

Электронная структура границы раздела (110) NiMnSb—полупроводник

© С.В. Еремеев^{*,**}, А.В. Бакулин^{*}, С.Е. Кулькова^{*,**}

^{*} Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

^{**} Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2009 г.
В окончательной редакции 12 мая 2009 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны электронная структура и магнитные свойства границы раздела (110) полуметаллического сплава Гейслера NiMnSb с полупроводниками в зависимости от конфигурации контактных атомов. Показано, что спиновая поляризация существенным образом зависит от атомной конфигурации атомов на контактах. Анализируется природа интерфейсных состояний на рассмотренных контактах. Получена практически 100%-ная спиновая поляризация для конфигурации с никелем и сурьмой, которые в сплаве занимают соответствующие позиции аниона и катиона в полупроводнике. Оценка энергии адгезии на границах раздела показала, что контакты с максимальной спиновой поляризацией имеют также наибольшую энергию адгезии и являются энергетически выгодными и стабильными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-92201 ГФЕН а) и проекта ИФПМ СО РАН 5.2.1.19. Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

1. Введение

Полуметаллические тройные сплавы Гейслера, в которых электронные состояния присутствуют на уровне Ферми только для одного направления спина (вверх), тогда как для другого направления спина (вниз) наблюдается щель, обнаруживают 100%-ную поляризованную металлическую проводимость, что обуславливает интерес к ним с точки зрения применения в спинтронике. Поскольку многие сплавы Гейслера имеют структурные параметры, близкие к параметрам полупроводников GaAs, InAs, InP, Ge, это обстоятельство позволяет выращивать пленки данных сплавов методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако в таких гетероструктурах может наблюдаться потеря полуметаллического поведения на границах раздела сплав–подложка. NiMnSb является одним из первых полуметаллических сплавов, в котором теоретически была предсказана 100%-ная спиновая поляризация [1]. Электронная структура границ раздела (111) и (001) между этим сплавом и полупроводниками неоднократно исследовалась различными теоретическими методами, например, в работах [2–5]. В основном данные исследования показывают потерю полуметаллического поведения на границах раздела, за исключением некоторых случаев, например, на интерфейсе NiMnSb/CdS(111) для контакта Sb/S, когда атомы серы находятся непосредственно над атомами сурьмы [2]. В работе [4] на границах раздела (111) и (001) NiMnSb с полупроводниками InAs и GaAs также было продемонстрировано, что спиновая поляризация может достигать больших значений, когда атомы фосфора находятся над атомами сурьмы на контактах

Sb/P и Ni/P соответственно. В [5] мы показали, что и в случае контакта Ni/As, как и для Ni/P, спиновая поляризация на границе раздела (001) достигает ~ 77%, однако релаксация атомных позиций вблизи границы раздела существенно уменьшает спиновую поляризацию вследствие увеличения гибридизации состояний Mn с *s*-, *p*-орбиталями контактных атомов на границах раздела.

В последнее десятилетие электронные и магнитные свойства гетероструктур с полуметаллическими сплавами Гейслера интенсивно изучаются теоретически [6–11] *ab initio* методами зонной теории [2–11]. Так, высокая степень спиновой поляризации была также найдена для гетероструктур с полными полуметаллическими сплавами Гейслера Co₂CrAl/GaAs(InP) на границах раздела (001) и (110) [9,11]. Проведенные исследования выявили сильную зависимость спиновой поляризации от атомной конфигурации контактных атомов на интерфейсах. Исследования структурных, магнитных, кинетических свойств гибридных систем со сплавами Гейслера являются актуальной задачей в свете выявления наиболее перспективных контактов для использования их в технологических приложениях. В этой связи необходимо детальное понимание природы интерфейсных состояний, а также электронных факторов, способствующих повышению спиновой поляризации на границах раздела. Необходимо также изучать адгезию на границах раздела сплав–полупроводник, поскольку для технологических приложений контакты должны быть энергетически выгодными и стабильными. Такие оценки энергии адгезии практически не проводились и имеются лишь единичные исследования, в которых оценивалась

адгезия металлических пленок на полупроводниковых подложках [11].

Целью настоящей работы является *ab initio* исследование электронных и магнитных свойств границы раздела (110) NiMnSb—полупроводник в зависимости от конфигурации контактных атомов.

2. Метод расчета

Расчеты электронной структуры границы раздела (110) сплав—полупроводник проводились в рамках методов теории функционала электронной плотности, реализованных программным кодом VASP [12–14], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала [15]. Использовался плоско-волновой базис и метод проекционных присоединенных волн (PAW) [16,17]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке k -точек $4 \times 3 \times 1$, генерируемой по схеме Монхорста—Пака. Полуметаллический сплав Гейслера NiMnSb имеет структуру C_{1b} , при этом Ni находится в узле $a(0, 0, 0)$, Mn — в узле $a(1/4, 1/4, 1/4)$, а Sb — в узле $a(3/4, 3/4, 3/4)$. Узел $a(1/2, 1/2, 1/2)$, который занят атомами X в случае полных сплавов Гейслера X_2YZ , является вакантным. Параметр решетки NiMnSb (5.91 \AA) хорошо согласуется с параметром решетки InP (5.87 \AA). Экспериментальный (5.65 \AA) и теоретический (5.76 \AA) параметры решетки GaAs, несколько меньше параметра решетки NiMnSb, что обуславливает соответствующие искажения решетки сплава (сжатие в плоскости границы раздела и растяжение в направлении, перпендикулярном интерфейсу). При формировании пленки сплава на InAs(110), наоборот, решетка растягивается в плоскости контакта и сжимается в перпендикулярном направлении вследствие того, что параметр полупроводника (6.05 \AA — экспериментальный) больше, чем параметр решетки сплава. Для расчета границ раздела использовался подход многослойных пленок, содержащих семь атомных слоев сплава и девять слоев полупроводника. Атомы трех центральных слоев сплава и полупроводника фиксировались при значениях межслоевых расстояний для объемных материалов, тогда как положения атомов для остальных слоев оптимизировались до достижения минимальных сил на атомах $\sim 0.03 \text{ eV/\AA}$ с использованием динамики Ньютона.

Спиновая поляризация рассчитывалась по формуле $P = (N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)) / (N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F))$, где $N^\uparrow(E_F)$ и $N^\downarrow(E_F)$ — плотности электронных состояний на уровне Ферми (E_F) для направления спина вверх и вниз соответственно. В оценках использовались значения локальных плотностей состояний двух интерфейсных слоев.

Идеальная энергия отрыва (W_{sep}) рассчитывалась по формуле:

$$W_{\text{sep}} = (E_1 + E_2 - E_{12}) / 2A,$$

где E_{12} — полная энергия многослойной пленки, содержащей сплав и полупроводник, E_1 и E_2 — полные

энергии пленок в той же конфигурации, но содержащие только сплав или полупроводник, A — площадь поверхности границы раздела.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что на свободных поверхностях сплавов Гейслера из-за формирования поверхностных состояний происходит потеря полуметаллического поведения. Так, на поверхности NiMnSb(001) были получены значения P , равные 64 и 21%, для окончания поверхности атомным слоем MnSb и Ni соответственно [5]. Напомним, что поверхность (001) обладает нестехиометрическим составом и представляет собой чередующиеся атомные слои MnSb и Ni, поэтому она имеет два возможных окончания. Поверхность (001) полупроводников III–V группы является полярной и имеет сложные реконструкции в зависимости от ее химического состава, тогда как на поверхности (110) наблюдается только релаксация поверхностных атомов, а также имеются единичные локализованные поверхностные состояния в щели, не меняющие ее полупроводниковый характер. В отличие от поверхности NiMnSb(001) спиновая поляризация на поверхности (110) остается достаточно высокой $\sim 91\%$. Эти факторы в принципе должны способствовать сохранению полуметаллического поведения и на границе раздела (110) сплав—полупроводник.

Для границы раздела (110) между полупроводником элементов III–V группы и сплавом состава XYZ возможны шесть вариантов контактов, четыре из которых для NiMnSb/InP(110) представлены на рис. 1. Мы будем следовать терминологии, предложенной в работе [11], и именовать интерфейсные структуры с учетом ближайших к границе раздела компонентов сплава, занимающих в сплаве соответствующие позиции для структуры цинковой обманки, т.е. вдоль цепочек, показанных на рис. 1. Две структуры InP–NiSb и InP–MnNi, различающиеся лишь перестановкой атомов Ni и Sb или Ni и Mn, на рис. 1 не показаны.

Как видно из табл. 1, в которой приведены значения полной спиновой поляризации и поляризация на контактных атомах, полуметаллическое поведение в основном разрушается на границе раздела NiMnSb/InP(110), но для варианта InP–SbNi спиновая поляризация достигает 100%. В то же время для структуры InP–NiSb, различающейся лишь перестановкой Ni и Sb, $P \approx 49\%$. На рис. 2 приведены полные спиновые плотности электронных состояний для всех рассмотренных вариантов границы раздела NiMnSb/InP(110). Видно, что для структуры InP–SbNi на уровне Ферми имеется энергетическая щель для электронов со спином вниз, тогда как для InP–NiSb имеется незначительная плотность состояний $N^\downarrow(E_F)$, которая обусловлена смещением занятых состояний к уровню Ферми. В случае структуры InP–NiMn значение $N^\downarrow(E_F)$ относительно невелико, но и значение $N^\uparrow(E_F)$ меньше, чем для двух структур, упомянутых выше, что приводит к небольшой величине

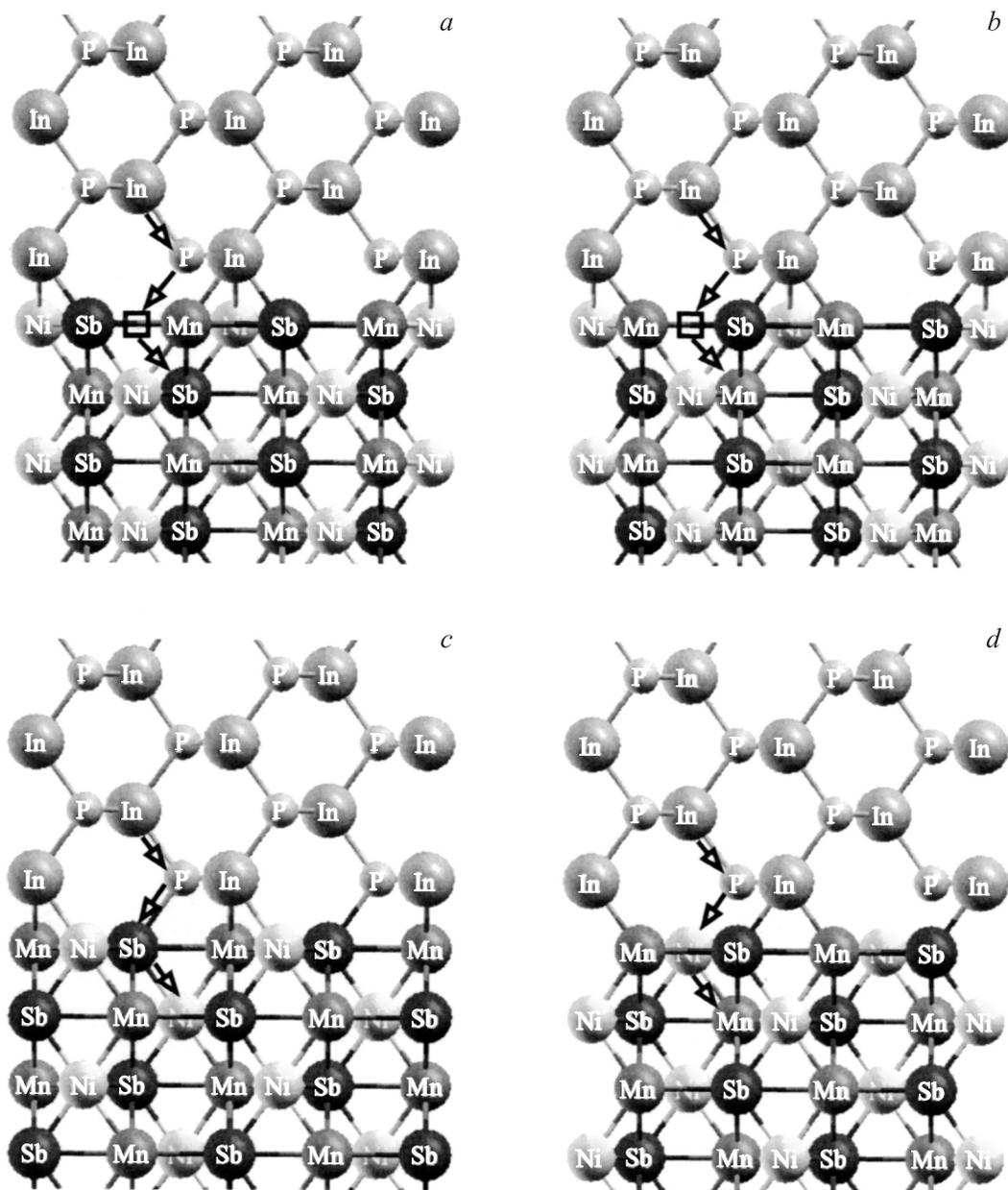


Рис. 1. Атомные структуры возможных интерфейсов (110) между сплавом NiMnSb и полупроводниками III-V группы: *a* — InP–□Sb, вариант 1; *b* — InP–□Mn, вариант 2; *c* — InP–SbNi, вариант 3; *d* — InP–NiMn, вариант 5. Символом □ показан вакантный узел на X-подрешетке.

Таблица 1. Полная и локальная спиновая поляризация P на границе раздела NiMnSb/InP(110)

Интерфейс	P (полная)	P (локальная)				
		Ni	Mn	Sb	In	P
NiMnSb(001)	0.91	0.94	0.83	0.95		
InP–□Sb (вариант 1)	0.20	0.37	0.08	0.27	0.33	0.05
InP–□Mn (вариант 2)	–0.30	–0.28	–0.53	0.03	–0.04	–0.33
InP–SbNi (вариант 3)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
InP–NiSb (вариант 4)	0.49	0.64	0.15	0.66	0.62	0.64
InP–NiMn (вариант 5)	0.21	0.32	–0.31	0.50	0.06	0.76
InP–MnNi (вариант 6)	–0.07	–0.12	–0.14	0.00	–0.24	0.24

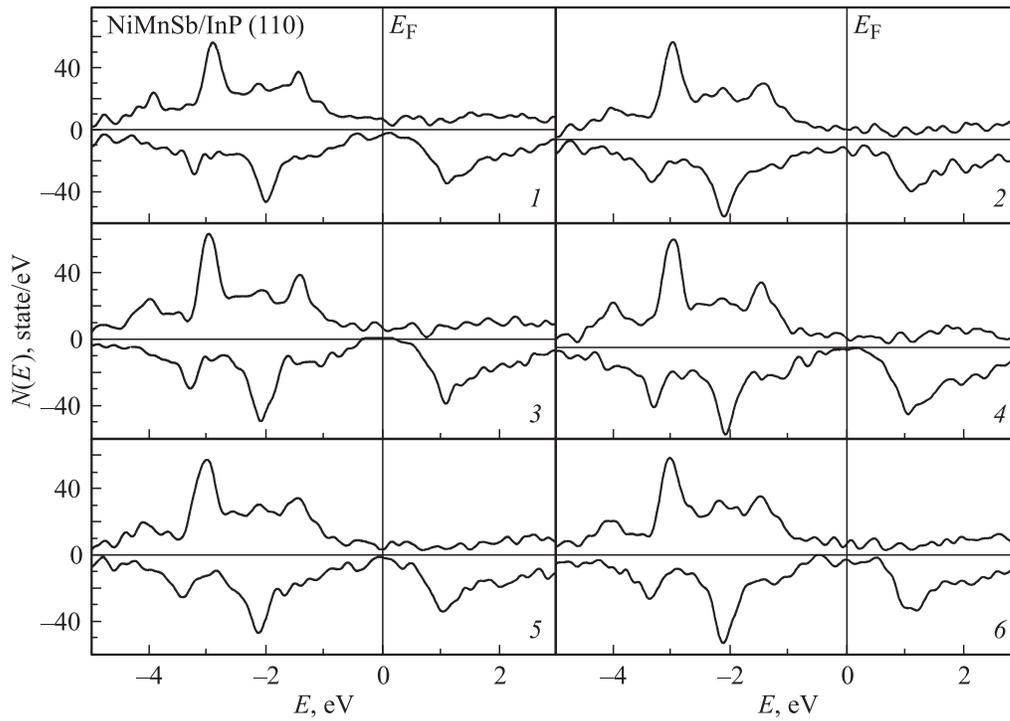


Рис. 2. Полные плотности состояний для рассмотренных вариантов интерфейсов 1–6 на границе раздела NiMnSb/InP(110)

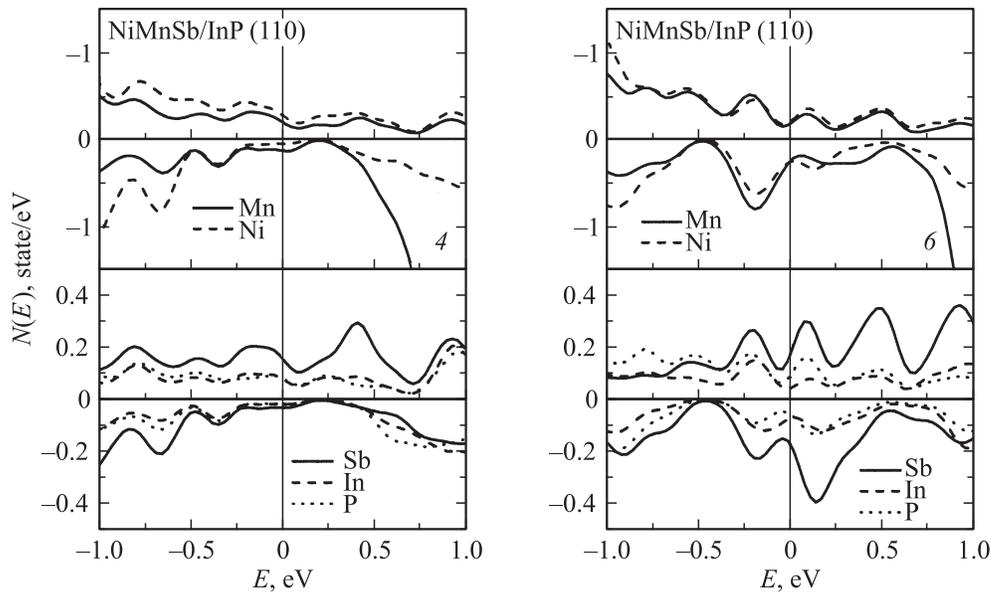


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний контактных атомов для вариантов интерфейсов 4 и 6 на границе раздела NiMnSb/InP(110)

спиновой поляризации. Из рис. 3 видно, что понижение спиновой поляризации обусловлено появлением интерфейсных состояний в щели для электронов с направлением спин вниз, и в большей степени потеря P происходит из-за появления состояний Mn и Ni на уровне Ферми. Интерфейсные состояния возникают из-за сильной гибридизации d -состояний атомов Ni и Mn с орбиталями интерфейсных атомов полупроводника.

Для других структур вклады в $N^\downarrow(E_F)$ существенно возрастают, а псевдощель, которая остается в некоторых случаях, смещается относительно уровня Ферми, что ведет к полной потере полуметаллического поведения. В то же время вид полных плотностей электронных состояний для вариантов в InP–NiSb и InP–NiMn позволяет предположить, что с помощью изменений внешних условий (температуры, давления, др.) плотность

Таблица 2. Локальные и магнитные моменты (в μ_B) на атомах интерфейсных слоев сплава и полупроводника на границе раздела NiMnSb/InP(110)

Структура контакта	InP				NiMnSb					
	1-й слой		2-й слой		1-й слой			2-й слой		
	In	P	In	P	Sb	Mn	Ni	Sb	Mn	Ni
Объем										
InP–□Sb	0.01	–0.05	0.02	–0.02	–0.14	3.23	0.04	–0.10	3.78	0.17
InP–□Mn	–0.09	0.01	0.01	–0.01	–0.17	3.68	0.27	–0.07	3.79	0.24
InP–SbNi	–0.03	0.02	0.03	0.00	–0.07	3.75	0.19	–0.09	3.68	0.24
InP–NiSb	0.01	0.01	0.01	0.01	–0.08	3.83	0.17	–0.09	3.76	0.21
InP–NiMn	–0.02	–0.04	–0.02	0.00	–0.11	3.98	0.13	–0.07	3.63	0.28
InP–MnNi	0.02	–0.02	0.01	0.00	–0.07	3.74	0.15	–0.07	3.69	0.25

состояний $N^\downarrow(E_F)$ может быть понижена. Для структур со значительной плотностью состояний $N^\downarrow(E_F)$ наблюдаются также значительные релаксации контактных атомов по направлению к границе раздела. Поскольку для данного типа границы раздела характерны большие межплоскостные расстояния, чем для границы (001), релаксации атомов не распространяются в глубь пленок сплава и полупроводника, поэтому атомы последующих слоев от границы раздела демонстрируют объемноподобное поведение. В табл. 2 приведены локальные спиновые магнитные моменты на контактных атомах сплава. Видно, что магнитные моменты слабо изменяются на границе раздела по сравнению с объемными значениями вследствие частичной компенсации их координации за счет атомов полупроводника.

Мы оценили адгезию на границах раздела. Для этого была рассчитана идеальная энергия отрыва. Интересно отметить, что интерфейсные структуры InP–SbNi и InP–NiSb, которые показали наибольшую спиновую поляризацию, являются также наиболее стабильными (табл. 3). Поскольку в отличие от полных сплавов Гейслера для сплавов состава XYZ имеется X-вакансия, в целом, полученные энергии отрыва меньше по сравнению с известными значениями для системы $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{GaAs}(110)$ [9]. Поскольку наибольшая энергия адгезии соответствует наименьшей интерфейсной энергии, именно данные контакты будут реализоваться при эпитаксиальном росте пленок NiMnSb на рассматриваемой границе раздела.

Таблица 3. Энергия отрыва W_{sep} на границе раздела NiMnSb/InP(110)

Интерфейс	$W_{\text{sep}}, \text{J/m}^2$
InP–□Sb	1.00
InP–□Mn	0.04
InP–SbNi	1.17
InP–NiSb	1.32
InP–NiMn	0.39
InP–MnNi	0.64

Представлялось интересным выяснить, будет ли найденная конфигурация контакта со 100% спиновой поляризацией демонстрировать сохранение полуметаллического поведения на границе раздела NiMnSb с другими полупроводниками. Проверка данной конфигурации контакта для границы раздела с GaAs показала, что структура GaAs–SbNi также обнаруживает 100%-ную спиновую поляризацию, тогда как структура, различающаяся перестановкой Sb и Ni, имеет значение $P \approx 89\%$, что существенно больше полученного значения для данного контакта с InP. Можно предположить, что именно деформация решетки сплава полупроводниковой подложкой способствует в этом случае удалению состояний с уровня Ферми и понижению плотности состояний для электронов со спинами вниз. Действительно, уменьшение параметра решетки сплава увеличивает энергетическую щель. Такой же результат был получен и при гидростатическом сжатии сплава NiMnSb на подложке GaAs. Кроме того, вариант GaAs–NiMn также продемонстрировал высокую степень спиновой поляризации порядка 80%, хотя энергия адгезии (0.44 J/m^2) для данной структуры почти в 3 раза меньше по сравнению с упомянутыми выше структурами (1.32 J/m^2). Поскольку Ge имеет параметр решетки (5.66 \AA — экспериментальный, 5.78 \AA — теоретический), близкий к параметру GaAs, при формировании пленки NiMnSb на подложке Ge сплав будет испытывать такие же деформации решетки, как и в случае GaAs. Проверка интерфейса Ge–SbNi, аналогичного варианту 3 (рис. 1, c), показала, что в этом случае $P \approx 99\%$. Отметим, что в германии щель практически в 2 раза меньше, чем в арсениде галлия. Именно этот факт может объяснить появление незначительной плотности $N^\downarrow(E_F)$ на границе раздела с германием. В случае интерфейса NiMnSb/InAs(110), где, как отмечалось выше, в плоскости границы раздела, напротив, действуют растягивающие напряжения со стороны полупроводниковой подложки, на контакте InAs–SbNi получена небольшая плотность состояний $N^\downarrow(E_F)$ на уровне Ферми (рис. 4), что ведет к понижению поляризации до $\sim 78\%$. Как и было показано выше для InP, потеря полуметаллического

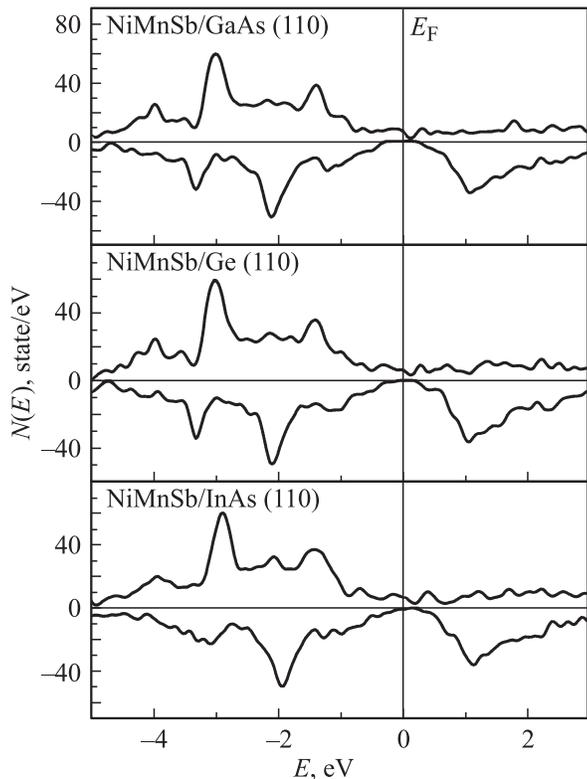


Рис. 4. Полные плотности состояний для контактов Ga(In)As—SbNi на границе раздела NiMnSb/GaAs(110) и NiMnSb/InAs(110) и для аналогичного контакта на границе раздела NiMnSb/Ge(110).

поведения в основном происходит за счет состояний марганца, локальная спиновая поляризация на котором равна $\sim 65\%$.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведены *ab initio* расчеты электронной структуры границы раздела (110) NiMnSb—полупроводник. Установлена сильная зависимость спиновой поляризации от атомной конфигурации контактных атомов на границе раздела и показана возможность сохранения полуметаллического поведения. Обнаружена конфигурация со 100%-ной спиновой поляризацией, где контактные атомы Ni и Sb занимают позиции аниона и катиона в полупроводнике A^3B^5 . Проведена оценка энергии отрыва на границах раздела, что позволило определить стабильность интерфейсных структур. Показано, что контакты с максимальной спиновой поляризацией являются энергетически выгодными и механически стабильными. Проведенные расчеты могут стимулировать экспериментальные исследования, направленные на получение стабильных границ раздела сплав—полупроводник с высокой степенью спиновой поляризации путем контроля состава интерфейсных слоев и ориентации границы раздела.

Список литературы

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschov. Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [2] G.A. Wijs, R.A. de Groot. Phys. Rev. B **64**, R 020 402 (2001).
- [3] A. Debernardi, M. Peressi, A. Baldereschi. Mater. Sci. Eng. C **23**, 743 (2003).
- [4] I. Galanakis, M. Ležaić, G. Bihlmayer, S. Blügel. Phys. Rev. B **71**, 214 431 (2005).
- [5] С.В. Еремеев, С.С. Кульков, С.Е. Кулькова. ФТТ **50**, 250 (2008).
- [6] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1697 (2003).
- [7] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman. J. Appl. Phys. **94**, 4723 (2003).
- [8] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, S.S. Kulkov. Solid State Commun. **130**, 793 (2004).
- [9] I. Galanakis. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 8007 (2007).
- [10] S. Hashemifar, P. Kratzer, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **94**, 96 402 (2005).
- [11] K. Nagao, Y. Miura, M. Shirai. Phys. Rev. B **73**, 104 447 (2006).
- [12] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [13] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17 953 (1994).
- [14] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14 251 (1994).
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [17] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).