

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПИНОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА NiMnSb/GaAs(110)

С. В. Еремеев<sup>a,b\*</sup>, А. В. Бакулин,<sup>b</sup> С. Е. Кулькова<sup>a,b\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия

<sup>b</sup> Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 24 февраля 2009 г.

В рамках теории функционала электронной плотности на основе первых принципов проведен расчет электронной структуры и магнитных свойств границы раздела (110) между сплавом NiMnSb и GaAs в зависимости от конфигурации контактных атомов. Обнаружено, что две из шести возможных атомных конфигураций границы раздела обладают высокой степенью спиновой поляризации, которая достигает 100 % для одной из изученных интерфейсных структур. Показано, что контакты с наибольшей спиновой поляризацией являются также наиболее стабильными с энергией адгезии около 1.3 Дж/м<sup>2</sup>.

PACS: 73.20.-r, 73.61.At, 73.61.Ey, 75.70.Cn

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полуметаллическим сплавам Гейслера (half-metal Heusler alloys) и их границам раздела с полупроводниками элементов III–V групп обусловлен перспективностью их применения в спинтронике. В полуметаллических сплавах электронные состояния присутствуют на уровне Ферми только для одного направления спина (вверх), тогда как для другого направления спина (вниз) наблюдается щель, что ведет к 100-процентно поляризованной металлической проводимости. Поскольку многие сплавы Гейслера имеют структурные параметры близкие к параметрам полупроводников GaAs, InAs, InP, Ge, это позволяет выращивать пленки данных сплавов методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако в таких структурах, как правило, наблюдается потеря полуметаллического поведения на границах раздела сплав–подложка. В последнее десятилетие интерфейсные свойства полуметаллических сплавов Гейслера, состава как X<sub>2</sub>YZ (полные сплавы), так и XYZ, где X, Y — переходные металлы, а Z — элементы III–V групп, с по-

лупроводниками интенсивно изучаются методами зонной теории на основе первых принципов [1–9]. Данные исследования показывают возможность сохранения высокой степени спиновой поляризации на границах раздела для некоторых структур, например, на интерфейсе NiMnSb/CdS(111) для контакта Sb/S, когда атомы серы находятся непосредственно над атомами сурьмы [1], на интерфейсах NiMnSb/InP с границами раздела (111) и (001) на контактах Sb/P и Ni/P, когда атомы фосфора находятся над атомами сурьмы [8]. Высокая степень спиновой поляризации также была найдена для гетероструктур с полными полуметаллическими сплавами Гейслера Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(InP) на границах раздела (001) и (110) [6, 9]. В работе [10] мы показали, что в случае идеального контакта Ni/As, как и для Ni/P, спиновая поляризация на границе раздела NiMnSb/GaAs(001) достигает примерно 77 %, однако релаксация атомных позиций вблизи границы раздела существенно ее уменьшает вследствие увеличения гибридизации состояний марганца с s-p-орбиталями контактных атомов на границах раздела.

Таким образом, исследования структурных, магнитных, кинетических свойств гибридных систем со

\*E-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

\*\*E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

сплавами Гейслера остаются актуальной задачей в свете выявления наиболее перспективных контактов для их использования в спинтронике. В связи с этим необходимо детальное понимание природы интерфейсных состояний, а также электронных факторов, способствующих повышению спиновой поляризации на границах раздела. Такую информацию можно получить из систематических расчетов на основе первых принципов электронной структуры границ раздела между сплавом Гейслера и полупроводником. В настоящей работе мы демонстрируем, что контакты с высокой степенью спиновой поляризации можно получить на границе раздела NiMnSb/GaAs(110). Сплав NiMnSb является одним из первых полуметаллических сплавов, в котором теоретически была предсказана 100-процентная спиновая поляризация [11]. Хотя границы раздела (111) и (001) между этим сплавом и полупроводниками неоднократно исследовались различными теоретическими методами [1, 2, 8, 10], граница раздела (110) ранее не изучалась.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры границы раздела NiMnSb/GaAs(110) проводились в рамках методов теории функционала электронной плотности, реализованных программным кодом VASP [12–14], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала [15]. Использовались плоско-волновой базис и метод проекционных присоединенных волн (PAW) [16, 17]. Полуметаллический сплав Гейслера NiMnSb имеет структуру  $C1_b$ , при этом никель находится в узле  $a(0, 0, 0)$ , марганец — в узле  $a(1/4, 1/4, 1/4)$ , а сурьма — 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. Экспериментальное ( $5.65 \text{ \AA}$ ) и теоретическое ( $5.76 \text{ \AA}$ ) значения параметра решетки GaAs несколько меньше параметра решетки NiMnSb ( $5.91 \text{ \AA}$ ), что обуславливает соответствующие искажения решетки сплава (сжатие в плоскости границы раздела и растяжение в направлении перпендикулярном интерфейсу). 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

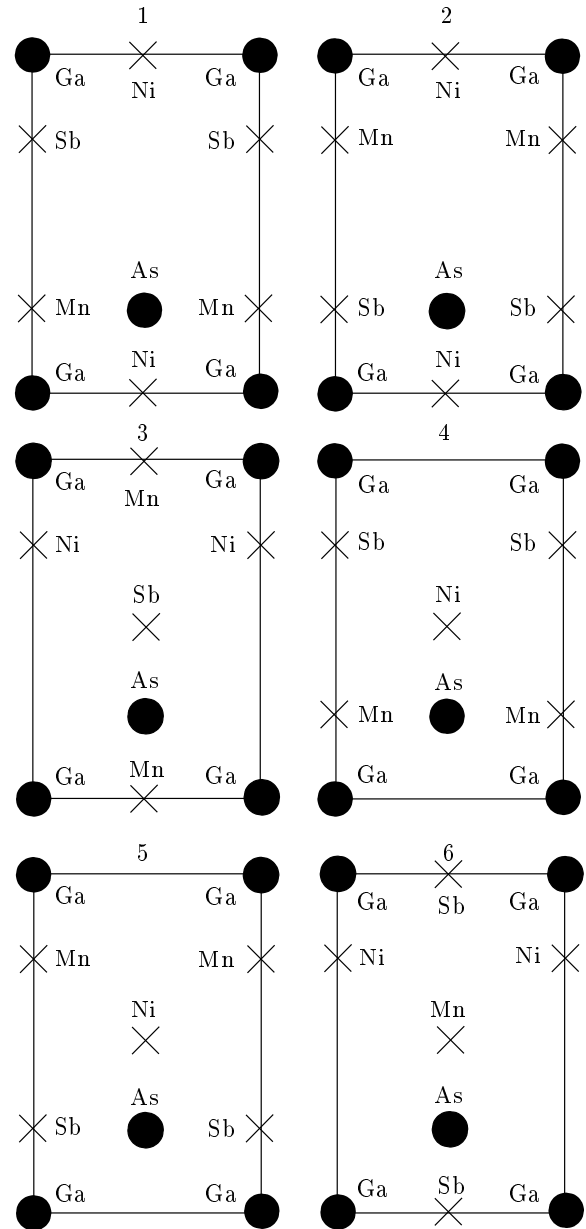


Рис. 1. Атомные конфигурации 1–6 контактных атомов (вид сверху) для двух интерфейсных слоев. Атомы слоя полупроводника показаны кружками, атомы слоя сплава — крестиками

на атомах (около  $0.003 \text{ эВ/\AA}$ ) с использованием динамики Ньютона. Отметим, что в случае границы (110) интерфейсные слои имеют стехиометрический состав.

Спиновая поляризация рассчитывалась по формуле

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)},$$

Таблица. Локальная спиновая поляризация  $P$ , магнитные моменты  $\mu$  на контактных атомах и энергия адгезии  $W_{sep}$  на границе раздела NiMnSb/GaAs(110)

Интерфейс (110)	$P, \%$					$\mu/\mu_B$			$W_{sep}, \text{Дж/м}^2$
	Ni	Mn	Sb	Ga	As	Ni	Mn	Sb	
Поверхность	0.94	0.83	0.95	—	—	0.21	3.95	-0.20	—
Вариант 1	0.28	-0.21	0.34	0.19	0.08	0.19	3.73	-0.15	0.82
Вариант 2	0.02	-0.09	0.31	0.28	-0.22	0.28	3.63	-0.17	0.18
Вариант 3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.17	3.74	-0.08	1.32
Вариант 4	0.94	0.80	0.93	0.93	0.94	0.17	3.79	-0.09	1.31
Вариант 5	0.87	0.63	0.87	0.65	0.97	0.16	3.99	-0.12	0.44
Вариант 6	-0.20	-0.47	-0.44	-0.45	-0.22	0.04	3.70	-0.17	0.56

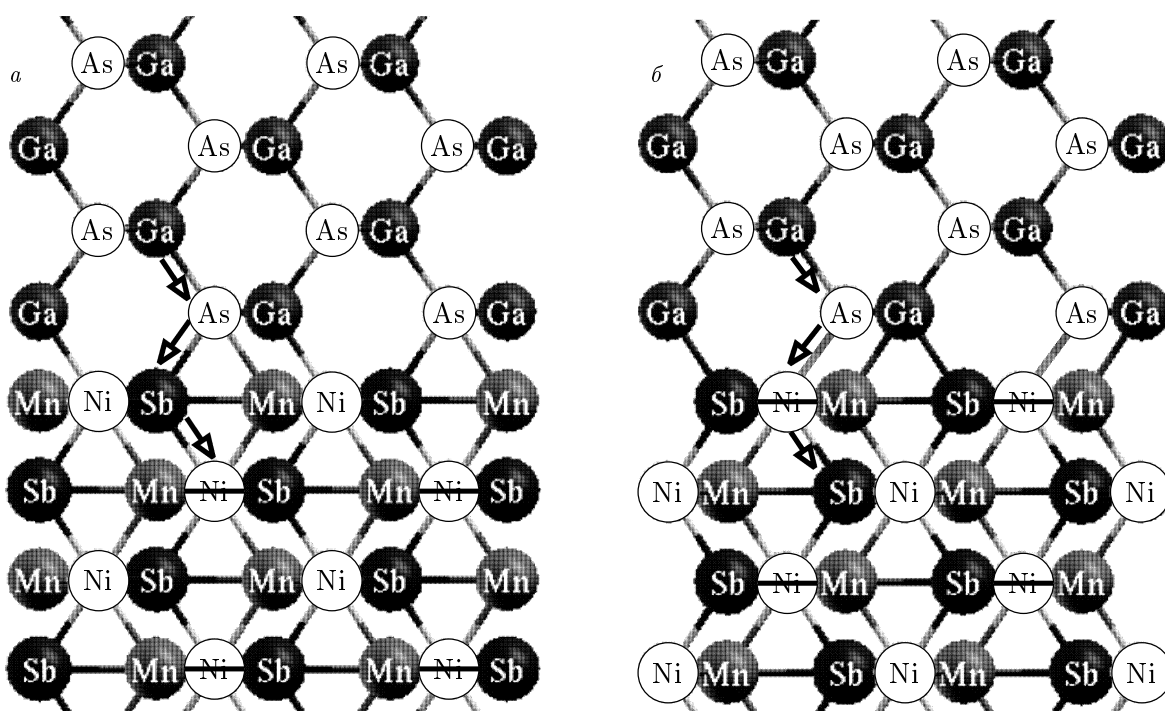


Рис. 2. Атомные структуры двух возможных интерфейсов (110) между сплавом NiMnSb и полупроводниками III-V групп:  $a$  — GaAs-SbNi (вариант 3);  $b$  — GaAs-NiSb (вариант 4)

где  $N^{\uparrow}(E_F)$  и  $N^{\downarrow}(E_F)$  — плотности электронных состояний на уровне Ферми  $E_F$  для направлений спина соответственно вверх и вниз. В оценках величины  $P$  использовались значения локальных плотностей состояний двух интерфейсных слоев.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для интерфейса (110) между полупроводником элементов III-V групп с решеткой цинковой обманки

и сплавом состава XYZ возможны шесть вариантов соизмеримых контактов, представленных на рис. 1. В таблице приведены значения спиновой поляризации на контактных атомах. Видно, что хотя полуметаллическое поведение для некоторых структур разрушается, для вариантов 3 и 4 спиновая поляризация остается достаточно высокой и, более того, достигает 100% для варианта 3 (рис. 1). На рис. 2 приведены атомные структуры контактов 3 и 4, различающиеся лишь перестановкой ближайших к интер-

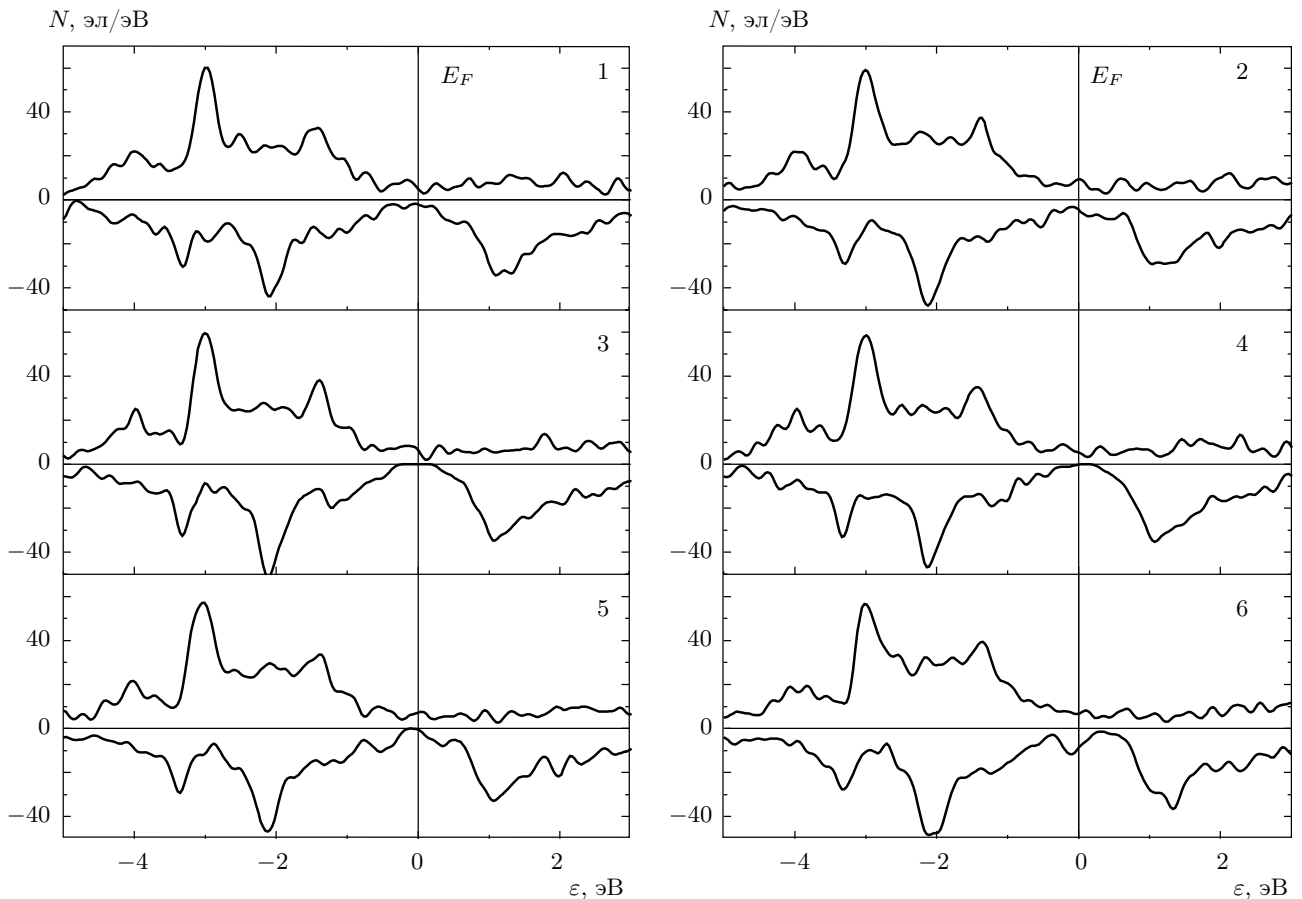


Рис. 3. Полные спиновые плотности электронных состояний для всех изученных конфигураций контактных атомов

фейсу атомов никеля и сурьмы, которые занимают в сплаве соответствующие позиции для структуры цинковой обманки, т. е. позиции мышьяка и галлия. Если следовать терминологии, предложенной в работе [9], то эти структуры можно назвать GaAs–SbNi (вариант 3) и GaAs–NiSb (вариант 4).

Полные спиновые плотности электронных состояний для всех исследованных конфигураций контактных атомов представлены на рис. 3. Видно, что для структуры GaAs–SbNi на уровне Ферми имеется энергетическая щель для электронов со спином вниз, тогда как для GaAs–NiSb присутствует незначительная плотность состояний со спином вниз, которая обусловлена смещением занятых состояний к уровню Ферми  $E_F$ . Последнее позволяет предположить, что изменением внешних условий (температуры, давления и др.) плотность данных состояний может быть уменьшена. Из таблицы видно, что для варианта 4, когда сурьма занимает позиции, соответ-

ствующие положению мышьяка в полупроводнике, на интерфейсных атомах наблюдается уменьшение локальной спиновой поляризации. В большей степени потеря спиновой поляризации происходит из-за появления состояний марганца на уровне Ферми (рис. 4). На других интерфейсах потеря спиновой поляризации более существенна. Как видно из рис. 4, для варианта 6 (GaAs–MnNi), вклады в  $N^\downarrow(E_F)$  существенно возрастают из-за сильной гибридизации состояний марганца и никеля с орбиталями атомов полупроводника, а псевдощель смещается примерно на 0.5 эВ вверх относительно уровня Ферми, что ведет к полной потере полуметаллического поведения. В этом случае наблюдаются большие релаксации интерфейсных атомов марганца (9.3%), никеля (5.0%) и галлия (6.7%) по направлению к границе раздела, тогда как релаксационные смещения атомов сурьмы противоположны (–17.9%), а атомы мышьяка остаются практически на первоначальных позициях.

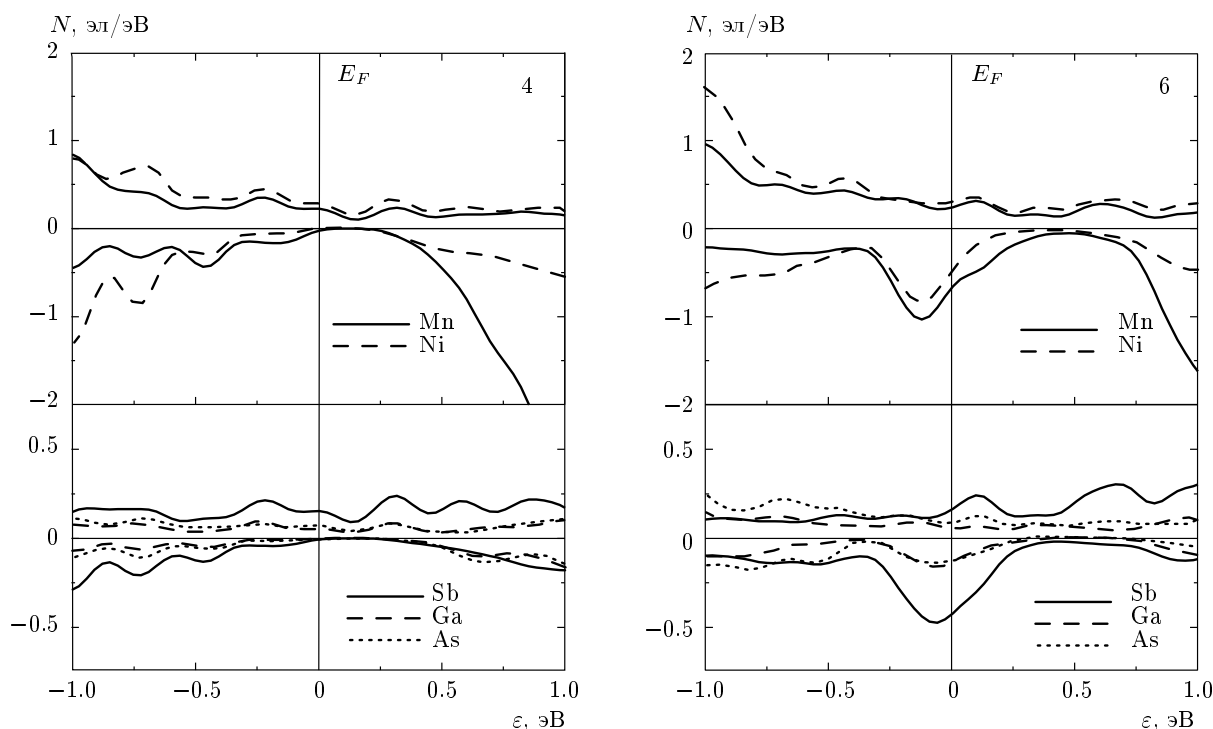


Рис. 4. Локальные спиновые плотности электронных состояний для GaAs-NiSb и GaAs-MnNi (варианты 4 и 6)

Необходимо подчеркнуть, что потеря полуметаллического поведения происходит и на свободных поверхностях сплавов Гейслера из-за формирования поверхностных состояний. Интересно отметить, что полная спиновая поляризация на поверхности NiMnSb(110) остается достаточно высокой (около 91%), тогда как на поверхности (001) были получены значения, равные 64% и 21% [10], для окончаний MnSb и Ni. (Напомним, что поверхность (001) является нестехиометрической и представляет собой чередующиеся слои MnSb и Ni, поэтому она имеет два возможных окончания.) В отличие от поверхности GaAs(001), которая является полярной и имеет сложные реконструкции в зависимости от химического состава поверхности, на GaAs(110) наблюдается только релаксация поверхностных атомов. Кроме того, имеются единичные локализованные поверхностные состояния в щели, не меняющие ее полупроводниковый характер. Эти факторы, несомненно, способствуют тому, что две из рассмотренных интерфейсных структур (3 и 4) демонстрируют слабые гибридационные эффекты на границе раздела, где Mn и Ni сохраняют такое же поведение, как в объеме. Как видно из таблицы, магнитные моменты на контактных атомах сплава практически не изме-

няются по сравнению с их объемными значениями ( $0.27\mu_B$ ,  $3.68\mu_B$  и  $-0.06\mu_B$  соответственно для Ni, Mn и Sb) вследствие частичной компенсации их координации за счет атомов полупроводника.

Представлялось интересным проверить, будет ли найденная конфигурация контакта со 100-процентной спиновой поляризацией (вариант 3) демонстрировать сохранение полуметаллического поведения на границе раздела NiMnSb с другими полупроводниками. Поскольку германий имеет параметр решетки ( $5.66\text{ \AA}$  — экспериментальный,  $5.78\text{ \AA}$  — теоретический), близкий к параметру решетки 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, показала, что в этом случае полная поляризация достигает 99%. Отметим, что в германии щель практически в два раза меньше, чем в арсениде галлия. Именно этот факт может объяснить появление незначительной плотности состояний  $N^\downarrow(E_F)$  на границе раздела с германием (рис. 5). В случае InP ( $5.87\text{ \AA}$ ) наблюдается лучшее согласие параметров решетки полупроводника и сплава по сравнению с GaAs и Ge. Из рис. 5 видно, что для структуры InP-SbNi на уровне

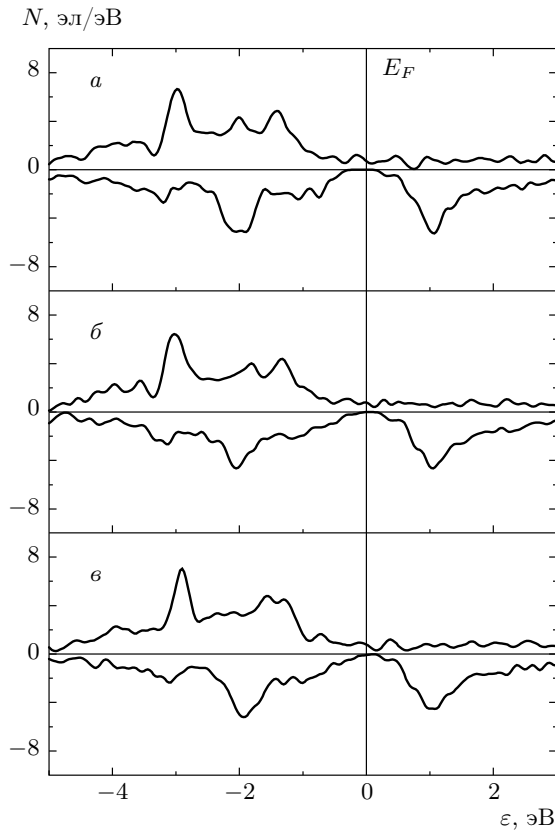


Рис. 5. Суммарная плотность электронных состояний контактных атомов для варианта 3 на границе раздела (110) NiMnSb с InP (а), Ge (б) и InAs (в)

Ферми имеется «хорошая» энергетическая щель для электронов со спином вниз. Если для GaAs–NiSb (вариант 4) полная спиновая поляризация составляла 89 %, то на контакте InP–NiSb она уменьшается до 49 %. Можно предположить, что в случае GaAs именно деформация решетки сплава полупроводниковой подложкой способствует удалению состояний с уровня Ферми и повышению спиновой поляризации вследствие уменьшения эффектов гибридизации состояний марганца и никеля с орбиталями мышьяка и галлия, поскольку увеличивается расстояние между контактными плоскостями. Для интерфейса NiMnSb/InAs(110), где в плоскости границы раздела, напротив, действуют растягивающие напряжения со стороны полупроводниковой подложки, на контакте InAs–SbNi имеется небольшая плотность состояний  $N^{\downarrow}(E_F)$  (см. рис. 5), что ведет к уменьшению поляризации примерно до 78 %. В этом случае потеря полуметаллического поведения в основном происходит за счет состояний марганца, локальная спиновая поляризация на котором

составляет примерно 65 %.

Мы также оценили адгезию на границах раздела. Для этого была рассчитана идеальная энергия отрыва  $W_{sep}$  по формуле

$$W_{sep} = \frac{1}{2A}(E_1 + E_2 - E_{12}),$$

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. Интересно отметить, что интерфейсные структуры 3 и 4 в NiMnSb/GaAs(110), которые обладают максимальной спиновой поляризацией, являются также наиболее стабильными (см. таблицу). Поскольку наибольшая энергия адгезии соответствует наименьшей интерфейсной энергии, именно данные контакты будут реализовываться при эпитаксиальном росте пленок NiMnSb на рассматриваемой границе раздела. Рассчитанные значения энергии отрыва в целом коррелируют со значениями, полученными ранее для границы Co<sub>2</sub>CrAl/GaAs(110) [9]. В отличие от полного сплава Гейслера в сплаве состава XYZ один из X-узлов является вакантным, поэтому были получены несколько меньшие значения энергии отрыва.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные на основе первых принципов исследования электронной структуры границы раздела NiMnSb/GaAs(110) выявили сильную зависимость спиновой поляризации от атомной конфигурации на контакте сплав–полупроводник. Показано, что на границе раздела (110) возможно сохранение полуметаллического поведения в отличие от интерфейса на основе GaAs(001). Обнаружена конфигурация со 100-процентной спиновой поляризацией, где контактные атомы сурьмы и никеля занимают позиции мышьяка и галлия, которая является энергетически выгодной и механически стабильной. Показано, что на данной границе раздела NiMnSb с другими полупроводниками найденная интерфейсная конфигурация также имеет высокую степень спиновой поляризации. Проведенные расчеты могут стимулировать экспериментальные исследования, направленные на получение стабильных границ раздела между сплавом Гейслера и полупроводником с высокой степенью спиновой поляризации путем выбора ориентации полупроводниковой подложки и структуры контактного слоя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-92201ГФЕН\_а) и ИФПМ СО РАН (проект 5.2.1.19). Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Wijs and R. A. de Groot, *Phys. Rev. B* **64**, R020402 (2001).
2. A. Debernardi, M. Peressi, and A. Baldereschi, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 743 (2003).
3. S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 1697 (2003).
4. S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *J. Appl. Phys.* **94**, 4723 (2003).
5. S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, and S. S. Kulkov, *Sol. St. Comm.* **130**, 793 (2004).
6. I. Galanakis, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8007 (2004).
7. S. Hashemifar, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 96402 (2005).
8. I. Galanakis, M. Lezaik, G. Bihlmayer, and S. Blugel, *Phys. Rev. B* **71**, 214431 (2005).
9. K. Nagao, Y. Miura, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **73**, 104447 (2006).
10. С. В. Еремеев, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **50**, 250 (2008).
11. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschov, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
12. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).
13. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
14. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
17. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).