

УДК 537.311.322

С. В. Сиротюк – кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри напівпровідникової електроніки
Національного університету «Львівська політехніка»;
В. М. Швед – аспірант Національного університету
«Львівська політехніка»

Роль сильних міжелектронних кореляцій у формуванні електронного енергетичного спектра й магнітних властивостей легованого Mn кристала ScN

*Роботу виконано на кафедрі напівпровідникової
електроніки Національного університету
«Львівська політехніка»*

Розраховано повні й парціальні щільності електронних станів й електронні енергетичні спектри кристала ScN, легованого Mn, із градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, без урахування і з урахуванням сильних локальних кореляцій 3d-електронів Sc і Mn. Розрахунки виконані методом проєкційних приєднаних хвиль. Отримані результати вказують на важливість врахування локальних кореляцій, без яких кристал є немагнітним металом. Результати, отримані із включенням сильних електронних кореляцій, показують, що кристал є феромагнітним напівметалом.

Ключові слова: парціальна густина електронних станів, повна густина електронних станів, гібридизовані енергетичні стани, сильно скорельовані електрони.

Сиротюк С. В., Швед В. М. Роль сильних между електронных корреляций в формировании электронного энергетического спектра и магнитных свойств легированного Mn кристалла ScN. Рассчитаны полные и парциальные плотности электронных состояний и электронные энергетические спектры кристалла ScN, легированного Mn, с градиентными поправками в функционале обменно-корреляционной энергии, без учета и с учетом сильных локальных корреляций 3d-электронов Sc и Mn. Расчеты выполнены методом проекционных присоединенных волн. Полученные результаты указывают на важность учета локальных корреляций, без которых кристалл является немагнитным металлом. Результаты, полученные с включением сильных электронных корреляций, показывают, что кристалл является ферромагнитным полуметаллом.

Ключевые слова: парциальная плотность электронных состояний, полная плотность электронных состояний, гибридные энергетические состояния, сильно скоррелированные электроны.

Syrotyuk S. V., Shved V. M. The Role of Strong Electron-Electron Correlations in Forming of the Electron Energy Spectrum and Magnetic Properties of the Mn-Doped ScN Crystal. Partial density of electronic states and electronic energy spectra of the Mn-doped ScN crystal with gradient corrections in the exchange-correlation energy functional, without and with taking into account the strong local correlations of the 3d-electrons of Sc and Mn, have been evaluated. Calculations are performed by the projector augmented waves method. The results indicate the importance of taking into account local correlations, without which the considered crystal is the nonmagnetic metal. The results obtained with inclusion of strong electronic correlations show that the crystal is ferromagnetic semimetal.

Key words: electron energy spectra, partial density of states, total density of states, hybridized states, strongly correlated electrons.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нітрид скандію ScN розглядають як перспективний матеріал для технологічних застосувань. Він кристалізується в структурі NaCl з параметром ґратки 4,50 Å. Його характерними властивостями є механічна міцність, висока температура плавлення 2600 °C та висока твердість. Октаєдрична координація більш сприятлива для впровадження домішок заміщення перехідних елементів, ніж у III–V кристалах зі структурою цинкової обманки з тетраєдричним розміщенням атомів, які досі були популярними кандидатами для застосування у спінтроніці [14]. Однак кристал ScN є немагнітним. Пошук магнітних напівпровідників на основі кристала ScN, придатних для спінтроніки, привів до експериментального отримання твердих розчинів $Sc_{1-x}Mn_xN$ для значень $x=0,25$ включно [11].

Електронні енергетичні спектри кристала ScN було розраховано в наближенні функціонала локальної електронної густини (LDA) [3] і зроблено висновок про те, що нібито ScN є напівметалом

із від'ємною непрямую міжзонною щільною. Розрахунок за більш досконалою методикою екранованого обмінного потенціалу [4] дав добрі результати для параметра ґратки та модуля всебічного стиснення. Однак отримане значення непрямой міжзонної щільності $\Gamma-X$ 1,58 еВ тепер виявилось завищеним порівняно з експериментальним результатом $0,9 \pm 0,1$ еВ. Нарешті, на основі точного обмінного потенціалу і квазічастинкового наближення вдалось отримати більш точне значення непрямой щільності $0,99 \pm 0,15$ еВ [6]. Ми розрахували електронні енергетичні зони кристала ScN за допомогою методу проєкційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [2; 15] і отримали значення міжзонної щільності 0,74 еВ. Отже, маємо добру стартову позицію для розрахунку більш складної системи ScMnN.

Мета статті полягає в тому, щоб: 1) обчислити електронний енергетичний спектр кристала ScMnN із застосуванням обмінного-кореляційного потенціалу з градієнтними поправками (GGA) [13]; 2) обчислити електронний енергетичний спектр кристала ScMnN із застосуванням гібридного обмінно-кореляційного з урахуванням точного обміну для сильно скорельованих електронів [5; 7; 10; 12]; 3) розрахувати повні й парціальні густини електронних станів в обох підходах [1].

Метод проєкційних приєднаних хвиль. Метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [5] поєднує риси псевдопотенціалу і всеелектронного методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова $|\Psi_n\rangle$ та псевдохвильова $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ функції зв'язані між собою так:

$$|\Psi_n(\mathbf{r})\rangle = |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle - |\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (1)$$

де $|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle$ – атомна хвильова функція, $|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle$ – псевдохвильова функція, а $\langle \tilde{p}_i^a |$ – функція проєктор. Підсумування в (1) проводиться за сферами приєднання, які нумеруються індексом a , а індекс $i = \{n, l, m\}$ відповідає квантовим числам – головному, орбітальному й магнітному, відповідно.

Із рівняння (1) видно, що

$$|\Psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (2)$$

де оператор τ перетворює псевдохвильову $|\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})\rangle$ у всеелектронну хвильову функцію $|\Psi_n(\mathbf{r})\rangle$.

Очевидна форма оператора τ випливає з рівняння (1):

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (3)$$

Стационарне рівняння Шредінґера

$$H |\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle \varepsilon_n \quad (4)$$

з урахуванням (2) набуває такого вигляду:

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle \varepsilon_n, \quad (5)$$

у якому шуканий спектр електронів ε_n такий, як і в рівнянні (4).

Електронна густина в методі PAW визначається трьома доданками [5]:

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_a (\rho^a(r) - \tilde{\rho}^a(r)). \quad (6)$$

Перший доданок – плавна псевдогустина $\tilde{\rho}(r)$, яка зображується за допомогою перетворення Фур'є:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (7)$$

де f_{nk} – числа заповнення одноелектронних станів, \mathbf{k} – вектор із першої зони Брилюєна, n – номери заселених електронами зон, Ω – об'єм елементарної комірки, \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки кристала.

Для всеелектронної функції формула (7) мала б такий вигляд:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (8)$$

Між формулами (7) та (8) є дуже суттєва відмінність. Вона полягає в тому, що рівняння (7) потребує для розвинення ряду Фур'є $\sim 10^3$ векторів \mathbf{G} , тоді як для досягнення однакової з рівнянням (7) точності їхнього розрахунку потрібно використати у (8) $\sim 10^6$. Отже, оперування всеелектронною функцією $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$ у кристалі робить задачу (4) нездійсненною щодо розв'язання навіть на суперкомп'ютерах.

Наступні два доданки густини електронів усередині сфери приєднання визначаються за допомогою спроектованих коефіцієнтів заселення станів:

$$W_{ij}^a \equiv \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle, \quad (9)$$

а саме:

$$\rho^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \phi_i^{a*}(r) \phi_j^a(r), \quad (10)$$

$$\tilde{\rho}^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \tilde{\phi}_i^{a*}(r) \tilde{\phi}_j^a(r). \quad (11)$$

Ідея методу PAW полягає в перетворенні рівняння Шредингера до такого рівняння, у якому невідомою функцією стану є $|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Якщо ж вона знайдена, то за допомогою (1) отримуємо всеелектронну функцію стану $|\Psi_n\rangle$. Через останню знаходимо густину електронів та відповідний їй потенціал Хартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі PBE0 [5; 7; 10; 12], згідно з якою обмінно-кореляційна енергія

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4} (E_x^{HF}[\Psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}]), \quad (12)$$

де PBE відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [13], а Ψ_{sel} і ρ_{sel} – хвильова функція та електронна густина обраних електронів, відповідно [12]. Такими є $3d$ -електрони Sc та Mn. Обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока

$$E_x^{HF}[\Psi_{sel}] = -\frac{1}{2} \sum_{nm'}^{occ} \delta_{\sigma_n, \sigma_{n'}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_{n'}^*(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{r}') \Psi_{n'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (13)$$

де n і n' – квантові числа зайнятих електронами скорельованих станів, а σ_n , $\sigma_{n'}$ – відповідні спіни.

У методі PAW розрахункова формула набуває такого вигляду [1; 12]:

$$E_x^{HF}[\Psi_{sel}] = -\frac{1}{2} \sum_{LM} \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{d_i d_j d_k d_l} F_{d_i d_j d_k d_l}^L \sum_{m_i m_j m_k m_l} \langle m_i | LM | m_j \rangle \langle m_k | LM | m_l \rangle \sum_{\sigma} \rho_{ik}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma}, \quad (14)$$

де $\langle m_i | LM | m_j \rangle$ – коефіцієнти Гаунта; $F_{d_i d_j d_k d_l}^L$ – інтеграли Слетера [1],

а $\rho_{ij}^{\sigma} = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk}^{\sigma} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_{nk}^{\sigma} \rangle$ – густина електронів; коефіцієнти f_{nk} – числа заповнення

одноелектронних станів. Індекс $i = \{d_i, m_i\}$ густини ρ_{ik}^{σ} , де $d_i = \{l_i, n_i\}$ для обраної d -орбіталі.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На рис. 1 наведено результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристала $Sc_{1-x}Mn_xN$, $x=0,25$ з градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, але без урахування сильних кореляцій $3d$ -електронів Sc і Mn. Як видно, міжзонна щілина відсутня, тобто кристал є металом. Зауважуємо також, що електронні енергетичні спектри для протилежних орієнтацій спіна є однаковими. Це означає, що кристал є немагнітним.

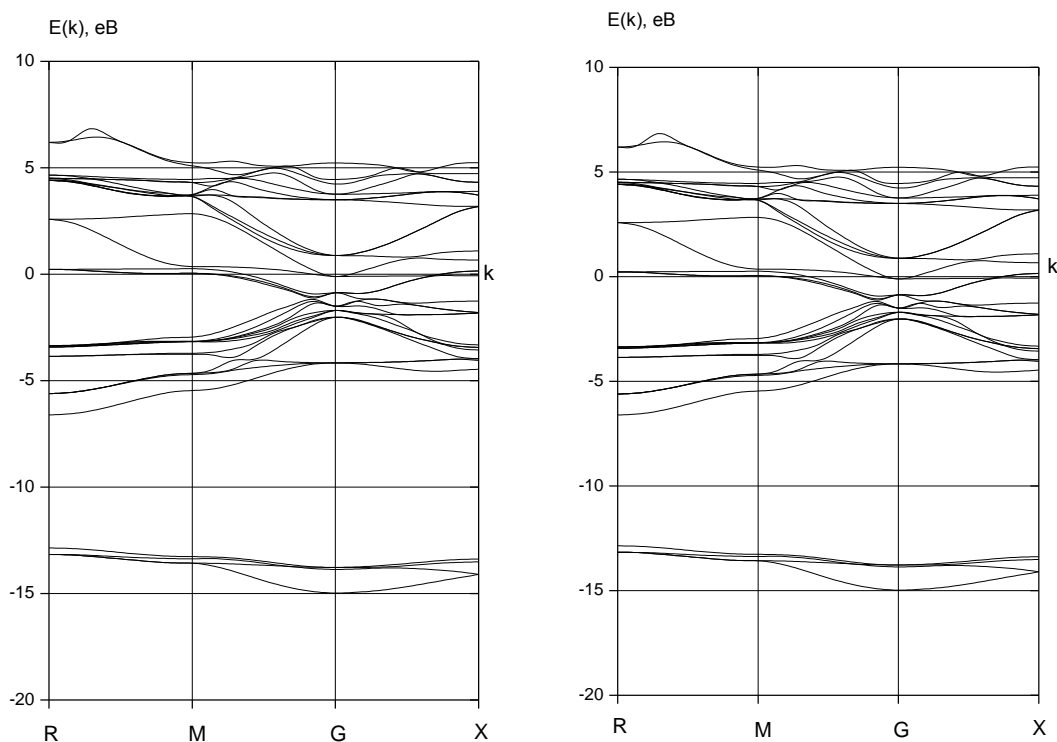


Рис. 1. Електронна енергетична структура кристала ScN:Mn, отримана з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA PBE. Зліва – спін униз, справа – вгору

На рис. 2 наведено парціальні та повні густини електронних станів кристала ScMnN з урахуванням градієнтних поправок у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, але без включення сильних кореляцій $3d$ -електронів Sc і Mn. Бачимо, що для обох орієнтацій спіна на рівні Фермі, який є початком відліку енергії, спостерігається значна гібридизація хвильових функцій s -електронів Sc d -електронів Mn.

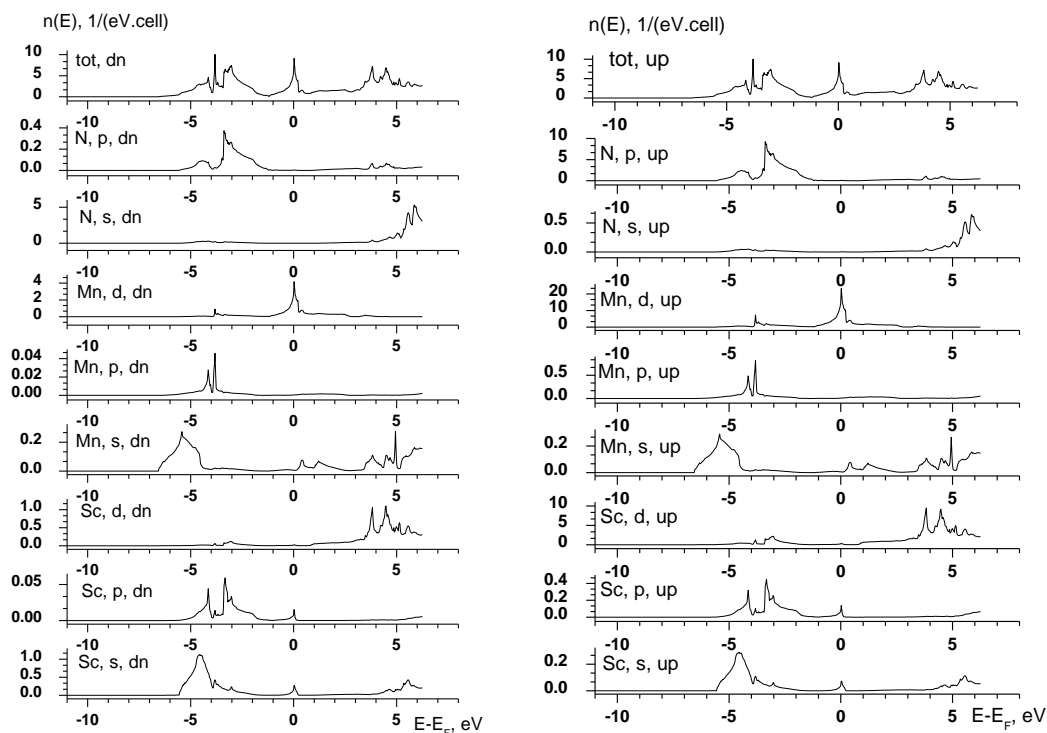


Рис. 2. Парціальні та повні (tot) густини електронних станів кристала ScN:Mn, отримані з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA PBE. Зліва – спін униз, справа – вгору

На рис. 3 наведено результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристала ScMnN із градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, а також з урахуванням сильних локальних електронних кореляцій $3d$ -електронів Sc і Mn. Видно, що для станів зі спіном униз існує пряма щілина в точці Г, тобто кристал – напівпровідник. Однак для станів зі спіном вгору маємо метал. Ця обставина дуже важлива для можливого застосування кристала в спітроніці, тому що носіями струму будуть лише електрони однієї орієнтації спінів.

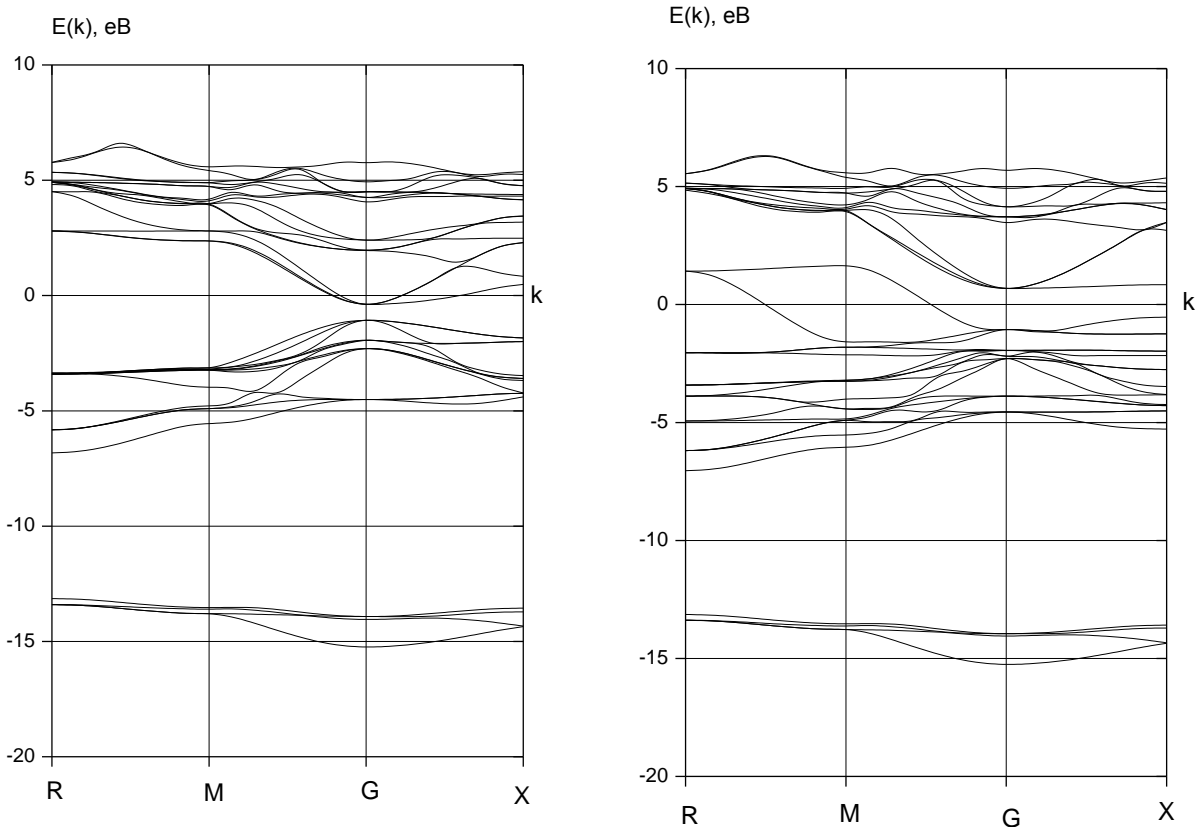


Рис. 3. Електронна енергетична структура кристала ScN:Mn, отримана з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA PBE0 з урахуванням локальних кореляцій $3d$ -електронів Sc та Mn. Зліва – спін униз, справа – вгору

На рис. 4 наведено парціальні густини електронних станів кристала ScMnN із градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, а також з урахуванням сильних локальних електронних кореляцій $3d$ -електронів Sc і Mn. Видно, що для спінів униз валентна зона формується гібридизованими s - і p -станами Sc і Mn. Зону провідності творять стани d -симетрії Sc та s - і d -симетрії Mn та p -симетрії N. Для спінів угору валентна зона формується гібридизованими s -, p - і d -станами Sc і Mn та p -станами N. Зону провідності творять стани d -симетрії Sc, s -симетрії Mn та s -симетрії N. На рівні Фермі присутні гібридизовані стани s -, p - і d -симетрії Mn.

Порівняння електронних енергетичних спектрів, зображених на рис. 1 та 3, вказує на значну відмінність отриманих результатів без урахування сильних кореляцій і з включенням останніх. Парціальні та повні густини електронних станів, зображені на рис. 2, показують, що без урахування сильних кореляцій стани d -симетрії Mn присутні на рівні Фермі для обох орієнтацій спіна, тоді як для станів зі спіном униз (рис. 4) їх на рівні Фермі взагалі немає.

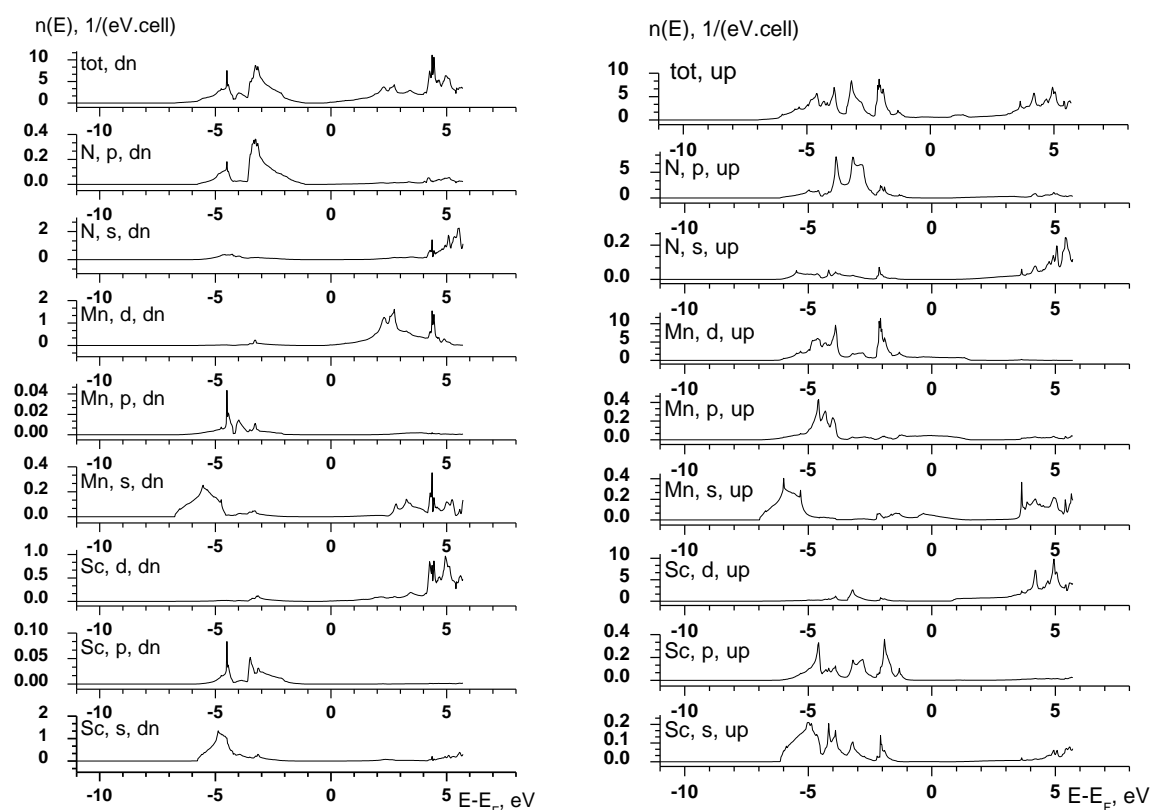


Рис. 4. Парціальні та повні (tot) густини електронних станів кристала ScN:Mn, отримані з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA PBE0 з урахуванням локальних кореляцій 3d-електронів Sc та Mn. Зліва – спін униз, справа – вгору

Висновки. Розраховані електронні енергетичні спектри та парціальні густини електронних станів кристала $Sc_{1-x}Mn_xN$, $x=0,25$ із градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, а також без урахування сильних кореляцій 3d-електронів Sc і Mn та з включенням останніх у програму розрахунку. Результати розрахунків указують на важливість урахування сильних електронних кореляцій 3d-електронів Sc і Mn. Домішка Mn приводить до напівметалевого стану, за якого кристал є напівпровідником для спіна вниз і металом для спіна вгору. Крім того, для станів зі спіном униз кристал ScMnN характеризується вже прямою щільною в точці Г. Для порівняння нагадуємо, що кристал ScN має непряму міжзонну щільну Г–Х. Значення локального магнітного моменту на атомі Mn дорівнює $3,20 \mu_B$, тоді як інтегральний магнітний момент суперкомірки – $3,33 \mu_B$. Ці результати добре зіставляються з висновками [8] про можливість значень локального магнітного моменту на атомах Mn $2-3 \mu_B$, а також з отриманим розрахованим значенням $3,44 \mu_B$ [9].

Список використаної літератури

1. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade et al. // Computer Physics Communications. – 2009. – Vol. 180, № 12. – P. 2582–2615.
2. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50, № 23. – P. 17953–17979.
3. Electron-hole liquid as a true ground state / R. Monnier, J. Rhyner, T. M. Rice, D.D. Koelling // Physical Review. – 1985. – Vol. 31, № 8. – P. 5554–5556.
4. Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations / C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. J. Freeman // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 15. – P. 155106(11).
5. Ernzerhof M. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // Journal of Chemical Physics. –1999. – Vol. 110, № 10. – P. 5029–5036.

6. Exact-exchange based quasiparticle energy calculations for the band gap, effective masses and deformation potentials of ScN / A. Qteish, P. Rinke, M. Scheffler, J. Neugebauer // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, № 24. – P. 245208(7).
7. Exact exchange for correlated electrons / P. Novák, J. Kunes, L. Chaput, W.E. Pickett // *Physica Status Solidi (b)*. – 2006. – Vol. 243, № 3. – P. 563–572.
8. Herwadkar A. Mn-doped ScN: A dilute ferromagnetic semiconductor with local exchange coupling / A. Herwadkar, W. R. L. Lambrecht // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 23. – P. 235207(6).
9. Houari A. Stability and magnetic properties of Mn-substituted ScN semiconductor from first principles / A. Houari, S. Matar F., M. A. Belkhir // *Computational Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, № 2. – P. 392–398.
10. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides / E. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák // *Physical Review*. – 2006. – Vol. 74, № 15. – P. 155108(10).
11. Incorporation of Manganese into Semiconducting ScN Using Radio Frequency Molecular Beam Epitaxy / H.A. Al-Brithen, H. Yang, A.R. Smith // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 96, № 6. – P. 3787–3792.
12. Jollet F. Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism: Study of multiple minima for actinide oxides / F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, № 23. – P. 235109(8).
13. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review*. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
14. Role of semicore states in the electronic structure of group-III nitrides: An exact-exchange study / A. Qteish, A. I. Al-Sharif, M. Fuchs et al. // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 15. – P. 155317-1–155317-8.
15. Tackett A. R. A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations, part II: pwpaw for periodic solids in a plane wave basis / A. R. Tackett, N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews // *Computer Physics Communications*. – 2001. – Vol. 135, № 3. – P. 348–376.

Статтю подано до редколегії
29.10.2012 р.