Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 7, с. 444 – 448

Спиновая поляризация Mn_5Ge_3 в объеме и тонких пленках

Н. А. Скориков[+1)], *В. И. Анисимов*[+*]

[+]*Институт физики металлов УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия*

[*]*Уральский Федеральный Университет, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 21 февраля 2018 г

Интерметаллид Mn_5Ge_3 является одним из перспективных материалов для использования в спинтронике в качестве источника носителей заряда. В представленных в литературе экспериментальных данных о спиновой поляризации Mn_5Ge_3 имеются значительные расхождения, все теоретические исследования посвящены изучению 3-х мерного кристалла Mn_5Ge_3, в то время как для практического использования интерес представляю тонкие пленки. В работе представлены результаты первопринципных расчетов для тонкой пленки Mn_5Ge_3 на подложке из германия. Показано как меняются магнитные моменты атомов марганца, плотность состояний и спиновая поляризация при переходе от 3-х мерного кристалла к тонкой пленке.

DOI: 10.7868/S0370274X1807007X

Введение. Одним из направлений исследований, актуальных в настоящее время, является поиск новых материалов для спинтроники, технологии объединяющей электронный и спиновый ток в рамках одного технологического изделия. Перспективным выглядит поиск подобных веществ среди соединений системы Ge–Mn [1]. Интерметаллические соединения марганца и германия существуют в нескольких кристаллических фазах с различной стехиометрией, большинство таких соединений является ферро- или антиферромагнетиками с низкой температурой магнитного упорядочения. Однако существуют и соединения с достаточно высокой температурой Кюри, так Mn_5Ge_3 является ферромагнетиком с температурой перехода $T_C \sim 300\,K$, что делает его одним из перспективных материалов для использовании в спинтронике в качестве источника спин-поляризованного заряда. Магнитным свойствам Mn_5Ge_3 посвящены ряд публикаций, как теоретических, так и экспериментальных [2–9].

Литературные данные о спиновой поляризации на поверхности Mn_5Ge_3 имеют большой разброс. В [5] приводится теоретическое значение поляризации на уровне Ферми $P = -41\,\%$. В [4] методом фотоэмиссии со спиновым разрешением получено значение $P = +(15 \pm 5)\,\%$. В [3] экспериментальные результаты того же метода фотоэмиссии со спиновым разрешением подтверждаются теоретическими расчетами и указывают на отрицательное значение поляризации на уровне Ферми, точное значение поляризации не указано, из графика можно оценить как $P \approx -3 \div -5\,\%$. Однако, в [3], как и в других теоретических исследованиях рассчитана зонная структура 3-х мерного Mn_5Ge_3, которая сопоставляется с результатами поверхностно-чувствительного эксперимента, в то время как для технологических применений интерес представляют тонкие пленки рассматриваемого соединения. В данной работе представлены результаты теоретического исследования электронной структуры тонкой пленки Mn_5Ge_3.

Детали расчета. Интерметаллическое соединение Mn_5Ge_3 имеет гексагональную кристаллическую структуру, пространственная группа $P6_3/mcm$. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре равны $a = 7.193\,Å$, $c = 5.069\,Å$ [6]. Элементарная ячейка содержит 10 атомов Mn и 6 атомов Ge. Четыре атомных слоя расположены перпендикулярно оси z. Плоскости $z = 0$ и $z = 1/2$ содержат только атомы марганца Mn1, плоскости $z = 1/4$ и $z = 3/4$ содержат атомы германия и марганца Mn2 в равных количествах. В ближайшем окружении атомов Mn1 находится 6 атомов Ge, в то время как окружение атомов Mn2 состоит из 5 атомов германия. Поскольку структура Mn_5Ge_3 была многократно описана в литературе, мы не приводим рисунка трехмерной структуры данного кристалла (к примеру, см. [5]).

Известно что структура поверхности Ge(111) хорошо совпадает с гексагональной структурой поверхности (0001) Mn_5Ge_3 [7]. Для расчета свойств тонкой пленки была сконструирована сверхячейка, представленная на рис. 1. В основании ячейки лежат

[1)]e-mail: skorikov@ifmlrs.uran.ru

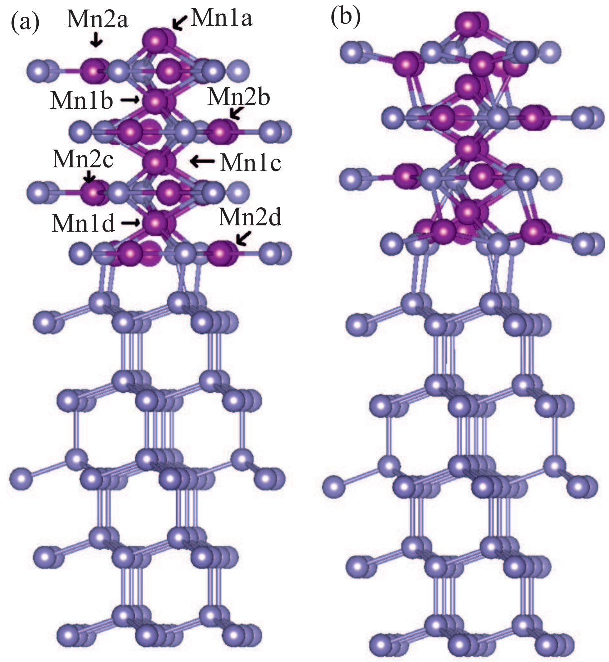

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фрагмент кристаллической структуры тонкой пленки Mn_5Ge_3 на подложке из германия до (a) и после (b) атомной релаксации. Темными сферами обозначены атомы марганца, светлыми – германия

несколько слоев кристаллического германия, пространственная группа Fd3m. К поверхности Ge(111) примыкает пленка, содержащая 8 атомных слоев Mn_5Ge_3. Полученный "сэндвич" обрывается слоем Mn1, поскольку известно, что на поверхности кристалла (0001) не содержится атомов германия [7]. Сверху ячейку завершает прослойка вакуума толщиной 15 Å. Для последующего обсуждения результатов, введены различные обозначения атомов марганца в разных слоях. Для оценки влияния толщины слоя на магнитные свойства также был выполнен расчет для ячейки, содержащей 10 атомных слоев Mn_5Ge_3. С целью проверки корректности расчетных парметров был выполнен расчет 3-х мерного Mn_5Ge_3, результаты расчета сравнивались с литературными данными, те же самые параметры затем использовались для расчета тонких пленок.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности [10] с использованием базиса присоединенных плоских волн, псевдопотенциалов и проекционных операторов [11, 12]. Обменно корреляционные эффекты учтены в приближении обобщенного градиента в версии PBE [13]. Для вычислений использовался пакет VASP [14–17]. Релаксация позиций атомов в пленке и расчет свойств проводились на разбиении $12 \times 12 \times 2$, что соответствует 38 k-точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна. При релаксации, позиции нижних двух слоев атомов германия подложки были зафиксированы для более корректного описания массивной подложки. Симуляция фотоэмиссионных спектров проводилась согласно процедуре, описанной в [2, 3]. Существует несколько приближений для расчета значения спиновой поляризации [5]. Поскольку в данной работе в качестве репера используются данные, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии со спиновым разрешением, поляризация вычислялась из величин интенсивности, рассчитанных фотоэмиссионных спектров на уровне Ферми как $P = [I_\uparrow(E_F) - I_\downarrow(E_F)]/[I_\uparrow(E_F) + I_\downarrow(E_F)]$ [3].

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены значения спиновых магнитных моментов, полученные в настоящей работе для объемной структуры, для тонкой пленки и литературные данные. Для объемного кристалла полученные значения спиновых магнитных моментов согласуются с литературными расчетными данными и, так же как и в предыдущих теоретических исследованиях, спиновый магнитный момент атома Mn1 выше экспериментального значения, а момент атома Mn2 ниже. Однако в тонкой пленке, ограниченной с одной стороны пластиной германия, а с другой вакуумом, значения моментов существенно отличаются. Лишь в центральном слое (Mn1c, Mn2c) значение спинового магнитного момента близко к значениям 3-х мерного кристалла. На терминальной поверхности магнитный момент атомов Mn1a существенно выше, чем в объеме, в то время как спиновый момент атомов предповерхностного слоя Mn2a ниже, чем в объеме кристалла.

Таблица 1. Значения спиновых магнитных моментов атомов Mn, полученные в данной работе для тонкой пленки (μ^s) и для объемного образца μ^b, для пленки в первых двух строках таблицы приведены усредненные значения. Обозначения атомов совпадают с рис. 1. Для сравнения также приведены литературные данные

Атом	μ^s (μ_B)	μ^b (μ_B)	μ^{lit}_{calc} (μ_B)	μ_{exp} (μ_B)
Mn1	2.57	2.34	2.28 [5]	1.96 [9]
Mn2	2.87	3.18	3.22 [5]	3.23 [9]
Mn1a	3.49			
Mn1b	2.31			
Mn1c	2.12			
Mn1d	2.38			
Mn2a	2.67			
Mn2b	2.91			
Mn2c	3.01			
Mn2d	2.87			

Причиной столь значительных изменений является существенное отличие ближайшего окружения атомов Mn1a на поверхности и в объеме кристалла. На поверхности атом Mn1a трехкратно координирован, он расположен в вершине треугольной пирамиды с 3 атомами Ge в основании. У атомов Mn2a окружение меняется во второй координационной сфере, поэтому изменения спинового магнитного момента меньше, чем в поверхностном слое Mn1a. Еще одним фактором является смещение атомов из их равновесного положения вследствие обрыва химических связей на границе с вакуумом, что приводит к изменению ближайшего окружения, разному для атомов, расположенных в разных слоях. На поверхности, контактирующей с подложкой, величина спинового магнитного момента атомов тоже претерпевает изменение.

В ячейке, содержащей 10 атомных слоев Mn_5Ge_3, качественно результаты не меняются, значения спиновых магнитных моментов поверхностных и приповерхностных атомов существенно отличается от атомов в объеме кристалла. Усредненные значения моментов: $\mu_{\mathrm{Mn1}} = 2.48\,\mu_{\mathrm{B}}$, $\mu_{\mathrm{Mn2}} = 2.95\,\mu_{\mathrm{B}}$, что ближе к величинам, полученным для 3-х мерного кристалла. Можно предположить что по мере роста толщины рассматриваемой пленки, усредненные значения спиновых магнитных моментов будут стремиться к величинам, характерным для объемного кристалла.

На рис. 2 представлены теоретические фотоэлектронные спектры со спиновым разрешением, на панели (a) – для массивного образца, а на панели (b) – для тонкой пленки. Синей пунктирной линией обозначен спектр для проекции “спин-вверх”, красной штриховой линией – для проекции “спин-вниз”, сплошной черной линией – интегральный по спинам спектр. Энергетическое положение особенностей, отмеченных буквами A, B, C, совпадает с положением особенностей на экспериментальных спектрах [2, 3]. При переходе к тонкой пленке энергетическое положение особенностей не меняется, но происходит перераспределение интенсивности. Из интенсивности рассчитанных спектров на уровне Ферми можно оценить величину поляризации. Для 3-х мерной структуры получено значение $P_{\mathrm{bulk}} = -14\,\%$, для тонкого слоя $P_{\mathrm{slab}} = -10\,\%$.

На рис. 3 представлены кривые полной плотности состояний, полученные для объемного кристалла и для тонкой пленки с нормировкой “на формульную единицу”. При построении кривых тонкой пленки в расчет брались только атомы Mn_5Ge_3, а подложка не учитывалась. Видно, что как и для объемного кристалла, плотность состояний тонкой пленки является спин-поляризованной, с ненулевым значением для обеих спиновых компонент. Кристаллическое окружение поверхностных атомов существенно отличает-

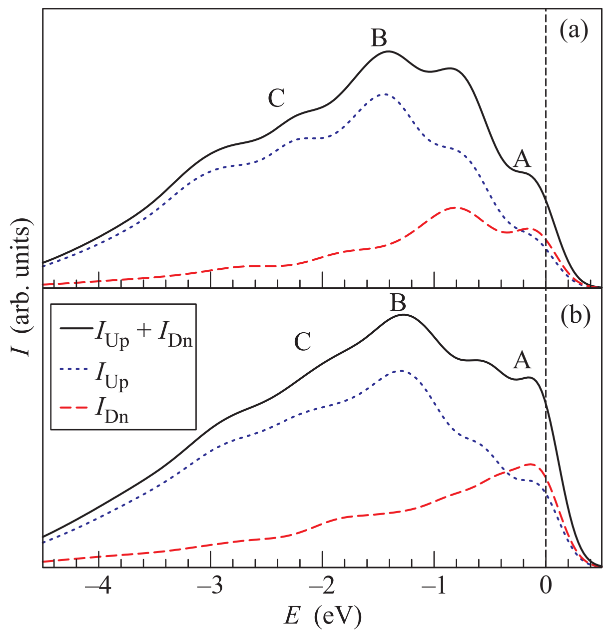

Рис. 2. (Цветной онлайн) Теоретические фотоэлектронные спектры для 3-х мерного кристалла (a) и тонкой пленки (b) Mn_5Ge_3. Черной (сплошной) линией обозначен интегральный по спинам спектр, синей пунктирной линией обозначен спектр для проекции “спин-вверх”, красной штриховой линией – для проекции “спин-вниз”. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

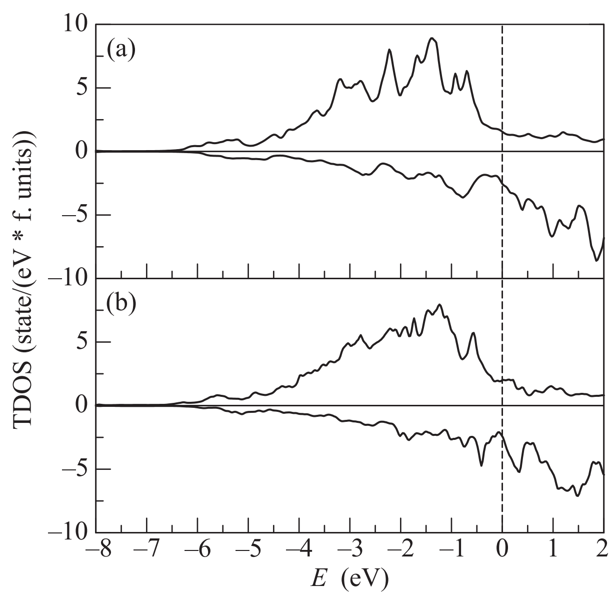

Рис. 3. Полная плотность состояний Mn_5Ge_3 трехмерного кристалла (a) и тонкой пленки (b). Уровень Ферми соответствует нулю энергии

ся от объемного, что приводит к перестройке плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Теоретические фотоэмиссионные спектры содержат существенное размытие, связанное с имитацией экспериментальных условий. При расчете поляризации из исходных плотностей состояний получены значения: $P_{\rm slab} = -15\,\%$, $P_{\rm bulk} = -28\,\%$.

В тонком слое, ограниченном с одной стороны вакуумом, а с другой кремниевой подложкой, классы атомов Mn1 и Mn2 3-х мерного кристалла распадаются на подклассы, каждый из которых имеет свой собственный энергетический спектр (рис. 4), что приводит к размытию кривых полной плотности состояний. В трехмерном кристалле, спиновая поляризация на уровне Ферми атомов Mn1 практически равна нулю, в то время как атомы Mn2 имеют отрицательную поляризацию [3], что в сумме дает отрицательную поляризацию. В тонком слое плотность состояний атомов марганца на уровне Ферми "спин-вверх" выше чем "спин-вниз", это приводит к положительной поляризации в поверхностном слое, что уменьшает суммарную поляризации.

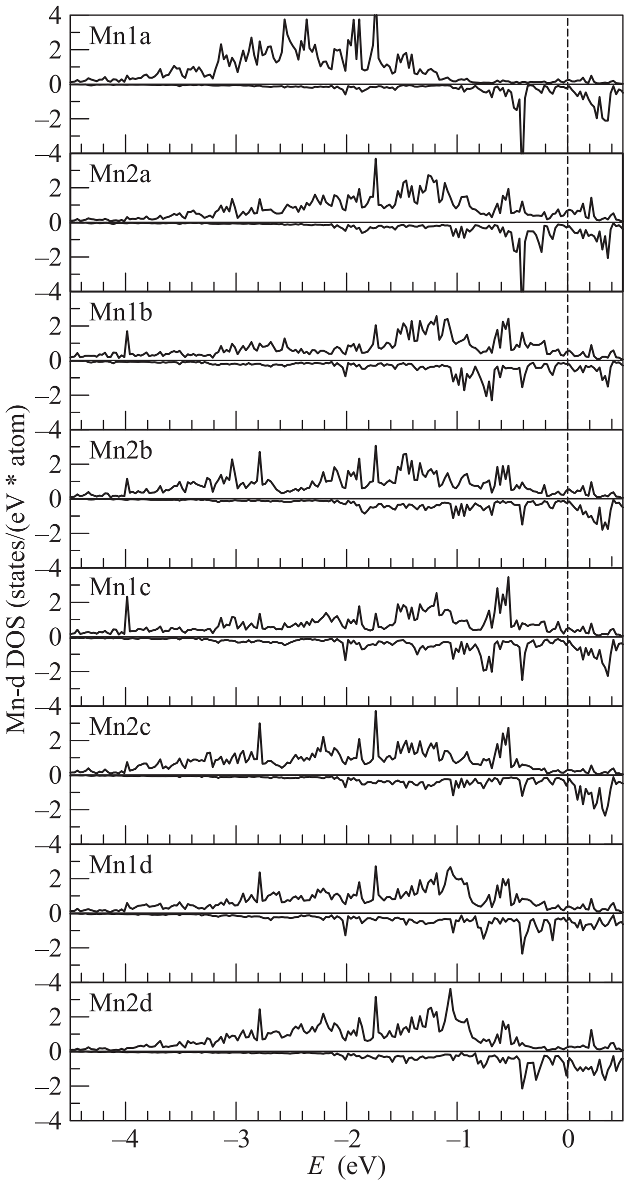

Рис. 4. Парциальная плотность Mn-d состояний различных атомов Mn в тонком слое Mn_5Ge_3. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

Заключение. Выполнено теоретическое исследование электронной структуры и магнитных свойств тонкой пленки интерметаллического соединения Mn_5Ge_3 на подложке из кристаллического германия. Исследуемая тонкая пленка является ферромагнетиком с металлическим характером электронного спектра для обеих спиновых компонент. Показано что величины спиновых магнитных моментов атомов Mn соответствуют значениям, характерным для объемного кристалла лишь для атомов, расположенных в центральных слоях пленки. Величины моментов атомов, находящихся как на поверхности, граничащей с вакуумом, так и на поверхности примыкающей к германиевой подложке, существенно отличаются от значений в трехмерном кристалле. Величина спиновой поляризации тонкой пленки меньше, чем массивного кристалла, что является следствием различного кристаллографического окружения атомов марганца на поверхности и в объеме пленки. Величина поляризации, полученная из модельных фотоэмиссионных спектров со спиновым разрешением для тонкой пленки, ближе к экспериментально измеренной, чем для 3-х мерного кристалла.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 14-22-00004.

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Fernand, Science **287**, 1019 (2000).
2. W. Ndiaye, M. C. Richter, O. Heckman, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Stroppa, S. Picozzi, W. Wang, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, C. Cacho, M. Leandersson, T. Balasubramanian, and K. Hricovini, Phys. Rev. B **87**, 165137 (2013).
3. W. Ndiaye, J.-M. Mariot, P. De Padova, M. C. Richter, W. Wang, O. Heckmann, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Févre, F. Bertran, C. Cacho, M. Leandersson, T. Balasubramanian, A. Stroppa, S. Picozzi, and K. Hricovini, Phys. Rev. B **91**, 125118 (2015).
4. Yu. S. Dedkov, M. Holder, G. Mayer, M. Fonin, and A. B. Preobrajenski, J. Appl. Phys. **105**, 073909 (2009).
5. S. Picozzi, A. Contineza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **70**, 235205 (2004).

6. Y. Zhang, A. P. Runge, A. P. Shan, and D. J. Sellmer, J. Appl. Phys. **75**, 6354 (1994).
7. C. Zeng, S. C. Erwin, L. C. Feldman, A. P. Li, R. Jin, Y. Song, J. R. Thomson, and H. H. Weitering, Appl. Phys. Lett. **83**, 5002 (2003).
8. R. P. Panguluri, C. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin, and B. Nadgorny, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, R67 (2005).
9. J. B. Forsyth and P. J. Brown, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 2713 (1990).
10. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
11. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
12. G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
13. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
14. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
15. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
16. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
17. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).