

**ВЛИЯНИЕ ПОПРАВКИ НА КУЛОНОВСКОЕ САМОДЕЙСТВИЕ
3d-ЭЛЕКТРОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ CoGeN_2 , CrGeN_2 ,
 MnSiN_2 И MnGeN_2**

© 2021 г. В. Б. Кольцов^а, *, М. С. Михайлова^а

^аМосковский институт электронной техники, пл. Шокина, 1, Москва, 124498 Россия

*e-mail: koltsov_v_b@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Электронная структура рассчитана для новых кристаллов CoGeN_2 , CrGeN_2 , MnSiN_2 и MnGeN_2 со структурой халькопирита в антиферромагнитной (АФМ) и ферромагнитной (ФМ) фазах. Установлено, что АФМ-состояние является энергетически выгодным для всех четырех материалов. Впервые изучены электронные свойства CoGeN_2 и CrGeN_2 с помощью двух обменно-корреляционных функционалов, а именно GGA-PBE и PBE0. Второй подход отличается от первого устранением ошибки кулоновского самодействия сильно коррелированных 3d-электронов. Например, без учета этой ошибки ширина запрещенной зоны в CoGeN_2 , MnSiN_2 и MnGeN_2 в АФМ-фазе составляет 0.11, 1.45 и 0.91 эВ, а с учетом — 1.46, 3.47 и 1.37 эВ соответственно. Соединение CoGeN_2 без учета ошибки самодействия проявляет свойства металла для обеих ориентаций спина, а с ее учетом является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.38 эВ для спина вверх и 1.77 эВ для спина вниз. Рассматриваемые кристаллы являются перспективными материалами для приложений магнитоэлектроники.

Ключевые слова: халькопирит, антиферромагнетик, электронная структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21120084

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведется поиск эффективных материалов для спиновой электроники. Один из подходов состоит в сплавлении известных и хорошо изученных полупроводниковых материалов с атомами переходных 3d-элементов. В частности, большое внимание уделяется исследованию полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, легированных Mn, таких как GaMnAs , GaMnN , и кремния, легированного 3d-переходными элементами (Si : T, T = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [1]. В работе [2] исследованы магнитные свойства сплавов InMnSb с целью поиска эффективных материалов спинтроники. Теоретические аспекты материалов, содержащих подсистему сильно коррелированных 3d-электронов, рассмотрены в работах [3–5] с привлечением модельных и априорных функционалов обменно-корреляционного потенциала. В работе [5] исследовано локальное обменное взаимодействие s-электронов валентной зоны с 3d-электронами Mn, причем обменный интеграл рассчитан с использованием точных атомных волновых функций. Температура Кюри фазового

перехода из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное состояние определена через понижение полной энергии за счет спиновой поляризации в расчете на одну формульную единицу.

Поиск перспективных материалов для спинтроники ведется также путем исследования полусплавов Гейслера [6]. Инверсные сплавы Гейслера X_2YZ (X = Cr; Y = Co, Ni; Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) выявили ферримагнитный порядок, обусловленный взаимодействием магнитных моментов атомов Cr–Cr, поэтому они являются перспективными кандидатами для применения в сканирующей туннельной микроскопии для исключения паразитного поля, индуцированного в случае законечника из ФМ-материала [7].

Халькопириты с кристаллической структурой относятся к семейству материалов на основе цинковой обманки. Халькопириты, легированные Mn, такие как CdGeP_2 [8], ZnSnAs_2 [9] и ZnGeP_2 [10], демонстрируют ФМ-упорядочение с температурой Кюри 320, 329 и 312 К соответственно.

Следует подчеркнуть, что в контексте спиновой электроники большое внимание уделяется

спин-поляризованным полуметаллическим системам [6, 11]. Но сегодня можно говорить о новом направлении исследований, посвященном антиферромагнитной (АФМ) спинтронике [12–14]. Поэтому поиск перспективных материалов для использования в спинтронике является актуальной задачей современной науки. В настоящей работе исследовано электронное строение новых соединений со структурой халькопирита при помощи двух обменно-корреляционных функционалов энергии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все представленные здесь расчеты были выполнены на основе базиса проекционно-присоединенных волн (projector augmented waves, PAW) [15] с использованием программного пакета ABINIT [16]. Гибридный функционал обменно-корреляционной энергии рассчитывали в приближении PBE0 [17], которое состоит из двух слагаемых: полулокального вклада, основанного на обобщенном градиентном приближении (GGA-PBE) [18], и обменной энергии в приближении Хартри–Фока (ХФ, HF). Таким образом, обменно-корреляционная энергия в подходе PBE0 является суммой двух слагаемых, в которую энергия ХФ включается при помощи параметра смешивания α . Параметр $\alpha = 0.25$ рекомендуется использовать при расчетах электронной структуры материалов, содержащих $d(f)$ -переходные элементы.

Применение функционалов E_{xc}^{PBE} ($\alpha = 0$) и E_{xc}^{PBE0} ($\alpha = 0.25$) дает возможность оценить влияние ошибки кулоновского самодействия (ОКС, self-interaction error, SIE) сильно коррелированных $3d$ -электронов на электронный энергетический спектр кристаллов, содержащих $3d$ -элементы Cr, Co и Mn. Применение гибридного функционала PBE0 привело к значительно лучшему согласию теоретических и экспериментальных значений кинетических коэффициентов A_2B_6 [19, 20].

Симметрия рассматриваемых здесь кристаллов описывается пр. гр. $Pna21$ (№ 33), а магнитная точечная группа для АФМ-фазы – $m'm2'$. Элементарная ячейка рассматриваемых здесь кристаллов ABN_2 имеет четыре формульные единицы ($Z = 4$) и содержит 16 атомов. Базис элементарной ячейки определяется тройкой взаимно перпендикулярных векторов ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$), модули которых равны a, b, c . Базис обратной решетки – это тройка взаимно перпендикулярных векторов ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$), модули которых равны $2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$. Последние определяют положения точек высокой симметрии в первой зоне Бриллюэна, приведенные координаты которых равны $X(1/2, 0, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $U(1/2, 0, 1/2)$, $Z(0, 0, 1/2)$, $S(1/2, 1/2, 0)$,

$T(0, 1/2, 1/2)$, $R(1/2, 1/2, 1/2)$, $Y(0, 1/2, 0)$. Однако расчеты выполняются после умножения приведенных координат на π . Например, после умножения координаты точки R составляют $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$. Именно эти точки зоны Бриллюэна изображены ниже на рисунках.

Магнитные свойства кристаллов рассчитывали в ФМ- и АФМ-фазах как с учетом ОКС, так и без учета последней. Оба подхода оперируют плотностью электронов с противоположными спинами s_\uparrow и s_\downarrow , т.е. в результате самосогласованного вычисления мы получаем разность $(n(s_\uparrow, \mathbf{r}) - n(s_\downarrow, \mathbf{r}))$, интеграл которой после умножения на магнетон Бора дает магнитный момент элементарной ячейки. Этот подход в программе ABINIT реализуется выбором режима с двумя спиновыми поляризациями для волновой функции и плотности электронов. Тогда подход без учета ОКС ($\alpha = 0$) вообще не содержит внешних параметров, а учитывая ОКС, мы имеем дело только с единственным параметром – $\alpha = 0.25$. Это полный спин-поляризованный подход, в котором нет необходимости использовать эмпирические параметры U и J .

Элементарные ячейки рассматриваемых кристаллов содержат четыре атома переходного $3d$ -металла, которые являются попарно симметрично-эквивалентными. Например, в кристалле $CoGeN_2$ эквивалентными являются атомы (Co_1, Co_3) и (Co_2, Co_4) . Это сильно упрощает реализацию режима расчета в ФМ- или АФМ-фазе. Для режима ФМ следует задать начальные максимальные значения спинов атомов Co как $(3, 3, 3, 3)$, для АФМ – $(3, -3, 3, -3)$. Удачный выбор начального приближения приводит к ускорению процесса сходимости самосогласованных расчетов.

Базис плоских волн определяется максимальной кинетической энергией 60 Ry с сеткой $54 \times 64 \times 50$ для волновой функции, более плотная сетка – максимальной энергией 240 Ry с сеткой $108 \times 128 \times 100$ для расчета электронной плотности и потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энергетический спектр электронов кристалла $CoGeN_2$ представлен на рис. 1. За реперный уровень энергии электронов принята энергия Ферми. Последняя расположена в запрещенной зоне, как в классическом полупроводнике. Нами установлено, что верхняя часть валентной зоны образована p -состояниями атомов Ge и N. Эти состояния доминируют и в нижней части зоны проводимости.

Парциальные плотности PDOS двух различных атомов Co показаны на рис. 2. Кривые демонстрируют значительную симметричную неэк-

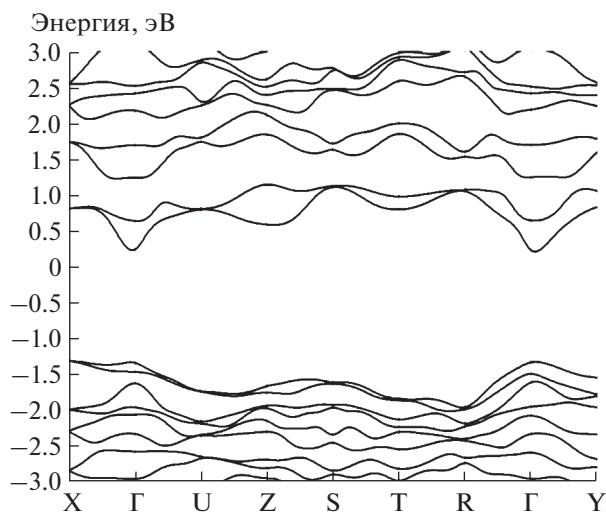


Рис. 1. Энергетические зоны электронов кристалла CoGeN_2 в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

вивалентность двух атомов кобальта в элементарной ячейке. Как видно из рис. 2, $3d$ -электроны атомов Co движутся в узких энергетических зонах, а значения PDOS большие. Без учета ОКС $3d$ -электронов ($\alpha = 0$) вычисления дают непрямую запрещенную зону в направлении Γ – Z , равную 0.11 эВ. Включение в расчет ОКС ($\alpha = 0.25$) приводит к непрямозонному полупроводнику с запрещенной зоной $\epsilon_g = 1.46$ эВ в направлении Γ – X . Поскольку $3d$ -электроны атомов Co представляют собой сильно коррелированную подсистему фермионов, целесообразно применение гибридного функционала PBE0. Рассчитанные без учета ОКС ($\alpha = 0$) магнитные моменты атомов Co_1 , Co_2 , Co_3 и Co_4 имеют значения 2.23, –2.23, 2.23 и –2.23 μ_B , а с учетом поправок ($\alpha = 0.25$) – 2.64, –2.64, 2.64 и –2.64 μ_B соответственно. Полный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю.

Кривые дисперсии электронов валентной зоны, полученные в кристалле CrGeN_2 без учета ОКС $3d$ -электронов, пересекают уровень Ферми. Ближайшая малая щель расположена на ~0.6 эВ выше уровня Ферми, который погружен в валентную зону.

Найденные без учета ОКС ($\alpha = 0$) магнитные моменты атомов Cr_1 , Cr_2 , Cr_3 и Cr_4 имеют значения 3.02, –3.02, 3.02 и –3.02 μ_B , а с учетом ОКС ($\alpha = 0.25$) – 3.19, –3.19, 3.19 и –3.19 μ_B соответственно. Полный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю.

Учет ОКС ($\alpha = 0.25$) не приводит к каким-либо заметным изменениям зонных кривых, приведенных на рис. 3. Уровень Ферми погружен в заполненные состояния валентной зоны. Результаты расчета PDOS $3d$ -электронов (рис. 4), реализованные с

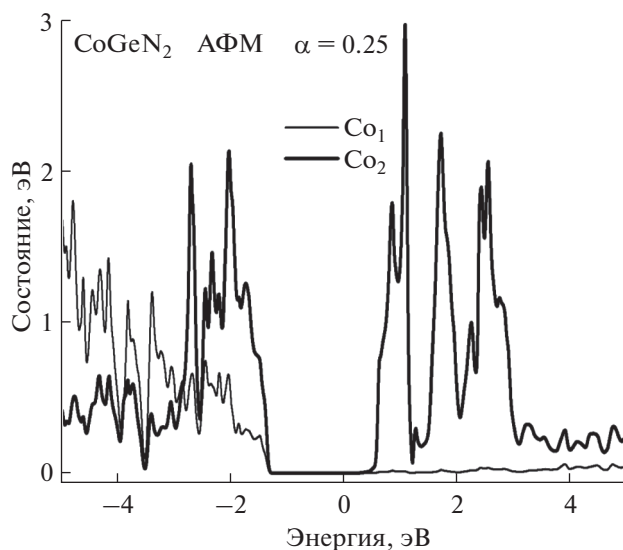


Рис. 2. Парциальная плотность $3d$ -состояний Co в кристалле CoGeN_2 , полученная с учетом ОКС.

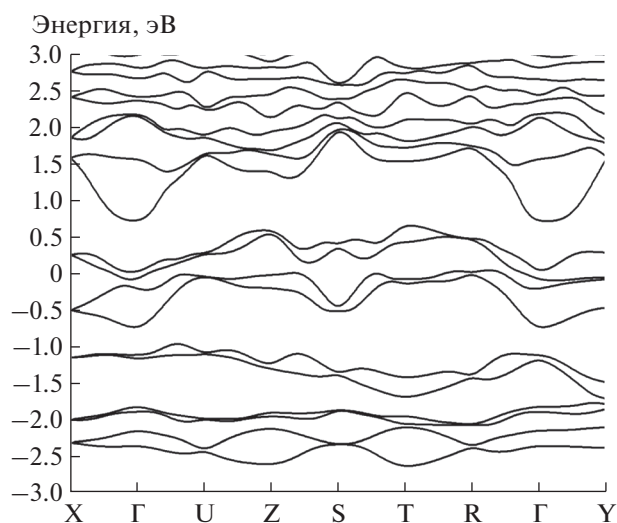


Рис. 3. Энергетические зоны электронов кристалла CrGeN_2 в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

учетом ОКС, показывают значительные изменения в локализации $n(E)$ Cr .

Электронные энергетические зоны кристалла MnSiN_2 , найденные с пренебрежением ОКС (рис. 5), приводят к локализации уровня Ферми внутри запрещенной зоны, как в полупроводнике. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении RT – X , равную 1.45 эВ.

Магнитные моменты атомов Mn_1 , Mn_2 , Mn_3 и Mn_4 в элементарной ячейке, найденные без учета ОКС ($\alpha = 0$), имеют значения 3.97, –3.97, 3.97 и –3.97 μ_B соответственно, а с учетом ОКС они равны 4.25, –4.25, 4.25 и –4.25 μ_B . Полный магнит-

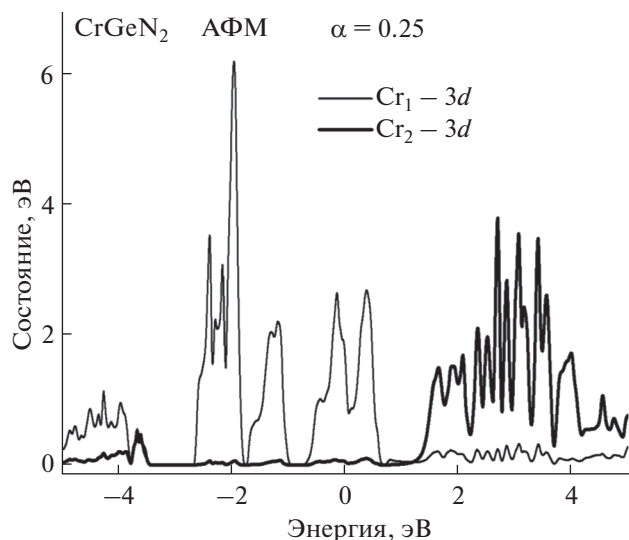


Рис. 4. Парциальная плотность 3d-состояний Cr в кристалле CrGeN_2 , полученная с учетом ОКС.

ный момент элементарной ячейки равен нулю. Учет ОКС приводит к увеличению ширины запрещенной зоны материала MnSiN_2 , а также к значительному изменению PDOS 3d-электронов атомов Mn в сравнении с результатами, полученными с пренебрежением ОКС (рис. 6).

Игнорируя поправку на ОКС ($\alpha = 0$), мы установили, что в кристалле MnGeN_2 уровень Ферми немного смещен в сторону зоны проводимости. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении Т–Г, равную 0.91 эВ.

Без учета поправки на ОКС рассчитанные магнитные моменты атомов Mn_1 , Mn_2 , Mn_3 и Mn_4 имеют значения 3.97, -3.97 , 3.97 и $-3.97 \mu_B$, однако учет ОКС приводит к значениям 4.24, -4.24 , 4.24 и $-4.24 \mu_B$ соответственно. Суммарный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю. Энергетические зоны электронов в кристалле MnGeN_2 , полученные с поправками на ОКС ($\alpha = 0.25$), представлены на рис. 7. Хорошо видно, что уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны и смещен в сторону зоны проводимости. Кристалл имеет непрямую запрещенную зону в направлении Т–Г, равную 1.37 эВ.

Кривые PDOS атомов Mn представлены на рис. 8. Они рассчитаны с учетом ОКС для подсистемы 3d-электронов. Кривые, соответствующие неэквивалентным атомам Mn в элементарной ячейке, показывают распределение 3d-электронов по энергии. Кривые PDOS, представленные на рис. 8, заполняют более широкие энергетические интервалы как в валентной зоне, так и в зоне проводимости по сравнению с таковыми, полученными без учета поправок на ОКС.

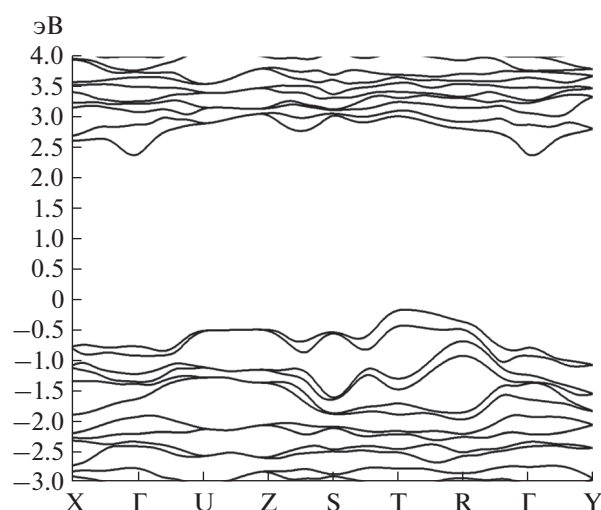


Рис. 5. Энергетические зоны электронов кристалла MnSiN_2 в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

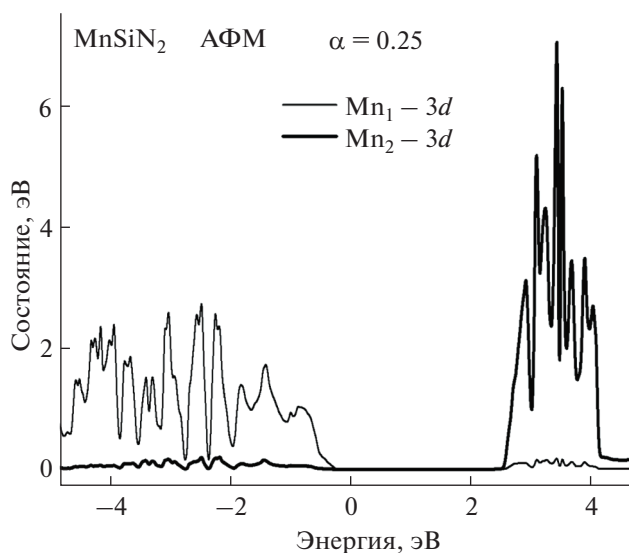


Рис. 6. Парциальная плотность 3d-состояний Mn в кристалле MnSiN_2 , полученная с учетом ОКС.

Соединения MnGeN_2 и MnSiN_2 ранее исследовались на основе PAW в рамках обменно-корреляционного функционала GGA, но только в ФМ-фазе [21]. Магнитные моменты на элементарную ячейку, найденные здесь в ФМ-фазе для кристаллов MnGeN_2 и MnSiN_2 , равны $20.0 \mu_B$. Эти значения очень хорошо согласуются с таковыми, рассчитанными на формульную единицу для обоих кристаллов [21], которые составляют $5.0 \mu_B$.

Недавние публикации, посвященные электронному строению соединений HgCX_2 [22, 23], свидетельствуют о возрастании интереса к мате-

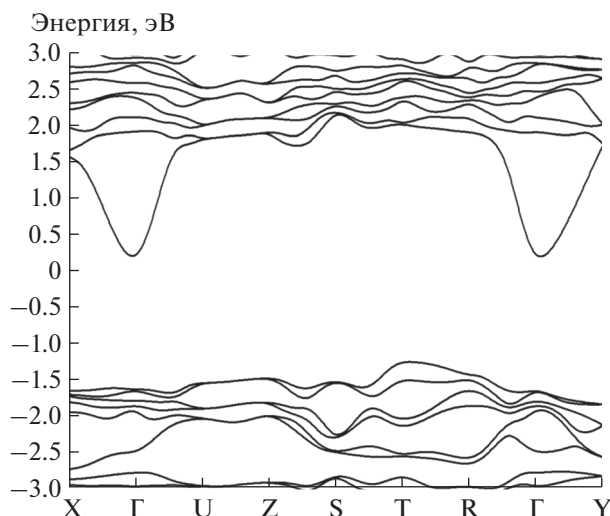


Рис. 7. Энергетические зоны электронов кристалла MnGeN_2 в АФМ-фазе, рассчитанные с учетом ОКС.

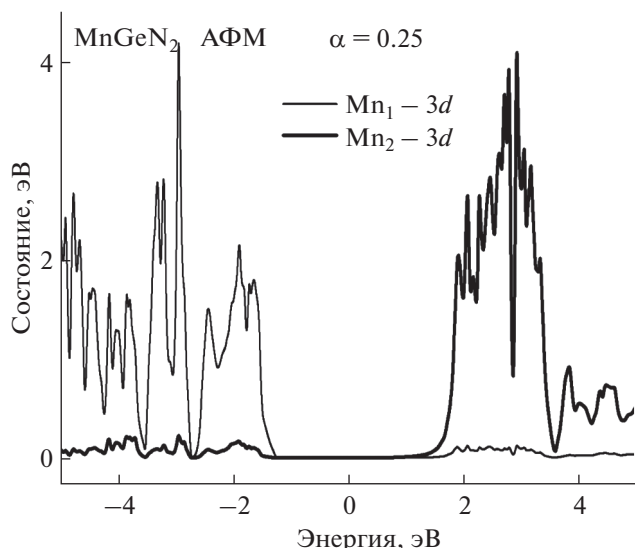


Рис. 8. Парциальная плотность $3d$ -состояний Mn в кристалле MnGeN_2 , полученная с учетом ОКС.

риалам, изоструктурным рассмотренным в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронные свойства кристаллических халькопиритов CoGeN_2 , CrGeN_2 , MnSiN_2 и MnGeN_2 были изучены в АФМ- и ФМ-фазах. Результаты расчетов показали, что учет ошибки кулоновского самодействия приводит к значительному изменению энергии $3d$ -электронов переходных металлов в кристалле. Результаты, полученные нами в АФМ- и ФМ-фазах, показывают значительное

влияние учета ошибки кулоновского самодействия на значения ширины запрещенной зоны кристаллов. Разность полных энергий $E_{\text{ФМ}} - E_{\text{АФМ}}$ составляет 1.70, 0.41, 1.54 и 1.33 эВ для материалов CoGeN_2 , CrGeN_2 , MnSiN_2 и MnGeN_2 соответственно. Это значения указывают на более устойчивое состояние АФМ по сравнению с ФМ. Рассмотренные кристаллы являются перспективными материалами для приложений магнитоэлектроники.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Z.Z., Partoens B., Kai Chang et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 15. P. 155201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155201>
2. Marenkin S., Kochura A., Fedorchenko I. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 3. P. 268. <https://doi.org/10.1134/S0020168516030110>
3. Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S0020168516020175>
4. Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 1131. <https://doi.org/10.1134/S0020168517110176>
5. Yarzhemsky V.G., Murashov S.V., Izotov A.D. // Inorg. Mater. 2017. V. 55. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0020168519010187>
6. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
7. Susanta K. Mohanta, Yongxue Tao, Xiaoyan Yan et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 430. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.055>
8. Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L949. <https://doi.org/10.1007/s10948-005-2154-8>
9. Choi S., Cha G.B., Hong S. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 122. № 3–4. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00094-7)
10. Cho S., Choi S., Cha G.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. № 25. P. 257203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257203>
11. Pogorily A., Ryabchenko S., Tovstolytkin A. // Ukr. J. Phys. Rev. 2010. V. 6. № 1. P. 37.
12. Gomonay E.V., Loktev V.M. // Low Temp. Phys. 2014. V. 40. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1063/1.4862467>
13. Kravchuk V.P., Gomonay O., Sheka D.D. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 18. P. 184429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184429>
14. Grytsiuk S., Hanke J.-P., Hoffmann M. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14030-3>
15. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>

16. *Gonze X., Jollet F., Abreu Araujo F. et al.* // *Comput. Phys. Commun.* 2016. V. 205. № 8. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>
17. *Novák P., Kuneš J., Chaput L. et al.* // *Phys. Status Solidi B.* 2006. V. 243. № 3. P. 563.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200541371>
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
19. *Malyk O.P., Syrotyuk S.V.* // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 139. № 11. P. 387.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.039>
20. *Malyk O.P., Syrotyuk S.V.* // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 8. P. 4212.
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6068-1>
21. *Naveh D., Kronik L.* // *Phys. Status Solidi B.* 2006. V. 243. № 9. P. 2159.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200666806>
22. *Basalaev Yu.M., Basalaeva M.Yu.* // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620070021>
23. *Basalaev Yu.M., Basalaeva M.Yu., Duginova E.B. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1839.
<https://doi.org/10.1134/S002247662012001X>