, если в образце $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ ионы Mn расположены близко друг к другу (формируются цепи или кластеры ионов Mn), то в K -спектре этого образца должна наблюдаться только одна широкая линия. Если же в образце $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ ионы Mn распределены однородно, то линии A_2 и A_3 в K -спектрах поглощения Mn хорошо различимы при достаточно хорошем разрешении монохроматора. В K -спектре образца $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0.057$) на рис. 1а линии A_2 и A_3 хорошо различимы, поэтому ионы Mn в нем распределены однородно.

В образцах $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ может реализовываться и другой тип неоднородного распределения ионов Mn, когда образуются пары ионов (а не цепочки), и эти пары расположены на значительном расстоянии друг от друга. Влияние этого типа распределения на рентгеновские спектры поглощения будет предметом наших дальнейших исследований.

Предложенный метод исследования распределения ионов Mn с помощью K -спектров поглощения может быть использован и для других разбавленных магнитных полупроводников. В рентгеновском K -спектре поглощения Mn в $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ наблюдается одна пороговая линия – A_3 (рис. 1а). Эта линия соответствует внутреннему переходу Mn $1s-3d^1$ [2, 3]. Согласно выполненному расчету для $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ [3,11], значительная плотность пустых p -состояний Mn присутствует и в $3d^1$ -зоне, однако электронные переходы $1s-3d^1$ в эксперименте не наблюдаются: линия A_2 отсутствует (рис. 1а). В работе [3] уже отмечалось, что плотность $3d^1(\text{Mn})$ -состояний вблизи уровня Ферми небольшая. Это, по-видимому, означает, что полученная в расчете высокая плотность пустых p^1 -состояний в $3d^1$ -зоне Mn не обусловлена $4p-3d$ гибридизацией орбиталей Mn. Для того чтобы подтвердить это предположение, были рассчитаны плотности $4p$ - и $3d$ -состояний Mn в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.125$) методом [4] с использованием обменно-корреляционных потенциалов GGA [12] и LDA+U [13] (рис. 3). Обменно-корреляционный потенциал LDA+U содержит параметры U и J , которые позволяют изменять обменное взаимодействие между $3d$ -электронами Mn. В данной работе J было принято равным нулю, а U выбиралось таким, чтобы сместить $3d^1(\text{Mn})$ -состояния в валентную зону и, тем самым, уменьшить плотность $3d^1(\text{Mn})$ -состояний вблизи уровня Ферми.

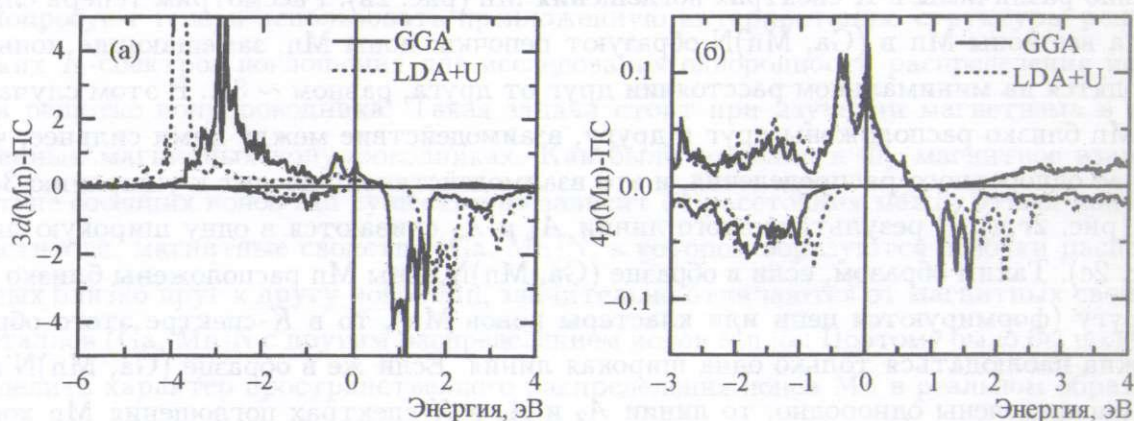


Рис. 3. Плотности (а) $3d$ -состояний Mn и (б) $4p$ -состояний Mn в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.125$), рассчитанные с использованием обменно-корреляционных потенциалов GGA (сплошная линия) и LDA+U (штриховая линия, $U = 3$ эВ). Уровень Ферми показан вертикальной линией.

При значении $U = 3$ эВ количество пустых $3d^1(\text{Mn})$ -состояний вблизи уровня Ферми уменьшилось в 1.9 раза, по сравнению с тем же количеством пустых $3d^1(\text{Mn})$ -состояний, рассчитанных с использованием обменно-корреляционного потенциала GGA (рис. 3а):

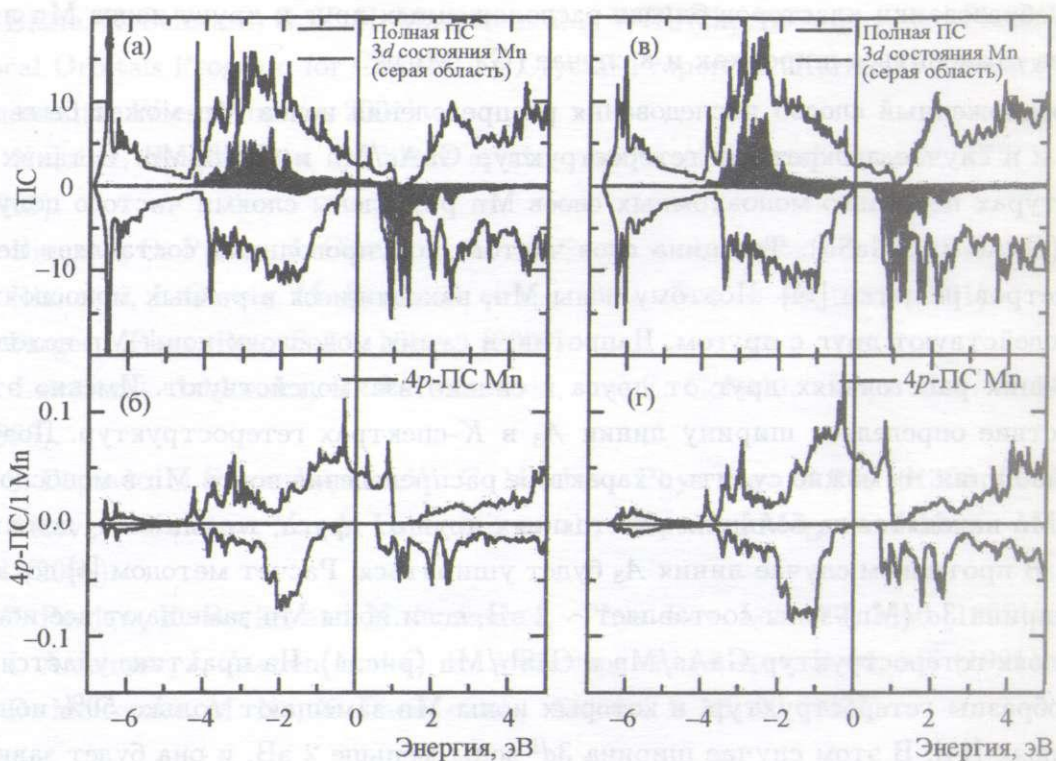


Рис. 4. Полная и парциальные плотности состояний в гетероструктурах (а) GaAs/Mn и (в) GaSb/Mn: полная плотность показана сплошной линией, 3d-состояния Mn – серой областью. Плотность 4p-состояний Mn на 1 Mn в (б) GaAs/Mn и (г) GaSb/Mn. Расстояние между монослоями Mn равно $3a_0$ (a_0 – параметр решетки). Уровень Ферми показан вертикальной линией.

Если наличие пустых $4p^1$ (Mn)-состояний вблизи уровня Ферми обусловлено $4p-3d$ гибридизацией, то при использовании обменно-корреляционного потенциала LDA+U с $U = 3$ эВ плотность $4p^1$ (Mn)-состояний также должна уменьшиться. Расчет показывает, что количество пустых $4p^1$ (Mn)-состояний вблизи уровня Ферми уменьшается только на 3% (рис. 3б). Это говорит о том, что пустые $4p^1$ (Mn)-состояния вблизи уровня Ферми не обусловлены $4p-3d$ гибридизацией. Эти состояния, следовательно, не локализованы вблизи ионов Mn и не наблюдаются в эксперименте [3]: линия A_2 отсутствует в рентгеновских К-спектрах поглощения Mn в (Ga, Mn)As (рис. 1а). Линия A_3 , напротив, наблюдается в К-спектре (Ga, Mn)As, она обусловлена $4p-3d$ гибридизацией орбиталей Mn и может быть использована для исследования однородности распределения ионов Mn в (Ga, Mn)As: в случае однородного распределения линия A_3 должна быть узкой,

а при образовании кластеров близко расположенных друг к другу ионов Mn линия A_3 должна становиться шире, как и в случае (Ga, Mn)N.

Предложенный способ исследования распределения ионов Mn может быть использован и в случае дискретных гетероструктур GaAs/Mn и GaSb/Mn. В таких гетероструктурах несколько моноатомных слоев Mn разделены слоями чистого полупроводника (GaAs или GaSb). Толщина слоя чистого полупроводника составляет несколько параметров решетки [14]. Поэтому ионы Mn, находящиеся в разных монослоях, слабо взаимодействуют друг с другом. Напротив, в самих монослоях ионы Mn находятся на небольших расстояниях друг от друга и сильно взаимодействуют. Именно это взаимодействие определяет ширину линии A_3 в K -спектрах гетероструктур. Поэтому по ширине линии A_3 можно судить о характере распределения ионов Mn в монослоях: если ионы Mn находятся на больших расстояниях друг от друга, то линия A_3 должна быть узкой. В противном случае линия A_3 будет уширяться. Расчет методом [4] показывает, что ширина $3d^1(\text{Mn})$ -зоны составляет ~ 2 эВ, если ионы Mn замещают все ионы Ga в монослоях гетероструктур GaAs/Mn и GaSb/Mn (рис. 4). На практике удастся изготовить образцы гетероструктур, в которых ионы Mn замещают только 50% ионов Ga в монослоях [14]. В этом случае ширина $3d^1$ -зоны меньше 2 эВ, и она будет зависеть от типа распределения ионов Mn в монослоях: если ионы Mn расположены близко друг к другу, то ширина $3d^1$ -зоны равна ~ 2 эВ, в случае однородного распределения ширина $3d^1$ -зоны уменьшается.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-02-01177-а, 07-02-00114-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] D. Koningsberger and R. Prinz, editors, "X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" (J.Wiley and Sons, New York. 1988).
- [2] A. Titov, X. Biquard, D. Halley et al., Phys. Rev. B **72**, 115209 (2005).
- [3] А. А. Титов, Э. Т. Кулатов, Ю. А. Успенский и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 10 (2006).

- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [5] E. Kulatov, H. Mariette, J. Cibert et al., Journ. of Crystal Growth, **275**(1), e2239 (2005).
- [6] X. Biquard, O. Proux, J. Cibert et al., J. Superconductivity **16**, 127 (2003).
- [7] A. Bianconi, J. Garcia, M. Benfatto, et al., Phys. Rev. B **43**, 6885 (1991).
- [8] F. Farges, Phys. Rev. B **71**, 155109 (2005).
- [9] K. Lawniczak-Jablonska, R. J. Iwanowski, and Z. Golacki, Phys. Rev. B **53**, 1119 (1996).
- [10] Z. S. Popovic, S. Satpathy, and W. C. Mitchel, Phys. Rev. B **70**, 161308 (2004).
- [11] A. Titov, E. Kulatov, Yu. A. Uspenskii, et al., Journ. of Magn. and Magn. Mat. **300**, 144 (2006).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [13] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [14] B. D. McCombe, M. Na, X. Chen, et al., Physica E **16**, 90 (2003).

Институт общей физики

им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 7 декабря 2007 г.