

Магнитные свойства вакансий и внедренного хрома в кристалле ZnO

© В.Н. Джафарова¹, Г.С. Оруджев^{1,2}, С.С. Гусейнова^{1,¶}, В.Р. Стемпицкий³, М.С. Баранова³

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет,
Az-1143 Баку, Азербайджан

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(НИЛ „Компьютерное проектирование микро- и нанoeлектронных систем“),
22013 Минск, Беларусь

¶ E-mail: suma_huseynova.physics@mail.ru

(Получена 13 ноября 2017 г. Принята к печати 28 ноября 2017 г.)

Представлены результаты теоретических исследований электронных и магнитных свойств ZnO, содержащего дефекты (атом внедрения Cr, вакансии Zn и O) в кристаллической структуре. Расчеты выполнялись с использованием программных комплексов Atomistix Tool Kit и Vienna *Ab-initio* Simulation Package, реализующих метод функционала электронной плотности с Хаббард коррекцией. Показано, что магнитный момент дефектной суперъядейки имеет сильную зависимость от концентрации примеси и наличия вакансий. Внедрение атома кислорода повышает вероятность образования вакансии цинка.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46219.8678

1. Введение

Оксид цинка в своей природной модификации имеет гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцит [1]. Обладая широкой запрещенной зоной, ZnO является перспективным прямозонным полупроводником, который при легировании переходными металлами (Cr, Co, Fe, Mn, Sr или V) проявляет высокотемпературный ферромагнетизм, что было предсказано теоретическими *ab initio* расчетами, основанными на теории функционала электронной плотности (DFT), и экспериментальными работами [2].

В работе [3], используя опытные измерения и расчеты из первых принципов, изучено влияние вакансий на микроструктуру и ферромагнетизм ZnO с примесью Cr. В работе [4] представлены результаты анализа возможностей применения оксида цинка, легированного различными переходными металлами, в магнитооптических системах. В работе [5] описаны результаты экспериментальных исследований микроструктуры и магнитных свойств тонких пленок $Zn_{1-x}Cr_xO$, осажденных на подложку кварцевого стекла, методом магнетронного радиочастотного напыления.

В настоящей работе представлены результаты квантово-механического моделирования из первых принципов объемного ZnO. В кристаллическую структуру оксида цинка вносились дефекты: внедрение атома Cr, который замещал атом Zn в узлах кристаллической решетки и собственные вакансионные дефекты.

2. Методы моделирования

Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix Tool Kit (ATK), а верификация полученных результатов проведена в программном комплексе Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP).

Для описания структурных, электронных и магнитных свойств применялись теория функционала электронной плотности (DFT), аппроксимация локальной спиновой плотности (LSDA) и обменно-корреляционный функционал Perdew–Burke–Erenzhof (PBE) [6]. Для получения значения ширины запрещенной зоны, близкого к экспериментальному, при моделировании „идеального“ кристалла ZnO использовалась Хаббард коррекция (LSDA + U).

Для моделирования влияния примеси переходного металла на спин-зависимые свойства построены суперъядейки, состоящие из 48, 64, 96, 128, 192 атомов. Взаимодействие между атомными остовами и валентными электронами описывалось с помощью псевдопотенциалов Fritz Haber Institute (FHI) и Projector-Augmented Wave (PAW) для ATK и VASP соответственно, а также базисного набора Double Zeta Polarized для программы ATK. В качестве валентных оболочек определены шесть электронов Cr ($3d^5 4s^1$), двенадцать электронов Zn ($3d^{10} 4s^2$) и шесть электронов кислорода ($2s^2 2p^4$).

Исследования выполнялись при следующих условиях: оптимизация геометрии примитивной ячейки ZnO выполнялась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее чем 0.01 эВ/Å , а напряжения 0.01 эВ/Å^3 . Критерий достижения сходимости расчета при оптимизации суперъядеек, содержащих атомы Cr, считался достигнутым, когда силы, действующие на каждый атом, не превышали значения 0.05 эВ/Å .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Вакансия Zn и внедрение O

На первом этапе по результатам моделирования в программном комплексе ATK магнитных свойств суперъядейки, в составе которой присутствуют собственные

дефекты, а именно вакансии цинка, установлено, что значение магнитного момента составляет $0.818 \mu_B$. Проведя анализ заселенности по Мулликену, определено, что магнитный момент, вносимый 47 атомами цинка, равен $0.099 \mu_B$, и $0.719 \mu_B$ вносят 48 атомов кислорода. Усиление магнитного момента из-за близости четырех атомов кислорода к вакансии составило $0.384 \mu_B$. Участие атомов цинка в намагниченности остается очень слабым ($0.099 \mu_B$).

Рассмотрен случай, когда в суперъячейку из 96 атомов внедрен атом кислорода. Основным магнитным состоянием системы при этом является ферромагнитное состояние ($0.27 \mu_B$ вносят 48 атомов Zn и $1.567 \mu_B$ 48 атомов O, полный магнитный момент составил $1.837 \mu_B$). Атомы кислорода, находящиеся вблизи вакансии, имеют оборванные связи. По результатам структурной релаксации определено, что два атома кислорода сместились в сторону вакансии, в то время как остальные два атома, напротив, сместились в сторону от вакансии.

Таким образом, внедрение атома кислорода приводит к увеличению полного магнитного момента суперъячейки на $1 \mu_B$ по сравнению с его величиной для ячейки, в составе которой присутствует вакансия цинка. Вакансия кислорода совместно с внедренным атомом цинка приводят к антиферромагнитному магнитному упорядочению.

3.2. ZnO с внедренным атомом Cr

Расчитанная на следующем этапе исследований зонная энергетическая диаграмма показывает, что бездефектный ZnO представляет собой прямозонный материал с экстремумами, расположенными в центре зоны Бриллюэна. Зонные структуры для подсистем электронов со спином вверх и со спином вниз имеют одинаковый характер. Ширина запрещенной зоны (3.4 эВ) и постоянные решетки находятся в хорошем согласии с теоретическими [3,7] и экспериментальными работами

Таблица 1. Структурные параметры ZnO

| Параметр | АТК | Теоретические значения [3] | Экспериментальные значения | | | |
|------------------|--------|----------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | | | [3] | [7] | [8] | [9] |
| $a, \text{ \AA}$ | 3.2495 | 3.238 | 3.258 | 3.249 | 3.250 | 3.275 |
| $c, \text{ \AA}$ | 5.2069 | 5.232 | 5.220 | 5.206 | 5.204 | 5.247 |
| c/a | 1.60 | 1.62 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 |

Таблица 2. Результаты расчетов магнитных характеристик $Zn_{1-x}Cr_xO$

| Структура | c | $\mu/Cr, (\mu_B)$ | $(E_{AFM} - E_{FM})/2, \text{ мэВ/Cr}$ |
|---------------------|------|-------------------|--|
| $Zn_{22}Cr_2O_{24}$ | 1/12 | 3.97 | 0.825 |
| $Zn_{46}Cr_2O_{48}$ | 1/24 | 3.96 | 0.305 |
| $Zn_{62}Cr_2O_{64}$ | 1/32 | 3.96 | 248.39 |
| $Zn_{94}Cr_2O_{96}$ | 1/48 | 3.96 | 112.505 |

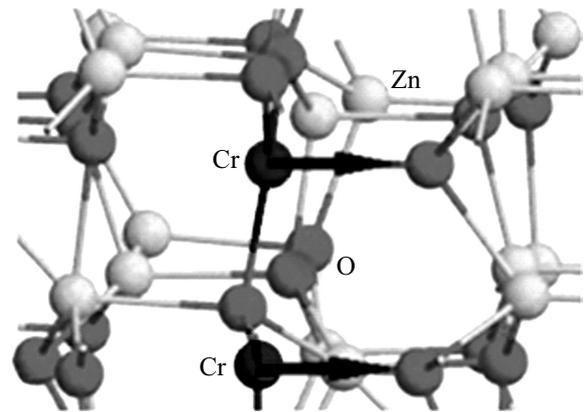


Рис. 1. Расположение дефектов в суперъячейке $Zn_{46}Cr_2O_{48}$.

(табл. 1) [3,8,9]. Следует отметить, что бездефектный оксид цинка не проявляет ферромагнетизма.

Далее исследована структура ZnO в которой атом цинка замещен атомом хрома. По результатам моделирования зонных структур и плотности электронных состояний установлено, что значение ширины запрещенной зоны увеличивается до 3.5 эВ .

Возникновение намагниченности в структуре оксида цинка при внедрении атома переходного металла (хрома) объясняется тем, что последний имеет неспаренные по спину электроны. Актуальным является установление по результатам моделирования количественных характеристик магнитных свойств оксида цинка с примесью хрома.

Значения магнитного момента, определенные с помощью анализа заселенности по Мулликену, и разности полной энергии систем с ферромагнитным и антиферромагнитным состоянием приведены в табл. 2.

На основании данных расчетов полной энергии системы установлено, что для исследуемых суперъячеек $Zn_xCr_{1-x}O$ ($x = 1/12, 1/16, 1/24, 1/32, 1/48$) наиболее вероятно ферромагнитное упорядочение. Кристаллическая структура и спиновая поляризация атомов Cr суперъячейки $Zn_{46}Cr_2O_{48}$ представлены на рис. 1.

На рис. 2 представлены плотности электронных состояний для s, p и d электронов хрома, находящихся в суперъячейке, состоящей из 96 атомов. Верхней кривой соответствуют электроны с направлением спина вверх, а нижней — с направлением спина вниз. Анализ полученных данных свидетельствует о наличии неспаренных электронов преимущественно на d орбитали (рис. 2, с).

3.3. Примесь Cr и вакансия Zn

Исследованы магнитные свойства структуры ZnO, в которой атом цинка замещен атомом хрома, а также присутствует собственный дефект типа вакансии цинка. Результаты моделирования показали, что вклад атома хрома в суммарный магнитный момент составляет $2.173 \mu_B$, а вклад четырех атомов кислорода, имеющих

химическую связь с хромом, равен $-0.143\mu_B$. Вклад остальных 44 атомов кислорода и 46 атомов цинка незначителен ($-0.047\mu_B$ и $0.007\mu_B$ соответственно). Полный магнитный момент ячейки $1.989\mu_B$, что меньше на $1.395\mu_B$ по сравнению со структурой, в которой отсутствует вакансия.

Схожие результаты получены для других положений вакансии цинка (рис. 3). Например, если вакансия цинка находится непосредственно возле атома хрома, то

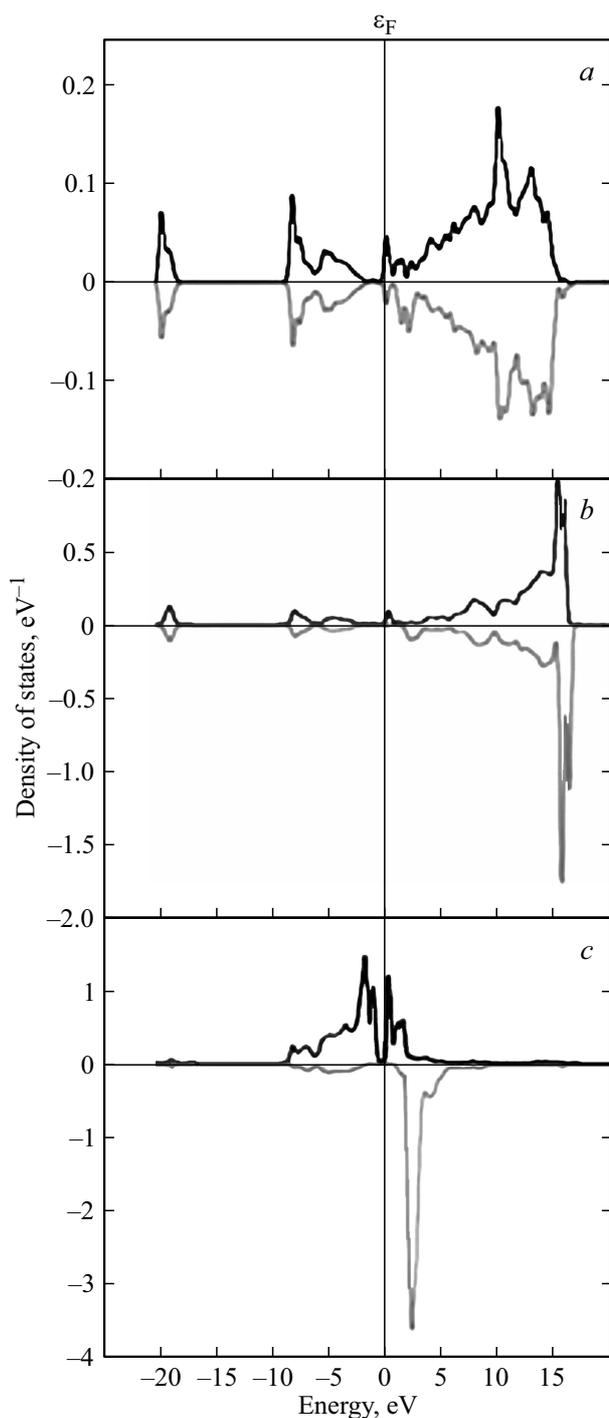


Рис. 2. Плотность электронных состояний для s , p и d электронов атома Cr.

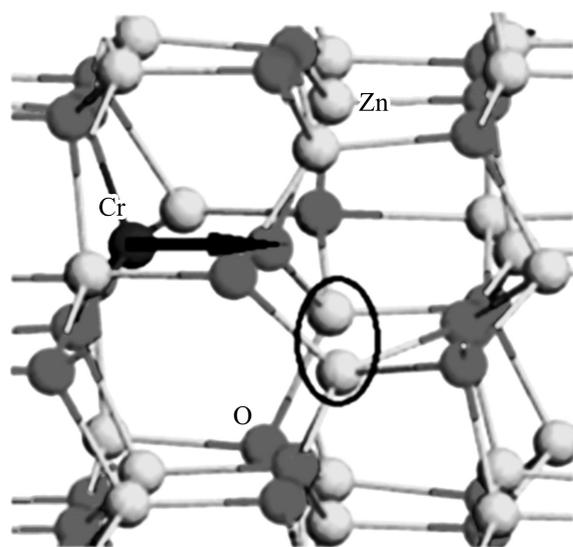


Рис. 3. Расположение дефектов в суперъячейке $Zn_{47}Cr_1O_{48}$ с вакансией Zn.

значение полного магнитного момента суперъячейки составляет $1.995\mu_B$ (основной вклад, $2.077\mu_B$ вносит атом Cr, 48 атомов O дают вклад, равный $-0.103\mu_B$, вклад атомов O, находящихся вблизи внедренного атома, составил $-0.094\mu_B$, вклад атомов O, находящихся вблизи вакансии, $0.002\mu_B$).

Таким образом, намагниченность суперъячейки не испытывает сильной зависимости от нахождения вакансии цинка в структуре. Полный магнитный момент суперъячейки при наличии вакансии в структуре, легированной хромом, уменьшается на $1.4\mu_B$. Внедрение атома хрома в суперъячейку ZnO, состоящую из 96 атомов и имеющую вакансию цинка увеличивает магнитный момент на $1.2\mu_B$ по сравнению с системой, в которой находится лишь вакансия.

Вклад в намагниченность четырех атомов кислорода, у которых имеются оборванные связи из-за прямого соседства с вакансией, незначителен. Результаты моделирования структурной релаксации показали, что два атома кислорода будут смещаться в сторону вакансии, в то время как два других атома, напротив, стремятся сместиться в направлении от вакансии.

3.4. Примесь Cr и вакансия O

На заключительном этапе исследований проведено *ab initio* моделирование дефектной структуры ZnO, в которой присутствует вакансия кислорода, расположенная на некотором расстоянии от внедренного атома хрома, замещающего атом цинка в узлах кристаллической решетки. Полный магнитный момент суперъячейки, состоящей из 96 атомов, составил $3.018\mu_B$. Вклад атома хрома составил $3.106\mu_B$, суммарный магнитный момент 47 атомов цинка $0.019\mu_B$ и 47 атомов кислорода

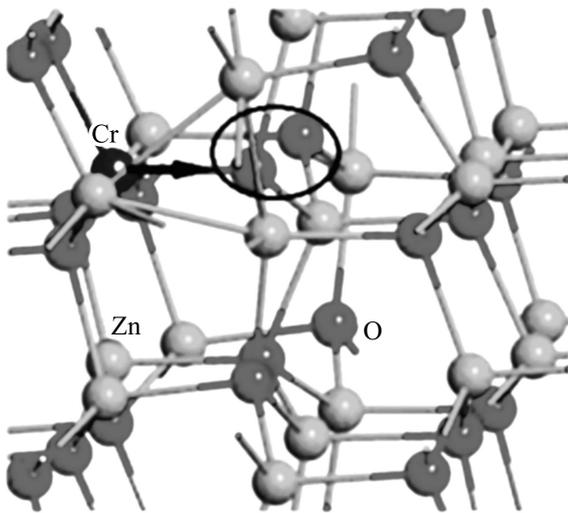


Рис. 4. Расположение дефектов в суперъячейке $Zn_{23}Cr_1O_{47}$ с вакансией O.

$-0.107 \mu_B$. При отсутствии в подобной системе вакансии и наличии дефекта замещения полный магнитный момент меньше на $0.4 \mu_B$.

Для случая, когда дефекты в исследуемой структуре расположены таким образом, что один из атомов цинка имеет химическую связь с примесью хрома, а также оборванную связь из-за наличия вакансии кислорода (рис. 4), полный магнитный момент составил $3.347 \mu_B$ ($3.131 \mu_B$ — вклад атома Cr, $0.221 \mu_B$ — вклад 47 атомов Zn и $0.013 \mu_B$ — 47 атомов O). Магнитный момент исследуемой суперъячейки для различного расположения вакансии O изменялся в диапазоне от 0.037 до $0.366 \mu_B$.

Чтобы проверить адекватность полученных ранее результатов, проведено сравнение данных квантово-механических расчетов для различных конфигураций системы $Zn_{1-x}Cr_xO$, выполненных в программном пакете ATK с данными моделирования с использованием программного пакета VASP (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение результатов моделирования магнитных характеристик различных конфигураций системы $Zn_{1-x}Cr_xO$ в программных пакетах ATK и VASP

| Структура | μ_B (ATK) | μ_B (VASP) | $(\mu_B(ATK) - \mu_B(VASP)) / (\mu_B(ATK)), \%$ |
|---------------------|------------------|-------------------|---|
| $Zn_{47}Cr_1O_{48}$ | 3.3840 | 3.1754 | 6.16 |
| $Zn_{46}Cr_2O_{48}$ | 6.7810 | 6.0054 | 11.44 |
| $Zn_{46}Cr_1O_{48}$ | 2.0000 | 2.0037 | -0.19 |
| $Zn_{47}Cr_1O_{47}$ | 3.3000 | 3.1383 | 4.9 |
| $Zn_{45}Cr_2O_{48}$ | 5.9970 | 5.9978 | -0.01 |
| $Zn_{46}Cr_2O_{47}$ | 6.6830 | 6.9970 | -4.7 |
| $Zn_{47}O_{48}$ | 0.818 | 1.77 | -1.16 |
| $Zn_{48}O_{49}$ | 1.837 | 2.00 | -0.089 |

4. Заключение

Выполнены *ab initio* расчеты магнитных свойств ZnO. В качестве объектов исследования выбраны суперъячейки монооксида, состоящие из 32, 48, 64, 96, 128, 192 и 256 атомов с различными комбинациями дефектов (внедрение атома хрома и вакансии). Внедрение атома хрома, в качестве атома замещения цинка, приводит к ферромагнитному состоянию всей системы. Установлено, что энергетически более выгодно, а следовательно, вероятнее возникновение дефекта внедрения атома кислорода, чем образование вакансии Zn.

Когда в структуре присутствует вакансия цинка и имплантированный атом кислорода, полупроводник проявляет ферромагнитные свойства, а для комбинаций дефектов, таких как вакансия кислорода и внедренный в междоузлие атом цинка, устанавливается антиферромагнитное состояние. Основные отрицательные вклады в этом случае принадлежат четырем атомам кислорода, которые имеют химическую связь с внедренным хромом. Участие атомов цинка и кислорода в намагниченности пренебрежимо мало. Наличие вакансий в структуре влияет на намагниченность (уменьшает магнитный момент суперъячейки).

Когда атом хрома замещает атом цинка в суперъячейке, состоящей из 96 атомов, значение полного магнитного момента составляет $3.384 \mu_B$. Если в подобную структуру ввести дополнительно вакансию цинка или вакансию кислорода, то полный магнитный момент уменьшится до значения $1.395 \mu_B$ и $0.366 \mu_B$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/03/1-M-05), а также в рамках заданий 2.54 ГПНИ „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“ и 3.02 ГПНИ „Конвергенция-2020“, Государственных программ научных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinum. Appl. Phys. Lett., **78**, 1237 (2001).
- [2] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L555 (2000).
- [3] C. Jin, Y. Yang, Z.F. Wu, L.Y. Zhuge, Q. Han, X.M. Wu, Y.Y. Li, Z.C. Feng. J. Mater. Chem. C, **2**, 2992 (2014).
- [4] D. Paul Joseph, C. Venkateswaran. J. Atomic, Molecular, Optical Phys., **2011** (2011).
- [5] L. Zhuge, X. Wu, Z.F. Wu, X.M. Chen, Y.D. Meng. Scr. Mater., **60**, 214 (2009).
- [6] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [7] A. Arif, O. Belahssen, S. Gareh, S. Benramache. J. Semicond., **36**, 013001 (2015).
- [8] F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A.Di. Cicco, J.P. Itie, F. Baudelet. Phys. Rev. B, **68**, 104101 (2003).

- [9] T. Malaeru, J. Neamtu, C. Moraria, G. Sbarce. Rev. Roum. Chim., **57** (9-10), 857 (2012).

Редактор Г.А. Огагнесян

Magnetic properties of vacancy and Cr-doping states in ZnO

V.N. Jafarova¹, G.S. Orudzhev^{1,2}, S.S. Huseynova¹,
V.R. Stempitsky³, M.S. Baranova³

¹ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Technical University,
Az-1073 Baku, Azerbaijan

³ Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
(Department of micro- and nanoelectronics),
22013 Minsk, Belarus

Abstract We present a theoretical study of the electronic and magnetic properties of Cr-doped and Zn- and O-vacancies-contained hexagonal semiconductor ZnO using density functional calculations. The electronic and magnetic properties of pure as well as Cr-doped Zn were studied by the DFT + U method within the local spin density approximation using Atomistix Tool Kit and Vienna *Ab-initio* Simulation Package programs softwares. The obtained that the magnetic moment of supercell is weakly depending on the dopant concentration and vacancy states. The total energy calculations for a number of supercells showed that in case of implanted oxygen atom is energetically more preferable than zinc-vacancy case.