

УДК 541.1

*Ю.В. Терентьева, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк***Физико-химические условия устойчивости легированных марганцем нанослоев арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов***Yu.V. Terentyeva, L.V. Fomina, S.A. Beznosyuk***Physicochemical Conditions of Stability of Manganese Doped Gallium Arsenide Nanolayers and its Isoelectronic Analogues**

В рамках компьютерной имитации построены компьютерные модели квантовой релаксации систем арсенидов A^3As и $A^2B^4As_2$, легированных марганцем, исследованы термодинамические условия устойчивости структурной однородности этих полупроводниковых систем методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора при различных температурах. Для легированных марганцем систем A^3As и $A^2B^4As_2$ получены пределы концентраций легирующего элемента, обеспечивающие устойчивость заданной наноструктуры полупроводниковых соединений. Показано, что при $T = 0$ К нет термодинамической стабильности у структурно однородных состояний легированных марганцем нанослоев полупроводников для всех исследованных соединений и концентраций легирующего элемента. Стабильность структурно однородных низколегированных марганцем нанослоев возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрационной неоднородности распределения атомов марганца независимо от их концентрации для всех исследованных физико-химических условий релаксации магнитных полупроводников. Для структурно неоднородных нанослоев $A^3As : Mn$ и $A^2B^4As_2 : Mn$ при повышении температуры переход от однородных по концентрации марганца к неоднородным наносистемам сдвигается в область больших концентраций марганца.

Ключевые слова: арсенид галлия, термодинамическая устойчивость, компьютерное моделирование, разбавленные магнитные полупроводники, высокотемпературные магнитные полупроводники, легирование марганцем.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-43

Введение. Одним из активно развивающихся направлений физики твердого тела в последние десятилетия является исследование возможности переноса спиориентированного электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник [1, с. 49–52]. Данное направление исследований получило название спинтранспортной электроники, или спинтроники.

Computer simulations of quantum relaxation of manganese doped A^3As and $A^2B^4As_2$ arsenide systems have been developed. Thermodynamic conditions of these semiconductor systems stability of structural homogeneity have been investigated by the methods of molecular mechanics taking into consideration the entropic factor at various temperatures. Concentration limits of doping element providing stability of preset nanostructure of semiconductor compounds for manganese doped A^3As and $A^2B^4As_2$ systems have been obtained. It has been shown that structurally homogeneous states of manganese doped semiconductor nanolayers has no thermodynamic stability at $T = 0$ K for all studied compounds and at any concentrations of alloying element. For all studied physicochemical magnetic semiconductors relaxation conditions stability of structurally homogeneous low-manganese-alloyed nanolayers increases with the temperature rise and the decrease of concentration inhomogeneity of manganese atoms distribution regardless of their concentration. With rising temperature the conversion from nanosystems with homogeneous to the inhomogeneous manganese concentration ones for structurally inhomogeneous $A^3As : Mn$ and $A^2B^4As_2 : Mn$ nanolayers shifts to the domain of high manganese concentration.

Key words: gallium arsenide, thermodynamic stability, computer simulation, diluted magnetic semiconductors, manganese doped high temperature magnetic semiconductors.

Цель спинтроники — разработка устройств, способных одновременно управлять зарядовыми и спиновыми свойствами носителей.

Материалы, используемые в спинтронике, должны сохранять ферромагнитные свойства, структуру и физико-химические свойства исходных полупроводниковых матриц, наряду с приобретением требуемых

магнитных свойств, а также обеспечивать технологичность и доступность синтеза [2, с. 76–83].

Наиболее перспективными материалами, удовлетворяющими указанным условиям, считаются полупроводниковые соединения типа A^3B^5 , кристаллизующиеся в решетке сфалерита. Если некоторые атомы A^3 в таких соединениях случайным образом заменить атомами 3d-переходных металлов с незаполненными оболочками, то образуются так называемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП), которые и являются одними из перспективных материалов спинтроники [3, с. 14; 4, с. 2255–2303]. Предпочтительность использования марганца в качестве легирующего элемента обусловлена строением атома, в состав которого входит пять 3d-неспаренных электронов, что обеспечивает максимальное число спиориентированных электронов. Важно, что РМП способны сохранять кристаллическую структуру, характерную для полупроводников. Их отличительной особенностью является зависимость магнитных свойств от концентрации легирующих элементов. Также интерес представляют полупроводники типа $A^2B^4C^5_2$ — изоэлектронные аналоги соединений A^3B^5 . Синтез ферромагнитных полупроводников на их основе ознаменовал появление новых материалов спинтроники — высокотемпературных ферромагнитных полупроводников (ВТФП). В этих соединениях примеси марганца способны замещать не только элементы A^2 , но и элементы B^4 .

Основным препятствием для получения насыщенных магнитными ионами полупроводниковых нанослоев является их негативная тенденция к расслоению на магнитную и полупроводниковую фазы уже при небольшом количестве (порядка 3–5 ат.%) легирующих добавок. Физико-химический механизм потери термодинамической устойчивости структурно однородных низколегированных марганцем нанослоевых полупроводниковых систем A^3As и $A^2B^4As_2$ заключается в образовании нарушающих структурную однородность магнитного полупроводника наноразмерных зародышей фазы ферромагнетиков $MnAs$ или MnB^4As_2 .

При высокой концентрации марганца на поверхности образцов A^3B^5 появляется новая фаза ферромагнетика $MnAs$ с кристаллической структурой, отличной от структуры цинковой обманки. Многофазность и понижение симметрии кристаллической решетки до орторомбической приводят к резкому ухудшению оптоэлектронных свойств материала. Соединения, представляющие собой полностью замещенные халькопириты, по своим полупроводниковым свойствам значительно отличаются от исходных халькопиритов и не могут быть использованы в спинтронике [4, с. 2255–2303].

Наиболее детальное исследование этих механизмов требует привлечения методов компьютерного

моделирования процессов релаксации легированных марганцем твердых растворов арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов при различных температурах, концентрациях легирующего элемента, структурной и концентрационной неоднородности.

Компьютерное моделирование наносистем A^3As , $A^2B^4As_2$, легированных марганцем. С использованием парных потенциалов [5, с. 465–470] проведен расчет термодинамической устойчивости механохимических нанопленок с постоянным числом атомов каждого сорта во внешних условиях изотермического/изохорического термостата, которая описывается минимальностью свободной энергии Гельмгольца ($F = U - TS$). Релаксация наноструктур методом молекулярной механики проводилась с использованием средств программного комплекса «КомпНаноТех». В рамках квантовой статистической механики энтропия S определялась стандартно — числом не различимых по перестановке атомов микросостояний (Ω) по формуле:

$$S = k \ln \Omega,$$

где k — постоянная Больцмана. Для каждой концентрации атомов марганца в нанопленке величина Ω определялась как количество вариантов перестановки элементарных ячеек, или кластеров, содержащих атомы марганца, исходя из предположения, что структурно однородные нанослои представляют собой идеальный твердый раствор, что позволяет для расчета количества микросостояний использовать формулы для состояния идеального газа. Напротив, систему с включениями решетки $MnAs$ нельзя рассматривать как идеальный раствор, а значит, к таким системам нельзя применить формулы для состояния идеального раствора. Для таких систем в расчете количества микросостояний использована сильно коррелированная модель с максимальным подавлением хаоса, в которой ансамбль кластеров определялся положением одного кластера.

Исследование устойчивости механохимических нанослоев с различной концентрацией атомов марганца было выполнено для двух температур ($T = 77$ К и $T = 298$ К).

Термодинамическая устойчивость низколегированных нанослоев арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов. Механизм и закономерности устойчивости наносистем состава $A^3As : Mn$ и $A^2B^4As_2 : Mn$ анализировали с привлечением результатов компьютерного моделирования этих наносистем в рамках метода молекулярной механики, расчетов внутренней энергии, энтропии и свободной энергии Гельмгольца для нанопленок состава $A^3As : Mn$ и $A^2B^4As_2 : Mn$ в рамках механохимической модели.

Графически закономерности изменения внутренней энергии и энергии Гельмгольца на примере $GaAs : Mn$ представлены на рисунках 1, 2.

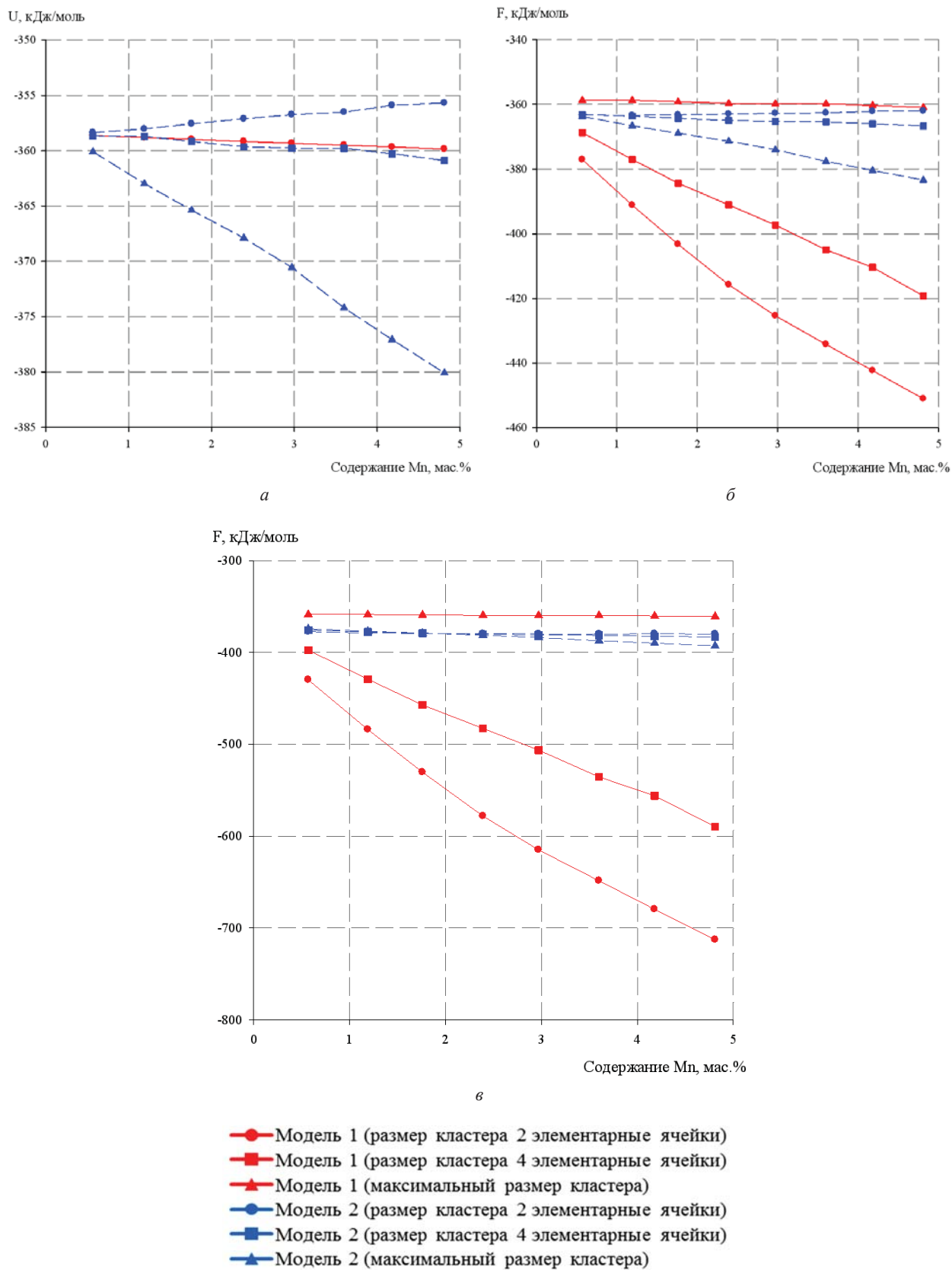
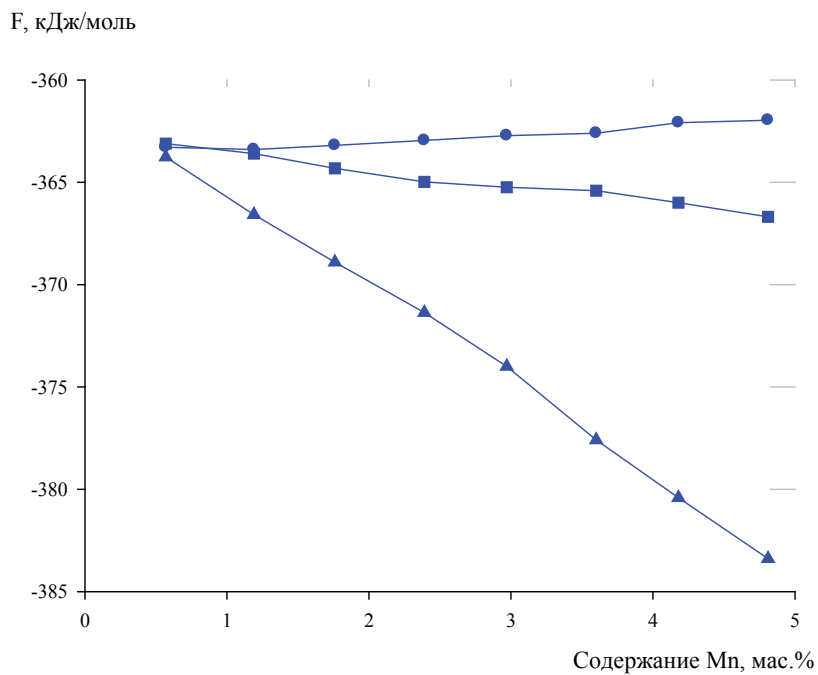
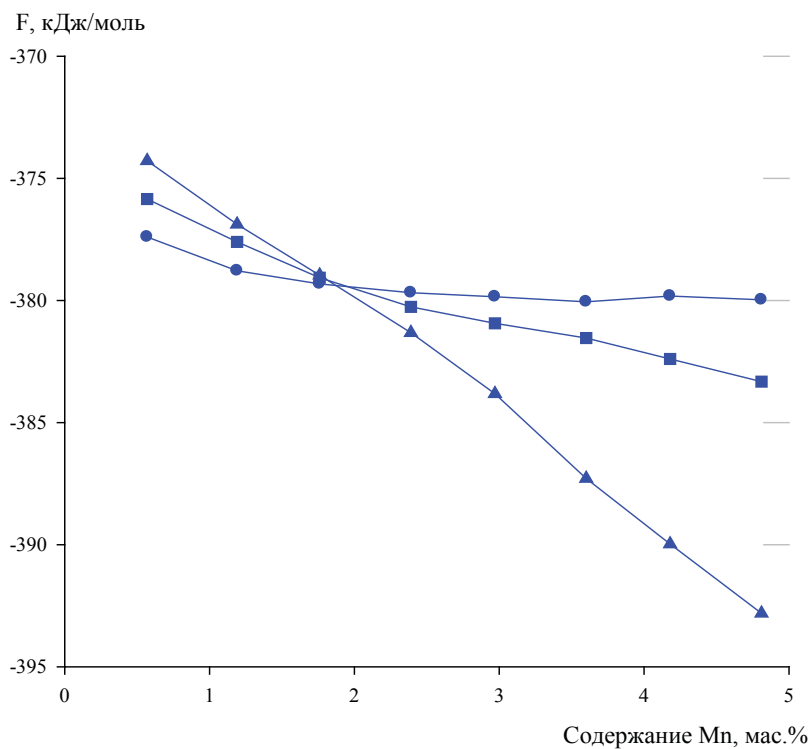


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии (а) и энергии Гельмгольца при $T = 77$ К (б) и $T = 298$ К (в) от концентрации атомов марганца в системах GaAs



a



б

- Модель 2 (размер кластера 2 элементарные ячейки)
- Модель 2 (размер кластера 4 элементарные ячейки)
- ▲ Модель 2 (максимальный размер кластера)

Рис. 2. Зависимости энергии Гельмгольца при $T = 77$ К (*a*) и $T = 298$ К (*б*) от концентрации атомов марганца в системах GaAs

Для всех легированных марганцем полупроводниковых систем A^3As и $A^2B^4As_2$ в исследуемом интервале концентраций (0–6,25 ат.%) при температуре $T = 0$ К наибольшую устойчивость проявляют системы со структурной и концентрационной неоднородностью вне зависимости от состава и концентрации легирующего элемента, как следует из рисунка 1,а.

В рассмотренных системах рост температуры за счет энтропийного фактора термодинамически стабилизирует состояния со структурной и концентрационной однородностью (рис. 1,б и 1,в). При возрастании температуры устойчивость структурно и концентрационно однородных систем возрастает. Существенное влияние на структурную однородность наносистемы оказывает ее концентрационная однородность по распределению атомов марганца в полупроводнике. С возрастанием концентрационной неоднородности термодинамическая устойчивость структурно однородных систем понижалась. Из рисунков 1,б и 1,в следует, что наименее устойчивыми оказываются системы со структурной однородностью, но с максимальной концентрационной неоднородностью. Именно такие состояния формируются на начальной стадии легирования полупроводниковых нанослоевых систем.

Из анализа графиков (см. рис. 1,б и 1,в) следует, что при создании в эксперименте на начальном этапе наименее устойчивых, однородных по структуре и максимально неоднородных по концентрации систем должна наблюдаться их релаксация через область метастабильных структурно неоднородных состояний (пунктирная линия на графиках на рис. 1,б и 1,в), имеющих зародыши MnAs. Между собой они различаются степенью неоднородности распределения концентраций атомов марганца (рис. 2).

Из анализа рисунка 2 следует, что прохождение через эти метастабильные состояния сопровождается различными эффектами при низкой (77 К) и высо-

кой (298 К) температурах. При криогенной температуре (77 К) для всех концентраций (0–6,25%) в этом метастабильном состоянии при консервации начальной концентрационной неоднородности система теряет структурную однородность (см. рис. 2,а). В результате диффузного затруднения при низких температурах происходит задержка во времени перехода в нижележащее по свободной энергии (см. рис. 1,б) состояние с однородными структурой и концентрацией.

На рисунке 2,б видно, что для стандартной температуры $T = 298$ К при низких концентрациях (до 2,00%) марганца переход в равновесное состояние с однородными концентрацией и структурой происходит достаточно быстро за счет последовательных процессов выравнивания концентрации марганца и затем перехода из состояния со структурной неоднородностью в систему со структурной однородностью. При высоких концентрациях (2,00–6,25%) переход из системы со структурной неоднородностью в структурно однородное состояние затрудняется не только собственно структурными изменениями, но и консервацией концентрационной неоднородности распределения атомов марганца в матрице полупроводника. Это создает диффузионное затруднение для протекания процесса релаксации в целом. В результате для таких концентраций (2,00–6,25%) должна наблюдаться существенная задержка процесса релаксации к однородному по концентрации и затем структурно однородному состоянию магнитных полупроводников. В этом случае могут иметь место следы зародышей низкосимметричной фазы MnAs в полном согласии с высокотемпературными экспериментами.

В таблице представлены комплексные данные, показывающие при каком содержании марганца в структурно неоднородных, но в концентрационно однородных системах $A^3As : Mn$ и $A^2B^4As_2 : Mn$ наблюдается переход в концентрационно неоднородную систему.

Точки образования новой фазы MnAs в исследуемых соединениях

Структура	Доля атомов марганца в структурах, масс. %	Структура	Доля атомов марганца в структурах, масс. %
AlAs : Mn	2,36	GaAs : Mn	1,88
InAs : Mn	1,45	CdSiAs ₂ : Mn халькопирит	1,71
CdGeAs ₂ : Mn сфалерит	1,20	CdGeAs ₂ : Mn халькопирит	1,64
CdSnAs ₂ : Mn сфалерит	1,22	CdSnAs ₂ : Mn халькопирит	1,42
ZnSiAs ₂ : Mn сфалерит	2,05	ZnSiAs ₂ : Mn халькопирит	2,51
ZnGeAs ₂ : Mn сфалерит	2,17	ZnGeAs ₂ : Mn халькопирит	1,90
ZnSnAs ₂ : Mn сфалерит	1,56		

Для структурно неоднородных нанослоев $A^3As : Mn$ при повышении температуры переход от концентрационно однородных к концентрационно неоднородным системам сдвигается в область больших концентраций марганца.

Для температуры $T = 298$ К при концентрациях марганца до величин, указанных в таблице, переход в равновесное состояние с однородной концентрацией и структурой происходит за счет последовательных процессов выравнивания концентрации марганца и исчезновения структурной неоднородности. При концентрациях марганца выше этих значений, вплоть до 6,25 ат.%, переход из состояния с концентрационной и структурной неоднородностью в однородное по структуре и концентрации состояние затрудняется консервацией концентрационной неоднородности распределения атомов марганца в матрице полупроводника. Это объясняет причины наблюдаемых следов зародышей низкосимметричной фазы $MnAs$ в высокотемпературных экспериментах в области концентраций свыше 3% и их отсутствие в области концентраций меньше 3% [4, с. 2255–2303].

Заключение. В результате исследования показано, что при $T = 0$ К нет термодинамической стабильности у структурно однородных состояний легированных марганцем нанослоев полупроводников для всех исследованных соединений и концентраций (0–6,25 ат.%) легирующего элемента. Для всех легированных марганцем полупроводниковых систем A^3As и $A^2B^4As_2$ в интервале концентраций от 0 до 6,25 ат.% при температуре $T = 0$ К стабильны состояния со структурной и концентрационной неоднородностью, независимо от состава полупроводников.

Для температур свыше $T = 77$ К и концентраций до 6,25 ат.% наблюдается стабильность структурно однородных низколегированных марганцем нанослоев $GaAs$. Она возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрационной неоднородности распределения атомов марганца независимо от их концентрации для всех исследованных физи-

ко-химических условий релаксации магнитных полупроводников.

В наносистемах при температурах 77 и 298 К за счет влияния энтропийного фактора большую термодинамическую устойчивость проявляют системы со структурной и концентрационной однородностью. Существенное влияние на структурную однородность системы оказывает ее концентрационная однородность по легирующему элементу: с возрастанием концентрационной неоднородности падает термодинамическая устойчивость структурно однородных систем. Наименее термодинамически устойчивыми оказываются наносистемы магнитных полупроводников со структурной однородностью, но с максимальной концентрационной неоднородностью.

Для температуры $T = 298$ К при концентрациях марганца, находящихся в интервале 1,67–2,68 ат.% для различных соединений, переход в равновесное состояние с однородными концентрацией и структурой происходит за счет последовательных процессов выравнивания концентрации марганца и затем исчезновения структурной неоднородности. При концентрациях, выше указанных и вплоть до 6,25 ат.%, переход из состояния с концентрационной и структурной неоднородностью в однородное по структуре и концентрации состояние затрудняется консервацией концентрационной неоднородности распределения атомов марганца в матрице полупроводника. Это объясняет причины наблюдаемых следов зародышей низкосимметричной фазы $MnAs$ в высокотемпературных (свыше 300 К) экспериментах для концентраций, превышающих 3%, и их отсутствие в области концентраций от 0 до 3% марганца.

Для структурно неоднородных нанослоев $A^3As : Mn$ и $A^2B^4As_2 : Mn$ при повышении температуры переход от однородных по концентрации марганца к неоднородным наносистемам сдвигается в область больших концентраций марганца, что согласуется с экспериментальными данными, полученными при температурах выше стандартной.

Библиографический список

1. Данилов Ю.А., Демидов Е.С., Ежевский А.А. Новые магнитные материалы и приборы на их основе. — Н. Новгород, 2010.
2. Иванов В.А. Современные проблемы и достижения общей и неорганической химии / под ред. Н.Т. Кузнецова. — М., 2004.
3. Бойчук С.В. Синтез и свойства магнитных материалов на основе соединений $CuGaTe_2$ и $CdGeAs_2$ со структурой халькопирита : дис. ... канд. хим. наук. — М., 2006.
4. Иванов В.А. Магнитные полупроводники как материалы спинтроники и природа их ферромагнетизма // Современные проблемы общей и неорганической химии : сб. трудов Междун. науч. конф. (Москва, 5–6 октября 2004 г.) / под ред. Н.Т. Кузнецова. — М., 2004.
5. Земцова Ю.В., Безносюк С.А., Жуковский М.С. Компьютерное моделирование нанослоев A^3B^5 , допированных марганцем // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2012. — Т. 9, № 4.