

УДК 621.315.592

AB INITIO РАСЧЕТЫ ДЕФЕКТОВ
В ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ CdMnSe

© 2020 г. А. А. Абдуллаева^b, Н. Г. Гасанов^d, А. И. Кязимова^e,
М. А. Мехрабова^{a,*}, Г. С. Оруджев^{b,c}

^aИнститут радиационных проблем национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан

^bАзербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

^cИнститут физики им. академика Г.М. Абдуллаева национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан

^dБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

^eГянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

*e-mail: m.mehrabova@science.az

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 22.08.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

В статье приводятся первопринципные расчеты электронной зонной структуры \leq идеальных и дефектных полумангнитных полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.07$). Было определено, что с увеличением концентрации Mn в составе $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Результаты расчетов показали, что ферромагнитная фаза считается более стабильной, чем антиферромагнитная. Было установлено, что такие дефекты как вакансии, междоузельный атом и Френкелевская пара приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, изменению полной энергии и образованию локальных уровней в запрещенной зоне.

Ключевые слова: Ab initio расчеты, DFT, полумангнитные полупроводники, электронная зонная структура, плотность состояний, запрещенная зона, дефекты

DOI: 10.31857/S057232992001002X

1. Введение. Полумангнитные полупроводники $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ являются довольно интересными и перспективными материалами, поскольку находят успешное применение в солнечных батареях, фотоприемниках, усилителях света, электрофотографии, светодиодах, лазерах, фотоэлектрохимических элементах, а также в изготовлении электронных компонентов. Большая часть исследований посвящена определению основных характеристик, таких как структурные, оптические и электрические свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ как в монокристаллах, так и в тонких пленках [1–3]. Однако, работ по изучению влияния дефектов на структурные и оптоэлектронные характеристики эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ практически нет [4].

В данной работе приведены Ab initio расчеты электронной зонной структуры, плотности состояний, ширины запрещенной зоны и полной энергии идеальных и дефектных полумангнитных полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.07$) с исполь-

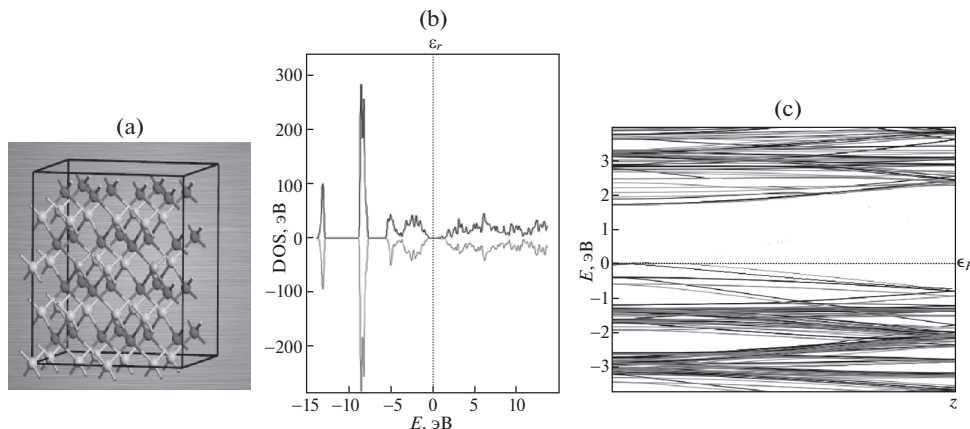


Рис. 1

зованием теории функционала плотности (ДФТ). Полученные теоретические результаты были сопоставлены с литературными данными и экспериментальными результатами.

2. Ab initio расчеты Cd_{1-x}Mn_xSe. Все расчеты были выполнены в рамках теории ДФТ методом псевдопотенциалов в приближении плотности локализованных спинов с учетом потенциала Hubbard-U (LSDA + U) для 3d состояний атомов Mn $U_{Mn} = 3.59$ эВ на базе double zeta double polarized (DZDP) в программе Atomistix ToolKit (АТК) [5–7]. В результате, для суперячейки Cd₃₀Mn₂Se₃₂ с дефектами были получены электронная зонная структура (ЕBS), а также рассчитаны плотность состояний (DOS), полная энергия (TE) и магнитный момент (MM) как для ферромагнитной, так и для антиферромагнитной фаз.

Была создана идеальная суперячейка Cd₃₀Mn₂Se₃₂, а также проведена релаксация атомов и оптимизация кристаллической структуры, после чего исчезли силы, и напряжения были минимизированы.

Электронная зонная структура полумагнитных полупроводников Cd_{1-x}Mn_xSe ($x = 0.067$) определялась по парциальным плотностям состояний (PDOS). Для ферромагнитного состояния ширина запрещенной зоны составила $E_g = 1.69$ эВ (рис. 1).

Анализ PDOS показал, что электронная зонная структура суперячейки Cd₃₀Mn₂Se₃₂ в валентной зоне состоит из трех частей: 1) верхнюю часть валентной зоны в основном образуют p-орбитали атомов Se и p-орбитали атомов Cd с небольшим вкладом p-орбиталей атомов Mn; 2) средняя часть образована s-орбиталями атомов Cd, которые находятся ниже максимума валентной зоны на 5–7 эВ; 3) Основной пик, расположенный на 13 эВ ниже максимума валентной зоны, формируется в основном s-состояниями атомов Se, p-орбиталями атомов Mn и s-орбиталями атомов Mn (рис. 2).

Дно зоны проводимости образовано s-орбиталями атомов Cd, p-орбиталями атомов Se, p-орбиталями атомов Cd и s-орбиталями атомов Mn. Пик, находящейся на 2 эВ выше минимума зоны проводимости, формируется в основном d- и p-орбиталями атомов Mn (рис. 2).

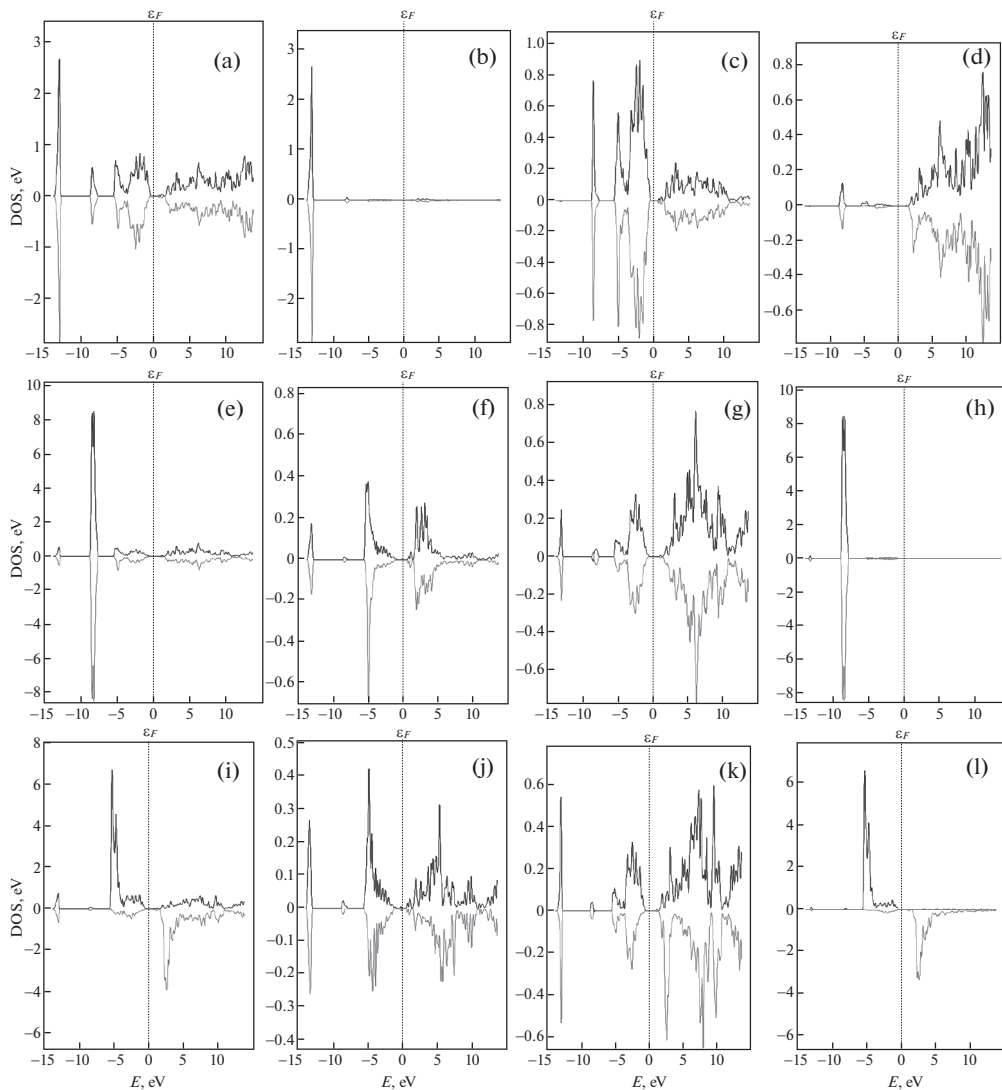


Рис. 2

Рассчитаны полные энергии для суперячейки $\text{Cd}_{30}\text{Mn}_2\text{Se}_{32}$ как для ферромагнитной (FM), так и для антиферромагнитной (AFM) фаз. Полная энергия суперячейки $\text{Cd}_{30}\text{Mn}_2\text{Se}_{32}$ в ферромагнитной фазе составляет $E_t(\text{FM}) = -60532.460$ эВ, в антиферромагнитной фазе $E_t(\text{AFM}) = -60532.461$ эВ, ширина запрещенной зоны не изменилась. Таким образом, $E_t(\text{FM}) > E_t(\text{AFM})$ и FM фаза считается более стабильной, чем AFM.

Чтобы определить зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации атомов Mn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.03$), была построена суперячейка из 128 атомов – $\text{Cd}_{62}\text{Mn}_2\text{Se}_{64}$ и после оптимизации кристаллической структуры были рассчитаны зонная структура и DOS (рис. 3).

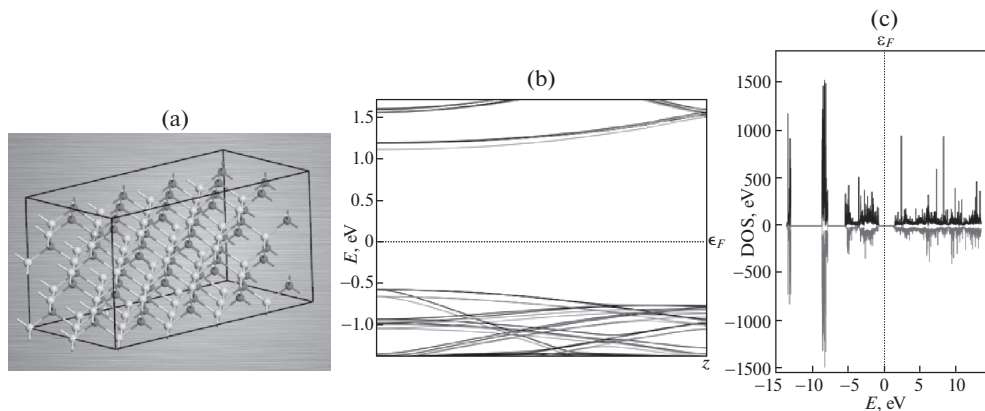


Рис. 3

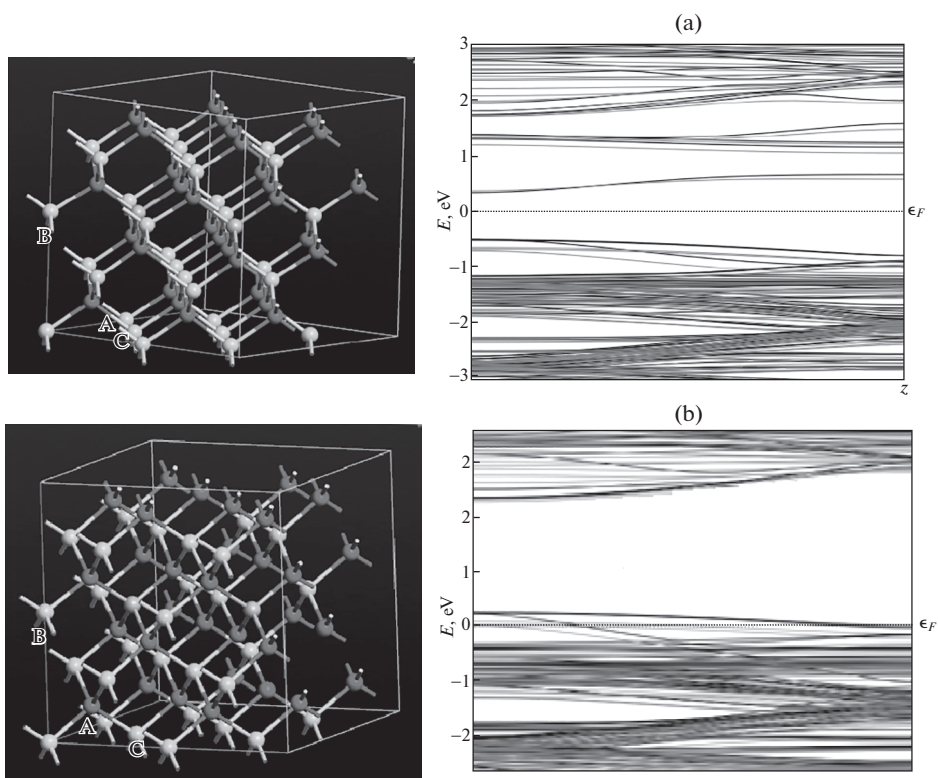


Рис. 4

Анализ PDOS показал, что ширина запрещенной зоны суперячейки $\text{Cd}_{62}\text{Mn}_2\text{Se}_{64}$ составляет $E_g = 1.71$ эВ, а полная энергия $E_t(\text{FM}) = -122948.75$ эВ. Таким образом, с увеличением концентрации Mn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. Полученные результаты соответствуют экспериментальным результатам, а также литературным данным [8].

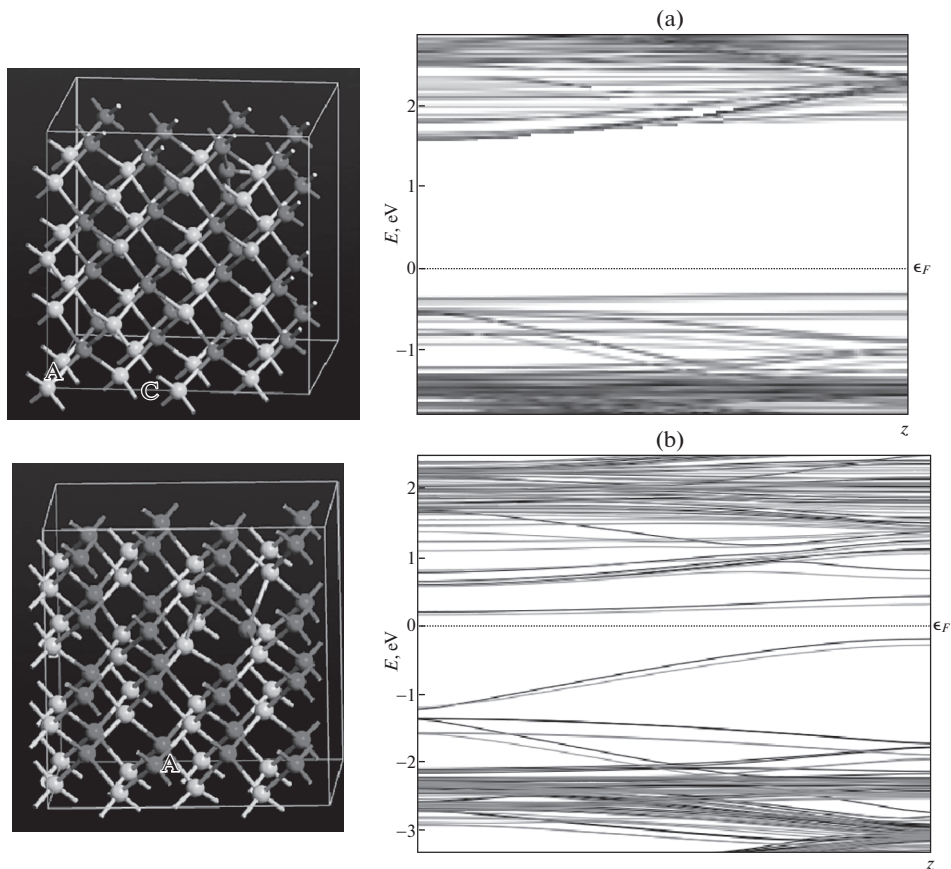


Рис. 5

3. Ab initio расчеты дефектов в суперячейке $\text{Cd}_{30}\text{Mn}_2\text{Se}_{32}$. Для суперячейки $\text{Cd}_{30}\text{Mn}_2\text{Se}_{32}$ с дефектами были рассчитаны EBS и DOS. Было рассмотрено три типа дефектов: вакансия, междоузельный атом и Френкелевская пара. В случае вакансии атома Se (V_{Se}) ширина запрещенной зоны составила $E_g = 1.82$ эВ, полная энергия $E_t = -60132.5$ эВ и в запрещенной зоне образуется один локальный уровень, соответствующий энергетическому уровню $E = 0.34$ эВ. Для вакансии атома Cd (V_{Cd}) $E_g = 2.1$ эВ, $E_t = -58978.1$ эВ, в запрещенной зоне локальные уровни не образуются (рис. 4).

Междоузельным атомом является атом Se (I_{Se}) то $E_g = 1.94$ эВ, $E_t = -60928.59$ эВ, в запрещенной зоне локальные уровни не образуются. Если междоузельным атомом является атом Cd (I_{Cd}), то $E_g = 1.98$ эВ, $E_t = -62082.09$ эВ и в запрещенной зоне формируются два локальных уровня: $E = 0.19$ эВ, $E = -1.2$ эВ (рис. 5).

Для пары Френкеля с междоузельным атомом Se и вакансией Se (FP_{Se}) получено $E_g = 2.12$ эВ, $E_t = -60532.47$ эВ, в запрещенной зоне локальные уровни не образуются. Для пары Френкеля с междоузельным атомом Cd и вакансией Cd (FP_{Cd}) $E_g = 1.99$ эВ, $E_t = -60530.14$ эВ. В запрещенной зоне образуются два локальных уровня $E = 1.18$ эВ и $E = -1.11$ эВ (рис. 6).

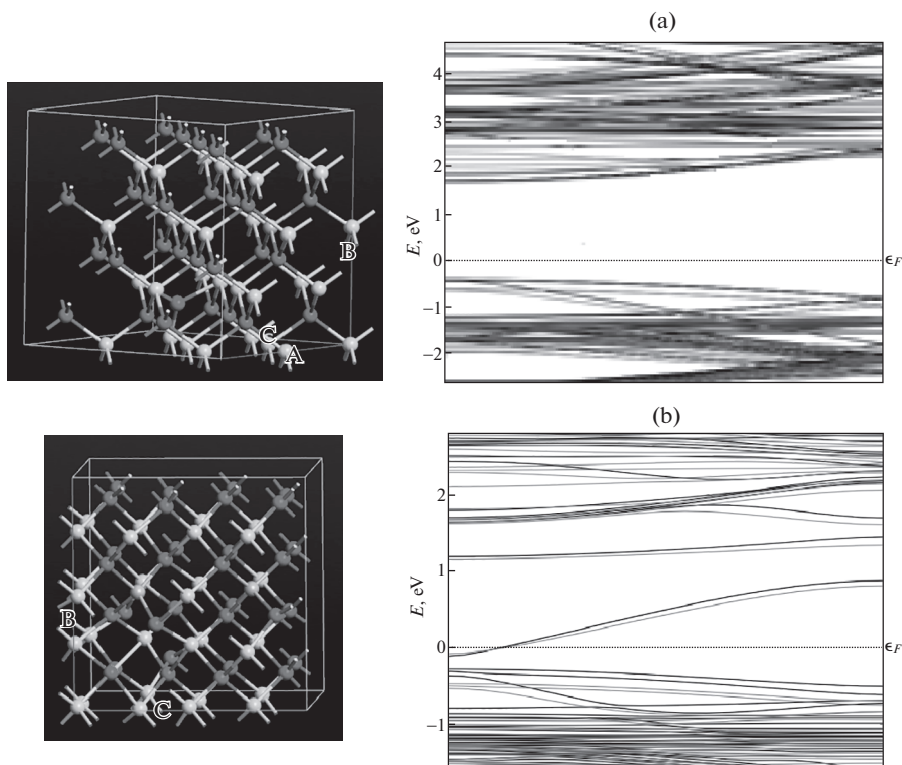


Рис. 6

Таким образом, было установлено, что дефекты в кристалле приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, изменению полной энергии и образованию локальных уровней в запрещенной зоне.

4. Заключение. Для изучения электронной зонной структуры идеальных и дефектных полумангнитных полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.07$) были выполнены первопринципные расчеты. Было определено, что с увеличением концентрации Mn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. Ферромагнитная фаза считается более стабильной, чем антиферромагнитная. Дефекты в виде вакансии, междоузельного атома и Френкелевской пары в кристалле приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, изменению полной энергии и образованию локальных уровней в запрещенной зоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proshchenko V., Dahnovsky Y. Optical spectra of CdMnSe of nanoferro- and antiferro-magnets // Phys. Chem. Phys. 2015. № 17. P. 26828.
2. Jian W.B., Fang J., Ji T. Quantum-size-effect-enhanced dynamic magnetic interactions among doped spins in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nanocrystals // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 16. P. 3377–3379.
3. Nazir S., Ikram N., Tanveer M. Spin-Polarized Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ in Zinc Blende Phase // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 6022–6027.

4. *Nuriyev I.R., Mehrabova M.A., Hasanov N.H.* Structure and surface morphology of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ epitaxial films // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. V. 12. № 3. P. 504–506.
5. *Mehrabova M.A., Nuriyev I.R., Orujov H.S.* Electron structure and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ thin films // *International Journal of Materials*. 2014. V. 1. P. 63–70.
6. *Kaczkowski J., Jezierski A.* DFT+U Calculations of Transition Metal Doped AlN // *Acta Physica Polonica*. 2009. V. 116. № 5. P. 924–926.
7. *Wu Y., Chen G., Zhu Y., Yin W.J., Yan Y., Al-Jassim M., Pennycook S.J.* LDA + U /GGA + U calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective U parameter // *Computational Materials Science*. 2015. V. 98. P. 18–23.
8. *Eid A.H., Seddek M.B., Salem A.M., Dahy T.M.* Preparation and characterization of thermally evaporated $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ thin films // *Journal of Applied Sciences Research*. 2008. V. 4. № 3. P. 319–330.