

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк, В.М. Швед

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра напівпровідникової електроніки**ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗУ З ДОМІШКОЮ НІКЕЛЮ**

© Сиротюк С.В., Швед В.М., 2010

S.V. Syrotyuk, V.M. Shved

**ELECTRONIC PROPERTIES OF DIAMOND CRYSTAL  
WITH NICKEL IMPURITY**

© Syrotyuk S.V., Shved V.M., 2010

Розраховані густини електронних станів кристала алмазу та кристала алмазу з домішкою нікелю. Порівняння густин електронних станів чистого і легованого нікелем кристала алмазу показує, що завдяки домішці нікелю вище від стелі валентної зони з'являються гібридизовані енергетичні стани р- і d-симетрії. Алмаз з домішкою нікелю стає напівпровідником з рівнями акцепторного типу.

*Ключові слова:* парціальна густина електронних станів, повна густина електронних станів, гібридизовані енергетичні стани.

The densities of states of diamond crystal with nickel impurity have been evaluated. The comparison of the state densities for pure crystal and for crystal with impurity shows that the hybridized states of p- and d-symmetry appear above the top of the valence band. Diamond with nickel impurity becomes the semiconductor with impurity levels of acceptor type.

*Keywords:* partial density of states, total density of states, hybridized states.

**Вступ**

Кристали алмазу з домішками перехідних металів нині є мало вивчені. Перспективи застосування цих матеріалів пов'язують з виготовленням чіпів з частотами, вищими порівняно з існуючими в десятки разів, а також з побудовою сенсорів, чутливих до малих значень індукції магнітного поля. Електронні властивості матеріалів є ключовими з огляду на можливі практичні застосування. Тому метою цього дослідження є виявлення змін у густині електронних станів, зумовлених домішкою нікелю в алмазі. Для досягнення цієї мети необхідно виконати такі завдання: 1) розрахувати густину електронних станів чистого алмазу; 2) знайти густину електронних станів з домішкою нікелю без урахування спін-орбітальної взаємодії та спінової поляризації у функціоналі обмінно-кореляційної енергії; 3) отримати густину електронних станів з урахуванням спін-орбітальної взаємодії та спінової поляризації; 4) виявити зміни густини електронних станів, зумовлені домішкою нікелю.

**Метод функції Гріна**

Електронний енергетичний спектр отримується з рівняння Шредінгера

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

де  $V$  – потенціал кристала,  $\Psi_{\mathbf{k}}$  є власним вектором і  $E_{\mathbf{k}}$  – власним значенням електрона в точці  $\mathbf{k}$  першої зони Бриллюена. Відповідне рівняння для вільного електрона ( $V(\mathbf{r}) = 0$ )

$$\begin{aligned} (\nabla^2 / 2 + E_{n,\mathbf{k}}^0) \Psi_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) &= 0, \quad \Psi_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = 1 / \sqrt{\Omega} \exp(i\mathbf{k}_n \mathbf{r}), \\ E_{n,\mathbf{k}}^0 &= |\mathbf{k}_n|^2 / 2, \quad \mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n. \end{aligned} \quad (2)$$

Стартовою точкою методу функції Гріна (KKR) [1] є неоднорідне диференціальне рівняння

$$(\nabla^2 / 2 + E(\mathbf{k})) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (3)$$

у якому функція Гріна

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 / \Omega \sum_n \frac{\exp(i\mathbf{k}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))}{E(\mathbf{k}) - E_{n,\mathbf{k}}^0} \quad (4)$$

визначається через розв'язок одноелектронної задачі (2).

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

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') . \quad (5)$$

Рівняння (5) можна отримати за допомогою функціонала

$$\bar{M} = \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})(H - E) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (6)$$

у якому враховуємо  $H = -\nabla^2 / 2 + V$  і отримуємо

$$\bar{M} = \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (\nabla^2 / 2 + E) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (7)$$

Підставляємо (5) у рівняння (7) і, враховуючи (1), отримуємо для функціонала рівняння

$$\bar{M} = \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') . \quad (8)$$

Застосовуємо варіаційний принцип  $d\bar{M} = 0$ , звідки випливає інтегральне рівняння (5).

### Секулярна матриця

Теорія KKR значно спрощується, якщо потенціал

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}|), & r < r_{MT}, \\ 0, & r > r_{MT}. \end{cases} \quad (9)$$

Невідома хвильова функція  $\Psi_{\mathbf{k}}$  представляється як лінійна комбінація

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\mathbf{k}) f_{lm}(\mathbf{r}; E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r; E) Y_{lm}(q, \mathbf{j}) , \quad (10)$$

підставляючи яку у функціонал (8), отримуємо

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum_{lm} \sum_{l'm'} c_{lm}^*(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) \left( \int d\mathbf{r} f_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) f_{l'm'}(\mathbf{r}; E) - \right. \\ &\quad \left. \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' f_{lm}^*(\mathbf{r}; E) V(r) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(r') f_{l'm'}(\mathbf{r}'; E) \right), \end{aligned} \quad (11)$$

або

$$\bar{M} = \sum_{lm} \sum_{l'm'} c_{lm}^*(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) M_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) , \quad (12)$$

де  $M$  – секулярна матриця. За необхідною умовою мінімуму

$$\frac{d\bar{M}}{dc_{lm}^*(\mathbf{k})} = 0 , \quad (13)$$

звідки отримуємо систему лінійних однорідних рівнянь

$$\sum_{l'm'} M_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) c_{l'm'}(\mathbf{k}) = 0 . \quad (14)$$

Розрахувавши власні значення енергії і власні вектори з системи рівнянь (14), знаходимо густину електронних станів [2]:

$$n(E) = -1/p \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E). \quad (15)$$

### Результати і їхнє обговорення

На рис. 1–6 наведені результати розрахунку густини електронних станів алмазу на домішковому атомі нікелю. Енергії електронів нанесені на вісь абсцис. Енергія Фермі є початком відліку і перебуває всередині забороненої зони. Рівні енергії, зумовлені домішками нікелю в алмазі, розташовані між стелею валентної зони і енергією Фермі.

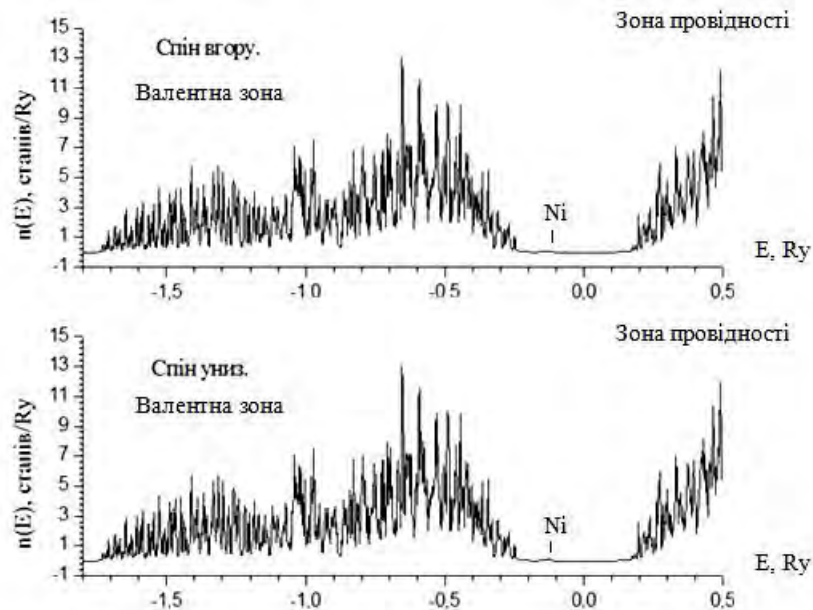


Рис. 1. Повна густина електронних станів в алмазі з домішкою атомів Ni (0.01 %)

На графіках повної густини електронних станів (рис. 1) бачимо між стелею валентної зони і енергією Фермі слабо помітний максимум, зумовлений присутністю атомів нікелю. Отже, інформативнішими будуть парціальні густини станів, локалізовані на атомах нікелю.

На рис. 2 наведені парціальні густини електронних станів на домішковому атомі нікелю, частка яких 0,01 %. Розрахунок виконаний без урахування спин-орбітальної взаємодії, тому піки густини станів p- і d-симетрії на атомах нікелю доволі вузькі. Це гібридизовані стани p- і d-симетрії у забороненій зоні. Складова густини станів s-симетрії дуже незначна і на графіку її не видно.

На рис. 3 зображені густини електронних станів на домішці нікелю, розраховані з урахуванням спин-орбітальної взаємодії. Порівняння парціальних густин, зображених на рис. 2 та рис. 3, показує, що спин-орбітальна взаємодія спричинює розщеплення рівнів на підрівні, відстань між якими пропорційна параметрові останньої. На рис. 3 це виявляється у помітному розширенні піків, що розташовані у забороненій зоні.

Крім того, відщеплені під впливом спин-орбітальної взаємодії рівні (рис. 3) змістились догори приблизно на 2/3 і донизу на 1/3 відстані між ними відносно аналогічних піків (рис. 2), що відповідає квантовомеханічній теорії спин-орбітальної взаємодії [3].

На рис. 4 зображені парціальні густини електронних станів на атомі домішкового нікелю (0,01 %) для орієнтації спіна донизу. Порівняння піків густини електронних станів на рис. 3 та 4, які перебувають у забороненій зоні і зумовлені домішкою, дає підставу для висновку про слабкість ефектів спінової поляризації для малих концентрацій домішки.

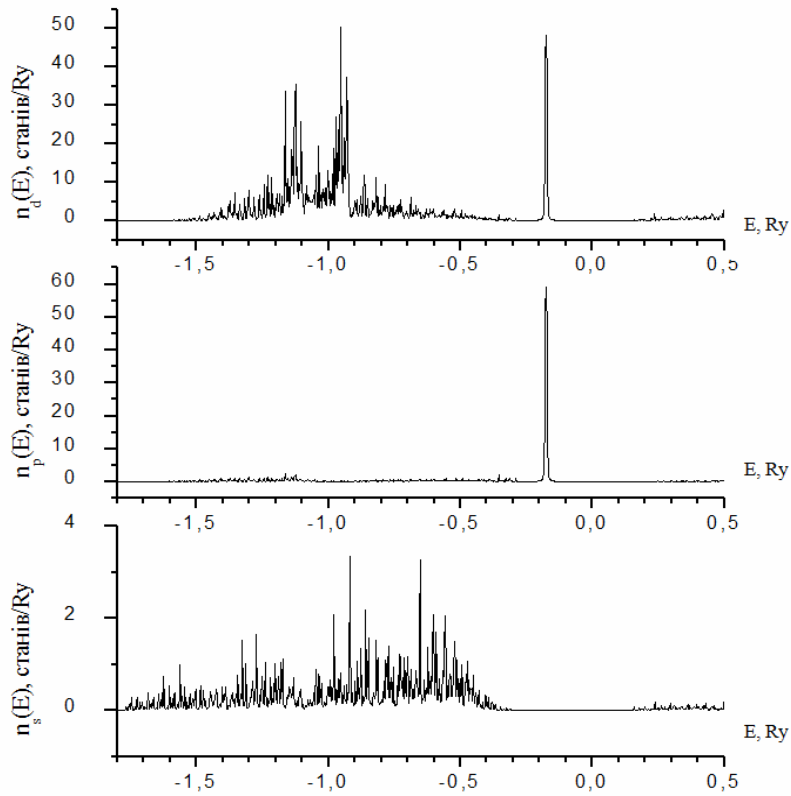


Рис. 2. Парціальні густини електронних станів в алмазі на домішці Ni (0.01 %) без урахування спін-орбітальної взаємодії

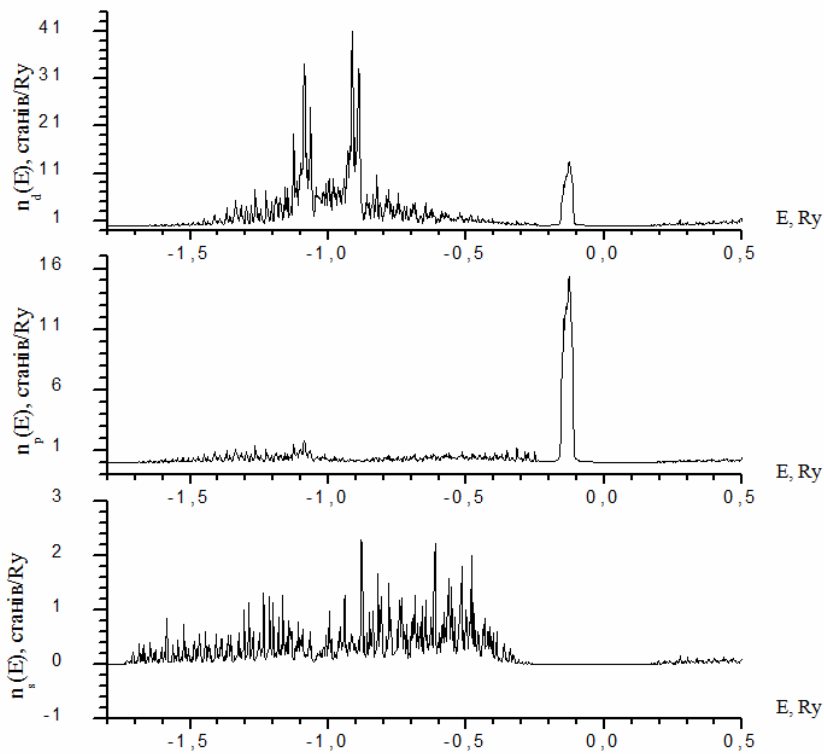


Рис. 3. Парціальні густини електронних станів в алмазі на домішці Ni (0.01 %) з урахуванням спін-орбітальної взаємодії. Спін догори

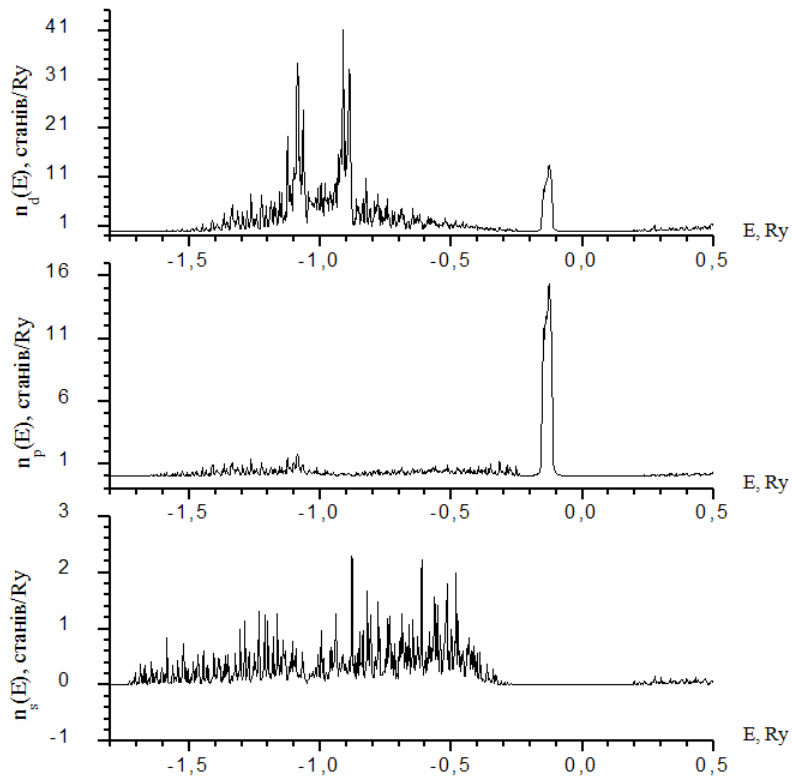


Рис. 4. Парціальні густини електронних станів в алмазі на домішці Ni (0.01 %) з урахуванням спин-орбітальної взаємодії. Спін донизу

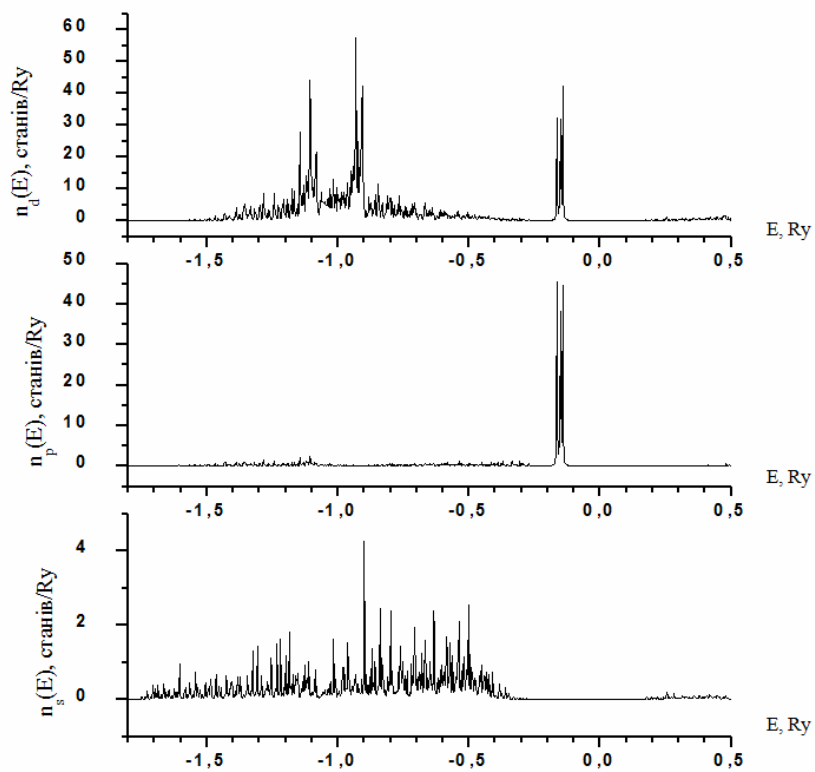


Рис. 5. Парціальні густини електронних станів в алмазі на домішці Ni (0.001 %) з урахуванням спин-орбітальної взаємодії. Спін догори

На рис. 5 наведені парціальні густини електронних станів на атомі нікелю за концентрації домішки 0,001 %. Порівнюючи з відповідними максимумами у забороненій зоні на рис. 3, зауважуємо зміну структури кривих. Ми вбачаємо причину такої зміни у наступному. У кристалі за концентрації домішки 0,001 % відстані між атомами нікелю стають більшими, а міжатомні взаємодії між ними слабшими порівняно з такими за концентрації 0,01 %. Тому на рис. 3 у забороненій зоні ми завдяки атомам домішки маємо вузьку зону, тоді як рис. 5 відповідний максимум показує фактично структуру, що відповідає розпаду зони (рис. 3) на окремі рівні, характерні для ізольованих атомів.

На рис.6 наведені парціальні густини електронних станів на атомі нікелю за концентрації домішки 0,001 %, відповідні орієнтації спіна донизу. Порівнюючи рис. 5 та 6, підтверджуємо слабкість ефектів спінової поляризації для низьких концентрацій домішки нікелю.

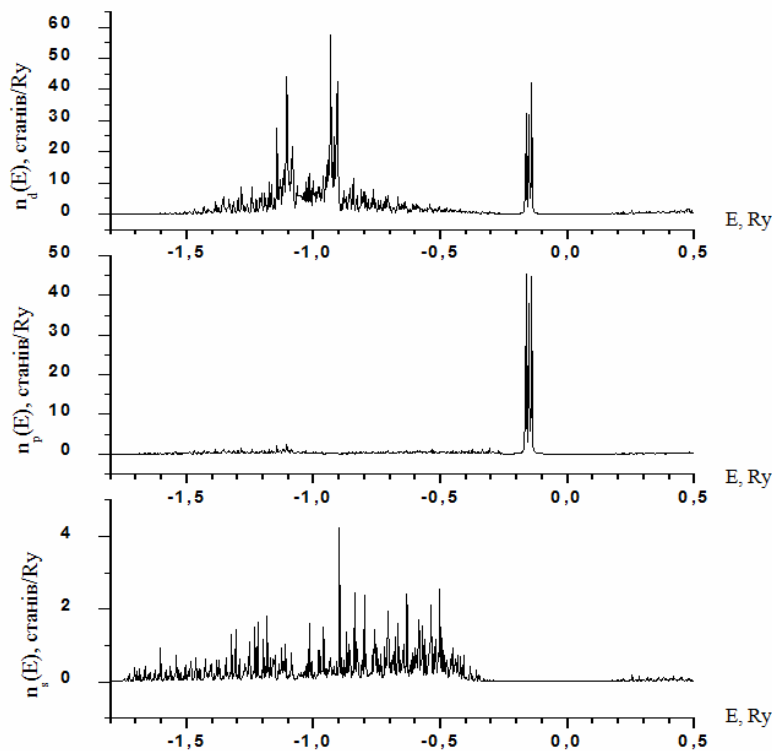


Рис. 6. Парціальні густини електронних станів в алмазі на домішці Ni (0.001 %) з урахуванням спін-орбітальної взаємодії. Спін донизу

Розрахунки густини електронних станів були виконані за методом функції Гріна КKR [4, 5]. Обмінний потенціал був обраний у формі [6] з урахуванням спінової поляризації.

### Висновки

Розраховані густини електронних станів в алмазі з домішками типу заміщення нікелю за концентрацій 0,001 та 0,01 %. Концентрації домішок замалі, якщо ми хочемо побачити зміни у повній густині станів у разі переходу від чистого алмазу до алмазу з домішкою. Для виявлення впливу домішки на зміну густини станів найкориснішими є парціальні густини станів на атомі домішки.

На основі отриманих густин станів зауважуємо важливість урахування спін-орбітальної взаємодії на положення і форму максимумів у забороненій зоні, зумовлених атомами нікелю з концентрацією 0,01 % (рис. 2–4).

Результати розрахунків за концентрації нікелю 0,001 %, наведені на рис. 5, 6, показують, що метод розрахунку густини станів є чутливим і до такої малого вмісту домішки.

Найцікавішими з огляду на можливі практичні застосування напівпровідників з домішками є рівні енергії у забороненій зоні, зумовлені атомами домішки. Саме вони мають важливе значення у формуванні кінетичних коефіцієнтів та оптичних властивостей кристалів.

Розрахунки з домішками перехідних металів у міжвузлях будуть предметом подальшого дослідження.

1. Korringa J. // *Physica*, **13**, 392–400 (1947). 2. Kohn W. and Rostoker N. // *Phys. Rev.*, **94**(5), 1111–1120 (1954). 3. Вакарчук І.О. *Квантова механіка*. – Львів: ЛНУ, 2007. – 848 с. 4. Kotani T., Akai H. // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 16502. 5. Akai H. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. – Vol. 81. P. 3002–3005. 6. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978) *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon Press, New York).