

*На правах рукописи*

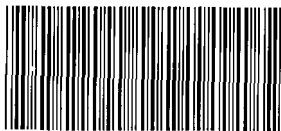
**Терентьева Юлия Владимировна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
УСТОЙЧИВОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ  
НАНОСЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ И ЕГО  
ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



**005540996**

**28 НОЯ 2013**

**Барнаул – 2013**

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии  
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»

- Научный руководитель доктор физико-математических наук,  
профессор **Безносок Сергей Александрович**
- Научный консультант: кандидат химических наук, доцент  
**Фомина Лариса Валерьевна**
- Официальные оппоненты **Басалаев Юрий Михайлович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБОУ ВПО «Кемеровский  
государственный университет»,  
профессор кафедры теоретической физики
- Малиновская Татьяна Дмитриевна,**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Томский государственный  
архитектурно-строительный университет»,  
профессор кафедры прикладной механики  
и материаловедения
- Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Тверской государственный  
университет»

Защита состоится «21» декабря 2013 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.088.03 при ФГБОУ ВПО «Кемеровский  
государственный университет» по адресу: 650043, г. Кемерово,  
ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО  
«Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан «19» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.088.03  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Кречетов А.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В начале XXI века миниатюризация элементов твердотельной электроники практически остановилась, был достигнут принципиальный предел, позволяющий работать полупроводниковому прибору без угрозы разрушения его выделяемым теплом. Перспективным способом расширения возможностей полупроводниковых приборов является использование переноса спин-ориентированного электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник [1]. В последние десятилетия научные изыскания в данной области физики твердого тела существенно интенсифицировались. Результаты этих исследований позволяют создать спин-информационные системы и устройства на их основе. Это перспективное научное направление, использующее для хранения и передачи информации, в отличие от микроэлектроники, не только заряд электрона, но и его спин. Данное направление исследований получило название спин-транспортной электроники, или спинтроники.

Целью спинтроники является разработка устройств, способных одновременно управлять зарядовыми и спиновыми свойствами носителей.

Материалы, используемые в спинтронике, должны обладать следующими свойствами [2]:

1) сохранение ферромагнитных свойств материалов с подвижными носителями тока при условиях эксплуатации полупроводниковых приборов (при комнатной температуре и выше);

2) сохранение структуры и физико-химических свойств исходных полупроводниковых матриц без ухудшения их полезных характеристик наряду с приобретением требуемых магнитных свойств;

3) технологичность и доступность методик синтеза материалов и возможность встраивания изделий из них в обычные полупроводниковые интегральные схемы [3, 4].

Наиболее перспективными материалами, удовлетворяющими указанным условиям, считаются полупроводниковые соединения типа  $A^3B^5$ , кристаллизующиеся в решетке сфалерита. Если некоторые атомы  $A^3$  в таких соединениях случайным образом заменить атомами 3d-переходных металлов, с незаполненными оболочками, то образуются так называемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП), которые и являются одними из перспективных материалов спинтроники. Предпочтительность использования марганца в качестве легирующего элемента обусловлена строением атома, в состав которого входит пять 3d-неспаренных электронов, что обеспечивает максимальное число спин-ориентированных электронов. Важно, что РМП способны сохранять кристаллическую структуру однородной,

характерную для полупроводников. Их отличительной особенностью является зависимость магнитных свойств от концентрации легирующих элементов. Не меньший интерес представляют полупроводники типа  $A^2B^4C^5_2$ , которые являются изоэлектронными аналогами соединений  $A^3B^5$ . Синтез ферромагнитных полупроводников на их основе ознаменовал появление новых материалов спинтроники – высокотемпературных ферромагнитных полупроводников (ВТФП). В этих соединениях примеси марганца способны замещать не только элементы  $A^2$ , но и элементы  $B^4$ .

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

При высокой концентрации марганца на поверхности образцов  $A^3B^5$  образуется новая фаза ферромагнетика  $MnAs$  с кристаллической структурой, отличной от структуры цинковой обманки. Многофазность и понижение симметрии кристаллической решетки до орторомбической приводят к резкому ухудшению оптоэлектронных свойств материала. Тройные полупроводники, представляющие собой полностью замещенные по  $A^2$  халькопириты, по своим полупроводниковым свойствам значительно отличаются от исходных полупроводников, и не могут быть использованы в спинтронике [4].

Физико-химические механизмы этих деструктивных в спинтронике процессов релаксации магнитных полупроводников остаются неизвестными, поэтому их исследование – **актуальная задача**. Наиболее детальное исследование этих механизмов требует привлечения методов компьютерного моделирования процессов релаксации легированных марганцем твердых растворов арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов при различных температурах, концентрациях легирующего элемента, структурной и концентрационной неоднородности.

Общий план диссертации включает в себя создание компьютерных тополого-геометрических моделей структурной и концентрационной неоднородностей легированных атомами марганца полупроводников (арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов), расчет межатомных потенциалов методом нелокального функционала плотности, исследование температурных и концентрационных интервалов устойчивости

структурной однородности легированных марганцем нанослоевых полупроводников методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора.

**Работа выполнена в рамках приоритетного направления науки, технологий и техники РФ «Индустрия наносистем и материалов» и критических технологий РФ «Нанотехнологии и наноматериалы» (Указ Президента РФ, 2006 г.), приоритетного направления науки, технологий и техники РФ «Индустрия наносистем» и критических технологий РФ «Компьютерное моделирование наноматериалов, наноприборов и нанотехнологий», а также «Нано-, био-, информационные, когнитивные технологии» (Указ Президента РФ, 2011 г.) при поддержке программ Федерального агентства по образованию и Министерства образования и науки РФ (№01.2.006 06607; №01 2009 57020; №01201171592), грантов РФФИ (№08-08-00053а; №10-08-98000-р\_сибирь\_a; №11-03-98037-р\_сибирь\_a; №11-08-92205-Монг\_a).**

#### **Цель работы и задачи исследования:**

Целью диссертационной работы является исследование термодинамической устойчивости структурной однородности легированных марганцем нанослоев арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов методами компьютерного моделирования.

Достижение заявленной цели осуществляется путем решения следующих конкретных задач:

1. Построить компьютерную модель структурно-неоднородных легированных марганцем нанослоев полупроводниковых систем  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$ .

2. Исследовать термодинамическую устойчивость структурной однородности легированных марганцем нанослоев  $GaAs$  методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора.

3. Исследовать термодинамическую устойчивость структурной однородности нанослоев полупроводниковых систем  $A^3As$  ( $A^3 = Al, In$ ) и  $A^2B^4As_2$  ( $A^2 = Cd, Zn; B^4 = Si, Ge, Sn$ ), легированных марганцем, методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые в рамках компьютерной имитации построены компьютерные модели квантовой релаксации нанослоевых систем арсенидов  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$ , легированных марганцем, содержащие большое число (6400) атомов.

2. Впервые исследованы термодинамические условия устойчивости структурной однородности наноструктур слоевых полупроводниковых систем  $A^3As; Mn$ ,  $A^2B^4As_2; Mn$  методом молекулярной механики с учетом энтропийного фактора.

3. В работе впервые сравнивается устойчивость структурной однородности нанослоев легированных марганцем полупроводниковых систем  $A^3As:Mn$  и  $A^2B^4As_2:Mn$  при различных температурах термостата.

**Научная и практическая значимость** результатов работы заключается в создании компьютерной модели полупроводниковых наносистем  $A^3As:Mn$  и  $A^2B^4As_2:Mn$  спинтроники, позволяющей изучать процессы деструкции их наноструктур в различных интервалах температур и концентраций легирующего элемента в квазиравновесном режиме релаксации. Практическая значимость работы заключается в том, что для легированных марганцем нанослоевых систем  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$  получены пределы концентраций легирующего элемента, обеспечивающие устойчивость заданной наноструктуры полупроводниковых соединений, а также во внедрении результатов работы в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Алтайского государственного университета в качестве лабораторного практикума по спецкурсам кафедры.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Комплексное компьютерное моделирование равновесной термодинамической релаксации наносистем позволяет обосновать физико-химические условия достижения устойчивости структурной однородности низколегированных марганцем нанослоевых полупроводниковых систем  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$ .

2. Термодинамическая устойчивость структурной однородности низколегированных марганцем нанослоев арсенида галлия возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрационной неоднородности распределения легирующих атомов марганца независимо от их концентрации для всех исследованных физико-химических условий равновесной термодинамической релаксации.

3. Независимо от сложного химического состава полупроводника и концентрации атомов марганца для всех исследованных физико-химических условий равновесной термодинамической релаксации устойчивость структурной однородности низколегированных марганцем нанослоевых полупроводниковых систем  $A^3As$  ( $A^3 = Al, In$ ) и  $A^2B^4As_2$  ( $A^2 = Cd, Zn; B^4 = Si, Ge, Sn$ ) возрастает с уменьшением концентрационной неоднородности распределения легирующих атомов марганца и повышением температуры.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность полученных результатов базируется на обоснованности используемых в работе физико-химических подходов и компьютерных моделей. Комплексное моделирование нанослоевых систем проведено с использованием комбинирования их тополого-геометрического описания, расчета

методом функционала плотности межатомных потенциалов и метода молекулярной механики для описания релаксации. Эти методы неоднократно использовались в других исследованиях и давали адекватные результаты. Полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

#### **Личный вклад автора:**

1. Созданы компьютерные модели наноструктур легированных атомами марганца полупроводников (арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов) и рассчитаны для них межатомные потенциалы методом нелокального функционала плотности.

2. Построены комплексные компьютерные имитации равновесной термодинамической релаксации исследованных наносистем.

3. Методами молекулярной механики с учетом энтропийного фактора исследованы температурные и концентрационные интервалы устойчивости структурной однородности легированных марганцем нанослоевых полупроводников, получены критические концентрации атомов марганца и величины концентрационной неоднородности их распределений, при которых формируются наноструктурные зародыши деструктивной фазы – арсенида марганца.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на X городской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» 2008 г.; на XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXIX научных конференциях студентов, магистрантов, аспирантов и учащихся лицейных классов по секции аспирантов и магистрантов ХФ АлтГУ (2009–2012 гг.); на VI и VII международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» в Томске, 2009, 2010 гг.; на международной конференции «E-MRS Fall Meeting» в Варшаве 2009 и 2011 гг.; на X юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» в Томске, 2009 г.; на XI и XIII всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» в Томске, 2010 и 2012 гг.; на II международной конференции «Техническая химия: от теории к практике» в Перми, 2010 г.; в открытой школеконференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые наноструктурные материалы» в Уфе, 2010 г.; на IV всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» в Бийске, 2011 г.; на первой международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных и региональных научно-образовательных и научно-

производственных центров», в Барнауле, 2012 г.; на конференции «Химия в федеральных университетах», в Екатеринбурге, 2013 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 20 работ: 5 статей в рецензируемых журналах (из них 3 в журналах, рекомендованных ВАК); 1 коллективная монография; 8 статей в сборниках трудов международных и всероссийских конференций, 6 тезисов докладов конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы (101 наименование) и двух приложений (15 таблиц). Работа изложена на 112 страницах, включая 12 таблиц и 44 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** представлены кристаллохимические особенности исследуемых соединений  $A^3B^5$  и  $A^2B^4C^5_2$ .

Показано современное состояние теории строения и исследования проблемы физико-химической устойчивости разбавленных магнитных полупроводников и высокотемпературных ферромагнитных полупроводников.

РМП на основе матриц типа  $A^3B^5$  считаются перспективными с инженерной точки зрения. Эти РМП сохраняют кристаллическую структуру полупроводниковой матрицы и изоэлектронны кремнию. Отличительной особенностью этого класса магнитных полупроводников является зависимость их температуры Кюри ( $T_c$ ) и других магнитных свойств от концентрации легирующего элемента. Термодинамический предел растворимости марганца в матрице полупроводников типа  $A^3B^5$  может быть преодолен с использованием низкотемпературной ( $T < 523$  К) молекулярно-пучковой эпитаксии. Однако применение метода молекулярно-пучковой эпитаксии приводит к возникновению неконтролируемых дефектов структуры, ухудшающих полезные свойства образцов. Установлено, что рост однофазного материала  $(Ga,Mn)As$  при  $T \sim 473 - 523$  К приводит к замещению атомов подрешетки Ga примесями Mn. При высокой концентрации Mn на поверхности образцов  $(Ga,Mn)As$  образуется новая фаза металлического ферромагнетика  $MnAs$  с кристаллической структурой, отличной от структуры цинковой обманки. Многофазность и понижение симметрии кристаллической решетки до орторомбической приводят к резкому ухудшению оптоэлек-



тронных свойств материала. Дефекты в системах типа  $A^3B^5Mn$  можно устранить долговременным контролируемым отжигом. Именно РМП-материалы считаются наиболее перспективными для спинтроники, так как их температуры Кюри могут быть выше комнатной температуры.

Анализ свойств ВТФП типа  $A^2B^4C^5_2$  показывает, что по сравнению с РМП примеси  $Mn^{2+}$  в них могут замещать как атомы  $A^2$  так и атомы  $B^4$ .

Во второй главе описываются методы компьютерного моделирования при изучении физико-химических условий устойчивости исследуемых наносистем  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$ , легированных марганцем. Описывается построение геометрических моделей легированных марганцем полупроводников  $A^3As$ ,  $A^2B^4As_2$  и  $MnAs$  с помощью модуля «Crystals» программного пакета HyperChem 6.0 и известных параметров решеток и координат атомов в кристаллической решетке. Даны схемы расчета энергии взаимодействия между атомами в димере по известной методике нелокального орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП), который осуществлялся непосредственно компьютерной программой WINBOND. С помощью этого комплекса найдены вариационным методом параметры электронных оболочек атомов Al, Ga, In, Zn, Cd, Si, Ge, Sn, As и Mn. С их применением рассчитаны кривые энергии связи (пример такой кривой, для  $MnAs$  представлен на рисунке 1) и равновесные параметры пар атомов в соединениях состава  $A^3B^5$ ,  $A^2B^4C^5_2$  и их пар с атомом марганца (таблица 1).

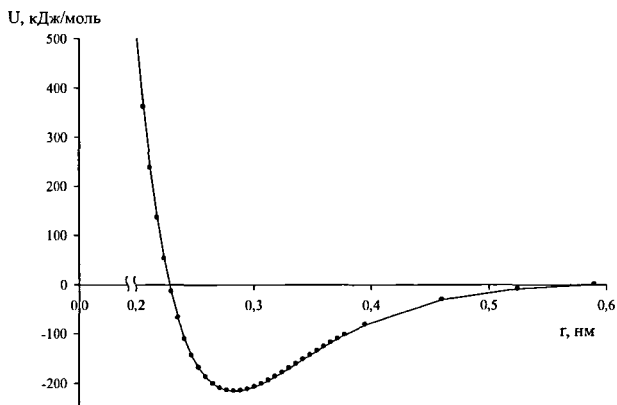


Рис. 1. Зависимость энергии внутрискристаллической связи от расстояния между ядрами в димере  $MnAs$

Таблица 1. Равновесные параметры связей димеров для полупроводников состава  $A^3As$  и  $A^2B^4As_2$  и димера  $MnAs$

Связь атомов	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , 1/см
AlAs	-228,4	0,25	364
CdAs	-316,7	0,23	254
GeAs	-283,1	0,25	393
InAs	-182,5	0,29	208
SiAs	-315,1	0,23	456
SnAs	-221,1	0,28	233
GaAs	-209,7	0,26	241
ZnAs	-221,2	0,22	342
MnAs	-216,0	0,25	284

Примечания:

$U_0$  – энергия связи;  $R_0$  – равновесное расстояние;  $\omega_0$  – циклическая частота.

С использованием парных потенциалов проведен расчет термодинамической устойчивости механохимических нанопленок с постоянным числом атомов каждого сорта во внешних условиях изотермического-изохорического термостата, которая описывается минимальностью свободной энергии Гельмгольца ( $F = U - TS$ ). Релаксация наноструктур методом молекулярной механики проводилась с использованием средств программного комплекса «КомпНаноТех». В рамках квантовой статистической механики энтропия  $S$  определялась стандартно – числом неразличимых по перестановке атомов микросостояний ( $\Omega$ ) по формуле:  $S = k \ln \Omega$ , где  $k$  – постоянная Больцмана. Для каждой концентрации атомов марганца в нанопленке величина  $\Omega$  определялась как количество вариантов перестановки элементарных ячеек или кластеров, содержащих атомы марганца, исходя из предположения, что структурно однородные нанослои представляют собой идеальный твердый раствор, что позволяет для расчета количества микросостояний использовать формулы для состояния идеального газа. Напротив, если рассматривать систему с включениями решетки  $MnAs$ , ее нельзя рассматривать как идеальный раствор, а значит, к таким системам нельзя применить формулы для состояния идеального газа. Для таких систем, в расчете количества микросостояний была использована модель с максимальным подавлением хаоса перестановок атомов марганца, в которой ансамбль зародышей арсенида марганца детерминировался положением одного из зародышей.

Исследование устойчивости нанослоев с различной концентрацией атомов марганца было выполнено для двух температур – ( $T = 77\text{ K}$  и  $T = 298\text{ K}$ ).

В главе 3 представлен анализ механизмов и закономерностей устойчивости наносистем состава  $A^3As:Mn$  и  $A^2B^4As_2:Mn$ . Обсуждение ведется с привлечением результатов компьютерного моделирования этих наносистем в рамках метода молекулярной механики, расчетов внутренней энергии, энтропии и свободной энергии Гельмгольца для нанопленок состава  $A^3As:Mn$  и  $A^2B^4As_2:Mn$  в рамках заявленных механохимических моделей.

Методом молекулярной механики было показано, что устойчивость нелегированных нанослоев заданной конфигурации в ряду систем  $AlAs - GaAs - InAs$  уменьшается. Устойчивость нанослоев заданной конфигурации в ряду систем  $CdGeAs_2 - ZnSiAs_2 - CdSnAs_2 - ZnGeAs_2 - ZnSnAs_2$  со структурой сфалерита уменьшается.

Для систем со структурой халькопирита характерно уменьшение устойчивости в ряду  $CdSiAs_2 - CdGeAs_2 - CdSnAs_2 - ZnSiAs_2 - ZnGeAs_2$ .

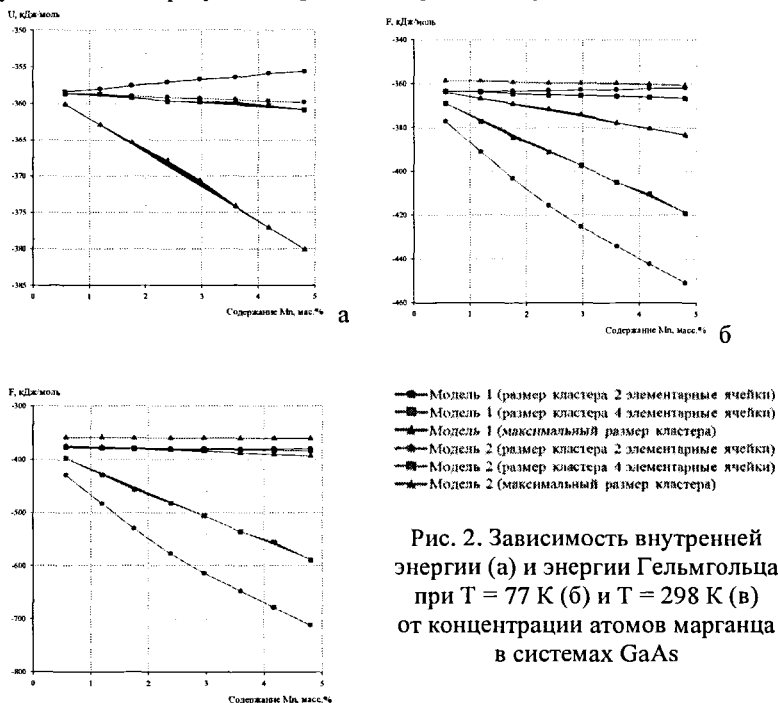


Рис. 2. Зависимость внутренней энергии (а) и энергии Гельмгольца при  $T = 77\text{ K}$  (б) и  $T = 298\text{ K}$  (в) от концентрации атомов марганца в системах  $GaAs$

В

Согласно результатам расчета, нелегированные нанослои  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{CdSnAs}_2$  и  $\text{ZnSiAs}_2$  проявляют большую устойчивость в структуре сфалерита, а нанослой  $\text{ZnGeAs}_2$  более устойчив в состоянии с кристаллической решеткой халькопирита.

Графическое представление закономерностей изменения внутренней энергии и энергии Гельмгольца на примере  $\text{GaAs:Mn}$  приведено на рисунках 2, 3.

Для всех легированных марганцем полупроводниковых систем  $\text{A}^3\text{As}$  и  $\text{A}^2\text{B}^4\text{As}_2$  в исследуемом интервале концентраций (0–6,25 атом. %) при температуре  $T = 0$  К наибольшую устойчивость проявляют системы со структурной и концентрационной неоднородностью, вне зависимости от состава и концентрации легирующего элемента. Это видно на рис. 2а.

В рассмотренных системах рост температуры, за счет энтропийного фактора, термодинамически стабилизирует состояния со структурной и концентрационной однородностью. Это показано на рис. 2б ( $T = 77$  К) и 2в ( $T = 298$  К). При возрастании температуры, устойчивость структурно и концентрационно однородных систем возрастает. Существенное влияние на структурную однородность наносистемы, оказывает ее концентрационная однородность по распределению атомов марганца в полупроводнике. С возрастанием концентрационной неоднородности термодинамическая устойчивость структурно однородных систем понижается. Из рис. 2б, 2в следует, что наименее устойчивыми оказываются системы со структурной однородностью, но с максимальной концентрационной неоднородностью. Именно такие состояния формируются на начальной стадии легирования полупроводниковых нанослоевых систем.

Из анализа графиков (см. рис. 2б и 2в) следует, что при создании в эксперименте на начальном этапе наименее устойчивых однородных по структуре и максимально неоднородных по концентрации систем должна наблюдаться их релаксация через область метастабильных структурно-неоднородных состояний (синий цвет графиков на рис. 2б и 2в), имеющих зародыши  $\text{MnAs}$ . Между собой они различаются степенью неоднородности распределения концентраций атомов марганца (рис. 3).

Из анализа рис. 3 следует, что прохождение через эти метастабильные состояния сопровождается различными эффектами при низкой (77 К) и высокой (298 К) температуре. При криогенной температуре (77 К) для всех концентраций (0–6,25%) в этом метастабильном состоянии при консервации начальной концентрационной неоднородности система теряет структурную однородность (см. рис. 3а). В результате диффузного затруднения при низких температурах происходит

задержка во времени перехода в нижележащее по свободной энергии (см. рис. 26) состояние с однородной структурой и однородной концентрацией.

Из анализа рис. 3б следует, что для стандартной температуры  $T = 298 \text{ K}$  при низких концентрациях (до 2%) марганца переход в равновесное состояние с однородной концентрацией и структурой происходит достаточно быстро за счет последовательных процессов выравнивания концентрации марганца, и затем, перехода из состояния со структурной неоднородностью в систему со структурной однородностью. При высоких концентрациях (2–6,25%) переход из системы со структурной неоднородностью в структурно-однородное состояние затрудняется не только собственно структурными изменениями, но и консервацией концентрационной неоднородности распределения атомов марганца в матрице полупроводника. Это создает диффузионное затруднение для протекания процесса релаксации в целом. В результате чего для концентраций (2–6,25%) должна наблюдаться существенная задержка процесса релаксации к однородному по концентрации и затем структурно-однородному состоянию магнитных полупроводников. В этом случае могут наблюдаться следы зародышей низкосимметричной фазы MnAs в полном согласии с высокотемпературными экспериментами.

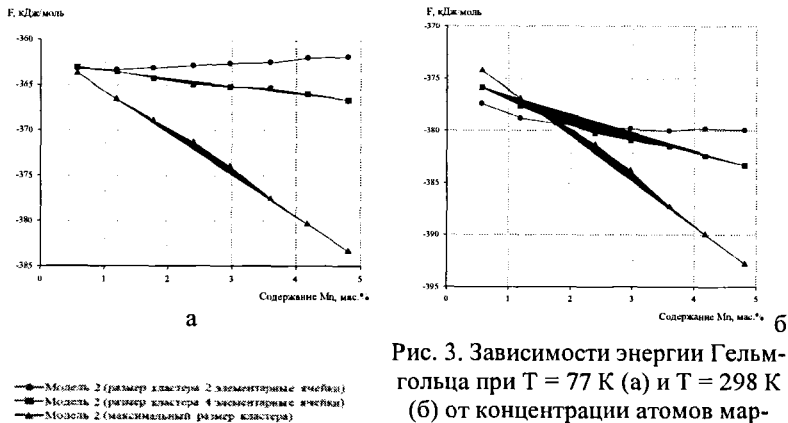


Рис. 3. Зависимости энергии Гельмгольца при  $T = 77 \text{ K}$  (а) и  $T = 298 \text{ K}$  (б) от концентрации атомов марганца в системах GaAs (модель 2)

В таблицах 2–4 представлены комплексные данные, показывающие при каком содержании марганца в структурно неоднородных, но в

концентрационно однородных системах  $A^3As:Mn$  и  $A^2B^4As_2:Mn$  наблюдается переход в концентрационно неоднородную систему.

Таблица 2. Концентрация марганца, при которой наблюдается тенденция к укрупнению кластеров в системах  $A^3As$

Система	Содержание марганца, масс. %	
	$T_1 = 77\text{ K}$	$T_2 = 298\text{ K}$
AlAs:Mn	1,16 (2→4) <sup>1</sup>	2,36 (2→m <sup>2</sup> , 4→m <sup>3</sup> )
GaAs:Mn	0,85 (2→4)	1,95 (2→4) 1,88 (2→m) 1,81 (4→m)
InAs:Mn	0,90 (2→4)	1,77 (2→4) 1,45 (2→m) 1,40 (4→m)

Таблица 3. Концентрация марганца, при которой наблюдается тенденция к укрупнению кластеров в системах  $A^2B^4As_2$ , со структурой сфалерита

Система, со структурой сфалерита	Содержание марганца, масс. %	
	Модель 2, $T_2 = 298\text{ K}$	Модель 4, $T_2 = 298\text{ K}$
CdGeAs <sub>2</sub> : Mn	1,29 (2→4) 1,20 (2→m) 1,12 (4→m)	0,55 (2→m, 4→m)
CdSnAs <sub>2</sub> : Mn	1,37 (2→4) 1,22 (2→m) 1,10 (4→m)	0,56 (2→m, 4→m)
ZnGeAs <sub>2</sub> : Mn	1,89 (2→4) 2,17 (2→m) 1,70 (4→m)	0,78 (2→4) 0,74 (2→m) 0,70 (4→m)
ZnSiAs <sub>2</sub> : Mn	2,01 (2→4) 2,05 (2→m) 2,08 (4→m)	0,24 (2→4) 0,74 (2→m) 0,85 (4→m)

<sup>1</sup> 2→4 – переход из системы с размером кластера, равным 2 элементарным ячейкам, в систему с размером кластера, равным 4 элементарным ячейкам;

<sup>2</sup> 2→m – переход из системы с размером кластера, равным 2 элементарным ячейкам, в систему с максимальным размером кластера;

<sup>3</sup> 4→m – переход из системы с размером кластера, равным 4 элементарным ячейкам, в систему с максимальным размером кластера.

ZnSnAs <sub>2</sub> : Mn	1,72 (2→4) 1,56 (2→m) 1,49 (4→m)	0,78 (2→m, 4→m)
--------------------------	--	-----------------

Таблица 4. Концентрация марганца, при которой наблюдается тенденция к укрупнению кластеров в системах A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>As<sub>2</sub>, со структурой халькопирита

Система, со структурой халькопирита	Содержание марганца, масс. %		
	Модель 2		Модель 4
	T <sub>1</sub> = 77 К	T <sub>2</sub> = 298 К	T <sub>2</sub> = 298 К
CdGeAs <sub>2</sub> : Mn	1,08 (1→2)	2,98 (1→2) 1,64 (1→m) 1,31 (2→m)	0,61 (1→m, 2→m)
CdSiAs <sub>2</sub> : Mn	–	1,55 (1→2) 1,71 (1→m) 1,86 (2→m)	0,68 (1→m, 2→m)
CdSnAs <sub>2</sub> : Mn	–	1,60 (1→2) 1,42 (1→m) 1,39 (2→m)	0,65 (1→2) 0,69 (1→m, 2→m)
ZnSiAs <sub>2</sub> : Mn	1,55(1→2)	2,51 (1→m) 2,34 (2→m)	1,03 (1→2) 0,96 (1→m) 0,92 (2→m)
ZnGeAs <sub>2</sub> : Mn	1,37(1→2)	3,30 (1→2) 1,90 (1→m) 1,48 (2→m)	1,26 (1→2) 0,87 (1→m) 0,82 (2→m)

Из данных таблиц 2 – 4 видно, что для структурно неоднородных нанослоев A<sup>3</sup>As:Mn и A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>As<sub>2</sub>:Mn при повышении температуры переход от концентрационно однородных к концентрационно неоднородным системам сдвигается в область больших концентраций марганца.

Для температуры T = 298 К при концентрациях марганца до значений, указанных в таблицах 5 и 6, переход в равновесное состояние с однородной концентрацией и структурой происходит за счёт последовательных процессов выравнивания концентрации марганца, и затем, исчезновения структурной неоднородности. При концентрациях марганца выше этих значений вплоть до 6,25 атом. % переход из состояния с концентрационной и структурной неоднородностью в однородное по структуре и концентрации состояние затрудняется консервацией концентрационной неоднородности распределения атомов марганца в матрице полупроводника. Это объясняет причины наблюдаемых сле

дов зародышей низкосимметричной фазы MnAs в высокотемпературных экспериментах в области концентраций свыше 3% и их отсутствие в области концентраций меньших 3% [4].

Таблица 5. Точки образования новой фазы MnAs в исследуемых соединениях (по модели 2)

Структура	Доля атомов марганца в структурах	
	масс. %	атом. %
AlAs:Mn	2,36	2,26
GaAs:Mn	1,88	2,44
InAs:Mn	1,45	2,40
CdGeAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	1,20	1,67
CdSnAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	1,22	1,96
ZnSiAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	2,05	2,12
ZnGeAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	2,17	2,68
ZnSnAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	1,56	2,25
CdSiAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	1,71	2,04
CdGeAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	1,64	2,29
CdSnAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	1,42	2,28
ZnSiAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	2,51	2,59
ZnGeAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	1,90	2,35

Таблица 6. Точки образования новой фазы MnB<sup>4</sup>As<sub>2</sub> в исследуемых соединениях (по модели 4)

Структура	Доля атомов марганца в структурах	
	масс. %	атом. %
CdGeAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	0,55	0,78
CdSnAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	0,56	0,90
ZnSiAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	0,74	0,78
ZnGeAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	0,74	0,91
ZnSnAs <sub>2</sub> :Mn сфалерит	0,78	1,10
CdSiAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	0,68	0,84
CdGeAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	0,61	0,86
CdSnAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	0,65	1,04
ZnSiAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	0,96	1,01
ZnGeAs <sub>2</sub> :Mn халькопирит	0,87	1,07



Что согласуется с экспериментальными данными при температурах выше стандартной.

## Выводы

Результаты диссертации можно резюмировать следующими выводами.

1. Созданная в работе комплексная схема компьютерного моделирования адекватно описывает нанослоевые системы полупроводников  $A^3As$ ,  $A^2B^4As_2$ . В рамках ее применения был получен ряд зависимостей для нелегированных нанослоев. Устойчивость нелегированных нанослоев заданной конфигурации систем со структурой сфалерита уменьшается в рядах:  $AlAs - GaAs - InAs$  и  $CdGeAs_2 - ZnSiAs_2 - CdSnAs_2 - ZnGeAs_2 - ZnSnAs_2$ , а со структурой халькопирита – в ряду:  $CdSiAs_2 - CdGeAs_2 - CdSnAs_2 - ZnSiAs_2 - ZnGeAs_2$ .

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

3. Показано, что для температур свыше  $T = 77$  К и концентраций до 6,25 атом. % стабильность структурно однородных низколегированных марганцем нанослоев существует. Она возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрационной неоднородности распределения атомов марганца независимо от их концентрации для всех исследованных физико-химических условий релаксации магнитных полупроводников.

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

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

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

#### Список цитируемой литературы

1. Данилов Ю.А., Демидов Е.С., Ежевский А.А. Новые магнитные материалы и приборы на их основе. – Н. Новгород, 2010. – 99 с.
2. Иванов В.А. Современные проблемы и достижения общей и неорганической химии / под ред. Н.Т. Кузнецова. – М.: Наука, 2004. – 150 с.
3. Бойчук С.В. Синтез и свойства магнитных материалов на основе соединений  $CuGaTe_2$  и  $CdGeAs_2$  со структурой халькопирита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – М., 2006.
4. Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – №11. – С. 2255–2303.

#### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

**Статьи в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:**

1. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование нанослоев  $A^3B^5$ , допированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк, М.С. Жуковский // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т.9. – №4. – С. 465–470.

2. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование материалов спинтроники: нанослой  $ZnGeAs_2$ , допированные марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), М.С. Жуковский, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк // Перспективные материалы. – 2011. – №12. – С. 143–148.

3. Земцова (Терентьева) Ю.В. Исследование устойчивости допированных марганцем алмазоподобных наноструктур  $A^3B^5$ ,  $A^2B^4C^5$  методом компьютерного моделирования / Ю.В. Земцова (Терентьева), М.С. Жуковский, С.А. Безносюк // Известия Алтайского государственного университета. – 2010. – №3/2. – С. 146–149.

#### **Коллективная монография:**

4. Фомина, Л.В. Физическая химия наноструктурных материалов электроники и спинтроники на основе полупроводниковых соединений АІІВV: монография / Л.В. Фомина, Ю.В. Земцова (Терентьева), Н.В. Комаровских, С.А. Безносюк. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2013. – 170 с.

#### **Статьи в рецензируемых журналах:**

5. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование нанослоев арсенида галлия, допированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк, М.С. Жуковский // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 7. – №3. – С. 36–41.

6. Земцова (Терентьева) Ю.В. Физико-химические основы создания нанослоевых спинтронных переходов / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк, М.С. Жуковский // Известия Алтайского государственного университета. – 2008. – №3(55). – С. 62–64.

#### **Статьи в материалах и сборниках трудов международных и всероссийских конференций:**

7. Земцова (Терентьева) Ю.В. Физико-химические основы создания нанослоевых спинтронных переходов / Ю.В. Земцова (Терентьева), М.С. Жуковский, С.А. Безносюк // Труды VI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» [под ред. Г.А. Вороновой]: сборник докладов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – С. 365–367.

8. Земцова (Терентьева) Ю.В. Материалы спинтроники: компьютерное моделирование нанослоев GaAs допированных Mn / Ю.В. Земцова (Терентьева), Л.В. Фомина, С.А. Безносюк // Сборник статей II международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»: сборник статей. – Пермь, 2010. – С. 229–233.

9. Земцова (Терентьева) Ю.В. Материалы спинтроники: компьютерное моделирование нанослоев  $ZnGeAs_2$ , допированных Mn /

Ю.В. Земцова (Терентьева), Н.А. Беляева, Н.В. Комаровских, С.А. Безносюк // Труды VII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» [под ред. Г.В. Ляминой, Е.А. Вайтулевич]: сборник докладов. – Томск, 2010. – С. 294–296.

10. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование нанослоев арсенида галлия, допированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), Н.В. Комаровских, Н.А. Беляева, С.А. Безносюк // Материалы XI всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»: сборник докладов. – Томск, 2010. – С. 396–397.

11. Земцова (Терентьева) Ю.В. Арсенид галлия, допированный марганцем – перспективный материал спинтроники / Ю.В. Земцова (Терентьева), Л.В. Фомина, С.А. Безносюк // Материалы 4-й всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности»: сборник материалов. – Бийск, 2011. – С. 85–90.

12. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование нанослоев  $ZnSiAs_2$ : Mn / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк // Материалы XIII всероссийской конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»: сборник докладов. – Томск, 2012. – С. 243–245.

13. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование устойчивости нанослоев GaAs, допированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк // Труды молодых ученых Алтайского государственного университета: сборник статей. – Барнаул, 2012. – С. 148–151.

14. Терентьева Ю.В. Физико-химические условия устойчивости нанослоев арсенида галлия и его изоэлектронных аналогов, легированных марганцем / Ю.В. Терентьева, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк // Материалы конференции «Химия в федеральных университетах» [под ред. Ю.Ю. Моржерина, А.С. Галлямовой]: сборник статей. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – С. 153–157.

**Материалы и тезисы докладов на международных, всероссийских конференциях:**

15. Земцова (Терентьева) Ю.В. Физико-химические основы создания нанослоевых спинтронных переходов / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк // Материалы X городской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь Барнаулу» [отв. ред. Черниченко Б.А.]: сборник тезисов докладов. – Барнаул, 2008. – С. 39–41.

16. Beznosyuk S.A. Computer simulation of nonequilibrium states of gallium arsenide nanolayer doped by atoms of manganese / S.A. Beznosyuk, M.S. Zhukovsky, Yu.V. Zemtsova (Терентьева), L.V. Fomina // Book of abstracts: 2009 E-MRS Fall Meeting & Exhibit, Symp. C: Wide band gap II–VI and III–V semiconductors (14–18 September). – Warsaw, 2009. – P. 104.

17. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование материалов спинтроники: нанослой  $ZnGeAs_2$  допированные марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), М.С. Жуковский, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк // Тезисы докладов Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамалкозернистые и наноструктурные материалы-2010»: сборник материалов. – Уфа, 2010. – С. 257.

18. Fomina L.V. Formation of amorphous  $Zn(Mn)GeAs_2$  nanolayer doped by atoms of manganese / L.V. Fomina, Yu.V. Zemtsova (Терентьева), S.A. Beznosyuk // Book of abstracts: 2011 E-MRS Fall Meeting & Exhibit (14–18th September). – Warsaw, 2011. – P. 3.

19. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование нанослоев  $ZnSnAs_2$ , легированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк, М.С. Жуковский // Тезисы докладов первой международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных и региональных научно-образовательных и научно-производственных центров»: сборник тезисов докладов. – Барнаул, 2012. – С. 56–58.

20. Земцова (Терентьева) Ю.В. Компьютерное моделирование фемтосекундного процессинга  $GaAs$ , легированных марганцем / Ю.В. Земцова (Терентьева), С.А. Безносюк, М.С. Жуковский // Тезисы докладов первой международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных и региональных научно-образовательных и научно-производственных центров»: сборник тезисов докладов. – Барнаул, 2012. – С. 58–60.

Подписано в печать 18.11.2013 г.  
Печать офсетная. Бумага для множительных аппаратов  
Формат 60.90/16. Усл. печ. л. 1,0  
Заказ № 357. Тираж 100 экз.  
Бесплатно

Типография Алтайского государственного университета  
656049, Барнаул, Димитрова, 66