
Физико-химические условия устойчивости нанослоев арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов, легированных марганцем

Терентьева Ю.В.*^a, Фомина Л.В.^b, Безносюк С.А.^a

^a Алтайский государственный университет, пр-т. Ленина, 61, г. Барнаул. Факс: 8 (385-2) 66-66-82; тел. 8 (385-2) 66-66-82; E-mail: bsa1953@mail.ru

^b Ангарская государственная технологическая академия, ул. Чайковского 60, г. Ангарск. Факс: 8 (395-5) 67-17-32; тел. 8 (395-5) 67-17-32; E-mail: flvbaan@mail.ru

В работе представлено исследование устойчивости нанослоев полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{IV}C_2^V$ легированных марганцем. Для расчета параметров $\{\epsilon_{ij}(r)\}$ -энергий связей пар атомов в структурах - $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{IV}C_2^V$ и $MnAs$ использовался метод нелокального функционала плотности. Расчеты внутренней энергии, энтропии и свободной энергии Гельмгольца ($T = 298K$) в рамках заявленных моделей свидетельствуют о том, что введение марганца в нанопленки арсенидов $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{IV}C_2^V$ по-разному сказывается на их устойчивости в зависимости от морфологии и модели замещения. Однако при любых концентрациях марганца возможно образование критической неустойчивости в наноплёнке и появление термодинамической тенденции в сторону роста зародыша новой фазы $MnAs$, что ведёт к ухудшению электрофизических параметров магнитного полупроводника в согласии с экспериментальными данными.

Введение

Одним из активно развивающихся направлений физики твердого тела в последние десятилетия является исследование возможности переноса спин-ориентированного электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник¹. Данное направление исследований получило название спинтроники, целью которой является разработка устройств, способных одновременно управлять зарядовыми и спиновыми свойствами носителей. Для создания новых функциональных

спинтронных устройств требуется расширение допустимого диапазона содержания магнитных примесей в матрице полупроводника. Основным препятствием для получения насыщенных магнитными ионами полупроводниковых нанослоев является их тенденция к расслоению на магнитную и полупроводниковую фазы уже при небольшом (порядка 3-5%) количестве легирующих добавок. Для выявления диапазона существования однофазного магнитного полупроводника могут использоваться различные экспериментальные методы, например ДТА,

РФА, а также методы компьютерного моделирования, которые позволяют исследовать объекты, по каким-либо причинам недоступные для исследования инструментальными методами. Компьютерное моделирование позволяет исследовать устойчивость нанослоев полупроводниковых систем, легированных, например, марганцем, методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора, что позволяет обнаружить начало зародышеобразования новой фазы на уровне нескольких элементарных ячеек.

Компьютерное моделирование нанослоевых гетероструктур $A^{III}B^V$, допированных марганцем

$$S = k \ln \Omega, \quad (2)$$

На сегодняшний день наиболее изученными разбавленными магнитными полупроводниками (РМП) являются материалы $Ga_{1-x}Mn_xAs$ с $x < 9-10$ мас.% и гетероструктуры соответствующего состава².

Еще одним перспективным классом спинтронных материалов считаются полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{IV}C^V_2$, в основном обладающие структурой халькопирита³. Для построения точной геометрической модели наноструктурных слоев $A^{III}B^V$, MnAs в модуле «Crystals» программного пакета HyperChem 6.0 использованы параметры ячеек кристаллов GaAs, AlAs, InAs, MnAs.

Во внешних условиях изотермического-изохорического термостата термодинамическая устойчивость нанопленок с постоянным числом атомов каждого сорта описывается минимальностью свободной энергии Гельмгольца⁴. Внутренняя энергия нанослоя была определена в приближении парных атомных взаимодействий⁵:

где M – общее число атомов кластера, S_{ij} – элемент матрицы смежности графа связей атомов, ϵ_{ij} – потенциалы взаимодействия i -го с j -ым атомами, r_{ij} – межатомные расстояния.

Для расчета параметров $\{\epsilon_{ij}(r)\}$ энергии связи пар атомов в структурах $A^{III}B^V$ и MnAs использовался метод нелокального функционала плотности⁶.

В рамках квантовой статистической механики энтропия S нанослоя определялась стандартно, а именно, числом её неразличимых по перестановке атомов марганца микросостояний по формуле:

где k – постоянная Больцмана, Ω является числом микросостояний, которые неразличимы и представляют заданное макроскопическое состояние наносистемы (статистический вес состояния). 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 в структуре с алмазоподобной решеткой атомы марганца могут свободно мигрировать. Это позволяет использовать для расчета количества микросостояний формулы для состояния идеального раствора. Напротив, если рассматривать матрицу решетки $A^{III}B^V$ с включениями зародышей решетки MnAs, свободное движение атомов марганца затруднено, что приводит к необходимости использовать в расчете числа микросостояний различные модели коррелированных микросостояний.

Исследование термодинамической устойчивости нанослоев с различной концентрацией атомов марганца было выполнено для различных температур, начиная от криогенных (температур жидкого азота). Однако наибольший интерес представляют нормальные условия, при которых были выполнены натурные эксперименты. Поэтому в настоящей работе представлен анализ ре-

зультатов численных экспериментов при $T = 298$ К.

Структуры GaAs, AlAs, InAs и MnAs представляли собой пленки с размерами $20 \times 20 \times 2$

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

элементарных ячеек, что составило 6400 атомов. Как показали тестовые расчёты, такой размер нанопленки является вполне презентативным для рассматриваемых соединений, так как при увеличении её размера энергия связи в расчёте на атом изменялась в пределах ошибки компьютерного эксперимента. Для моделирования малых концентраций допанта вместо атомов A^{III} в матрицу $A^{III}B^V$ было введено от 48 до 400 атомов марганца разными способами.

1. Замена атомов A^{III} в структурах $A^{III}B^V$ осуществлялась при сохранении алмазоподобной структуры в слоях (модель 1).

2. Замена фрагментов структур $A^{III}B^V$ на фрагменты структуры MnAs. Причем замена осуществлялась как с равномерным распределением фрагментов решетки MnAs по решетке полупроводника, так и с образованием более крупных зародышей, до полного собирания всего марганца, введенного в структуру, в единый кластер со структурой MnAs (модель 2).

В исследовании механической устойчивости наноструктур соединений использован метод наискорейшего спуска. Релаксация наноструктур методом молекулярной механики проводилась с использованием средств программного комплекса «КомпНаноТех»⁷.

Анализ результатов компьютерных экспериментов

Расчеты внутренней энергии, энтропии и свободной энергии Гельмгольца ($T = 298$ К) в

рамках заявленных моделей свидетельствуют о том, что введение марганца в нанопленки AlAs, GaAs и InAs по-разному сказывается на их устойчивости в зависимости от морфологии и модели замещения. При замещении атомов A^{III} в алмазоподобной конфигурации $A^{III}B^V$ на атомы марганца энергия допированных нанослоев слабо зависит от морфологии замещения и оказывается фактически одинаковой для кластеров различного размера. Энергия нанослоя изменяется лишь от количества атомов марганца, введенных в систему. Для нанослоев AlAs, допированных марганцем, наблюдается снижение устойчивости слоя относительно чистого AlAs. Неустойчивость возрастает с увеличением числа атомов марганца в нанослое. Для слоев, содержащих кластеры со структурой MnAs размером в 2 элементарные ячейки, устойчивость снижается с увеличением числа атомов марганца. Данное явление объясняется тем, что величина энергии межатомной связи с участием атомов алюминия и мышьяка превышает аналогичный параметр в случае атомов марганца и мышьяка. Устойчивость нанослоев AlAs, допированных марганцем, возрастает только в случае максимального размера кластеров со структурой MnAs. Это можно объяснить образованием дополнительных связей внутри кластера за счет искажения структуры MnAs.

Для нанослоев GaAs наблюдается иная зависимость устойчивости слоев в зависимости от числа атомов марганца, размера кластеров, содержащих марганец и структурных особенностей кластеров. Так, для алмазоподобных структур, аналогично случаю с AlAs, устойчивость слабо зависит от размера кластеров и морфологии их распределения, а зависит только от количества атомов марганца, введенных в нанослой. Однако допированные системы проявляют относитель-

ную устойчивость по сравнению с недопированным слоем GaAs, с тенденцией стабилизации с увеличением числа атомов марганца. Нестабильность систем с размером кластера в 2 элементарные ячейки со структурой MnAs свидетельствуют о том, что структуры с таким размером кластера будут представлять собой алмазоподобные нанослои. Для кластера в 4 элементарные ячейки устойчивость кластеров с алмазоподобной структурой или со структурой MnAs зависит от количества атомов Mn, введенных в систему. Для концентрации марганца до 1,9 ат.% кристаллизация кластера будет представлена алмазоподобной структурой, но при концентрациях Mn, превышающих 1,9 ат.%, кристаллическая структура кластера будет соответствовать структуре MnAs, причем устойчивость нанослоя GaAs, допированного марганцем, с размерностью кластера в 4 элементарные ячейки будет возрастать с ростом концентрации Mn. Однако наиболее устойчивыми окажутся нанослои с кластерами максимального размера за счет дополнительных связей внутри кластера со структурой MnAs.

Нанослои InAs представляют собой структуры, для которых наиболее устойчивой оказывается кластер MnAs с алмазоподобной решеткой. Устойчивость кластеров с алмазоподобной структурой возрастает с ростом концентрации марганца в системе. Кластеры со структурой MnAs и размером в 2 элементарные ячейки имеют тенденцию к снижению устойчивости с ростом концентрации марганца в системе. Кластеры со структурой MnAs и размером в 4 элементарные ячейки стабилизируют систему с ростом концентрации марганца, но недостаточно для образования их в системе, т.к. наиболее устойчивыми оказываются системы с алмазоподобными кластерами. Однако, как и в случае

нанослоев AlAs и GaAs, допированных марганцем, наиболее устойчивыми все же окажутся нанослои с кластерами максимального размера за счет дополнительных связей внутри кластера со структурой MnAs. Но реализация такой конфигурации в эпитаксиальных слоях этих РПМ весьма маловероятна.

Компьютерное моделирование нанослоев $A^{II}B^{IV}C^V_2$, легированных марганцем, на примере $ZnSnAs_2$

Структуры $ZnSnAs_2$ и $ZnSnAs_2:Mn$ представляли собой пленки размерами $20 \times 20 \times 1$ элементарных ячеек, что составило 6400 атомов. В легированные системы введено от 48 до 400 атомов марганца разными способами.

1. Замена атомов Zn и Sn в структурах $ZnSnAs_2$ осуществлялась при сохранении алмазоподобной структуры в слоях (модель 1).

2. Замена фрагментов структур $ZnSnAs_2$ на фрагменты структуры MnAs. Причем замена осуществлялась как с равномерным распределением фрагментов решетки MnAs по решетке полупроводника, так и с образованием более крупных зародышей, вплоть до полного собирания всего марганца, введенного в структуру в единый кластер со структурой MnAs (модель 2).

3. Система, аналогичная модели 1, но замещаются только атомы Zn (модель 3).

4. Система, аналогичная модели 2, но замещаются только атомы Zn (модель 4).

Структуры, соответствующие моделям 1 и 3, не проявляют стабильности относительно нелегированной системы. При этом наибольшую стабильность проявляют структуры, построенные по модели 3. Причем стабильность падает с увеличением размера кластера и концентрации марганца.

Структуры, построенные согласно моделям 2 и 4, ведут себя по-разному в зависимости от размера кластера. Структуры с размерами кластеров **MnAs** в 1 и 2 элементарных ячейки проявляют нестабильность относительно нелегированной структуры и структур с алмазоподобной кристаллической решеткой. С ростом концентрации марганца стабильность структур уменьшается. При этом наименьшей стабильностью обладают структуры, соответствующие модели 4. Структура с кластерами размером в 1 элементарную ячейку оказывается менее стабильной, чем структура с размером кластера в 2 элементарных ячейки. При размере кластера в 4 элементарных ячейки уже наблюдается стабильность относительно нелегированной системы. Структуры, соответствующие 4 модели, энергетически более выгодны по сравнению со структурами, построенными по моделям 1-3. При концентрации марганца в системе 1,2 ат.% (0,79 масс.%) система способна перейти от структуры, соответствующей модели 4 с размером кластера в 4 элементарных ячейки, в систему, отвечающую модели 2 с укрупнением кластера MnAs до максимального размера. Однако при любых концентрациях марганца возможно образование критической неустойчивости в наноплёнке и появления термодинамической тенденции в сторону роста зародыша новой фазы MnAs по типу модели 4, что ведёт к ухудшению электро-

физических параметров магнитного полупроводника.

Библиографический список

1. Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. – № 11. – С. 2255-2303.
2. Ohno H. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. Vol. 272-276, Part 1, p. 1.
3. Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Doughton J. M., von Molnár S., Roukes M. L., Chtchelkanova A. Y., Treger D. M. // Science. 2001 Vol. 294 no. 5546, 2001. – pp. 1488-1495.
4. Васильевский А.С., Мултановский В.В. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Просвещение, 1985. – 256 с.
5. Безносюк С.А., Потеев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 264 с.
6. Beznosjuk S.A., Dajanov R. D., Kuljanov A. T. // International Journal of Quantum Chemistry. 1990. V. 38. № 5. – P. 691-698.
7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009 г, авторы Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Лерх Я.В.