

Mn:ZnGa₂S₄ BİRLƏŞMƏSİNİN MAQNİT XASSƏLƏRİNİN DFT HESABLAMALARI

N.A. İSMAYILOVA, S.Q. ƏSƏDULLAYEVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika İnstitutu

Az-1143, Bakı H.Cavid pr.131

Email.ismayilova_narmin_84@mail.ru

Mn elementi ilə aşqarlanmış ZnGa₂S₄ birləşməsinin maqnit xassələri sıxlıq funksional nəzəriyyəsi çərçivəsində təməl prinsiplərdən istifadə olunmaqla tədqiq edilmişdir. Hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Mn əvəzlənməsi ZnGa₂S₄ birləşməsində maqnit xassələrinin yaranmasına səbəb olur. Müxtəlif saylı supercellərin tam enerji hesablamaları, Mn ilə aşqarlanmış ZnGa₂S₄ birləşməsi üçün ferromaqnit fazanın antiferromaqnit fazaya nəzərən daha dayanıqlı olduğunu göstərmişdir. Müşahidə olunan maqnitizmin təbiəti əsasən maqnit momenti 7.90μB olan aşqar Mn atomunun hesabınadır.

Açar sözlər: DFT, hallar sıxlığı, maqnit momenti, qadağan zolaq.

UOT: 31.10.+z, 31.15.E

GİRİŞ

II–III2–VI4 yarımkeçiricilər qrupuna məxsus olan ZnGa₂S₄ birləşməsi I4 fəza qrupunda kristallaşır. Bu kristallar qrupu optoelektron tətbiqlər üçün perspektiv yarımkeçirici materiallar hesab olunur. Bu birləşmələrin yüksək fotohəssaslığa və intensiv lüminessensiyaya malik olması səbəbindən, onların strukturunu tədqiq etmək üçün EXAFS [1], neytron və elektron səpilmə [2] tədqiqatları aparılmışdır. Fotolüminessensiya və həyəcənlanma spektrləri, Raman səpilməsi [3]-işində eksperimental olaraq tədqiq edilmişdir. Eu və Mn ionlarının ZnGa₂S₄-ə daxil olması ilə struktur qüsurlarının nisbətən azalması eksperimental olaraq [4] işində öyrənilmişdir. Kristalın optik və elektrik xassələri [5–8] və [9, 10] işlərində tədqiq edilmişdir. Təməl prinsiplərdən aparılmış hesablamalarda [11] birləşmənin qadağan zolaq eninin düz keçidlə formalaşdığı göstərilmişdir.

Elmi ədəbiyyatda verilmiş [12] işində birləşmənin valent zonasının maksimumunun və keçirici zonasının minimumunun Brillüen zonasının mərkəzi simmetriya nöqtəsində yerləşdiyi müəyyən edilmişdir (qadağan zolağının eni-2.38eV). Yu və başqaları [13] eksperimental işində Mn ilə aşqarlanmış ZnGa₂S₄ birləşməsinin struktur və fotolüminessensiya təbiətini tədqiq edərək onların cihazlarda istifadəsini araşdırmışlar. Zn_{1-x}Mn_xGa₂Se₄-də maqnit aşqarının təsiri [14]-də neytron difraksiyası eksperimenti ilə tədqiq edilərək göstərilmişdir ki, bu qrupun bütün üzvləri defekt stannit quruluşludur və qəfəsdə Mn ionları xotik paylanır. ZnGa₂S₄-də Mn və Ni atomlarının Ga atomlarını əvəz etməsi ilə kristalda akseptor xassələrin meydana gəldiyi göstərilmişdir. Si atomunun aşqar qismində yarımkeçirici ZnGa₂S₄ birləşməsinə vurulduğu zaman onun elektron və optik xassələri [15] işində tədqiq edilmişdir. Bu zaman qadağan olunmuş zolağın eni 2.14 eV aşqarsız halda kristalın qadağan zolağının enindən 2.38 eV kiçik alınmışdır.

Vakansiya, eləcə də aşqarlar maddələrin elektrik və optik xüsusiyyətlərində mühüm rol oynayır. Aşqar elementlər, adətən, qadağan zolaq eninin dəyişməsinə səbəb olur. Bu səbəbdən, uyğun aşqar elementinin düzgün seçilməsi kristalların tətbiqi baxımından mühüm

rol oynayır. Təəssüflər olsun ki, indiyə qədər ZnGa₂S₄ birləşməsinə Mn aşqarının təsiri təməl prinsiplərdən tədqiq edilməmişdir. İlk dəfə olaraq təqdim olunan işdə Mn atomunun birləşmənin elektron xassələrinə təsiri araşdırılmışdır.

HESABLAMA METODU

İşdə hesablamalar Sıxlıq Funksional Nəzəriyyəsi (DFT-Density Functional Theory) [16] Quantum Wise-Atomistix Tool Kit (ATK) [17] proqram təminatı çərçivəsində ümumiləşmiş gradient yaxınlaşması (GGA) [18] istifadə olunmaqla həyata keçirilmişdir. Elektron-ion qarşılıqlı təsirinə nəzər alınması normanı qoruyan SG15 psevdopotensialları ilə yerinə yetirilmişdir. Strukturun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin və mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti uyğun olaraq 0.0001 eV/Å və 0.0001 eV/Å³ olmuş, dalğa funksiyalarının atom orbitalları üzrə ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150 Ha-ni aşmamışdır. Brillüen zonası üzrə inteqrallama Monxromotik-Pak sxemi üzrə, 7×7×7 qridləri istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ.

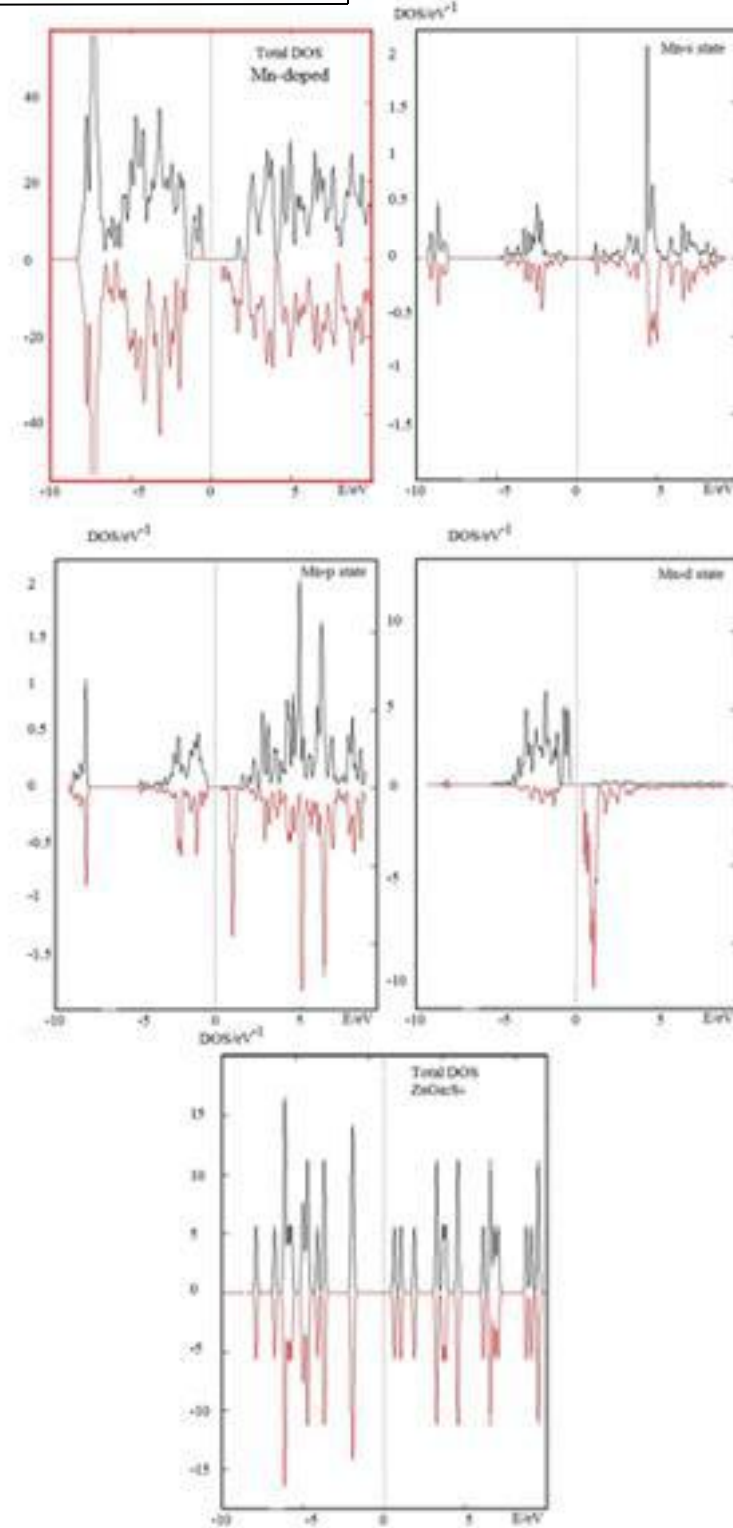
ZnGa₂S₄ birləşməsində Mn ionunun maqnit xassəsinə təsirinə öyrənmək üçün müxtəlif supersellərdə iki Ga atomu Mn atomu ilə əvəz edilmişdir. Mn atomunun konsentrasiyası 2×1×1, 2×2×1 verilmiş supersellərdə müvafiq olaraq 7,4% və 3,57% olmuşdur. Qeyd etmək lazımdır ki, [7] eksperimental işində Mn atomunun ZnGa₂S₄ qəfəsindəki Ga atomunu əvəz edə bildiyi artıq təsdiq olunmuşdur.

Mn atomunun konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişə bilən maqnit xassələrini tədqiq etmək məqsədi ilə ferromaqnit (FM) və antiferromaqnit (AFM) hallar üçün systemin tam enerjisi hesablanmışdır. FM və AFM halları üçün hesablanmış tam enerji arasındakı fərq, sistemin enerji baxımından hansı halda daha dayanıqlı olduğunu müəyyən etməyə imkan verir. Aparılmış hesablamalar göstərir ki, Mn atomunun kon-

sentrasiyasından asılı olmayaraq system FM halda dayanıqlıdır.

FM fazasında Mn atomu ilə aşqarlanmış superse-
lin hallar sıxlığı şəkil 1-də göstərilmişdir. Hesablamalar

göstərir ki, yaranan maqnit momenti əsasən Mn atomunun 3d elektron hallarından əmələ gəlir və Fermi səviyyəsinin mövqeyinə təsir edən əsas amildir.



Şəkil 1. ZnGa₂S₄ və Mn:ZnGa₂S₄ birləşmələrinin hallar sıxlığı.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, təmiz kristalda hər iki spin proyeksiyası bir-birinə tamamilə simmetrikdir. Bu səbəbdən, sistemin tam maqnit momenti sıfırdır. Lakin, aşqarlanmış struktur üçün Mn-nin *d*-elektron səviyyələrinin yuxarı və aşağı spinləri bir-birini örtür. Beləliklə də, ümumi maqnit momenti sıfıra bərabər ol-

mur. Bu, kristalın FM xüsusiyyətlərinə malik olduğunu göstərir. Mülliken populyasiyasının təhlilinin nəticələrinə görə, Mn aşqarının daxil edilməsi ümumi maqnit momentinin yaranmasına səbəb olur. Qismən maqnit momentləri atomlar arasında aşağıdakı kimi paylanır: Mn - 7.90μB, o cümlədən 3d-dən 7.56, 3p-dən 0.28 və

3s -dən 0.12μB; 4 Zn - 0,004μB; 16 S - 0,06 μB; 6 Ga- 0,026 μB. Qeyd etmək lazımdır ki, Mn atomundan sonra maqnit momentinə əsas töhfəni Mn atomu ilə əlaqədə olan qonşu 4 S atomu verir. Mn atomunun yaxın ətrafında olan S atomlarında müşahidə olunan maqnit momenti bu atomlar arasında 3p-3d hibridləşmə nəticəsində baş verir.

Ga atomunu əvvəz edən Mn atomlarının bir-birinə yaxın və uzaq məsafədə yerləşməsindən asılı olaraq yaranan maqnit momenti bir qədər fərqli qiymətə malik olur. Beləki, Mn atomları bir-birinə yaxın yerləşdikdə maqnit momenti 7.99μB, uzaq yerləşdikdə isə bir qədər

artaraq 8.02μB qiymətini alır. Atomlararası məsafənin təhlili göstərir ki, Mn atomunun əlaqədə olduğu rabitənin uzunluğu bir qədər kiçilmiş olur. S və Mn atomlarının arasındakı məsafənin kiçilməsi Ga-S rabitəsinin bir qədər artmasına səbəb olur. Nəticədə qonşu Ga-S rabitəsi 2.30 Å-dan 2.41 Å-a qədər artır. Superselin ölçüsünün artması Zn₈Ga₁₄S₃₂Mn₂ ümumi maqnit momentinin artımı ilə müşahidə olunur (10.80 μB). Daha dəqiq desək, qismən maqnit momentləri atomlar arasında aşağıdakı kimi paylanır: Mn-8,174μB; Zn- 0,081μB; S - 2,36 μB; Ga - 0,184 μB.

-
- [1] G. Antonioli, P.P. Lottici, C. Razzetti. Phys. Status Solidi. 1989, B 152,399).
- [2] T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono, Q.Huang. Physica B, 1998, 241–243, 373.
- [3] S.G. Asadullayeva, Z.A. Jahangirli, T.G. Naghiyev, D.A. Mammadov. Optical and Dynamic Properties of ZnGa₂S₄ May 2021physica status solidi (b), 2021, 258(8).
- [4] B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, T.G. Kerimova, G.G.Guseynov, S.G. Asadullayeva. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404 4953 4955.
- [5] T.G. Kerimova, I.A. Mamedova, N.A. Abdullayev, S.Q. Asadullayeva. Semiconductors, 2014, 48(7), 868–871.
- [6] B.G. Tagiyev, T.G. Kerimova, O.B. Tagiyev, S.Q. Asadullayeva. Semiconductors, 46(6), 725–727.
- [7] T. Oktay, A. Saida, E. Gurban, K. Ulvi, T.J. Kenan. ModernPhys., 2012, 3(8).
- [8] A.N. Georgobiani, B.G. Tagiev, G.G. Guseinov, T.G. Kerimova, O.B. Tagiev. Inorg. Mater. 46(5), 2010, 456–459.
- [9] B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, S.G. Asadullayeva. Semiconductors45(1), 2012, 52–55.
- [10] A.N. Georgobiani, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, T.G. Kerimova, S.A. Abushov. Inorg. Mater., 2012, 46(2), 116–119.
- [11] J. Xiao-Shu, Y. Ying-Ce, Y. Shi-Min, M. Shu, N.Zhen-Guo, L.Jiu-Qing. Chinese Phys. B, 2010, 19, 107104.
- [12] 2017 International Conference on Computer, Communications and Electronics (Comptelix) Manipal University Jaipur, Mala-viya National Institute of Technology Jaipur & IRISWORLD, July 01–02, 2017.
- [13] R. Yu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H.Jeong, K. Jang, S.S. Yi, J.K. Jang. Mater. Res. Bull. 48, 2154–2158, 2013, 14.
- [14] M.C. Morón, S. Hullb. AIP 98, 2005, 013904.
- [15] A.Gaur, K.Khan, A.Soni, A.Dashora, J.Sahariya, U. Ahuja. First International Conference on Adv. Physical Sci. Maters. 2020, 1706, 012029 IOP Publishing.
- [16] P. Hohenberg, W.Khon. Phys. Rev. B, 1964, 136, 864.
- [17] <http://quantumwise.com/>
- [18] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Phys. Rev., B58, 1998, 3641.

N. A. Ismayilova, S. Q. Asadullayeva

DFT CALCULATIONS OF MAGNETIC PROPERTIES OF Mn:ZnGa₂S₄ COMPOUND

The magnetic properties of the compound ZnGa₂S₄ doped with the Mn element have been studied using first principles calculations within the density functional theory. As a result of calculations, it was determined that the substitution of Mn causes the formation of magnetic properties in the compound Mn:ZnGa₂S₄. The total energy calculations of different supercells have shown that the ferromagnetic state is more stable than the antiferromagnetic state. The nature of the observed magnetism is mainly due to the Mn atom with a magnetic moment of 7.90μB.

Н. А. Исмаилова, С. Г. Асадуллаева

DFT-РАСЧЕТЫ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Mn:ZnGa₂S₄

Магнитные свойства соединения ZnGa₂S₄, легированного элементом Mn, были изучены с использованием расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. В результате расчетов установлено, что замещение Mn вызывает формирование магнитных свойств в соединении Mn:ZnGa₂S₄. Расчеты полной энергии различных суперячеек показали, что ферромагнитное состояние более стабильно, чем антиферромагнитное. Природа наблюдаемого магнетизма в основном связана с атомом Mn с магнитным моментом 7.90 μB.