

Исследование границ раздела сплав Гейслера–полупроводник

© С.В. Еремеев*, С.С. Кульков**, С.Е. Кулькова*,**

* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

** Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: eremeev@ispms.tsc.ru, kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 3 мая 2007 г.)

Методами теории функционала электронной плотности исследованы электронная структура и магнитные свойства возможных типов контактов на границе раздела (001) между сплавами Гейслера составов XYZ и X_2YZ ($NiMnSb$ и Co_2MnSi) и полупроводниками III–V групп (InP и $GaAs$). Показано, что в обоих случаях максимальная спиновая поляризация достигается на контактах $Ni/P(As)$ или Co/As . Исследовано влияние структурных дефектов на поверхности и границах раздела на спиновую поляризацию на уровне Ферми. Проведен анализ природы состояний на границе раздела сплав Гейслера–полупроводник и электронных факторов, способствующих потере или сохранению полуметаллического поведения на рассмотренных контактах. Расчеты локальных магнитных моментов показали, что магнитные свойства контактных атомов не изменяются значительно на границах раздела вследствие частичной компенсации их координации за счет атомов полупроводника. Увеличение степени спиновой поляризации может быть достигнуто за счет легирования на подрешетке X -элемента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16074) в рамках проекта ИФПМ СО РАН 5.2.1.19.

PACS: 71.20.Lp, 75.70.-i

1. Введение

Ферромагнитные тройные сплавы Гейслера состава X_2YZ , где X , Y — переходные металлы, а Z — элементы III–V групп, интенсивно исследуются в последнее десятилетие, поскольку обладают интересными функциональными свойствами, такими как магнитный эффект памяти формы и сверхпластичность. В то же время некоторые сплавы данного состава X_2YZ и состава XYZ проявляют полуметаллическое поведение, когда электронные состояния присутствуют на уровне Ферми только для одного направления спина (вверх), а для другого направления спина (вниз) наблюдается щель, что ведет к 100% поляризованной металлической проводимости. В этой связи сплавы Гейслера рассматриваются как третий класс материалов для возможных применений в спинтронике наряду с полупроводниками III–V группы и магнитными оксидами [1]. Многие сплавы Гейслера имеют структурные параметры, близкие к параметрам полупроводников $GaAs$, $InAs$, InP , Ge и других, что позволяет выращивать пленки данных сплавов методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Экспериментальные исследования сплавов Гейслера показывают, что может наблюдаться потеря полуметаллического поведения как на поверхностях сплавов, так и на границах раздела сплав–подложка [2–8]. Для технологических приложений необходимо контролировать рост пленок и минимизировать реакции на границах раздела. Известно, что температура полупроводниковой подложки существенно влияет на реакции на границах раздела, структуру и чистоту кристаллов, магнитное и атомное упорядочение.

Поэтому исследования структурных, магнитных, кинетических свойств гибридных систем со сплавами Гейслера является актуальной задачей.

Электронные и магнитные свойства полуметаллических сплавов Гейслера интенсивно исследовались различными методами зонной теории [9–14]. Выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры в сериях сплавов Гейслера, которые показывают зависимость магнитных свойств от Z *sp*-элемента и X – Y -гибридизации. Было установлено, что величина магнитного момента переходного металла X изменяется вследствие размерного эффекта в ряду изоэлектронных Z -элементов. Изменение параметра решетки вследствие изменения размера Z -элемента практически приводит к жесткому сдвигу уровня Ферми, разрушая полуметаллическое состояние. Показано, что многие сплавы Гейслера обнаруживают поведение Слэттера–Полинга, и их магнитный момент подчиняется простому правилу $M = z - 24$ (полные сплавы Гейслера состава X_2YZ) и $M = z - 18$ (сплавы Гейслера состава XYZ) [10]. Проблема локальных магнитных свойств считается одной из наиболее важных в физике сплавов Гейслера. В то же время несмотря на интенсивные исследования электронной структуры объемных материалов значительно меньше внимание уделяется исследованиям границ разделов сплавов Гейслера с полупроводниками и их поверхностной электронной структуре [15–22]. В целом, 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

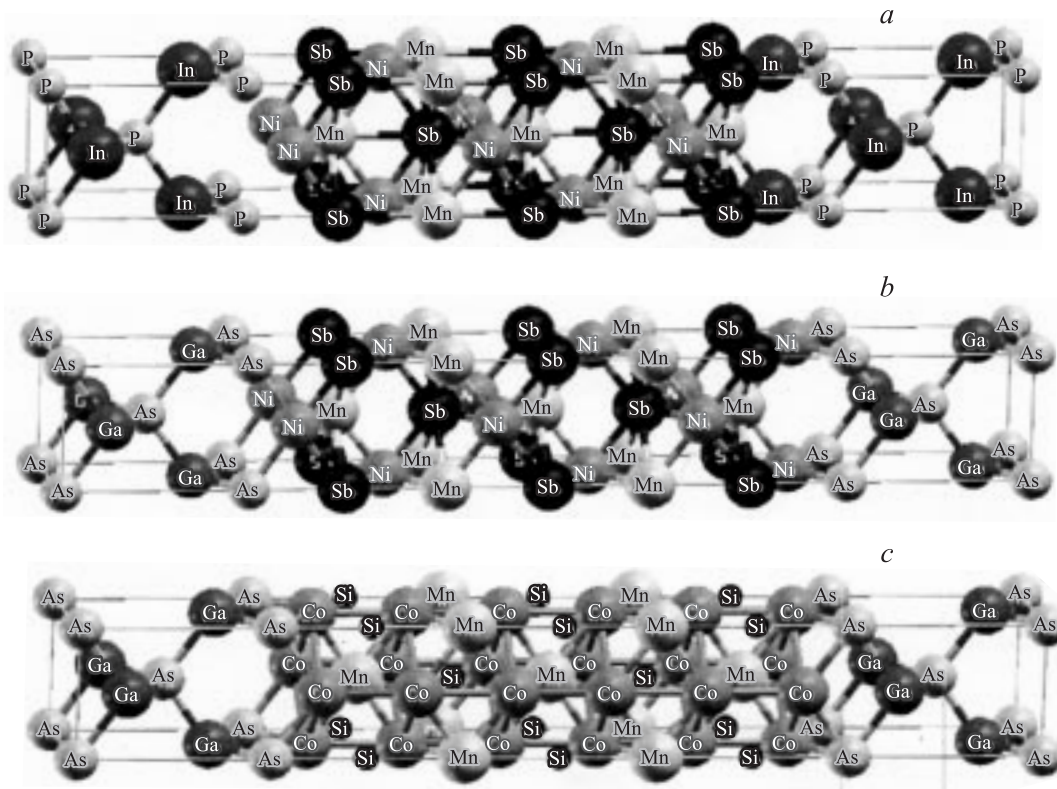


Рис. 1. Атомные структуры границ раздела Ni/P и MnSb/In в модели несимметричных (a) и Ni/As в модели симметричных (b) контактов для сплава NiMnSb и границы раздела Co/As в $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$ (c).

находятся непосредственно над атомами сурьмы [15]. В работе [22] для границы раздела NiMnSb/InP(111) и (001) также было обнаружено, что на контактах Sb/P и Ni/P соответственно спиновая поляризация достигает больших значений, когда атомы фосфора находятся над атомами сурьмы.

Оценки локальных магнитных свойств и спиновой поляризации на границе раздела требуют детального знания электронной структуры вблизи уровня Ферми и могут зависеть как от точности расчета, так и от выбранной геометрической модели границы раздела. При различиях в параметрах решеток сплава и подложки тетрагональные искажения в пленках сплава не всегда учитывались в расчетах [22], а там, где они учтены [17,18], не обсуждается их влияние на спиновую поляризацию. Понимание природы интерфейсных состояний необходимо, чтобы повысить спиновую поляризацию материалов для практического применения в спинтронике. Актуальным остается выявление электронных факторов, обуславливающих повышение спиновой поляризации на границах раздела. Целью настоящей работы является исследование электронных и магнитных свойств контактов NiMnSb с InP(001) и GaAs(001) и Co_2MnSi с GaAs(001) в зависимости от типа подрешеток, на которых находятся контактные атомы, а также с учетом деформации решетки сплава Гейслера.

2. Метод расчета

Нами использовались два подхода к расчету электронной структуры контактов: полнопотенциальный метод присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ, реализованный программным кодом Wien2k [23]), а также метод проекционных присоединенных плоских волн (PAW) [24]. В расчетах использовалось обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного функционала. ПП ЛППВ является наиболее точным методом среди современных методов, используемых для исследования электронной подсистемы, однако релаксация положений атомов на границах раздела требует больших затрат вычислительного времени. Поэтому данный метод использовался для исследования идеальных контактов. В наших предыдущих работах [14,19] мы изучали изменение электронных и магнитных свойств в сериях полных и полуметаллических сплавов Гейслера, используя данные методы. Оба подхода показали хорошее согласие с экспериментом по структурным параметрам (равновесным параметрам решеток и модулям упругости), а также электронным и магнитным свойствам.

Полные сплавы Гейслера имеют $L2_1$ -структуру, в которой атомы сорта X находятся в узлах $a(1/4, 1/4, 1/4)$ и $a(3/4, 3/4, 3/4)$, атомы Y — в узле $a(1/2, 1/2, 1/2)$ и атомы Z — в узле $a(0, 0, 0)$. Для сплавов состава

XYZ решетка имеет $C1_b$ структуру, в которой один из узлов подрешетки, занимаемой атомами сорта X, является вакантным. Полупроводники на основе элементов третьей и пятой групп (InP и GaAs) имеют структуру цинковой обманки. Для расчета границ раздела использовался подход многослойных пленок, содержащих от 8 до 16 атомных слоев сплава, а также 8–10 слоев полупроводника в случае несимметричной модели границы раздела (рис. 1, a), 11 слоев сплава и 9 слоев полупроводника для симметричной модели (рис. 1, b). Для границы раздела NiMnSb/InP(001) использовался параметр NiMnSb (5.91 Å), для NiMnSb/GaAs(001) — 5.76 Å. В последнем случае появляются тетрагональные искажения NiMnSb порядка 8%. Сплав Co_2MnSi и GaAs имеют идеальное согласие по параметрам решетки, что предполагает отсутствие напряжений в области контактов. В расчетах использовался экспериментальный параметр решетки 5.65 Å.

В рамках метода ПП ЛППВ разложение кристаллического потенциала и зарядовой плотности внутри МТ-сфер ограничивалось значением $l_{\max} = 12$. Несферические вклады в зарядовую плотность и потенциал внутри сфер учитывались до $l_{\max} = 6$. В межсферной области были включены плоские волны с векторами до $K_{\max} = 4.5 \text{ a.u.}^{-1}$. Потенциал в межсферной области представляется в виде разложения в ряд Фурье; суммирование по векторам обратной решетки (G_{\max}) ограничивалось 14 a.u.^{-1} . В обоих подходах использовалась сетка k -точек $10 \times 10 \times 2$, генерируемая по схеме Монхорста–Пака. 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 $N^\downarrow(E_F)$ — плотность электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми (E_F) для направлений спина вверх и вниз соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Электронная структура NiMnSb. На рис. 2 представлены спиновые ПЭС NiMnSb в сопоставлении с ПЭС для сплавов с элементами, изоэлектронными Ni. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с данными работы [9], в которой использовался линейный метод МТ-орбиталей. Значение непрямой энергетической щели Γ –X равно 0.55 eV, что меньше экспериментального значения (0.70 eV), но находится в согласии с результатами 0.55 [9] и 0.50 eV [10]. Положения главных пиков ПЭС для обоих направлений спина также хорошо согласуется с соответствующими теоретическими данными [9,10]. Отметим, что в нижнюю зону, расположенную на $\sim 12 \text{ eV}$ ниже E_F , преимущественный вклад дают $5s$ -состояния сурьмы, а d -состояния Ni и Mn формируют структуру ПЭС выше -7 eV . Состояния Mn для спина вниз являются свободными, тогда как состояния Ni для обоих направлений спина полностью заняты в NiMnSb.

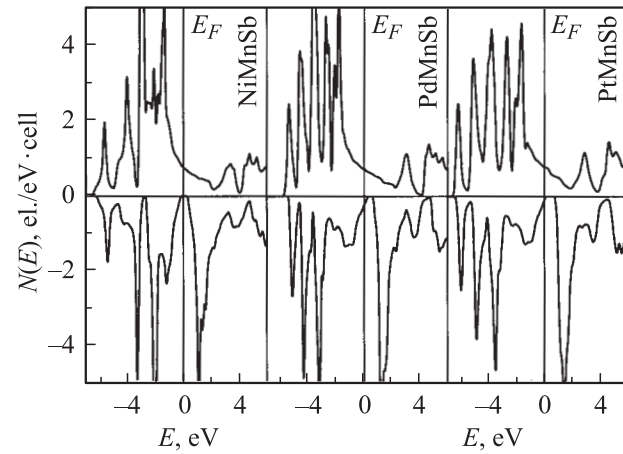


Рис. 2. Полные спиновые ПЭС для NiMnSb и изоэлектронных ему сплавов.

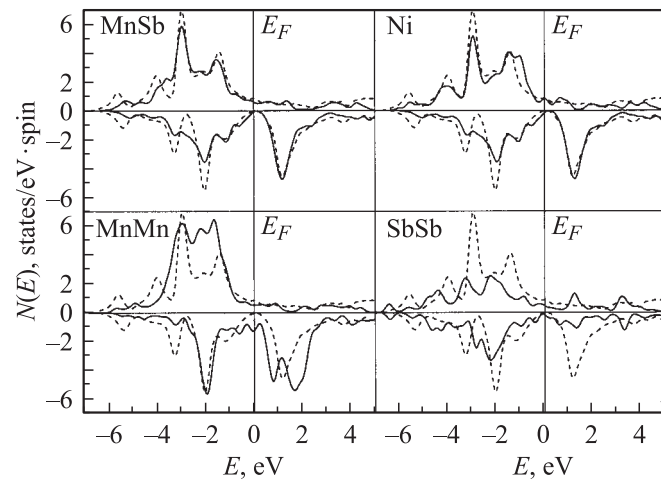


Рис. 3. Поверхностная электронная структура двух окончаний NiMnSb(001), а также со структурными дефектами в поверхностном слое. Пунктирными линиями показаны спиновые ПЭС объемного материала.

Магнитный момент на атомах Mn, полученный методом ПП ЛППВ, равен $3.68 \mu_B$ ($3.76 \mu_B$ [9] и $3.71 \mu_B$ [10]), а на атомах Ni составляет $0.27 \mu_B$ ($0.25 \mu_B$ [9] и $0.26 \mu_B$ [10]). Практически такие же значения были получены и методом PAW. Вклад сурьмы в полный спиновый момент отрицательный ($-0.07 \mu_B$). Отметим, что в случае PtMnSb получено большее значение энергетической щели (0.79 eV), что согласуется также с экспериментальным значением 0.90 eV [25], но в этом случае подзона для спина вниз находится лишь на 0.04 eV выше E_F . Еще большее смещение наблюдается для PdMnSb (0.27 eV). Таким образом, в ряду изоэлектронных металлов только NiMnSb обнаруживает полуметаллическое поведение.

3.2. Поверхность NiMnSb(001). Структура $C1_b$ в направлении (001) содержит чередующиеся слои Ni и MnSb, поэтому поверхность NiMnSb(001) может иметь два окончания. На поверхности MnSb(001) Mn теряет

Таблица 1. Значения магнитных моментов (μ_B) на атомах двух поверхностных слоев и в объеме идеальных и дефектных пленок NiMnSb(001). В круглых скобках приведены значения моментов для идеальных пленок, в квадратных скобках даны результаты работы [22], символом * отмечены результаты для объемного материала

Слой	MnSb/NiMnSb(001)	Ni/NiMnSb(001)
S	Mn: 4.050, (3.976), [4.018]	Ni: 0.359, (0.381)
S	Sb: -0.143, (-0.095), [-0.096]	
S-1	Ni: 0.173, (0.213), [0.223]	Mn: 3.835, (3.891)
S-1		Sn: -0.083, (-0.066)
C	Ni: 0.205, (0.266), 0.270*	Ni: 0.217, (0.259)
C	Mn: 3.768, (3.685), 3.680*	Mn: 3.790, (3.724)
C	Sb: -0.094, (-0.099), -0.060*	Sb: -0.078, (-0.105)
	MnMn/NiMnSb(001)	SbSb/NiMnSb(001)
S	Mn: 4.083	Sb(Mn): 0.056
S	Mn(Sb): 4.153	Sb: -0.011
S-1	Ni: 0.333	Ni: 0.201

двух ближайших соседей (Ni). Обменное расщепление состояний с противоположными спинами наряду с сужением d -подзон на поверхности приводит вследствие понижения координационного числа ближайших соседей (эффект понижения симметрии на поверхности) к перераспределению зарядовой плотности и существенному увеличению магнитного момента на атомах марганца на поверхности по сравнению с объемом. Следует отметить хорошее согласие магнитных моментов на поверхност-

ных атомах для окончания пленки MnSb с результатами работы [22] (табл. 1).

На рис. 3 приведены результаты расчета поверхностной ПЭС для двух окончаний поверхности, а также с дефектами в поверхностном слое, когда атомы марганца или сурьмы находятся на чужих подрешетках. Подобная ситуация встречается в эксперименте при росте пленок сплавов Гейслера в условиях недостатка или избытка сурьмы при осаждении из газовой фазы на полупроводниковых подложках. Видно, что на поверхности происходит потеря полуметаллического поведения, причем в большей степени для окончания Ni. Рассчитанная степень спиновой поляризации для окончания MnSb составляет 64% (учитывались вклады на уровне Ферми двух поверхностных слоев), что существенно больше значения 38%, полученного в [22], тогда как для окончания Ni поверхности $P = 21\%$. Появление дефектов замещения (Mn на узле подрешетки Sb) еще в большей степени разрушает полуметаллическое поведение на поверхности, тогда как замещение марганца сурьмой сохраняет высокую степень спиновой поляризации ($\sim 50\%$).

3.3. Граница раздела NiMnSb/InP(001). Поверхности InP(001) или GaAs(001) также могут оканчиваться обоими типами атомов, что обуславливает несколько вариантов контактов между NiMnSb и полупроводником. Выбор конфигурации ячейки с четным количеством слоев позволяет рассчитывать два типа контактов (модель двойных контактов). В этом случае, если в ячейке один контакт Ni/P(As), то второй контакт будет MnSb/In(Ga) (рис. 1, a). Если число слоев пленки нечетное, то имеет-

Таблица 2. Значения магнитных моментов (μ_B) на атомах двух атомных слоев для релаксированных границ раздела NiMnSb/InP(001). В круглых скобках приведены результаты для идеальных структур, в квадратных скобках даны результаты, полученные для пленок с двойными контактами

NiMnSb/InP(001)							
Ni/P		Ni/In		MnSb/P		MnSb/In	
Первый слой							
Ni	0.290 (0.335) [0.299 (0.358)]	Ni	0.275 (0.209) [0.253 (0.183)]	Mn	3.883 (3.806) [3.881 (3.918)]	Mn	3.859 (3.510) [3.884 (3.272)]
P	0.009 (0.008) [0.008 (0.042)]	In	-0.029 (-0.003) [-0.022 (-0.004)]	Sb	3.718 [22] -0.171 (-0.095) [-0.180 (-0.094)] -0.045 [22]	Sb	3.405 [22] -0.060 (-0.014) [-0.068 (-0.006)] -0.037 [22]
				P	-0.039 (-0.015) [-0.049 (-0.004)] 0.015 [22]	In	-0.29 (-0.070) [-0.034 (-0.055)] -0.053[22]
Второй слой							
In	0.002 (0.004) [0.002 (0.009)]	P	0.037(0.039) [0.023 (0.031)]	In	-0.028 (-0.015) [-0.040 (-0.035)] -0.013 [22]	P	-0.019 (-0.019) [-0.022 (0.017)] -0.022 [22]
Mn	3.970 (3.944) [3.971 (3.875)]	Mn	3.864 (3.873) [3.843 (3.853)]	Ni	0.267 (0.270) [0.246 (0.139)] 0.316 [22]	Ni	0.247 (0.322) [0.267 (0.235)] 0.289 [22]
Sb	-0.080 (-0.090) [-0.074 (-0.048)]	Sb	-0.088 (-0.060) [-0.104 (-0.098)]				

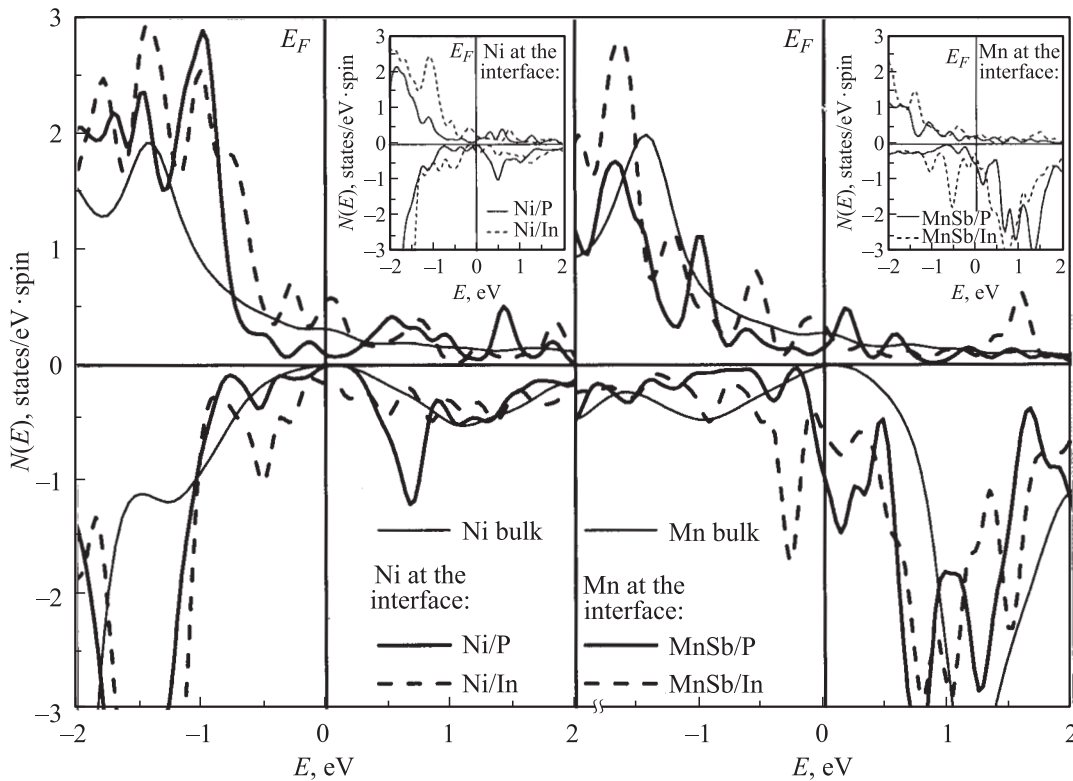


Рис. 4. Локальные ПЭС Ni и Mn для четырех типов контактов в системе NiMnSb/InP(001), рассчитанные для симметричной ячейки. На вставках показаны соответствующие ПЭС для модели с двумя контактами.

ся лишь один тип контакта (рис. 1, *b*, модель одиночного или симметричного контакта). Были промоделированы оба варианта контактов и все атомные конфигурации на основе NiMnSb(001) и полупроводников InP(001) и GaAs(001).

Электронная структура границ раздела с полупроводником сложнее, чем на поверхности, из-за гибридизации состояний атомов на границе раздела. При этом так же как на поверхности наблюдается увеличение магнитного момента на атомах Ni или Mn из-за частичной потери координации. Кроме того, на границе раздела может происходить распространение спина в глубь полупроводниковой части. В табл. 2 приведены спиновые магнитные моменты μ на атомах вблизи границы металл-полупроводник для двух рассмотренных моделей контактов. Отметим, что использование обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала в рамках метода PAW приводит к переоценке спиновых магнитных моментов на атомах на $\sim 0.1 \mu_B$ по сравнению с результатами расчета методом ПП ЛППВ. Видно, что имеется разница в значениях магнитного момента на атомах Mn (порядка $0.3 \mu_B$) для контактов MnSb/P и MnSb/In, как и в расчетах, проведенных полнопотенциальным методом экранированных функций Грина (ЭФГ) в работе [22]. Большее различие в значениях спинового магнитного момента атомов марганца ($\sim 0.6 \mu_B$) было получено для идеальных контактов при расчетах в модели двойных контактов, однако после

релаксации положений атомов вблизи границы раздела были получены практически одинаковые значения магнитных моментов как для MnSb/In(P), так и для Ni/P(In). Отметим, что полученные значения магнитных моментов на атомах в объемноподобной области исследуемых структур находятся в хорошем согласии с результатами расчетов для объемного сплава NiMnSb и экспериментальными данными. Это свидетельствует о том, что было выбрано оптимальное число слоев в металлической и полупроводниковой частях сверхрешеток, что позволяет достаточно корректно описывать изменения магнитных свойств в области контактов. Из табл. 2 также видно, что в целом тенденции в изменениях магнитных моментов на атомах вблизи границы раздела согласуются в обоих вариантах расчета контактов, а также с результатами [22].

Различие в значениях магнитных моментов марганца на контактах MnSb/P и MnSb/In было объяснено в работе [22] большей степенью гибридизации *d*-орбиталей марганца с *p*-орбиталями индия, на котором локализован отрицательный момент, тогда как на атомах фосфора был получен положительный заряд. Настоящий расчет показывает наличие небольшого отрицательного магнитного момента как на атомах индия, так и атомах фосфора для обоих типов контактов MnSb/P(In). Отметим, что значение магнитного момента на граничных атомах фосфора существенно меньше, чем на индии в случае идеальных структур (табл. 1). При релаксации вслед-

ствие уменьшения расстояния между атомами марганца и фосфора и увеличения расстояния между атомами марганца и индия степень гибридизации атомов на этих двух границах становится практически одинаковой, что и приводит к почти одинаковым значениям магнитного момента на атомах Mn. Наведенный марганцем магнитный момент на атомах в полупроводниковой области быстро затухает. Отметим, что в работе [22] в расчетах методом ЭФГ использовали также 9 слоев полупроводника, но 15 атомных слоев полуметаллического сплава. Проведенный нами тестовый расчет для аналогичной структуры не выявил существенных изменений в значениях магнитных моментов, поэтому в дальнейшем использовалась модель с 11 атомными слоями сплава. В целом, природа увеличения магнитного момента на атомах марганца на границе раздела обусловлена теми же причинами, что и на поверхности, а именно большей локализацией орбиталей Mn вследствие уменьшения гибридизации с d -орбиталями атома Ni, который замещается на контакте немагнитными атомами P или In.

Небольшие изменения в значениях магнитного момента атомов Ni наблюдались на идеальных границах раздела Ni/P и Ni/In, когда атомы P или In занимали подрешетку марганца, т.е. находились над атомами Sb второго от границы слоя. В этом случае на атомах фосфора наблюдался небольшой положительный магнитный момент. Для оптимизированных структур значения магнитного момента на атомах Ni на обеих границах практически не различаются. Магнитные моменты на атомах марганца второго от границы раздела слоя для двух конфигураций Ni/P и Ni/In различаются на $\sim 0.1 \mu_B$.

Парциальные плотности состояний Ni и Mn для четырех симметричных контактов представлены на рис. 4. Хотя на поверхности с окончанием MnSb разрушается полуметаллическое поведение (рис. 3), значение $N^{\uparrow}(E_F)$ остается много больше, чем $N^{\downarrow}(E_F)$. На границах раздела ситуация значительно ухудшается. Для контактов MnSb/P(In) обнаруживается значительная плотность состояний на уровне Ферми для спина вниз. В отличие от контактов MnSb/P(In) плотность состояний для Ni/P и Ni/In имеет более объемноподобный вид, поскольку на границе раздела Ni/P(In) сурьма заменяется изоэлектронным элементом — P или In. В результате изменения ПЭС на интерфейсных атомах обусловлены в основном потерей ближайших атомов Mn. Отметим, что ПЭС, рассчитанные на основе модели с двумя контактами, обнаруживают аналогичное поведение (рис. 4).

Расчитанная степень спиновой поляризации на интерфейсе MnSb/P(In) практически равна нулю, поскольку имеются интерфейсные состояния, которые осуществляют пиннинг уровня Ферми. Эти состояния обусловлены в основном d -орбиталями Mn, которые гибридизованы с орбиталями Ni, а также с s - и p -орбиталями Sb, P и In. На рис. 5 представлены парциальные ПЭС для атомов двух слоев сплава и двух слоев полупроводника вблизи границы раздела для контакта MnSb/P. Видно, что d -вклады Mn и Ni преобладают над sp -вкладами, при

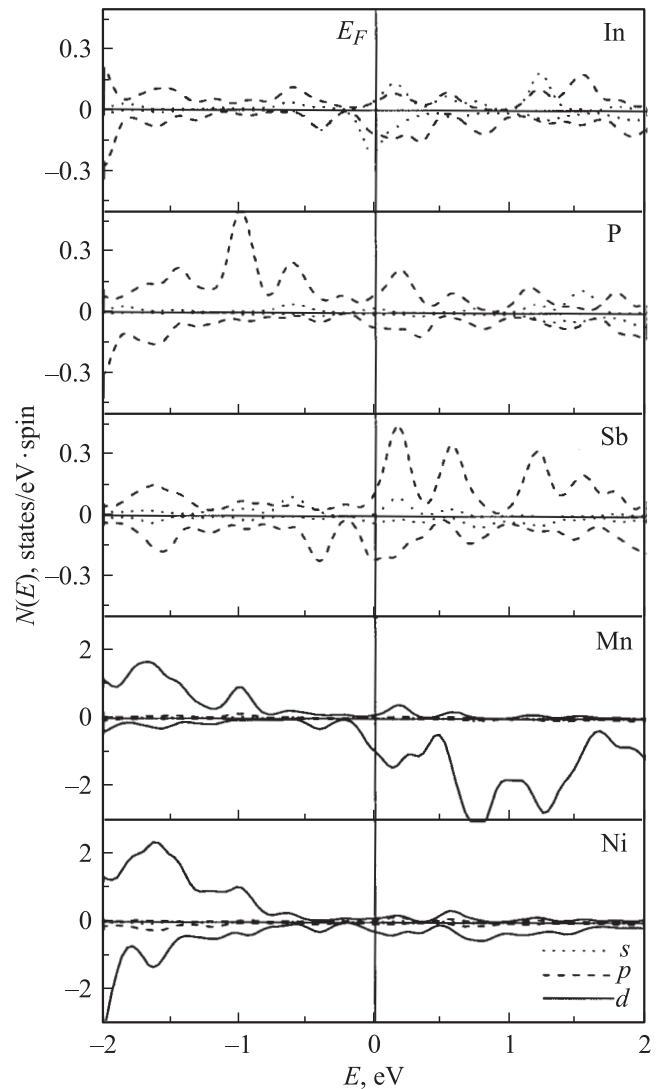


Рис. 5. Парциальные ПЭС атомов интерфейсных слоев для границы раздела MnSb/P.

этом вклад атомов Ni второго от границы раздела слоя существенно меньше и сравним с p -вкладами P и In. В случае In s - и p -вклады в ПЭС на уровне Ферми практически равны. Поскольку на интерфейсе Ni/P(In) координация атомов Ni частично восстанавливается за счет атомов P или In, структура парциальных ПЭС в этом случае более близка к объемноподобной, чем приведенная на рис. 5 для контакта MnSb/P, что и обеспечивает спиновую поляризацию порядка 77%. Существенно меньшее значение (39%) было получено в работе [22]. Как и в [22], мы привели значение для идеальной структуры, поскольку релаксационные эффекты значительно понижают спиновую поляризацию за счет увеличения степени гибридизации орбиталей интерфейсных атомов вследствие уменьшения межплоскостного расстояния на 20.3% (18% в работе [22]). При этом следующее от границы раздела межплоскостное расстояние увеличивается на 3.6% (5–7% в работе [22]). Учет вкладов

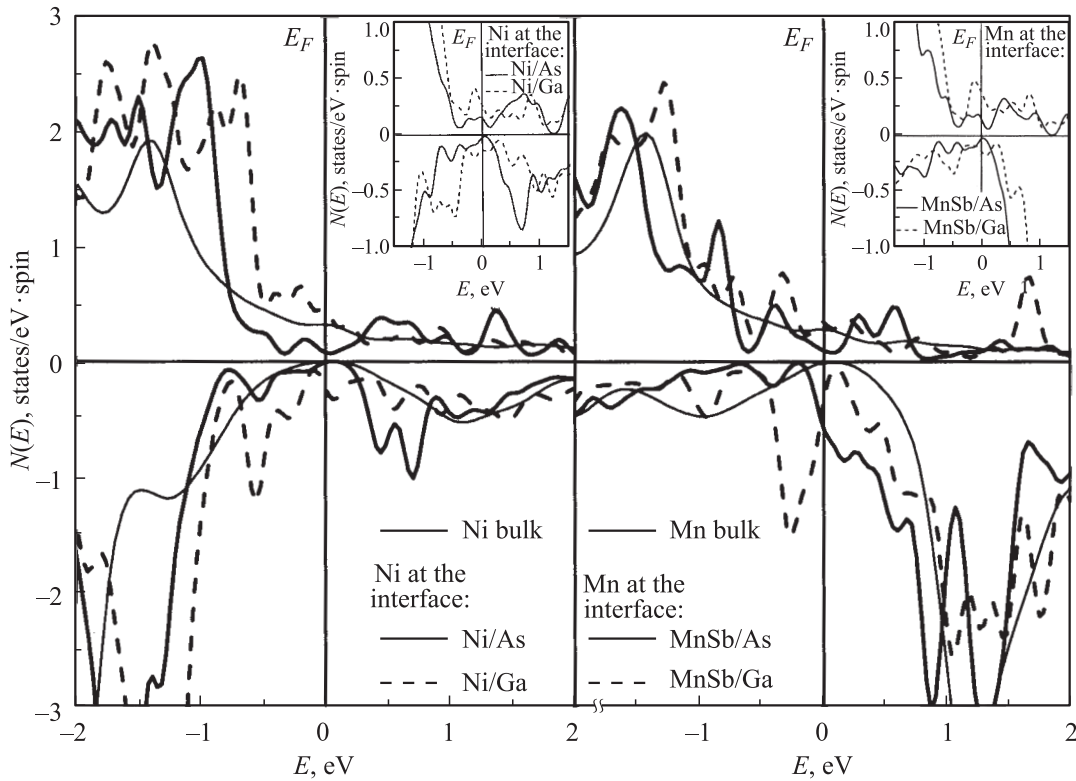


Рис. 6. Спиновые ПЭС на интерфейсных атомах Ni и Mn в системе NiMnSb/GaAs(001). На вставках показаны соответствующие ПЭС с учетом тетрагональных искажений решетки сплава.

атомов второго от границы раздела слоя практически не повлиял на значение спиновой поляризации для контакта Ni/P. Фактически настоящие и более ранние расчеты демонстрируют, что пиннинг уровня Ферми в основном осуществляется за счет вкладов атомов двух ближайших слоев по обе стороны границы раздела. Для контакта Ni/In было получено значение спиновой поляризации, равное 33%, в отличие от результатов [22], где было найдено $P \approx 0$. Несмотря на тот факт, что $N^{\downarrow}(E_F)$ велика за счет d -вклада никеля, в данном случае имеется и значительная плотность состояний со спином вверх. В случае контакта Ni/In расстояние между атомами на границе раздела увеличивается на 5.6%, при этом следующее от границы расстояние уменьшается лишь на 0.6%. Отметим, что в [22] в расчетах использовалось приближение локальной плотности для обменно-корреляционного функционала.

Было рассмотрено также влияние положений контактных атомов на подрешетках на величину спиновой поляризации. В случае контакта Ni/P возможно два положения атомов фосфора: непосредственно над сурьмой, как в [22], т.е. на подрешетке Mn, или на подрешетке сурьмы. Последняя конфигурация является более вероятной, поскольку P есть изоэлектронный Sb элемент. Проведенные расчеты показали, что значения магнитных моментов и локальных ПЭС атомов на границе раздела практически не различаются.

3.4. Граница раздела NiMnSb/GaAs(001). Если рассматривать контакты NiMnSb с GaAs(001), то разница в параметрах решетки составляет 4.6%. Расчеты, проведенные для модели с одиночным контактом, когда подложка рассматривалась растянутой, как и в [22], показали, что тенденции, отмеченные выше, имеют место и для контактов MnSb/As(Ga) и Ni/As(Ga). Контакты MnSb/Ga(As) обнаруживают высокую плотность состояний для спина вниз (рис. 6). Пиннинг уровня Ферми приводит к практически нулевой степени спиновой поляризации, как и при контакте с In и P. В то же время в отличие от результатов [22] контакт Ni/As, так же как контакт никеля с изоэлектронным мышьяком фосфором, обнаруживает высокую степень поляризации, равную 77%. Значение $P = 53\%$ было получено для контакта Ni/Ga. В табл. 3 представлены магнитные моменты на атомах вблизи границы раздела, полученные в двух моделях расчета. Как и для контактов MnSb/P(In), различие между магнитными моментами на атомах марганца имеется лишь для идеальных пленок.

Поскольку NiMnSb и GaAs(001) имеют значительную разницу в параметрах решетки, при росте пленки они должны иметь тетрагональную структуру с $c/a = 1.08$. В этом случае межплоскостное расстояние в сплаве равно 1.55 Å. Проведенный расчет для объемного NiMnSb показал слабую зависимость спиновой поляризации от тетрагональных искажений решетки в пределах от -7

Таблица 3. Значения магнитных моментов (μ_B) на атомах двух атомных слоев для релаксированных границ раздела NiMnSb/GaAs(001). В круглых скобках приведены результаты для идеальных структур, в квадратных скобках даны результаты, полученные для пленок с двойными контактами

NiMnSb/GaAs(001)							
Ni/As		Ni/Ga		MnSb/As		MnSb/Ga	
Первый слой							
Ni	0.312 (0.314) [0.307 (0.349)]	Ni	0.283 (0.235) [0.276 (0.224)]	As	[-0.051 (0.006)]	Ga	[-0.023 (-0.060)]
As	0.000 (0.004) [0.005 (0.003)]	Ga	-0.002 (-0.026) [0.0 (-0.006)]	Mn	[3.939 (3.832)]	Mn	[3.910 (3.179)]
				Sb	[-0.137 (-0.070)]	Sb	[-0.072 (-0.019)]
Второй слой							
Ga	0.000 (0.004) [0.002 (0.002)]	As	0.035(0.026) [0.035 (0.002)]	Ga	[-0.017 (0.018)]	As	[-0.006 (0.016)]
Mn	3.967 (3.965) [3.968 (3.716)]	Mn	3.907 (3.891) [3.902 (3.885)]	Ni	[0.164 (0.227)]	Ni	[0.214 (0.274)]
Sb	-0.087 (-0.084) [-0.085 (-0.085)]	Sb	-0.083 (-0.098) [-0.087 (0.070)]				

до 7%. При одноосных деформациях свыше 7% наблюдается понижение спиновой поляризации (до $\sim 80\%$ при 15% тетрагональном искажении). Таким образом, деформация, которая задается подложкой, может способствовать дополнительному понижению P на границе раздела. Действительно, рассчитанная степень спиновой поляризации для контакта Ni/As с учетом тетрагональных искажений равна 67%, тогда как для контакта Ni/Ga — 33%. Отметим, что для модели с двойным контактом и тетрагональными искажениями для контакта Ni/As была получена степень поляризации 38%. Таким образом, несмотря на удовлетворительное согласие полученных магнитных моментов в двух моделях, необходимо отметить, что особенности моделирования контактов влияют на величину спиновой поляризации. Возможно, что модель двойного контакта требует большего числа атомных слоев в суперъячейке для описания металлической части системы, чтобы исключить взаимодействие двух границ раздела.

3.5. Граница раздела $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$. Наряду со сплавами состава XYZ полные сплавы Гейслера, такие как Co_2MnGe , Co_2MnSi , Co_2CrAl и другие, также обнаруживают полуметаллическое поведение. На поверхности сплава $\text{Co}_2\text{MnSi}(001)$ для двух возможных окончаний, как и для сплавов XYZ, происходит потеря полуметаллического поведения, однако появление структурных дефектов, когда марганец замещает кремний, способствует восстановлению щели на уровне Ферми для окончания MnMn поверхности (001). Кроме того, сплав Co_2MnSi и GaAs имеют идеальное согласие по параметрам решетки, что предполагает отсутствие напряжений в области контактов. Граница раздела $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{GaAs}(001)$ изучалась ранее в работах [17,18], однако оценка спиновой поляризации не проводилась. В работе [20] при рассмотрении контактов

$\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{InP}(001)$ было показано, что практически все контакты обнаруживают высокую степень поляризации: порядка 63–65% для контактов CrAs/In(P), 56 и 74% для контактов Co/In и Co/P соответственно. При этом, хотя в первом случае и появляются интерфейсные состояния, высокая степень поляризации сохраняется за счет большого значения $N^\uparrow(E_F)$ и значительного повышения магнитного момента Cr на интерфейсе (практически в 2 раза, до 2.8–3.1 μ_B). Данное обстоятельство свидетельствует о локализации состояний хрома и низкой степени гибридизации Cr с In и P на границе раздела. Как будет показано далее, в полных сплавах Гейслера с марганцем на Y-узле, в которых состояния марганца достаточно локализованы, не будет наблюдаться существенного увеличения магнитного момента на интерфейсе, и механизм восстановления полуметаллического поведения на границе раздела может быть отличным от предложенного в [20].

Были рассмотрены четыре возможных типа контактов MnSi/Ga, MnSi/As, Co/As и Co/Ga в рамках модели симметричного контакта (рис. 1, c). На подрешетке кобальта (X) заполняются все узлы, что приводит к неэквивалентности атомов кобальта на границе раздела с полупроводником. Атомы, которые занимают те же позиции, что и в структуре $C1_b$, будем обозначать Co^B (как в [20]), а атомы в узлах, которые были вакантными в сплаве XYZ, обозначим Co^{AB} . На рис. 7 представлена зависимость магнитных моментов на атомах Mn и Co от их положения по отношению к границе раздела. Видно, что магнитный момент на интерфейсных атомах марганца незначительно повышается (на $\sim 0.15 \mu_B$) по сравнению с объемом. Разница между магнитными моментами на атомах марганца в зависимости от типа контакта (с галлием или мышьяком) составляет менее 0.1 μ_B . Магнитный момент на атомах марганца для кон-

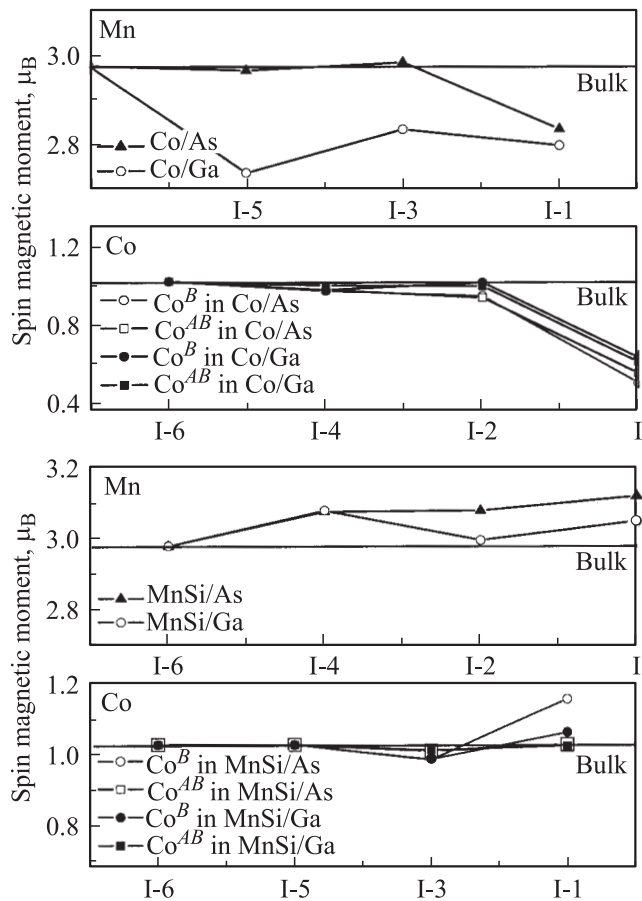


Рис. 7. Изменения локальных магнитных моментов вблизи границ раздела.

такта MnSi/Ga обнаруживает осциллирующий характер с понижением и повышением значения μ на атомах марганца последующих от интерфейса слоев. Магнитный момент атомов кобальта на втором от границы раздела слое также повышается на практически такую же величину, как и момент на атомах марганца. Изменение $\sim 0.4 \mu_B$ было обнаружено на атомах кобальта для контакта CrAl/In [20]. Кроме того, локальные плотности состояний атомов кобальта не обнаруживают объемоподобного поведения на втором от границы раздела слое, что обуславливает значительную плотность состояний на уровне Ферми и приводит к практически нулевой спиновой поляризации для контактов MnSi/As(Ga).

Для контакта Co/As ситуация противоположная. На границе раздела магнитный момент на атомах кобальта уменьшается на $\sim 0.5 \mu_B$, причем различие между моментами на неэквивалентных атомах (Co^B и Co^{AB}) менее $0.05 \mu_B$. Такое же небольшое падение магнитного момента было получено и в работе [20] для контакта Co/P. Большая разница в магнитных моментах для неэквивалентных атомов кобальта была обнаружена на контакте Co/In ($\sim 0.3 \mu_B$) [20]. Настоящий расчет не показывает существенного различия между моментами на неэквивалентных атомах Co для контакта Co/Ga.

Магнитный момент кобальта обнаруживает резкое повышение на последующем кобальтовом слое и практически достигает объемного значения. На атомах марганца второго от границы раздела слоя для контакта Co/Ga получено меньшее, чем в объеме, значение, тогда как для контакта Co/As магнитный момент марганца быстро достигает своего объемного значения. Плотность состояний обоих атомов кобальта для Co/As близка к объемной (рис. 8), а для контакта с галлием наблюдается значительная плотность состояний на уровне Ферми. В работе [20] указывается на то обстоятельство, что, хотя для контакта с индием (изоэлектронным галлию) имеются интерфейсные состояния, плотность для спина вверх практически такая же, как и в объеме, для всех интерфейсных атомов и атомов следующих слоев. Именно это обуславливает хорошую спиновую поляризацию для контакта Co/In. На контакте Co/Ga $N^\uparrow(E_F)$ для атомов двух интерфейсных слоев также больше или равна объемной (за исключением кремния), но для атомов Co^{AB} плотность состояний $N^\downarrow(E_F)$ достаточно велика, что приводит к низкой степени поляризации ($\sim 8\%$). Расчет поляризации, проведенный для контакта Co/As, дает 42%, т.е. более 70% электронов на уровне Ферми имеют спин вверх. Таким образом, на границе раздела с GaAs(001) сплав Co_2MnSi показывает меньшую степень спиновой поляризации в отличие от системы $Co_2CrAl/InP(001)$. Отметим, что в работе [8] оценка спиновой поляризации пленок Co_2MnSi на GaAs(001) дала значения 8 и 10% для пленок толщиной 17 и 45 Å соответственно. Проведенный расчет для пленки с окончанием MnSi на подложке GaAs(001) также показал низкую степень спиновой поляризации ($\sim 11\%$). Большее значение $P = 30\%$ было получено при рассмотрении данной поверхности в свободной пленке. В то же время значения 56–61% были получены экспериментально на монокристаллах. Уменьшение поляризации на поверхности пленки объясняется появлением дефектов и частичным разупорядочением [8]. Экспериментально показано, что 10–15% узлов Mn замещаются атомами Co [8].

На перспективу повышения спиновой поляризации на границах раздела за счет создания интерфейсного слоя Mn указывалось в работе [21], в которой исследовалась электронная структура $Co_2MnSi(001)$ в зависимости от состава поверхности. Было обнаружено, что при замещении атома Si атомом Mn происходит восстановление щели на уровне Ферми [21]. Проведенные нами расчеты подтверждают восстановление 100% поляризации на поверхности $Co_2MnSi(001)$ с окончанием MnMn, однако на границе раздела ситуация намного сложнее, поскольку именно гибридизация Mn и As ответственна за потерю спиновой поляризации. Кроме того, именно состояния кобальта обуславливают энергетическую щель для состояния со спином вниз в данном сплаве. Проведенные расчеты возможных конфигураций контактов со структурными дефектами на границе раздела (MnMn/As(Ga), SiSi/As(Ga), Si-/As, Mn-/As и другие) не показали восстановления щели на уровне Ферми (Si- и Mn- обозначают

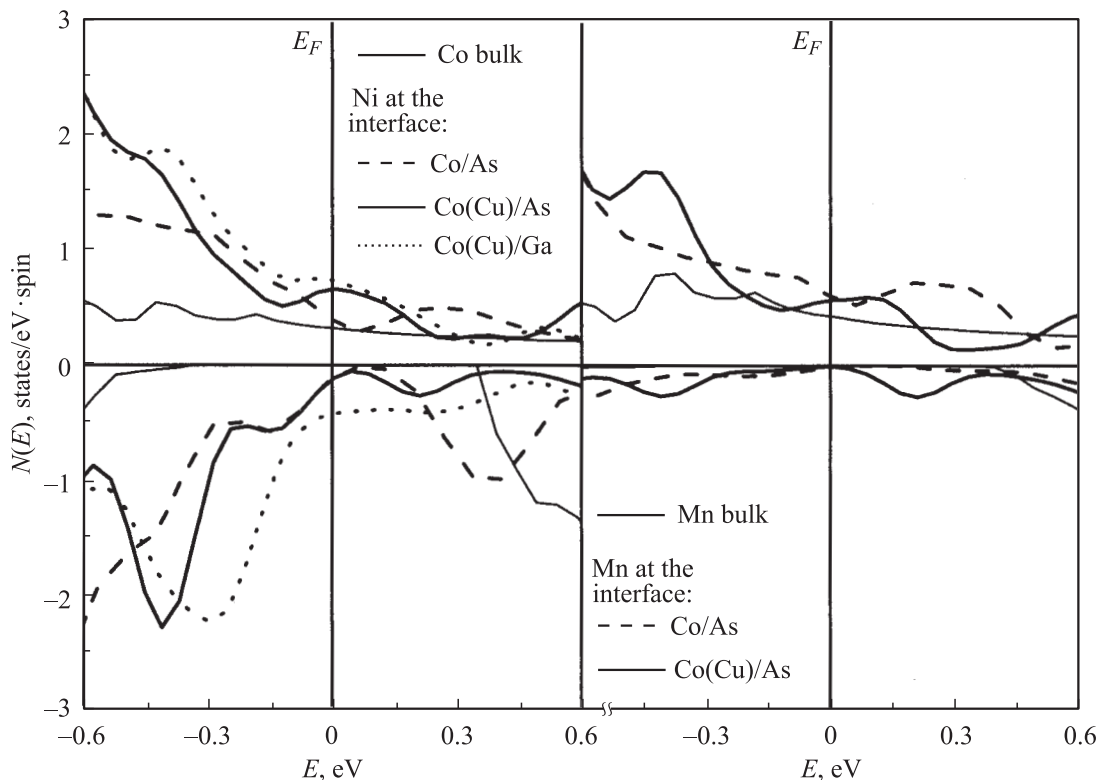


Рис. 8. Плотности состояний атомов Co и Mn для контакта Co(Cu)/As.

границу с вакансией Mn или Si). Из рассмотренных типов контактов только SiSi/As и Mn-/As обнаруживают поляризацию 25 и 28% соответственно, тогда как на идеальном интерфейсе MnSi/As и на остальных дефектных границах были получены отрицательные значения поляризации. Также были рассмотрены эффекты частичного разупорядочения на подрешетках Mn и Co. Расчеты показали, что появление кобальта на подрешетке марганца, как и ожидалось, приводит к значительному ухудшению поляризации на контактах. С другой стороны, изменение поляризации на контактах возможно за счет уменьшения магнитного момента на атомах кобальта второго слоя, что достигается замещением части атомов кобальта примесями немагнитных атомов или атомами с меньшим магнитным моментом. Такая замена уменьшает эффекты гибридизации между марганцем и кобальтом и несколько повышает магнитный момент на атомах марганца (до $3.2\mu_B$). Расчеты показали уменьшение вкладов всех атомов в $N^\downarrow(E_F)$, но также было обнаружено соответствующее уменьшение $N^\uparrow(E_F)$. В целом, легирование на подрешетке кобальта второго от границы слоя не привело к увеличению поляризации. В [22] отмечалось, что замена части атомов Ni на Cu в сплаве NiMnSb на контакте Ni/P повышает спиновую поляризацию с 39 до 55%. Можно ожидать, что данный механизм будет работать и в случае контакта Co/As в системе $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$, поскольку марганец во втором слое уже является практически объемноподобным

и пиннинг уровня Ферми осуществляется в основном состояниями кобальта. Проведенный расчет показал, что частичная замена интерфейсных атомов кобальта медью действительно способствует резкому повышению спиновой поляризации (до 81%). Из рис. 8 видно, что, хотя вклады Co и Mn в $N^\downarrow(E_F)$ практически не изменяются по сравнению с идеальной границей, существенно увеличиваются вклады в $N^\uparrow(E_F)$. Аналогичное повышение поляризации (до 46%) наблюдается при частичной замене кобальта на медь и на контакте Co/Ga. Таким образом, повышение поляризации на контактах Co/As(Ga) возможно за счет целенаправленного легирования на границе раздела. Данные результаты показывают, что влияние структурных дефектов и примесей замещения на границах раздела нуждается в более детальном и целенаправленном изучении.

4. Заключение

Ab initio методами теории функционала плотности изучена электронная структура и магнитные свойства границы раздела (001) между сплавами Гейслера (NiMnSb и Co_2MnSi) и полупроводниками (InP и GaAs), что позволило оценить спиновую поляризацию для возможных типов контактов и объяснить природу потери или сохранения полуметаллического поведения на рассмотренных контактах. Показано, что в случае NiMnSb контакты Ni/P(As) обнаруживают высокую сте-

пень спиновой поляризации ($\sim 77\%$). В то же время, хотя для границ раздела Ni/In и Ni/Ga наблюдается пиннинг уровня Ферми, плотность состояний со спином вверх достаточно высока, так что 67 и 76% электронов соответственно имеют направление спина вверх. Границы раздела MnSb с обоими полупроводниками обнаруживают сильную гибридизацию d -орбиталей Mn с s - и p -орбиталями контактных атомов полупроводников, что ведет к потере спиновой поляризации. Релаксация атомных позиций вблизи границы раздела существенно влияет на величину спиновой поляризации вследствие увеличения гибридизации состояний на границах раздела, приводя к существенному ее уменьшению (менее 10% для Ni/P). Для контакта Ni/P спиновая поляризация не зависит от положения контактного атома фосфора на подрешетке марганца или сурьмы. Тетрагональные искажения сплава NiMnSb подложкой GaAs(001) понижают спиновую поляризацию на контакте Ni/As на $\sim 10\%$.

На границе раздела $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$ наибольшая поляризация ($\sim 42\%$) достигается на контакте Co/As, для которого атомы второго от границы раздела слоя уже обнаруживают объемоподобное поведение, а возмущения, обусловленные гибридизацией, не распространяются в глубь пленки. Степень поляризации на контактах MnSi/As(Ga) низкая или даже отрицательная, что обусловлено теми же причинами, что и на контакте MnSb/As(Ga). Показано, что в отличие от поверхности $\text{Co}_2\text{MnSi}(001)$, где в случае окончания MnMn восстанавливается 100% спиновая поляризация, контакт с марганцевым слоем на границе раздела не обнаруживает полного восстановления щели из-за сильной гибридизации марганца с орбиталями атомов полупроводника. Проведенные расчеты со структурными дефектами на границе раздела показали, что из рассмотренных типов контактов только SiSi/As и Mn-/As в отличие от прочих имеют небольшую положительную поляризацию (25 и 28% соответственно). Внедрение немагнитных примесей, например меди, в подрешетку кобальта в случае контактов Co/As(Ga) приводит к значительному повышению спиновой поляризации ($\sim 81\%$) за счет существенного увеличения вкладов контактных атомов Co в $N^\uparrow(E_F)$. В целом, проведенные расчеты могут стимулировать экспериментальные исследования, направленные на получения границ раздела сплава Гейслера-полупроводник с высокой степенью спиновой поляризации путем контроля состава слоев сплава вблизи границы раздела.

Список литературы

- [1] K. Endo, T. Phayama, R. Kitamura. J. Phys. Soc. Jap. **19**, 1494 (1964).
- [2] P. Bach, A.S. Bader, C. Ruster, C. Gould, C.R. Becker, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, W. Weigand, C. Kumpf, E. Umbach, R. Urban, G. Woltersdorf, B. Heinrich. Appl. Phys. Lett. **83**, 521 (2003).
- [3] W. van Roy, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, D. Jalabert, B. Brijs, G. Borghs, J. De Boeck. Appl. Phys. Lett. **83**, 4214 (2003).
- [4] F.Y. Yang, C.H. Shang, C.L. Chien, T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz, V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, A.J. Shapiro, R.D. Shull. Phys. Rev. B **65**, 174410 (2002).
- [5] T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz. Appl. Phys. Lett. **76**, 3280 (2000).
- [6] M.P. Raphael, B. Ravel, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stround, K.M. Bussmann, J.H. Claassen, V.G. Harris. Appl. Phys. Lett. **70**, 4396 (2001).
- [7] H.J. Elmers, G.H. Fecher, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schonhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.C. Hsu, W.L. Tsai, S. Cramm. Phys. Rev. B **67**, 104412 (2003).
- [8] W.H. Wang, M. Przybylski, W. Kush, L. Chelaru, J. Wang, Y.F. Lu, J. Bartel, H.L. Meyerheim, J. Kirschner. Phys. Rev. B **71**, 144416 (2005).
- [9] S.Y. Youn, B.I. Min. Phys. Rev. B **51**, 10436 (1995).
- [10] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).
- [11] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. Phys. Rev. B **66**, 134428 (2002).
- [12] Ph. Mavropoulos, K. Sato, R. Zeller, P. Dederichs, V. Popescu, H. Ebert. Phys. Rev. B **69**, 054424 (2004).
- [13] T. Jeong, R. Weht, W.E. Pickett. Phys. Rev. B **71**, 184103 (2005).
- [14] S. Kulkova, S. Eremeev, T. Kakeshita, S. Kulkov, G. Rudenski. Mater. Transactions **47**, 599 (2006).
- [15] G.A. Wijs, R.A. de Groot. Phys. Rev. B **64**, R020402 (2001).
- [16] A. Debernardi, M. Peressi, A. Baldereshi. Mater. Sci. Eng. C **23**, 743 (2003).
- [17] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman. J. Phys. Chem. Sol. **64**, 1697 (2003).
- [18] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman. J. Appl. Phys. **94**, 4723 (2003).
- [19] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, S.S. Kulkov. Solid State Commun. **130**, 793 (2004).
- [20] I. Galanakis. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 8007 (2004).
- [21] S. Hashemifar, P. Kratzer, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **94**, 96402 (2005).
- [22] I. Galanakis, M. Lezaik, G. Bihlmayer, S. Blugel. Phys. Rev. B **71**, 214431 (2005).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.M. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. Wien2k. Vienna University of Technology, Austria (2001). 161 p.
- [24] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [25] P.A.M. Van der Heide. J. Phys. F **15**, L75 (1985).