

## Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N. CƏFƏROVA

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Az-1010, Bakı, Azadlıq pr. 20

e-mail: [vusale.cafarova@asoiu.edu.az](mailto:vusale.cafarova@asoiu.edu.az)

Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi və lokal spin sıxlıq yaxınlaşması istifadə olunmaqla Quantum Wise program paketi çərçivəsində müxtəlif konsentrasiyalarda Mn 3d keçid elementi ilə aşqarlanmış ZnSe birləşməsinin elektron və maqnit xassələri tədqiq edilmişdir. ZnSe:Mn birləşməsi üçün zona quruluşu və hal sıxlığı diaqramı təməl prinsiplərdən təyin edilmiş, maqnit momenti qiymətləndirilmişdir. Hesablamalardan Mn atomu ilə aşqarlanmış müxtəlif ZnSe geniş özləri üçün maqnit momentinin qiyməti 5.0  $\mu_B$ -a bərabər alınmışdır. Tam enerji hesablamalarından ferromaqnit spin düzülüşünün antiferromaqnit spin düzülüşünə nisbətən daha dayanıqlı olduğunu göstərir. Birləşmə üçün Küri temperaturu qiymətləndirilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, ZnSe:Mn birləşməsi paramaqnit təbiətə malik olub, magneto-optik cihazlar üçün perspektiv materialdır.

**Açar sözlər:** ZnSe:Mn, maqnit momenti, paramaqnit, spin-polyarlaşmış zona quruluşu, hal sıxlığı (DOS).

**PACS:** 61.43.Bn; 71.20.-b; 61.72.-y

### GİRİŞ

Tədqiqat obyektini olaraq II-VI yarımkeçiricilər qrupundan olan geniş qadağan zolağına (2.7 eV) malik ZnSe birləşməsinin seçilməsi bu birləşmənin texniki tətbiq imkanları ilə bağlıdır [1, 2]. ZnSe kristalı isə mavi-ışığı saçan diodların, qısa dalğa uzunluqlu lazerlərin, fotodetektorların, günəş batareyalarının, sensorların, infraqırmızı pəncərələrin, fotovoltaik qurğuların istehsalında geniş istifadə olunur.

Son zamanlar 3d keçid elementləri ilə aşqarlanmış əksər II-VI qrup birləşmələrinin elektron və maqnit xassələrinin tədqiqi zamanı əldə olunan maraqlı fiziki xassələr (yarım-metal ferromaqnit, yüksək maqnitlənmə, Küri temperaturunun otaq temperaturundan yuxarı olması və s.) tədqiqatçıların böyük marağına səbəb olmuşdur [3-5]. Sato və başqalarının işində [6] müəlliflər göstərmişdilər ki, V və Cr atomları ilə aşqarlanmış ZnO, ZnS, ZnSe və ZnTe yarımkeçiriciləri yüksək Küri temperaturu materialları sırasına daxildir. Mn atomu ilə aşqarlanmış ZnSe *p*-tip yarımkeçirici birləşmədir və onun valent zonasının yuxarı kənarında *d*-halları fotoluminenssiya və magneto-optik cihazlar üçün çox perspektiv materialdır [1]. [7] tədqiqat işində isə ZnSe:Mn birləşməsinin əlavə aşqar atomu daxil edildikdə spintronikada texniki tətbiq üçün faydalı namizəd material olduğu göstərilmişdir.

Təqdim olunan tədqiqat işinin məqsədi Mn atomunun müxtəlif konsentrasiyalarının ZnSe-in elektron və maqnit xassələrinə təsirinin və beləliklə də, onun spintronika və opto-elektronikada texniki tətbiq imkanlarının araşdırılmasına həsr olunmuşdur.

### HESABLAMA METODU

Təqdim olunan nəzəri tədqiqat işində Atomistic ToolKit (ATK) program paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [8] əsasında lokal spin sıxlıq yaxınlaşması (LSDA) [9] ilə Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se (x=25%, 12.5%, 6.25%, 3.125%, 1.5625%) superözlərinin elektron və maqnit xassələri tədqiq edilmişdir. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Frits-Hubbard-İnstitute (FHI) ion psevdopotensialları [10] ilə

nəzərə alınmışdır. BZ üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi üzrə 5x5x5 *k*-nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Hesablamalar zamanı sistem üçün optimallaşdırma proseduru yerinə yetirilmişdir. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti 0.01 eV/Å, mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə 0.01 eV/Å<sup>3</sup>-dən kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 100 Ry olmuşdur. Zn üçün 12(5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>), Se üçün 6(3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>) və Mn üçün isə 7(3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>) elektron valent elektronu hesab edilmişdir.

Qeyd edək ki, birləşmənin qadağan zolağının eninin eksperimentdən məlum nəticəyə uyğun alınması məqsədilə Hubbard *U* yarımempirik düzəlişindən: Zn-in 3d halı üçün *U*=4.5 eV və Se-nin 4p halı üçün isə *U*=3.8 eV istifadə olunmuşdur [2, 11-13].

Ədəbiyyat araşdırmaları göstərir ki, əksər tədqiqat işləri 3d keçid elementləri (Fe, Mn, V, Cr, Co və Ni) ilə aşqarlanmış kubik quruluşlu ZnSe sisteminin elektron və maqnit xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Son zamanlar Mn ilə aşqarlanmış GaN birləşməsinin tədqiqi göstərir ki, aşqarın konsentrasiyası 6% olduqda, dəşiklər güclü lokallaşır və təyin olunan Küri temperaturu eksperimentdən məlum nəticədən [14, 15] 10 K aşağıdır. [16] tədqiqat işində verilmişdir ki, Mn<sup>2+</sup> metal ionunun maddəyə daxil olması II-VI aşqarlanmış yarımkeçiricilərdə olduğu kimi antiferromaqnit supermübadiləyə gətirir və aşqar atomunun *d*-zonaları onun 3d<sup>5</sup> konfigurasiyasına pay verir.

### ZnSe:Mn BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİ

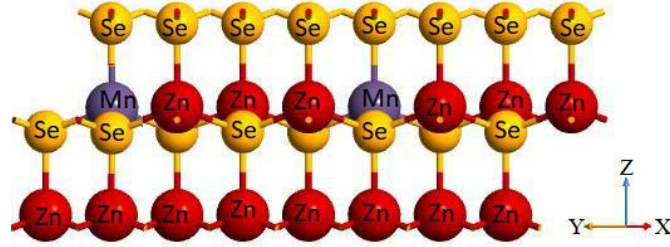
Təqdim olunan məqalədə Mn<sup>2+</sup> atomu ilə aşqarlanmış 16-, 32-, 64-, 128- və 256-atom tərkibli geniş özlər üçün elektron və maqnit xassələri araşdırılmışdır. Ferromaqnit (FM) və antiferromaqnit (AFM) spin hallarının araşdırılması məqsədilə heksaqonal quruluşlu ZnSe birləşməsindən uyğun geniş özlər düzəldil-

## Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

miş və strukturda iki Zn atomu iki Mn<sup>2+</sup> 3d keçid elementi ilə əvəz edilmişdir (şəkil 1). Həmin sistemlər üçün təməl prinsiplərdən hesablamalar aşqar atomunun uyğun olaraq  $x = 25\%$ ,  $12.5\%$ ,  $6.25\%$ ,  $3.125\%$ ,  $1.5625\%$  konsentrasiyalarında yerinə yetirilmişdir.

Hesablamalardan Mn ilə aşqarlanmış 16-, 32-, 64-, 128- və 256-atom tərkibli geniş özəklər üçün spin-yuxarı (↑) və spin-aşağı (↓) hallara uyğun qadağan zolağının eni qiymətləndirilmiş və sistemləşdirilərək cədvəl 1-də verilmişdir.

Təməl prinsiplərdən hesablamaların spin-polyarlaşmış elektron zona quruluşları (şəkil 2) və tam hal sıxlıqları mənzərələrinin (şəkil 3) nəticələri göstərir ki, Mn ilə aşqarlanmış ZnSe yarımmetal maddə deyil və bu nəticə [4] işindəkinə uyğundur.

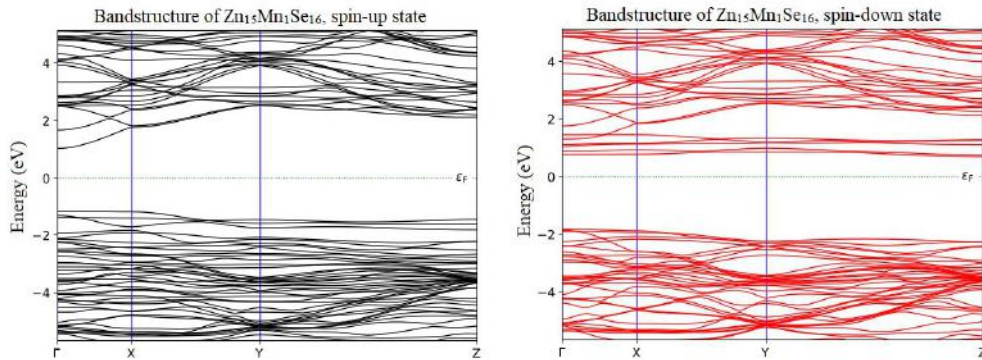


Şəkil 1. 32-atomdan ibarət Zn<sub>14</sub>Mn<sub>2</sub>Se<sub>16</sub> sisteminin quruluşu.

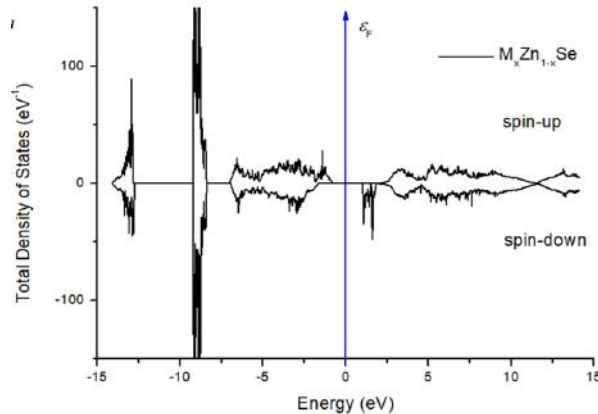
Cədvəl 1.

Müxtəlif Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se bərk məhlullar üçün spin-yuxarı və spin-aşağı hallara uyğun qadağan zolağının eni

Birləşmə	MP grid	x, %	Qadağan zolağın eni, eV	
			spin-yuxarı	spin-aşağı
Zn <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	5×5×5	25	1.64	2.629
Zn <sub>15</sub> Mn <sub>1</sub> Se <sub>16</sub>	5×5×5	6.25	3.3	1.49
Zn <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> Se <sub>16</sub>	5×5×5	12.5	2.12	2.71
Zn <sub>30</sub> Mn <sub>2</sub> Se <sub>32</sub>	5×5×5	6.25	2.22	2.65
Zn <sub>62</sub> Mn <sub>2</sub> Se <sub>64</sub>	3×3×3	3.125	2.29	2.454
Zn <sub>126</sub> Mn <sub>2</sub> Se <sub>128</sub>	3×3×3	0.78125	2.24	2.54



Şəkil 2. Zn<sub>15</sub>Mn<sub>1</sub>Se<sub>16</sub> üçün DFT-LSDA+U metodu ilə hesablanmış zona quruluşları: spin-yuxarı (qara) və spin-aşağı (qırmızı).



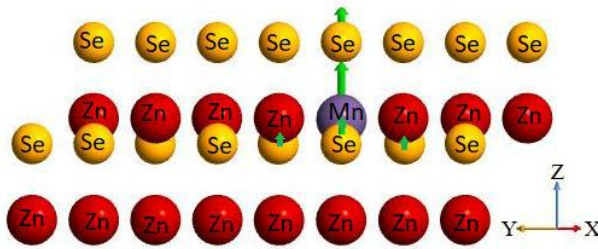
Şəkil 3. Zn<sub>15</sub>Mn<sub>1</sub>Se<sub>16</sub> üçün DFT-LSDA+U metodu ilə hesablanmış tam hal sıxlığı.

Şəkil 3-dən göründüyü kimi, Mn atomunun struktura daxil edilməsi tam hal sıxlığı mənzərəsində dəyişikliyə səbəb olur, lakin  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  birləşməsi yarım-metal ferromaqnit spin düzülüşünə malik xassə göstərmir. Lakin, güclü  $p-d$  hibridləşməsinə görə aşqar  $Mn^{2+}$  və Se atomları arasında ferromaqnit qarşılıqlı təsirləri aşkar edilmişdir. DOS hesablamalarından müəyyən olunmuşdur ki, valent zonasında  $Zn-d$  və  $Se-p$  elektron halları və keçirici zonada  $Mn-d$  halları aşqar atomunun müxtəlif konsentrasiyalarında qadağan zolağının eninin azalmasına və artmasına öz payını verir.

Məqalədə  $ZnSe:Mn$  birləşməsi üçün özəyin tam maqnit momenti, habelə aşqar atomun və onun ətrafındakı tərkib atomlarının da maqnit momentləri qiymətləndirilmiş, ferromaqnit və antiferronmaqnit spin düzülüşlərindən hansının dayanıqlı olması araşdırılmışdır. Mn aşqar atomu və onun ətrafında yerləşmiş struktur atomlarının maqnitlənməsi şəkil 4-də veril-

miş və maqnit momenti oxlarla göstərilmişdir. Mn aşqar atomunun yaxınlığındakı atomların maqnitlənməsi  $Se-4p$  və  $Mn 3d$ -hallarının hibridləşməsi hesabına baş verir. Hesablamalar göstərir ki, iki Mn atomu arasındakı məsafələr 3.98, 7.96, 9.50 və 17.21 Å olduqda AFM, lakin bu məsafə 43.7 Å-ə bərabər olduqda FM halı stabil olur.

Aşqar Mn atomunu maqnitlənməyə  $4.669 \mu_B$  (əsas pay Mn-nin  $d$ -hallarından:  $3.875 \mu_B$ ), 15 Zn və 16 Se atomları uyğun olaraq  $0.053$  və  $0.278 \mu_B$  pay verir. Mn atomunun ətrafında yerləşmiş və onunla kimyavi rəbitədə olan 4 Se atomlarının maqnit momentləri cəmi  $0.196 \mu_B$  təşkil edir. Beləliklə,  $Mn:ZnSe$  sisteminin tam maqnit momenti  $5.0 \mu_B$ -dur və alınmış bu nəticə [4] işində alınmış nəticə ( $4.99 \mu_B$ ) ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir.



Şəkil 4.  $Zn_{15}Mn_1Se_{16}$  birləşməsinin spin-polyarlaşması. Maqnit momenti yaşıl oxlarla göstərilmişdir.

Bundan əlavə,  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  geniş özlər üçün Kuri temperaturu qiymətləndirilmiş ( $9.9 K$ ) və müəyyən olunmuşdur ki,  $ZnSe:Mn$  birləşməsi paramaqnit təbiətə malik materialdır.

## NƏTİCƏ

Təqdim edilən məqalədə LSDA metodu və Hubbard  $U$  yarı-empirik düzəlişləri nəzərə alınmaqla  $Mn^{2+}$  atomunun müxtəlif konsentrasiyalarıyla aşqarlanmış vürsit strukturlu 16-, 32-, 64-, 128- və 256-atom tərkibli  $ZnSe$  geniş özlər üçün spin nəzərə alınmaqla elektron və maqnit xassələri təməl prinsiplərdən tədqiq edilmişdir. Zn atomunun Mn ilə əvəzlən-

məsi yolu ilə alınmış  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  üçün yerinə yetirilmiş hesablamalardan maddənin paramaqnit spin düzülüşünə malik olduğu və birləşmənin maqnit xassəsinə malik olduğu ( $5.0 \mu_B$ ) təyin olunmuşdur. Birləşmənin maqnitlənməsinə əsas müsbət pay aşqar atomun  $d$ -hallarından gəlir. FM və AFM hallarına uyğun tam enerji hesablamaları AFM spin düzülüşünün dayanıqlı olduğunu göstərir. Tədqiq olunan sistemlər üçün zona quruluşu hesablamalarından qadağan zolağın eninin aşqarlanmamış  $ZnSe$ -ə nəzərən azaldığı müəyyən olunmuşdur. Beləliklə, hesablamaların nəticələri  $ZnSe:Mn$  maddəsinin magneto-optik cihazlar üçün əlverişli material olduğunu müəyyən edir.

- [1] N. Ahmed, et al., Materials Science-Poland, 2017, v.35 p.479.
- [2] V.N. Cəfərova, AJP Fizika, 2022, c.XXVIII, №1, s.43.
- [3] S.K. Chang, et al., J. Appl. Phys., 1987, v.62, p.4835.
- [4] W. Benstaali, et al., Mater. Sci. Semicond. Process., 2013, v.16, p.231.
- [5] P.V.B. Lakshmi, et al., Cryst. Res. Technol., 2009, v.44, p.153.
- [6] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (b), 2002, v.229, p.673.
- [7] M. Behloul, et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, v. 419, p.233.
- [8] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev. B, 1964, v.136, p. B864.
- [9] R.G. Parr, and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989, v. IX, 333 p.
- [10] F. Martin, S. Matthias, Comput. Phys. Commun., 1999, v.119, 1, p.67
- [11] V.N. Jafarova, Journal of Modern Physics B, 2022, v.36, No.24, p.2250156.
- [12] V.N. Cəfərova, N.T. Məmmədov, M.A. Musayev, AJP Fizika, 2022, c.XXVIII №3, s.46.
- [13] V.N. Cəfərova. AMEA-nın Xəbərləri, 2022, c.XXVIII, №5, s.107.
- [14] E. Sarigiannidou, et al. Phys. Rev. B, 2006, v.74, p.041306(R).
- [15] K.W. Edmonds, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, v.86, p.152114.
- [16] W. Stefanowicz, et al., Phys. Rev. B, 2010, v.81, p.235210.

V.N. Jafarova

**AB INITIO STUDY OF ELECTRONIC AND MAGNETIC  
PROPERTIES OF Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se COMPOUND**

Electronic and magnetic properties of ZnSe compound doped with Mn 3d transition element at different concentrations were studied within the Quantum Wise software package using Density Functional Theory and local spin density approximation. The band structure and density of states diagram for the ZnSe:Mn compound were determined from first-principles, and the magnetic moment was estimated. From the calculations, the value of the magnetic moment for various Mn doped ZnSe supercells was obtained equal to 5.0  $\mu_B$ . Total energy calculations show that the ferromagnetic spin ordering is more stable than the antiferromagnetic phase. The Curie temperature for the compound was evaluated and it was determined that the ZnSe:Mn compound has a paramagnetic nature and is a promising material for magneto-optical devices.

В.Н. Джафарова

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ  
Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Электронные и магнитные свойства соединения ZnSe, легированного переходным элементом Mn 3d в различных концентрациях, были исследованы в программном пакете Quantum Wise с использованием теории функционала плотности и приближения локальной спиновой плотности. Из первых принципов определены зонная структура и диаграмма плотности состояний соединения ZnSe:Mn, оценен магнитный момент. Из расчетов получено значение магнитного момента для различных суперячеек ZnSe, легированных марганцем, равное 5,0 мБ. Расчеты полной энергии показывают, что ферромагнитное спиновое упорядочение более стабильно, чем антиферромагнитная фаза. Оценена температура Кюри соединения и установлено, что соединение ZnSe:Mn имеет парамагнитную природу и является перспективным материалом для магнитооптических устройств.

*Qəbul olunma tarixi: 10.01.2023*