

ВЛИЯНИЕ 3d-МЕТАЛЛОВ НА КЛАСТЕРИЗАЦИЮ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ CuGaS₂ (Mn, Fe, Co)

© 2012 А. В. Тучин, Н. Н. Ефимов, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 15.02.2011 г.

Аннотация. Методом теории функционала плотности проведены спин-поляризованные расчеты электронной структуры кластеров, образующихся в CuGaS₂, со структурой халькопирита при легировании Mn, Fe или Co. Установлено, что наиболее энергетически выгодно образование димеров 3d-металлов, связанных через анион халькогена. Энергия связи в кластерах для каждого из типов замещения растет в ряду от Mn к Co. Максимальный эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = 5.92 \mu_B$ имеет кластер с одинарным замещением Ga на Co, минимальный $\mu_{\text{эфф}} = 1.94 \mu_B / \text{Fe}$ — с одновременным замещением Ga и Cu на Fe.

Ключевые слова: спин, кластеры, магнитный момент, энергия кластеризации.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием спинтроники активно ведутся теоретические и практические исследования с целью поиска материалов, обеспечивающих эффективную поляризацию носителей заряда по спине [1—2]. Основной концепцией получения разбавленных магнитных полупроводников (РМП) является введение в диамагнитный полупроводниковый материал магнитной примеси, например 3d-металлов: Mn, Fe, Co, Cr и др. Особый интерес вызывают тройные алмазоподобные полупроводники $A^I M^{III} X^{VI}_2$ со структурой халькопирита, такие как CuGaS₂ и CuGaTe₂ [4—6]. Общим для многих тройных соединений на основе меди является то, что их структура остается стабильной в довольно широком диапазоне изменения состава, которое в некоторых случаях может составлять до нескольких процентов [7]. Известно возникновение суперпарамагнетизма в CuGaTe₂, легированного Fe [4, 5] и Mn [8], с образованием ферромагнитно упорядоченных кластеров из ионов 3d-металлов. Магнитные свойства зависят от того, какое положение займет легирующая примесь: Ga и/или Cu [3, 5]. В тройных алмазоподобных полупроводниках со структурой халькопирита вопрос о путях замещения атомами 3d-металлов катионных позиций до конца не изучен.

Целью работы является численное моделирование электронной структуры кластеров CuGaS₂ со структурой халькопирита, легированного Mn, Fe и

Co, определение энергетически выгодных позиций замещения, расчет эффективного магнитного момента и энергии связи в кластерах.

МЕТОД РАСЧЕТА

Решетку халькопирита можно построить из решетки сфалерита, удваивая элементарную ячейку вдоль одной из осей и размещая оба типа катионов A и M по узлам катионной подрешетки (рис. 1).

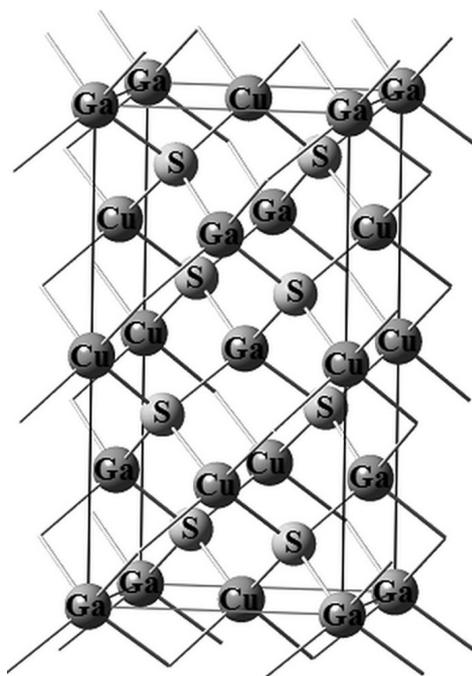


Рис. 1. Соединение CuGaS₂ со структурой халькопирита

Такая элементарная ячейка, содержащая 8 атомов, характеризуется тетраэдрическим искажением вдоль оси *c*. Параметры решетки CuGaS₂: *a* = *b* = 5.35, *c* = 10.48, CuGaTe₂ *a* = *b* = 5.994, *c* = 11.91 [7].

Большое число тяжелых элементов в элементарной ячейке затрудняет компьютерное моделирование электронной структуры соединений со структурой халькопирита. Численные расчеты подобных систем неэмпирическими методами требуют больших затрат памяти и машинного времени. Многие полуэмпирические методы применимы для моделирования структур, состоящих только из легких элементов. В настоящей работе использовано кластерное приближение, согласно которому выбирается фрагмент исследуемой системы, на ненасыщенные связи добавляются атомы водорода. Одним из наиболее широко применяемых методов расчета кластерных структур является метод теории функционала плотности.

В качестве основной исходной структуры выбран кластер Ga₃Cu₂S₈. Рассмотрены кластеры с одинарным и двойным замещением катионных позиций. MeGa₂Cu₂S₈ и Ga₃MeCuS₈ (Me = Mn, Fe, Co) представляют собой кластеры с одинарным замещением Ga или Cu. Существует два типа двойного замещения Ga. В первом атомы легирующей примеси связаны мостиками Me-S-Me, во втором образуют мостик Me-S-Cu-S-Me (Me = Mn, Fe, Co).

Обозначим данные кластеры как Me₂GaCu₂S₈ (I) и Me₂GaCu₂S₈ (II).

Спин-поляризованные расчеты полной энергии E_{tot} , энергии связи кластеров $E_{св}$ Me_{*x+y*}Ga_{*3-x*}Cu_{*2-y*}S₈ (*x* = 0, 1, 2; *y* = 0, 1; Me = Mn, Fe, Co) проводились в программном комплексе Gaussian03 методом DFT [11, 12] в приближении B3LYP с использованием валентно-расщепленного базиса 6-31(dp)G. Энергия кластеризации $E_{кл}$ рассчитывалась по формуле (1):

$$E_{кл} = [E_{tot}(Me_{x+y}Ga_{3-x}Cu_{2-y}S_8) - (x+y)E_{tot}(Me)] - [E_{tot}(Ga_3Cu_2S_8) - xE_{tot}(Ga) - yE_{tot}(Cu)] \quad (1)$$

где $E_{tot}(Me_{x+y}Ga_{3-x}Cu_{2-y}S_8)$ — полная энергия кластера, $E_{tot}(Me)$, $E_{tot}(Ga)$, $E_{tot}(Cu)$ — полная энергия 3d металла, Ga и Cu.

Расчеты проводились в интервале значений спиновой мультиплетности кластеров от 1 до 19 для систем с четным числом электронов и от 2 до 20 с нечетным.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Методом теории функционала плотности проведены численные расчеты полной энергии E_{tot} , энергии связи $E_{св}$ и кластеризации $E_{кл}$ для MeGa₂Cu₂S₈, Me₂GaCu₂S₈ (I), Me₂GaCu₂S₈ (II), Ga₃MeCuS₈, MeGa₂MeCuS₈ (Me = Mn, Fe, Co) (см. табл. 1). Полный электронный спин *S* основного состояния кластеров MnGa₂Cu₂S₈, FeGa₂Cu₂S₈ и

Таблица 1. Основное состояние магнитных кластеров CuGaS₂, с замещением катионных позиций на Mn, Fe или Co. (*S* — полный электронный спин, $E_{св}$ — энергия связи, $E_{кл}$ — энергия кластеризации, $\mu_{эфф}$ — эффективный магнитный момент, Me — легирующая примесь)

Me	Кластер	<i>S</i>	$E_{св}$, эВ	$E_{кл}$, эВ	$\mu_{эфф}$, μ_B/Me
Mn	MnGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	3/2	1.321	-0.1172	3.87
	Mn ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	7/2	1.420	-0.2167	3.97
	Mn ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	7/2	1.286	-0.0822	3.97
	MnGa ₂ MnCuS ₈ H ₂₈	7/2	1.284	-0.0802	3.97
Fe	FeGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	2	1.357	-0.1538	4.90
	Fe ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	5/2	1.495	-0.2912	2.96
	Fe ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	5/2	1.351	-0.1473	2.96
	FeGa ₂ FeCuS ₈ H ₂₈	3/2	1.325	-0.1212	1.94
Co	CoGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	5/2	1.367	-0.1685	5.92
	Co ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	7/2	1.523	-0.3199	3.97
	Co ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	5/2	1.375	-0.1741	2.96
	CoGa ₂ CoCuS ₈ H ₂₈	7/2	1.363	-0.1598	3.97

$\text{CoGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$ равен $3/2$, 2 и $5/2$. Энергии кластеризации, рассчитанные по формуле (1), принимают значения $E_{\text{кл}} = -0.117, -0.154, -0.169$ эВ, т.о. одинарное замещение Ga является энергетически выгодным при легировании Mn, Fe и Co, соответствующие энергии связи $E_{\text{св}} = 1.321$ эВ, 1.357 и 1.367 эВ. Полный электронный спин и энергия связи в кластерах с одинарным замещением Ga на атом $3d$ -металла увеличивается в ряду от Mn к Co.

По результатам расчетов кластеры $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) (Me = Mn, Fe, Co) с двойным замещением Ga имеют энергию кластеризации ниже, чем при одинарном. Энергия связи в кластерах $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) (Me = Mn, Fe, Co) меньше, чем в $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) $E_{\text{св}} = 1.286, 1.351, 1.375$ эВ, а энергия кластеризация больше $E_{\text{кл}} = -0.082, -0.147, -0.174$ эВ. Двойное замещение Ga на Co по второму типу уменьшает спин кластера на единицу, по сравнению с замещением по первому типу. Эффективные магнитные моменты $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) и $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) (Me = Mn, Fe) равны $\mu_{\text{эфф}} = 3.97\mu_B / \text{Mn}$ и $2.96\mu_B / \text{Fe}$.

Замещение Cu на Mn, Fe или Co энергетически не выгодно, так как энергия кластеризации положительна и принимает значения $E_{\text{кл}} = 0.046, 0.039$ и 0.017 эВ. Однако одновременное замещение двух катионных позиций является энергетически выгодным. Соответствующие значения $E_{\text{кл}} = -0.080, -0.121$ и -0.160 эВ, энергии связи $E_{\text{св}} = 1.284, 1.325$ и 1.363 , $S = 7/2, 3/2$ и $7/2$. Таким образом, величины спинов основного состояния кластеров $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ и $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) (Me = Mn, Co) совпадают. Одновременное замещение Ga и Cu на Fe

уменьшает спин кластера на 1 по сравнению с $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I), что приводит к уменьшению эффективного магнитный момента до $1.94 \mu_B / \text{Fe}$.

На рис. 2—4 представлены зависимости энергии кластеризации $\text{MeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$, $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I), $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II), $\text{Ga}_3\text{MeCuS}_8$, $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ (Me = Mn, Fe, Co) от величины спина кластеров. Из представленных данных видно, что разность энергий кластеризации между $\text{MeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$, $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) и $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ уменьшается в ряду от Mn к Co. В этой же последовательности происходит уменьшение $E_{\text{кл}}$ для каждого из типов одинарного и двойного замещения, что вызвано увеличением энергии связи по мере роста порядкового номера легирующего элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT B3LYP в базе $6-31(d,p)G$ исследованы процессы кластеризации в соединении CuGaS_2 со структурой халькопирита при легировании Mn, Fe и Co. Установлено, что в ряду атомов от Mn к Co происходит рост энергий связи кластеров для каждого из типов замещения и уменьшение разности энергий кластеризации кластеров с одинарным замещением Ga, двойным замещением Ga с образованием мостика Me-S-Cu-S-Me и одновременным замещением Ga и Cu. Конкурирующие процессы образования кластеров с различными значениями магнитного момента и близкими величинами энергий кластеризации могут приводить к немонотонному изменению магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе тройных алмазоподобных полупроводников

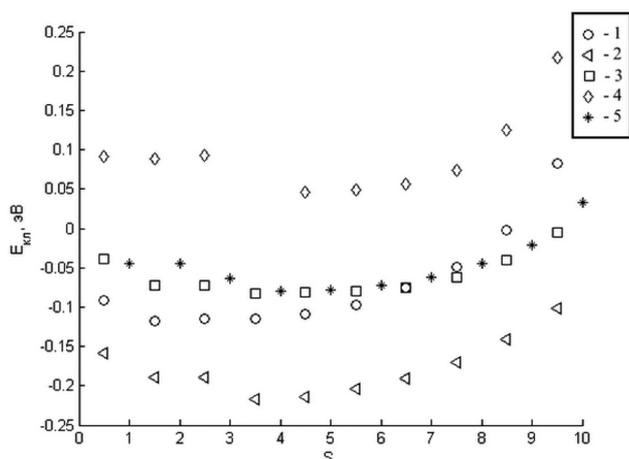


Рис. 2. Энергия кластеризации в CuGaS_2 при замещении катионных позиций на Mn в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{MnGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Mn}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Mn}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{MnCuS}_8$; 5 — $\text{MnGa}_2\text{MnCuS}_8$

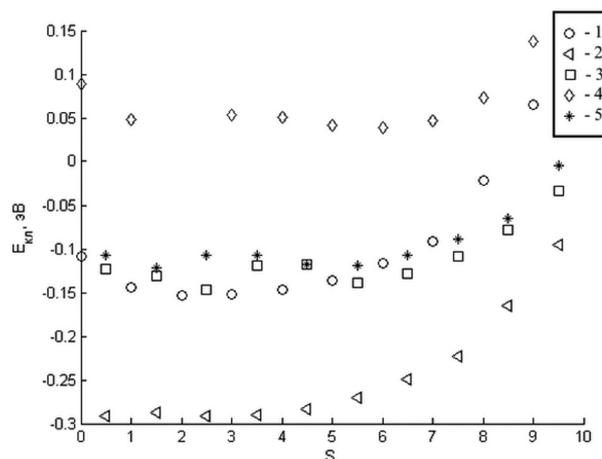


Рис. 3. Энергия кластеризации в CuGaS_2 при замещении катионных позиций на Fe в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{FeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{FeCuS}_8$; 5 — $\text{FeGa}_2\text{FeCuS}_8$

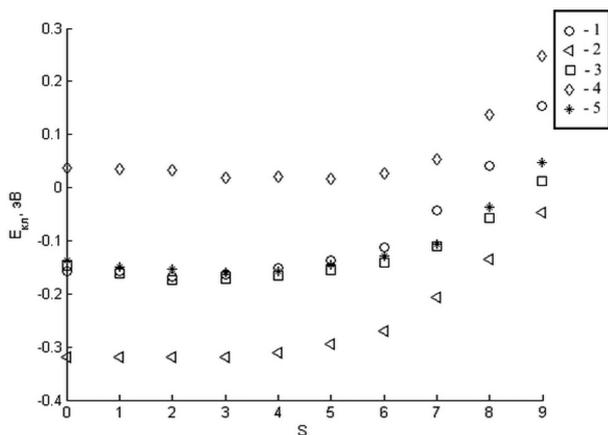


Рис. 4. Энергия кластеризации в CuGaS_2 , при замещении катионных позиций на Co в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{CoGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Co}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Co}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{CoCuS}_8$; 5 — $\text{CoGa}_2\text{CoCuS}_8$

со структурой халькопирита с изменением концентрации примеси и температуры.

Из расчетов энергий кластеризации следует, что одинарное замещение Cu энергетически не выгодно. Одновременное замещение Cu и Ga понижает $E_{\text{кл}}$ до -0.080 , -0.121 и -0.160 эВ для $\text{Me} = \text{Mn}$, Fe и Co. Минимальную величину энергии кластеризации имеют кластеры с двойным замещением позиций Ga, связанных через анион халькогена. Соответствующие эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}} = 3.97\mu_B/\text{Mn}$, $2.96\mu_B/\text{Fe}$ и $3.97\mu_B/\text{Co}$. Максимальный и минимальный эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}} = 5.92\mu_B$ и $\mu_{\text{эфф}} = 1.94\mu_B/\text{Fe}$ имеют, со-

ответственно, кластеры с одинарным замещением Ga на Co и с двойным одновременным замещением катионных позиций на Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кусраев Ю. Г. // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 7. С. 759—773.
2. Захарченя Б. П., Корнев В. Л. // УФН. 2005. Т. 175. Вып. 6. С. 629—635.
3. Zhao Y.-J. and Zunger A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 10. P. 104422(8).
4. Шабунина Г. Г., Ефимов Н. Н., Аминов Т. Г. // Хим. и Хим. Тех. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 62—65.
5. Ефимов Н. Н., Шабунина Г. Г., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 47—52.
6. Тучин А. В., Ефимов Н. Н. // Материалы XII Международная конференция «Информатика: проблемы, методология, технологии». Воронеж, 2012. Т1. С. 402—404.
7. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Т 1./ Пер. с англ. под ред. Э. П. Домашевской. Воронеж: «Водолей», 2004. 982с.
8. Мурашов С. В., Яржемский В. Г., Нефедов В. И. // Журн. Неорг. Химии // 2007. Т. 52. Вып. 8. С. 1327—1331.
9. Кон В. // УФН. 2002. Т.173. Вып. 3. С.336—348.
10. Попл Джон А. // УФН. 2002. Т. 172. Вып. 3. С. 349—356.

Тучин Андрей Витальевич — аспирант, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Ефимов Николай Николаевич — аспирант, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к.х.н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208633, e-mail: plphys@main.vsu.ru

Tuchin Andrew V. — post-graduate student, physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Yefimov Nikolay N. — post-graduate student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Bityutskaya Larisa A. — PhD (chemistry science), associate professor of physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

Bormontov Evgeniy N. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, head of physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208633, e-mail: plphys@main.vsu.ru