

УДК 81+31.15.00+ 29.19.00+539.2

Ю.В. Земцова, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк

Исследование устойчивости допированных марганцем алмазоподобных наноструктур A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$ методом компьютерного моделирования

Yu.V. Zemtsova, M.S. Zhukovsky, S.A. Beznosyuk

Research of Stability of Manganese Doped Diamond-like Nanostructures A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$ by a Method of Computer Modeling

Методами молекулярной механики произведено моделирование самоорганизации соединений A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$, A^3B^5 : Mn и $A^2B^4C_2^5$: Mn. Дан анализ наноструктурной устойчивости этих соединений в зависимости от химического состава.

Ключевые слова: наносистемы, спинтроника, алмазоподобные полупроводники, компьютерное моделирование.

Введение. В твердотельной электронике спиновый токперенос открывает новую возможность управления характеристиками различных устройств – диодов, триодов и т.д. магнитным полем [1, с. 951–956; 2, с. 1660–1663]. Использование в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных металлов дает степень спиновой поляризации не более 10%. Создав ферромагнитный полупроводник с температурой Кюри выше комнатной путем легирования примесями с незаполненными $3d$ -оболочками металла, можно получить хороший электрический контакт и высокую степень спиновой поляризации тока. Поэтому внимание исследователей сосредоточилось на создании ферромагнитного полупроводника путем легирования марганцем широко используемых в микроэлектронике полупроводников, в первую очередь соединений A^3B^5 . Недавно высокотемпературный ферромагнетизм обнаружен в халькопиритах $A^2B^4C_2^5$, легированных Mn: $CdGeP_2$: Mn, $ZnGeP_2$: Mn [3, с. 609–612], в которых точка Кюри достигала 350 К. В работе [4, с. 81–85] описано соединение $CdGeAs_2$: Mn, в котором температура Кюри T_c еще выше – 355 К. В настоящее время продолжают интенсивные теоретические и экспериментальные исследования [5, с. 20–50] новых высокотемпературных ферромагнитных полупроводников.

Повышенный интерес для спинтроники представляют полупроводниковые соединения $A^2B^4C_2^5$

Self-organization of nanostructured compounds: A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$, A^3B^5 : Mn and $A^2B^4C_2^5$: Mn were simulated by methods of molecular mechanics. The analysis of the nanosystem stability was discussed depending on a chemical constitution of compounds.

Key words: nanosystems, spintronics, diamond-like semiconductor compounds, computer simulation.

и A^3B^5 со структурой халькопирита и сфалерита, соответственно. Они характеризуются высокими подвижностями носителей тока, малыми эффективными массами электронов и большими отношениями подвижности электронов к подвижности дырок.

Материалы типа $A^2B^4C_2^5$: Mn, подобно соединениям

A^3B^5 : Mn, более перспективны для спинтроники, так как положение их спиновых каналов в окрестности уровня Ферми обеспечивает почти 100%-ную поляризацию спинов.

Однако в технологии создания этих соединений существует ряд проблем. Например, при достижении определенной концентрации (~5 ат.%) марганца начинают формироваться неоднородности наноструктурного уровня за счет роста зародышей фаз марганца, при этом температура Кюри начинает падать. В конечном счете это приводит к распаду твердого раствора [6, с. 22–28]. Физико-химические механизмы таких фазовых превращений пока мало изучены. Поэтому в данной работе проведено исследование методом компьютерного моделирования наносистемной устойчивости твердых растворов марганца в соединениях

типа A^3B^5 и $A^2B^4C_2^5$. Концентрация марганца

(1,56 ат.%) выбиралась из условия попадания в область от 1 до 5%, в которой уже наблюдается ферромагнетизм, и эти соединения проявляют наноструктурную стабильность по данным экспериментов.

Особенности компьютерного моделирования магнитных полупроводников. Кристаллическая структура элементов IV группы главной подгруппы (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) может быть представлена по теории шаровых упаковок гранецентрированной решеткой, половина тетраэдрических пустот в которой занята атомами того же элемента или двумя вставленными одна в другую гранецентрированными кубическими решетками, образованными атомами одного сорта.

При переходе от элементарных веществ к бинарным при сохранении sp^3 -гибридизации также может возникнуть тетраэдрическая координация.

Кристаллы соединений A^3B^5 имеют обычно структуру цинковой обманки, и многие отличия этих соединений от полупроводников IV группы обусловлены тем, что структура цинковой обманки имеет симметрию более низкого порядка, чем структура алмаза. Отсутствие центра симметрии в соединениях A^3B^5 приводит к тому, что у них появляются многие специфические свойства.

При переходе от двойных к тройным алмазоподобным полупроводникам в катионной части решетки сфалерита появляются атомы двух элементов. Возможны два способа размещения атомов в этой подрешетке: упорядоченного и неупорядоченного (статистического). В случае неупорядоченного размещения соединение обладает решеткой, близкой к решетке сфалерита, а при упорядоченном размещении наблюдается тетрагональное искажение кубической решетки, обусловленное правильным расположением атомов двух разных размеров в катионной части решетки. При этом вместо структуры сфалерита возникает тетрагональная решетка халькопирита.

Структуру халькопирита можно рассматривать как удвоенную по направлению c решетку сфалерита, металлическая часть которой содержит чередующиеся атомы двух видов, что приводит к некоторому ее искажению.

Для построения точных геометрических моделей использовались параметры решеток A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$, которые представлены в таблице 1.

Энергия наносистемы определена в приближении парных атомных взаимодействий:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M S_{ij} \varepsilon_{ij}(r_{ij}),$$

где M – общее число атомов кластера; S_{ij} – элемент матрицы смежности его связевого графа; ε_{ij} – потенциалы взаимодействия i -го с j -м атомами; r_{ij} – межатомные расстояния [7, с. 68–69; 8, с. 199–210].

Для расчета параметров $\{\varepsilon_{ij}(r)\}$ связи пар атомов в структурах A^3B^5 и $A^2B^4C_2^5$ использован метод не-

локального функционала плотности [8]. Результаты моделирования представлены в таблице 2.

При исследовании энергетической устойчивости моделей локальных наноструктур соединений применяли метод наискорейшего спуска. Релаксацию наноструктур методом молекулярной механики проводили с использованием программного комплекса «КомпНаноТех» (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613043 от 10 июня 2009 г.).

Результаты компьютерного эксперимента и их обсуждение. Решение общей задачи исследования начиналось с изучения устойчивости матриц многокомпонентных полупроводников в отсутствие допирования их марганцем. Наноструктуры полупроводников представляли собой пленку с размерами $20 \times 20 \times 2$ элементарных ячеек (6400 атомов). Как показали тестовые расчеты, такой размер нанопленки вполне презентативен для рассматриваемых соединений, так как при увеличении ее размера энергия связи в расчете на атом изменялась в пределах ошибки компьютерного эксперимента. Результаты расчета локального искажения устойчивых наноструктур соединений A^3B^5 и $A^2B^4C_2^5$ представлены в таблице 3.

Наноструктуры (табл. 3), содержащие в своем составе фосфор, менее энергетически устойчивы по сравнению с соединениями, в состав которых входит мышьяк. Данный факт свидетельствует о преимуществе, с точки зрения стабильности, использования на практике матриц арсенидов перед фосфидами. Величины энергии межатомных связей $\{\varepsilon_{ij}(r)\}$ с участием атомов мышьяка превышают аналогичные параметры в случае атомов фосфора (табл. 2).

При переходе от двойных полупроводников к тройным с одинаковым донором электронов устойчивость структур увеличивается. Та же тенденция наблюдается при увеличении массы атомов A^2 и B^4 . При переходе от цинка к кадмию и от кремния к германию энергия взаимодействия их атомов с атомами фосфора и мышьяка уменьшается. Таким образом, из таблиц 2 и 3 видно, что устойчивость полупроводниковых нанопленок A^3B^5 и $A^2B^4C_2^5$ возрастает с увеличением молекулярной массы полупроводника.

Рассмотрим теперь результаты исследования влияния на устойчивость наноструктур многокомпонентных матриц полупроводников растворения в них малых концентраций атомов марганца. Структуры полупроводников, допированные Mn, получены путем замены в нанослоевом блоке исходных структур A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$ атомов A^3 и A^2 , на атомы марганца при сохранении алмазоподобной структуры. Для получе-

Параметры решеток

Соединение	Период решетки, нм	Углы в элементарной ячейке
GaAs	$a = 0,5646$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
GaP	$a = 0,5447$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
ZnGeAs ₂	$a = 0,5672$ $c = 1,1174$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
ZnGeP ₂	$a = 0,5465$ $c = 1,0766$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
CdGeAs ₂	$a = 0,5943$ $c = 1,1217$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
CdGeP ₂	$a = 0,5741$ $c = 1,0770$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
CdSiAs ₂	$a = 0,5672$ $c = 1,1151$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
ZnSiAs ₂	$a = 0,5608$ $c = 1,0882$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Таблица 2

Параметры связей пар атомов, входящих в структуры, полученные методом функционала плотности

Связь	-U, кДж/моль	R, нм	ω , 1/см
Cd-As	214	0,2592	193
Cd-P	185	0,2539	305
Ga-As	124	0,3015	183
Ga-P	101	0,3015	230
Ge-As	182	0,2910	226
Ge-P	151	0,2910	289
Mn-As	347	0,2486	525
Mn-P	309	0,2433	459
Si-As	155	0,2910	305
Zn-As	154	0,2698	206
Zn-P	129	0,2698	252

ния концентрации марганца 1,56% в системы из 6400 атомов путем замещения вводили 100 атомов Mn. В результате проведенного компьютерного эксперимента рассчитаны энергии стабилизированных растворов для всех многокомпонентных полупроводниковых матриц. Данные для энергии структур A^3B^5 : Mn и $A^2B^4C_2^5$: Mn в сравнении с исходными матрицами полупроводников представлены в таблице 3.

Для малой концентрации растворенного марганца наносистемы матрица + допант имеют более низкую энергию, чем исходная матрица для всех полупроводниковых соединений. Большая устойчивость допированных матриц обусловлена тем, что парные потенциалы взаимодействия марганца с атомами мышьяка и фосфора сильнее аналогичных потенциалов в случае атомов типа A^3 и A^2 .

Величины энергий структур, замещенных марганцем

Структура	U, кДж/моль	U структур, допированных 100 атомами марганца, кДж/моль
GaAs	212	222
GaP	173	182
ZnGeAs ₂	287	296
ZnGeP ₂	195	248
CdGeAs ₂	337	343
CdGeP ₂	284	290
CdSiAs ₂	314	320
ZnSiAs ₂	264	273

Анализ зависимости стабилизации соединений, допированных марганцем, от состава полупроводниковой матрицы показывает наличие следующих зависимостей.

Во-первых, стабилизация марганцем двухкомпонентных систем A^3B^5 слабо зависит от компонента A^3 , который замещается марганцем. Она составляет 10 кДж/моль на атом в случае мышьяка и 9 кДж/моль на атом – в случае фосфора.

Во-вторых, в случае тройных соединений $A^2B^4C_2^5$, содержащих мышьяк, замена цинка на кадмий в подрешетке A^2 ослабляет эффект стабилизации от введения атомов марганца в подрешетку катионов двухвалентных металлов: 9 кДж/моль на атом – в случае цинка и 6 кДж/моль на атом – в случае кадмия.

В-третьих, в случае тройных соединений $A^2B^4C_2^5$, содержащих мышьяк, замена кремния на германий в подрешетке B^4 не влияет на эффект стабилизации от введения атомов марганца в подрешетку A^2 атомов двухвалентных металлов: 9 кДж/моль на атом – в слу-

чае цинка ($ZnSiAs_2$ и $ZnGeAs_2$), а также 6 кДж/моль на атом – в случае кадмия ($CdSiAs_2$ и $CdGeAs_2$).

В-четвертых, в случае тройных соединений $A^2B^4C_2^5$, содержащих фосфор, замена цинка на марганец дает сильный эффект стабилизации (53 кДж/моль на атом), тогда как в случае кадмия этот эффект мал (6 кДж/моль на атом). Большой эффект стабилизации при допировании марганцем соединения $ZnGeP_2$ обусловлен наибольшей разницей сильного потенциала взаимодействия в атомных парах $Mn-P$ по сравнению с атомными парами $Zn-P$ (см. табл. 2) и наибольшей компактностью элементарной ячейки соединения $ZnGeP_2$ (см. табл. 1) в ряду исследованных полупроводников.

Нами было обнаружено, что структура исходных матриц A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$ слабо искажается одиночными атомами марганца в позициях замещения ими катионов атомов типа A^3 и A^2 , что согласуется с экспериментом.

Библиографический список

1. Ohno H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // Science. – 1998. – Vol. 281.
2. Prinz G.A. Magnetoelectronics // Science. – 1998. – Vol. 282.
3. Захарченя Б.П. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику // Успехи физических наук. – 2005. – №6.
4. Демин Р.В., Королева Л.И., Маренкин С.Ф. Новый ферромагнетик с температурой Кюри выше комнатной – легированный Mn халькопирит $CdGeAs_2$ // Письма в ЖТФ. – 2004. – №24.
5. Иванов В.А. Современные проблемы общей и неорганической химии. – М., 2004.
6. Медведкин Г.А. Мультивалентное замещение в квазибинарном $Ga_{1-x}(II-Mn_{IV})_xAs$ твердом растворе // Письма в ЖТФ. – 2002. – №21.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул: учеб. пособие для ун-тов. – М., 1979.
8. Безносюк С.А., Потехаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск, 2005.