

УДК 621.315.592

AB INITIO РАСЧЕТЫ ДЕФЕКТОВ  
В ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ CdMnSe

© 2020 г. А. А. Абдуллаева<sup>b</sup>, Н. Г. Гасанов<sup>d</sup>, А. И. Кязимова<sup>e</sup>,  
М. А. Мехрабова<sup>a,\*</sup>, Г. С. Оруджев<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Институт радиационных проблем национальной академии наук Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

<sup>c</sup>Институт физики им. академика Г.М. Абдуллаева национальной академии наук Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>d</sup>Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

<sup>e</sup>Гянджинский 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 полумагнитных 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, полумагнитные полупроводники, электронная зонная структура, плотность состояний, запрещенная зона, дефекты

DOI: 10.31857/S057232992001002X

**1. Введение.** Полумагнитные 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 полумагнитных полупроводников  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.07$ ) с исполь-

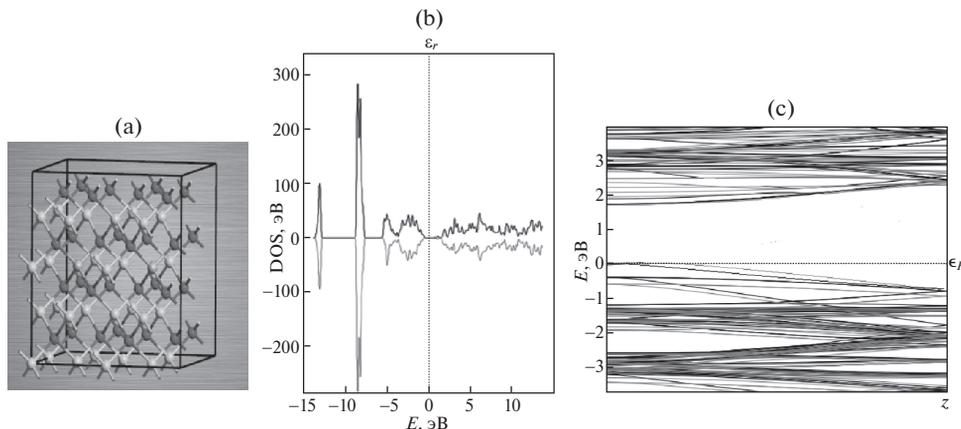


Рис. 1

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

**2. Ab initio расчеты Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se.** 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 базисе double zeta double polarized (DZDP) в программе Atomistix ToolKit (АТК) [5–7]. В результате, для суперячейки Cd<sub>30</sub>Mn<sub>2</sub>Se<sub>32</sub> с дефектами были получены электронная зонная структура (ЕБС), а также рассчитаны плотность состояний (DOS), полная энергия (ТЕ) и магнитный момент (ММ) как для ферромагнитной, так и для антиферромагнитной фаз.

Была создана идеальная суперячейка Cd<sub>30</sub>Mn<sub>2</sub>Se<sub>32</sub>, а также проведена релаксация атомов и оптимизация кристаллической структуры, после чего исчезли силы, и напряжения были минимизированы.

Электронная зонная структура полумагнитных полупроводников Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se ( $x = 0.067$ ) 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 Cd<sub>30</sub>Mn<sub>2</sub>Se<sub>32</sub> 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).

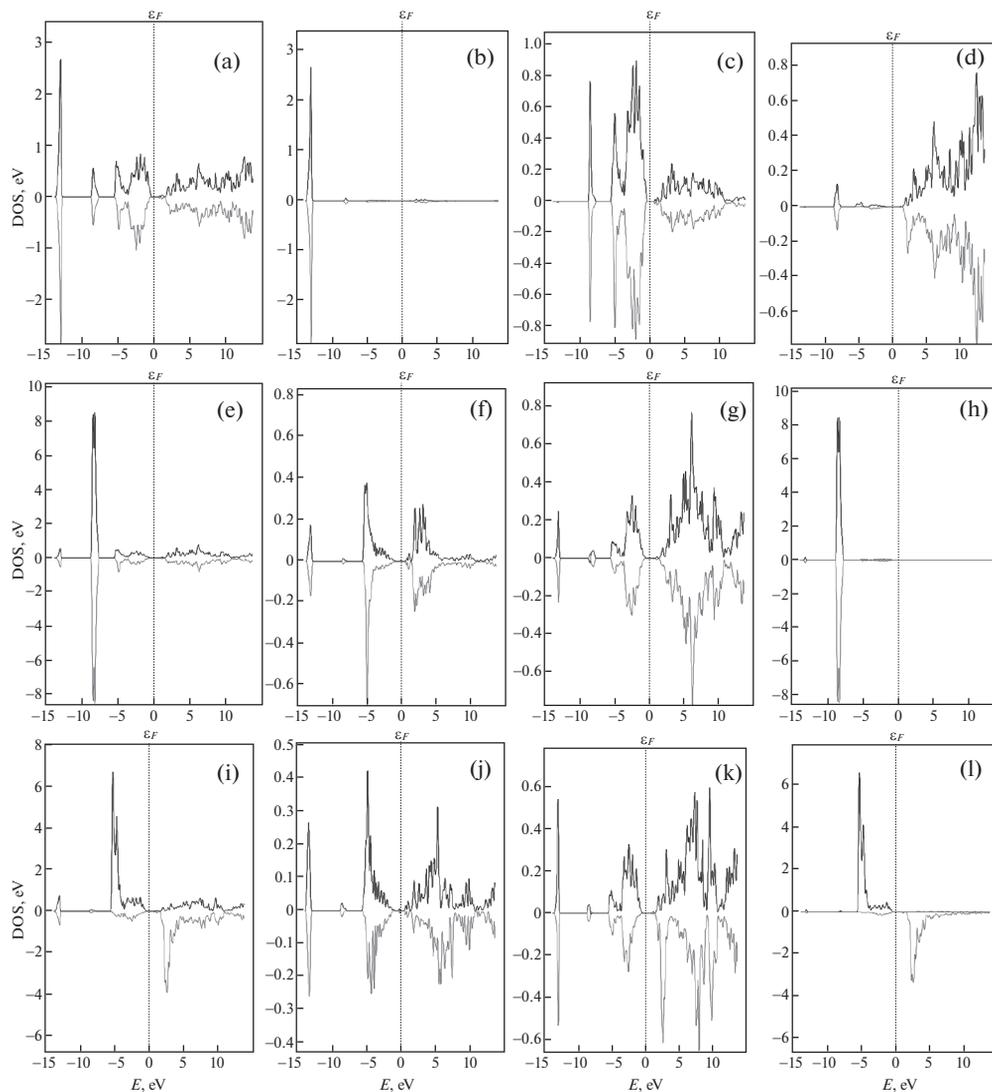


Рис. 2

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).

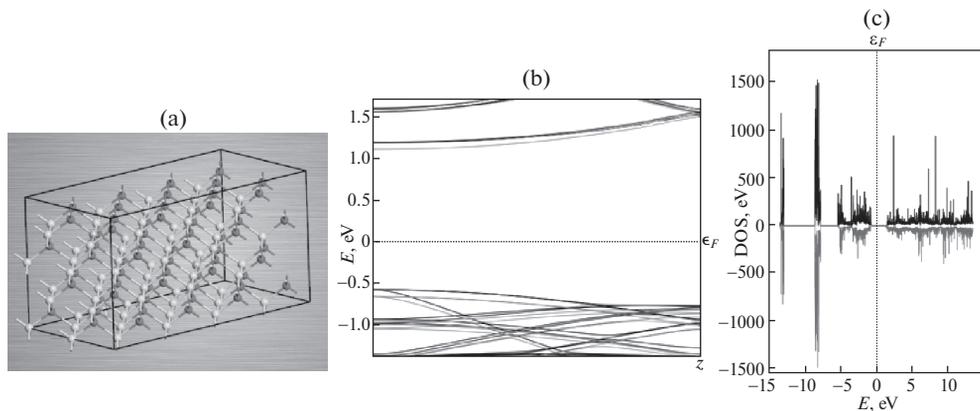


Рис. 3

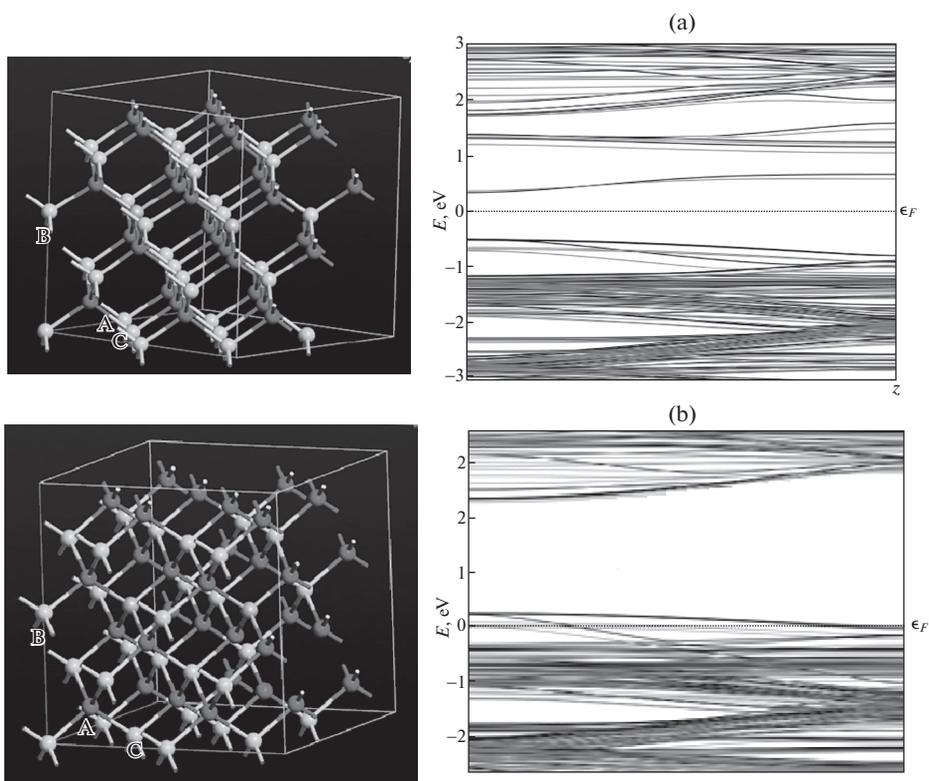


Рис. 4

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].

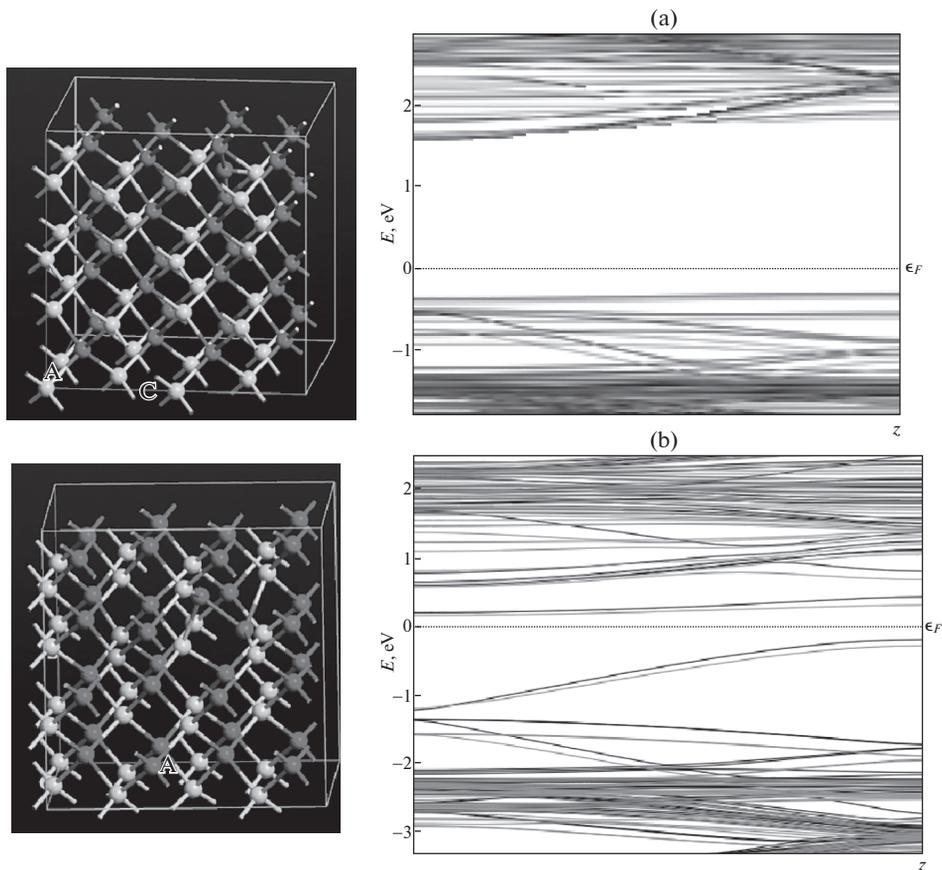


Рис. 5

**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 ( $V_{\text{Se}}$ ) 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 ( $V_{\text{Cd}}$ )  $E_g = 2.1$  эВ,  $E_t = -58978.1$  эВ, в запрещенной зоне локальные уровни не образуются (рис. 4).

Междоузельным атомом является атом Se ( $I_{\text{Se}}$ ) то  $E_g = 1.94$  эВ,  $E_t = -60928.59$  эВ, в запрещенной зоне локальные уровни не образуются. Если междоузельным атомом является атом Cd ( $I_{\text{Cd}}$ ), 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 ( $\text{FP}_{\text{Se}}$ ) 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 ( $\text{FP}_{\text{Cd}}$ )  $E_g = 1.99$  эВ,  $E_t = -60530.14$  эВ. В запрещенной зоне образуются два локальных уровня  $E = 1.18$  эВ и  $E = -1.11$  эВ (рис. 6).

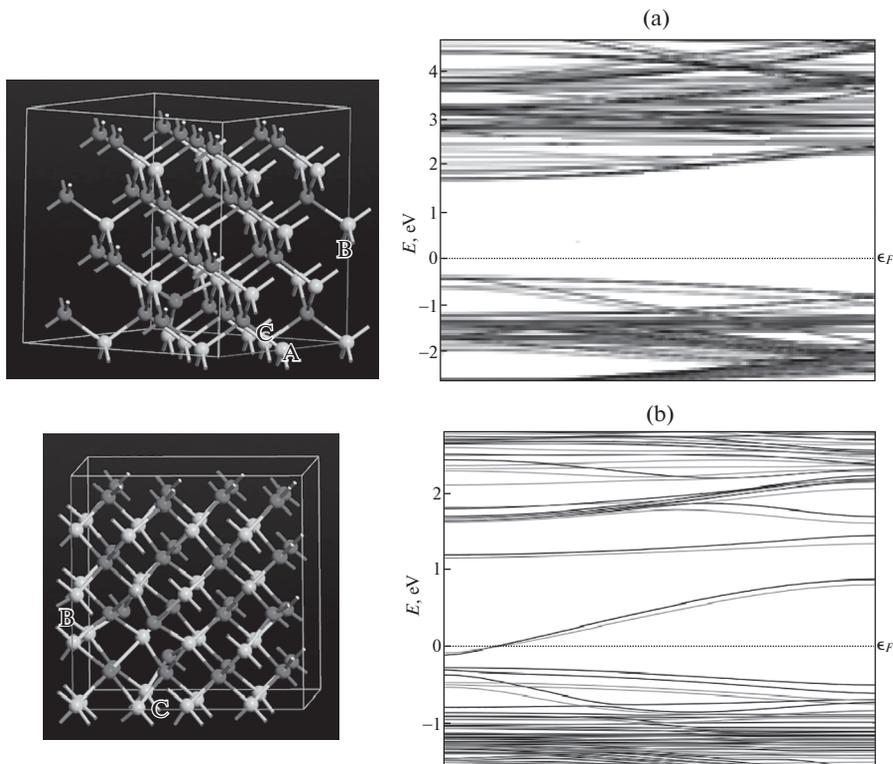


Рис. 6

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.