

С.В. Сиротюк¹, М.К. Хуссейн²

Вплив домішки Cr та вакансії Zn на електронні й магнітні властивості кристала ZnSe

Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, svsnpe@gmail.com
AL-Hussain University College, Kerbala, Iraq, moaid@huciraq.edu.iq

Поляризовані за спіном електронні енергетичні спектри кристала ZnCrSe отримані з розрахунків для суперкомірки, яка містить 64 атоми. У першому варіанті розрахунку домішка Cr заміщує атом Zn. У другому варіанті одночасно розглядаються домішка Cr та вакансія на вузлі атома Zn. Результати *першого* підходу такі. Знайдено, що присутність 3d перехідного елемента Cr приводить до значних змін у електронних енергетичних зонах, які виявляють велику відмінність для різних орієнтацій спіна. Криві густини електронних станів з протилежними спінами демонструють асиметрію, тобто магнітний момент суперкомірки відмінний від нуля. Виявлено, що в кристалі ZnCrSe електронні 3d стани зі спіном вгору присутні на рівні Фермі, тобто матеріал є металом. Для станів зі спіном униз матеріал є напівпровідником з рівнем Фермі всередині забороненої зони. Значення прямої міжзонної щільності для електронних станів зі спіном вгору дорівнює 1,56 eV, а магнітного моменту суперкомірки – 4,00 μ_B . Результати, отримані за *другим* варіантом розрахунку, виявляють значний вплив вакансії на вузлі цинку на електронну структуру кристала ZnCrSe. Тепер рівень Фермі перетинає дисперсійні криві верхньої частини валентної зони для обидвох орієнтацій спіна. Магнітний момент суперкомірки становить 2,74 μ_B .

Ключові слова: A2B6, енергетичний спектр, сильно скорельовані електрони, гібридний функціонал.

Подано до редакції 19.07.2021; прийнято до друку 25.08.2021.

Вступ

Леговані перехідними металами халькогенідні лазерні матеріали II-VI виявляють унікальне поєднання фізичних, спектроскопічних та технологічних параметрів, що робить їх вигідним носієм щодо вибору для економічно вигідної, широко регульованої генерації в середньому інфрачервоному [1] діапазоні енергії фотонів. Напівпровідникові приймачі II-VI забезпечують низьке відсікання фонів, широку інфрачервону прозорість і високу теплопровідність. При легуванні іонами перехідних металів посилювальні середовища мають чотирирівневу енергетичну структуру, відсутність поглинання збудженого стану, широкі смуги поглинання, що перекриваються безліччю зручних волоконних лазерних джерел, широку смугу віброного випромінення, що забезпечує широке

налаштування, і високу - близьку до 100 %, ефективність квантової флуоресценції за кімнатної температури.

Структурні, електричні та середньо-інфрачервоні оптичні властивості структурованих вюрцитом нанодротів ZnSe з різним розподілом домішок хрому досліджувались за допомогою розрахунку з перших принципів на основі теорії функціонала щільності (DFT). Енергії формування були розраховані для вивчення відносної стійкості різних позицій легування атомами Cr [2].

У праці [3] повідомляється про перший керамічний лазер Fe: ZnSe з переналаштуванням, отриманий гарячим пресуванням за кімнатної температури з випромінення накачування 2,94 мкм Q-лазерного Er: YAG-лазера з механічним перемиканням. У праці [4] вивчався вплив легування сірки, заліза та хрому на електричні характеристики

монокристалів ZnSe. Якість легованих кристалів поступалась якості чистого ZnSe. Об'ємну прозорість та морфологію вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії для визначення великих дефектів, кристалічності та мікродефектів. Вимірний опір та діелектрична проникність для всіх легованих кристалів у діапазоні частот від 100 Гц до 100 000 Гц свідчать про використання легованого ZnSe у пристроях налаштування. Матеріал ZnSe, легований CrS, мав найвищий опір, що свідчить про його можливе використання в пристроях з дуже високою напругою. Матеріали II-VI, леговані двовалентними іонами перехідних елементів, розглядаються як перспективні лазерні та оптоелектронні матеріали в середній інфрачервоній області завдяки їх бажаним якостям, таким як велика смуга поглинання та випромінення, великі перерізи випромінення та низькоенергетичний оптичний фонон відсікання. Легований ZnSe:Cr є найважливішим матеріалом з огляду згадані застосування [1].

У праці [5] описана характеристика переносу енергії у легованих Fe та Cr кристалах ZnSe середньо-інфрачервоного лазера. Кінетика за кімнатної температури зразка Fe: Cr: ZnSe за збудження іона хрому 1560 нм квантами показує, що передавання енергії в центрах Fe-Cr може мати характерний час 290 нс.

Матеріалам II-VI із домішками перехідних 3d-елементів приділяється значна увага експериментаторів і теоретиків [6-9]. Однак наявні теоретичні розрахунки електронної структури переважно виконують для ідеальних кристалів або твердих розчинів, в яких атоми II замінені перехідними d елементами. Дослідження [10] присвячене оцінці оптичних констант важкого кристалу CdTe, легованого атомами Ti, Cr та Mn. Розрахунки в цій роботі проводились у суперкомірці $2 \times 1 \times 1$, що містить 16 атомів. Метою даної праці є вивчення електронних та магнітних властивостей кристала ZnSe: Cr та цього ж матеріалу за наявності вакансії на місці атома Zn. Обчислення проводяться в суперкомірці $2 \times 2 \times 2$, що містить 64 атоми.

I. Теорія та деталі розрахунків

Метод проекційно приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [9, 10] поєднує риси псевдопотенціала і все електронного методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова $|\psi_n\rangle$ та псевдохвильова $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ функції зв'язані між собою так:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle - |\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (1)$$

де $|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle$ – атомна хвильова функція, $|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle$ – псевдохвильова функція, $\langle \tilde{p}_i^a |$ – функція проектор. Підсумування в (1) провадиться за сферами приєднання, які нумеруються індексом a , а індекс $i = \{n, l, m\}$ відповідає квантовим числам – головному,

орбітальному й магнітному, відповідно.

З рівняння (1) бачимо, що:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (2)$$

де оператор τ перетворює псевдохвильову $|\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle$ у все електронну хвильову функцію $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$.

Явна форма оператора τ впливає з рівняння (1):

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a |. \quad (3)$$

Стационарне рівняння Шредингера:

$$H |\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle \quad (4)$$

з урахуванням (2) набуває наступного вигляду:

$$\tau^\dagger H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \tau^\dagger \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle \varepsilon_n, \quad (5)$$

у якому шуканий спектр електронів ε_n такий, як і в рівнянні (4).

Електронна густина у методі PAW визначається трьома доданками [9]:

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_a (\rho^a(r) - \tilde{\rho}^a(r)), \quad (6)$$

Перший доданок – плавна псевдогустина $\tilde{\rho}(r)$, яка зображується за допомогою перетворення Фур'є:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (7)$$

де $f_{n\mathbf{k}}$ – числа заповнення одноелектронних станів, \mathbf{k} – вектор з першої зони Брилюена, n – номери заселених електронами зон, Ω – об'єм елементарної комірки, \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки кристала.

Для все електронної функції формула (7) мала б такий вигляд:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (8)$$

Між формулами (7) та (8) є дуже суттєва відмінність. Вона полягає у тому, що рівняння (7) потребує для розвинення ряду Фур'є $\sim 10^3$ векторів \mathbf{G} , тоді як для досягнення однакової з рівнянням (7) точності розрахунку їх потрібно використати у (8) $\sim 10^6$. Отже, оперування все електронною функцією $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$ у кристалі робить задачу (4) нездійсненною щодо розв'язання навіть на суперкомп'ютерах.

Наступні два доданки густини електронів всередині сфери приєднання визначаються за допомогою спроектованих коефіцієнтів заселення станів:

$$w_{ij}^a = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle, \quad (9)$$

а саме:

$$\rho^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \varphi_i^{a*}(r) \varphi_j^a(r), \quad (10)$$

$$\tilde{\rho}^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \tilde{\varphi}_i^{a*}(r) \tilde{\varphi}_j^a(r). \quad (11)$$

Ідея методу PAW полягає в перетворенні рівняння Шредингера до такого рівняння, у якому невідомою функцією стану є $|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Якщо ж вона знайдена, то за допомогою (1) отримується все електронна функція

стану $|\Psi_n\rangle$. Через останню знаходимо густину електронів та відповідний їй потенціал Хартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі PBE0 [10-13], згідно з якою обмінно-кореляційна енергія:

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{HF}[\Psi_{3d}] - E_x^{PBE}[\rho_{3d}]), \quad (12)$$

де PBE відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [12], а Ψ_{3d} та ρ_{3d} – хвильова функція і електронна густина електронів атома Cr. Обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока:

$$E_x^{HF}[\Psi_{3d}] = -\frac{1}{2} \sum_{mm'}^{occ} \delta_{\sigma_n, \sigma_{n'}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_{n'}^*(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{r}') \Psi_{n'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (13)$$

де n і n' – квантові числа зайнятих електронами скорельованих станів, а σ_n , $\sigma_{n'}$ – відповідні спіни. У методі PAW розрахункова формула набуває такого вигляду [12, 13]:

$$E_x^{HF}[\Psi_{3d}] = -\frac{1}{2} \sum_{LM} \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{d_i d_j d_k d_l} F_{d_i d_j d_k d_l}^L \sum_{m_i m_j m_k m_l} \langle m_i | LM | m_j \rangle \langle m_k | LM | m_l \rangle \sum_{\sigma} \rho_{ik}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma}, \quad (14)$$

де $\langle m_i | LM | m_j \rangle$ – коефіцієнти Гаунта; $F_{d_i d_j d_k d_l}^L$ – інтеграли Слетера [13], а $\rho_{ij}^{\sigma} = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_{nk}^{\sigma} \rangle$ – густина електронів; коефіцієнти f_{nk} – числа заповнення одноелектронних станів. Індекс $i = \{d_i, m_i\}$ густини ρ_{ik}^{σ} , де $d_i = \{l_i, n_i\}$ для обраної d-орбіталі.

Розрахунки виконані для суперкомірки $2 \times 2 \times 2$ за допомогою програми ABINIT [9] в базисі PAW. Суперкомірка містить 64 атоми, один з яких (Zn) на першому етапі заміщувався атомом Cr. На другому етапі вводилась у програму розрахунку така ж суперкомірка, але з вакансією на одному вузлі атома Zn. Тобто, спочатку вивчався вплив перехідного 3d елемента Cr на електронну структуру матеріалу ZnCrSe, а потім були відстежені зміни в електронних властивостях, спричинені сумісною дією атома заміщення та точкового дефекта. Структура отриманого матеріалу оптимізувалась за методом мінімізування повної енергії як функції об'єму суперкомірки. Для розрахунку хвильової функції використовувалась просторова сітка $80 \times 80 \times 80$, а для густини електронів і кристалового потенціала – $108 \times 108 \times 108$.

II. Аналіз результатів

Парціальні густини електронних станів Zn, зображені на рис. 1, не виявляють значних змін,

зумовлених вакансією. Однак порівняння діаграм густин електронних станів Cr вказує на кардинальну перебудову залежності їх від енергії для 3d електронів. Такі великі зміни зумовлені наявністю вакансії. У кристалі без вакансії рівень Фермі перетинає дисперсійні криві 3d електронів зі спінами вгору, які рухаються у дуже вузьких енергетичних зонах з великою густиною станів. Тобто, на рівні Фермі маємо сильно скорельовані ферміони. Аналізуючи парціальні густини станів Se зауважуємо, що у матеріалі без вакансії його p електрони у станах зі спіном вгору також присутні на рівні Фермі. Криві парціальних густин станів у матеріалі з вакансією виявляють домінування на рівні Фермі 3d електронів Cr.

На рис. 2 наведені повні густини електронних станів матеріалу ZnSe: Cr. Зауважуємо, що у кристалі без вакансії 3d рівні атома Zn локалізовані в інтервалі енергії $-8 \leq \varepsilon \leq -7$ (eV), тоді як у матеріалі з вакансією межі цього інтервалу стають $-7 \leq \varepsilon \leq -6$ (eV), тобто зсуваються в область вищих приблизно на 1 eV енергій. Очевидною є докорінна перебудова кривих густини станів для різних значень спінового моменту електрона.

На рис. 3 наведені поляризовані за спіном електронні енергетичні спектри кристала ZnCrSe без вакансії на вузлі атома цинку (зліва) та з вакансією (вас, справа). Легко зауважити, що для спіна вгору рівень Фермі

перетинає дисперсійні криві електронів у кристалі, як без точкового дефекту, так і за наявності

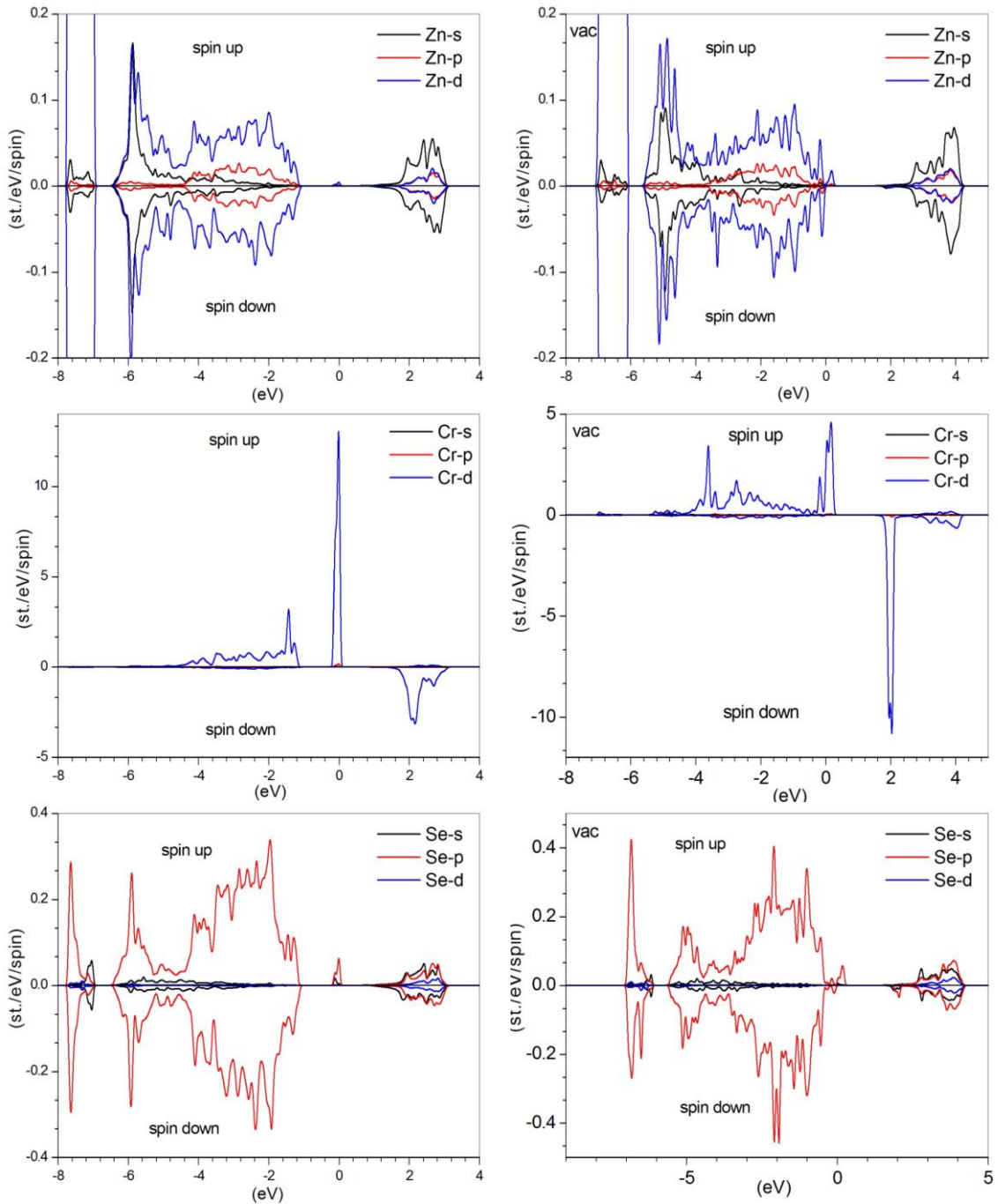


Рис. 1. Парціальні густини електронних станів у кристалі ZnCrSe.

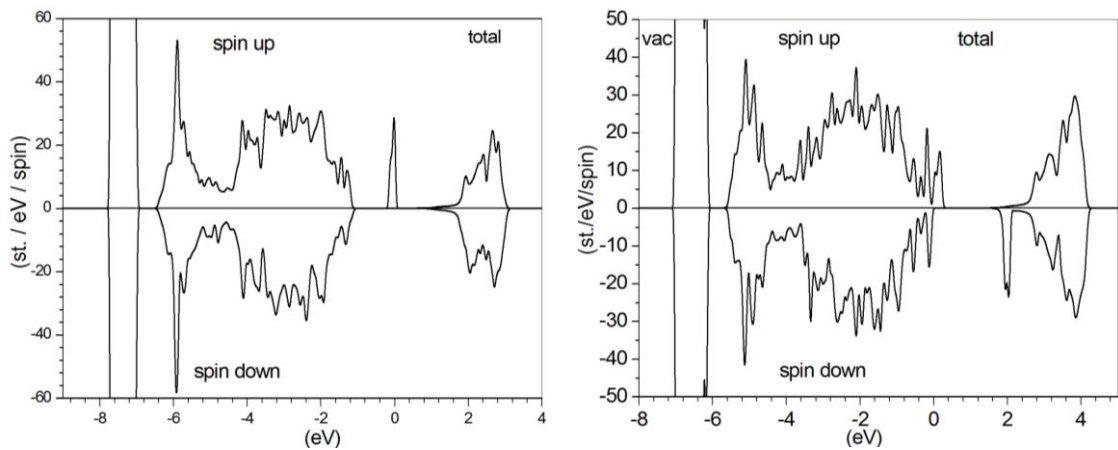


Рис. 2. Повна густина електронних станів у кристалі ZnCrSe.

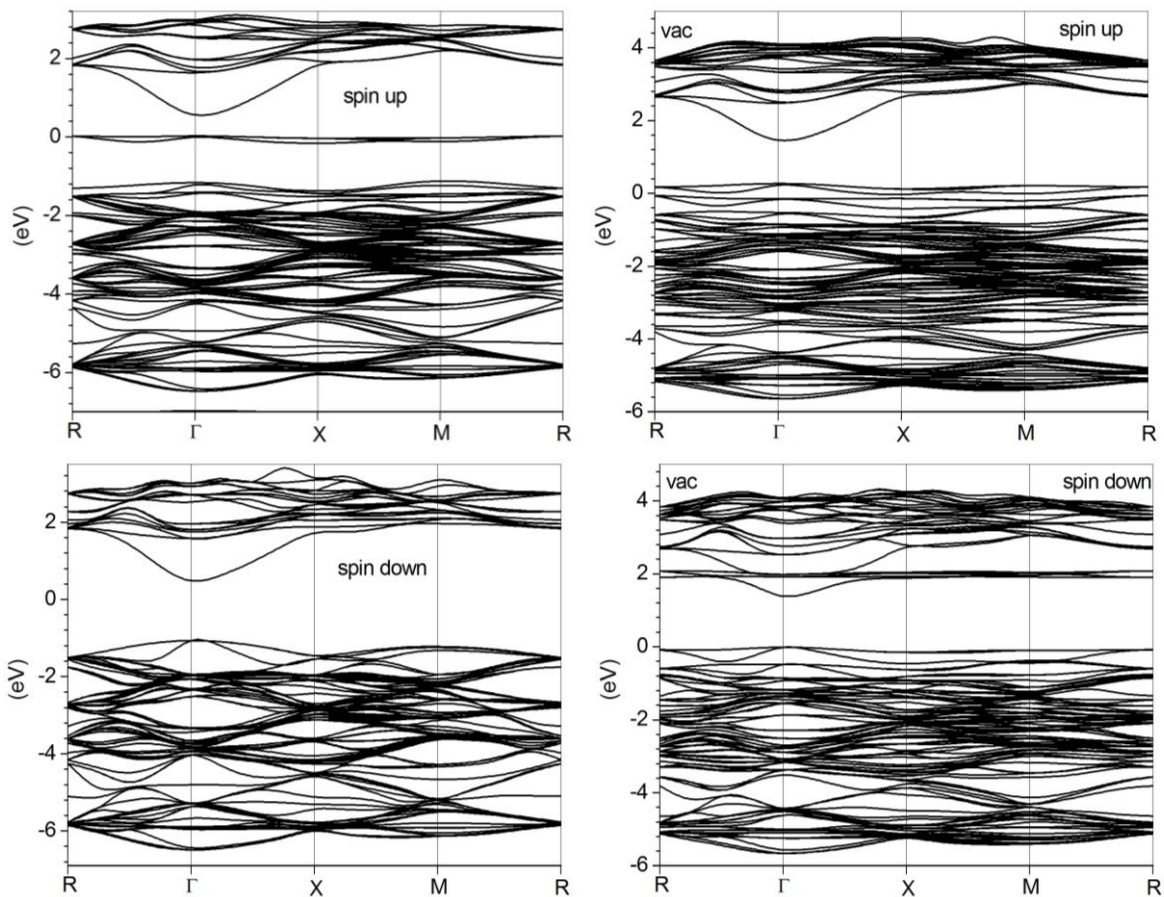


Рис. 3. Поляризовані за спіном електронні енергетичні зони в кристалі ZnCrSe.

вакансії. Для спіна вниз кристал без дефекту є прямозонним напівпровідником, а у кристалі з вакансією рівень Фермі занурений у верхню частину валентної зони. Отже, кристал без вакансії є напівметалом з феромагнітним упорядкуванням, тобто він може розглядатись як кандидат для застосування у спінтроніці. Однак уведення вакансії повністю руйнує цей прогноз, що легко бачити на правій частині рис. 3. Тепер про напівметалевий стан вже немає підстав говорити, оскільки для обидвох спінів маємо напівпровідники з носіями p типу.

На рис. 3 зауважуємо, що у матеріалі без вакансії для станів зі спінами вгору, всередині забороненої зони, в околі рівня Фермі з'являються зони $3d$ симетрії, зумовлені присутністю атомів Cr. Отже, атоми Cr спричинюють дуже значні зміни електронної структури матеріалу ZnCrSe, порівняно з чистим кристалом ZnSe. З'являються дуже вузькі енергетичні зони $3d$ електронів, у яких носії мають великі ефективні маси, тобто це важкі ферміони. У матеріалі з вакансією ці зони відповідають електронам зі спінами вниз. Вони перемістились до нижньої

частини зони провідності.

Висновки

Електронні енергетичні спектри системи ZnCrSe були отримані в 64-атомній надкомірці, в якій один атом Zn заміщений атомом Cr. Розрахована електронна структура в тому ж матеріалі з точковим дефектом вакансії на вузлі атома Zn. Виявлено, що $3d$ -електрони домішкового атома Cr локалізовані у вузьких енергетичних зонах з великими значеннями ГЕС (DOS). Електронна структура матеріалу ZnCrSe без точкових дефектів є напівметалевою, тобто для спіна вгору це метал, а для спіна вниз – напівпровідник. З вакансією на вузлі Zn дезавуюються висновки про напівметалевий стан, оскільки рівень Фермі тепер занурений у валентну зону.

Сиротюк С.В. – к.ф.-м.н., доцент;
Хусейн М.К. - Associate Professor, PhD.

- [1] S.B. Mirov, V.V. Fedorov, D.V. Martyshkin, I.S. Moskalev, et al., Proc. SPIE 9744, Optical Components and Materials XIII, 97440A, 24 February 2016. (SPIE OPTO, San Francisco, California, United States, 2016); <https://doi.org/10.1117/12.2212822>.
- [2] Shenyu Dai, Guoying Feng, Yuqin Zhang, Lijuan Deng, Hong Zhang, Shouhuan Zhou, Results in Physics 8, 628 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.075>.

- [3] K. Karki, Sh. Yu, V. Fedorov, D. Martyshkin, Sh. Subedi, Y. Wu, S. Mirov, Opt. Mater. Express 10, 3417 (2020); <https://doi.org/10.1364/OME.410941>.
- [4] N.B. Singh, Ching-Hua Su, Fow-Sen Choa, Bradley Arnold, Puneet Gill, Charmain Su, Ian Emge, Rachit Sood, Crystals 10, 551 (2020); <https://doi.org/10.3390/cryst10070551>.
- [5] V. Fedorov, T. Carlson, S. Mirov, Opt. Mater. Express 9, 2340 (2019); <https://doi.org/10.1364/OME.9.002340>.
- [6] J.R. Sparks, S.C. Aro, R. He, M.L. Goetz et al., Opt. Mater. Express 10, 1843 (2020); <https://doi.org/10.1364/OME.397123>.
- [7] Y. Zhang, Current Applied Physics, 16, 501 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.01.013>.
- [8] R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, V.M. Sklyarchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiivska, J. Nano- Electron. Phys. 10, 06042 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042).
- [9] S.V. Syrotyuk, O.P. Malyk, J. Nano- Electron. Phys., 11, 01009 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(1\).01009](https://doi.org/10.21272/jnep.11(1).01009).
- [10] H. Zaari, M. Boujnah, A. El Hachimi, A. Benyoussef, A. El Kenz, Opt. Quant. Electron., 46, 75 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11082-013-9708-y>.
- [11] X. Gonze et al., Comput. Phys. Comm. 205,106 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>.
- [12] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Letters 77, 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [14] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.478401>.

S.V. Syrotyuk¹, Moaid K. Hussain²

The Effect of Cr Impurity and Zn Vacancy on Electronic and Magnetic Properties of ZnSe Crystal

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine. svsnpe@gmail.com

²AL-Hussain University College, Kerbala, Iraq, moaid@huciraq.edu.iq

The spin-polarized electronic energy spectra of the ZnCrSe crystal were obtained based on calculations for a supercell containing 64 atoms. First, calculation is performed with an impurity of Cr atom, replacing the Zn atom. In the second variant, the Cr impurity and the vacancy at the Zn atom site are considered simultaneously. The results obtained in the first variant are as follows. It was found that the presence of the Cr atom leads to significant changes in the electronic energy bands, showing a large difference for different spin moments. The density curves of electronic states with opposite spins show an asymmetry, the consequence of which is the existence of a nonzero magnetic moment of the supercell. It was found that in the ZnCrSe crystal electronic 3d states with spin up are present at the Fermi level, i.e. the material is a metal. For spin-down states, the material is a semiconductor in which the Fermi level is inside the band gap. The value of the direct interband gap for electronic states with spin up is equal to 1.56 eV, and the magnetic moment of the supercell is $4.00 \mu_B$. The results obtained by the second variant of the calculation show a significant effect of the vacancy on the zinc site on the electronic structure of the ZnCrSe crystal. The Fermi level now intersects the dispersion curves of the upper part of the valence band for both spin orientations. The magnetic moment of the supercell is $2.74 \mu_B$.

Keywords: A2B6, Energy Spectrum, DOS, Strongly Correlated Electrons, Hybrid Functional.