

ZnO KRİSTALININ ZONA QURULUŞU VƏ HAL SİXLİĞİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N. CƏFƏROVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu

AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131

e-mail: vcafarova@beu.edu.az

Məqalədə Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında FHI psevdopotensialları istifadə olunmaqla Atomistic Tool Kit (ATK) proqram paketi vasitəsilə ZnO primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonası (BZ) üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadağan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. Qadağan zolağın eninin eksperimental qiymətə uyğun alınması məqsədilə Hubbard U düzəlişindən istifadə olunmuşdur.

Açar sözlər: ZnO, zona quruluşu, hal sıxlığı, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi, Lokal Sıxlıq Yaxınlaşması

UOT: 538.915

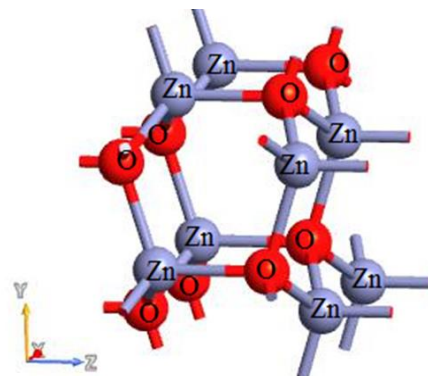
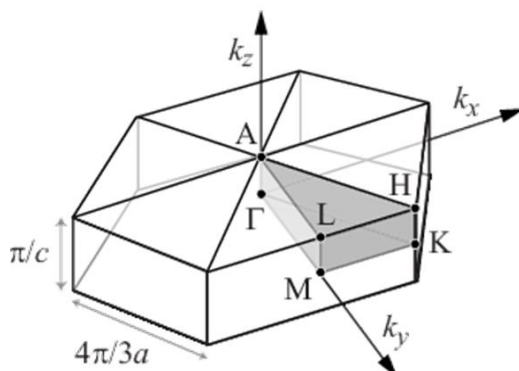
Geniş qadağan zolağına malik (II-IV yarımkəçirici qrupu) ZnO birləşməsi bir çox sahələrdə tətbiq olunma miqyasına görə düzzolaqlı perspektiv yarımkəçirici material hesab olunur. Tədqiqat obyektini olaraq ZnO yarımkəçirici kristalının seçilməsi, onun geniş tətbiq imkanları (terapevtik stomatologiya, əczaçılıq, şin, boya, neft emalı sənayesi, şüşə və keramika istehsalı) ilə bağlıdır. ZnO birləşməsinin istilik tutumu, istilik keçiriciliyi və ərimə temperaturunun yüksək, istidən genişlənmə əmsalının aşağı olması bu maddəni keramika istehsalı üçün faydalı material edir. Bundan başqa, ZnO kristalı əsasında yeni nəsil müstəvi ekran panellər, şəffaf keçirici oksidlər, işıq detektorları, işıq saçan və ultrabənövşəyi yarımkəçirici lazer diodlar və s. düzəldilir.

Tədqiq edilən ZnO heksaqonal birləşməsi C_{6v}^4 simmetriyasına, $P6_3mc$ fəza qrupuna malik olub, vürsit strukturunda kristallaşır [1]. Belə ki, Zn və O atomlarından hər biri, uyğun olaraq, təpələrində O və Zn atomu olan, düzgün tetradrin mərkəzində yerləşir. ZnO heksaqonal birləşməsinin Brillüen zonası (yüksək simmetriyalı nöqtələr göstərilməklə) və kristal quruluşu şəkil 1-də verilmişdir.

Əksər II-VI qrup yarımkəçiricilərdə olduğu kimi, ZnO-nun kristal quruluşu ion rabitəsi ($Zn^{2+}-O^{2-}$) hesabına yaranır. Belə ki, Zn^{2+} və O^{2-} ionları üçün radiuslar, uyğun olaraq 0.074 və 0.140 nm-dir.

İşdə, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [2] əsasında Fritz-Haber-Institute (FHI) [3] psevdopotensialları istifadə olunmaqla, ZnO primitiv özəyini təşkil

edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan kristal quruluş və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonası (BZ) üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadağan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. Hesablamalar, Atomistic ToolKit (ATK) [4] proqramlar paketi ilə Hubbard U empirik düzəlişi [5] nəzərə alınmaqla, təməl prinsiplərdən yerinə yetirilmişdir. Bu metodun böyük uğurla tətbiq olunması onun sadə şəkildə ifadə olunması, hesablamanın qısa zamanda yerinə yetirilməsi və eləcə də, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsində istifadə olunan funksionalların qeyri-dəqiqliyinin aradan qaldırılması ilə əlaqədardır. BZ üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi [6] üzrə $8 \times 8 \times 8$ k -nöqtə istifadə olunmaqla, xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Korrelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [7] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti 0.001 eV/Å , mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə 0.001 eV/Å^3 -dan kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150 Ry -i aşmamışdır. ZnO-nun zona quruluşunun düzgün hesablanmasına nail olmaq məqsədilə müxtəlif metodlar (LDA [8], LSDA [9], GGA [10], MGGA [11], SGGA [12] və SMGGA [13]) yoxlanılmışdır.



Şəkil 1. ZnO-nun BZ-sı və kristal quruluşu.

ZnO-nun primitiv özəyinə daxil olan, qeyri-ekvivalent mövqelərdə yerləşmiş atomların optimallaşdırılmasından alınan koordinatlar və optimallaşdırılmış struktura əsasən kristalın özəyini təşkil edən atomlararası məsafələr (rabitə uzunluqları) uyğun olaraq cədvəl 1 və cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

ZnO heksaqonal kristal üçün təməl prinsiplərdən hesablanmış atom koordinatlarının qiymətləri (MP [6]:8x8x8, LSDA, FHI).

Element	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
Zn1	1.62475	0.93805	0
Zn2	1.62475	-0.93805	2.60345
O1	1.62475	0.93805	1.79638
O2	1.62475	-0.93805	4.39983

Cədvəl 3-də hər bir elementə uyğun təməl prinsiplərdən hesablamalarda istifadə olunan psevdopotensial

siallar, bazis setlər, Hubbard- U empirik düzəlişlərinin qiymətləri və elektron konfigurasiyaları gətirilmişdir.

Cədvəl 2.

ZnO-nun optimallaşdırılmış strukturuna əsasən kristalın özəyini təşkil edən atomlararası rabitə uzunluqlarının qiymətləri (MP [6]:8x8x8, LSDA, FHI).

Məsafələr	Rabitə uzunluğu
Zn1→O1	1.79638 Å
Zn2→O2	1.79638 Å
O1→Zn2	2.04233 Å
O2→Zn1	2.04233 Å

İşdə müxtəlif tədqiqat metodlarından istifadə etməklə, ZnO birləşməsi üçün qəfəs parametrlərinin hesablamaları yerinə yetirilmiş və aşağıda cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 3.

Zn və O-nə uyğun hesablamalarda istifadə olunan psevdopotensiallar, bazis setlər, elektron konfigurasiyaları və Hubbard- U düzəlişlərinin qiymətləri.

Element	Psevdopotensial	Bazis Set	Hubbard- U (eV)	Elektron konfigurasiya
O	FHI[Z=6]LDA.PZ	DoubleZetaPolarized	2p 5.1	8 O [He] 2s2 2p4
Zn	FHI[Z=12]LDA.PZ	DoubleZetaPolarized	3d 4.7; 4s 5	30 Zn [Ar] 3d10 4s2

Cədvəl 4.

ZnO birləşməsi üçün müxtəlif metodlar ilə hesablamalardan alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri.

Parametr	Hesablama				
	GGA	MGGA	SMGGA	LDA	LSDA U
a , Å	3.316837	3.185358	3.185362	3.276205	3.249500
c , Å	5.336355	5.121055	5.121133	5.282310	5.206900
c/a	1.608868	1.607685	1.607708	1.612325	1.602369

Cədvəl 5.

ZnO kristal üçün qəfəs parametrlərinin LSDA U hesablamasından alınmış qiymətləri ilə məlum nəticələrin müqayisəsi.

a , Å	c , Å	c/a	Ədəbiyyat
3.249	5.206	1.60	Hesablama
3.280	5.282	1.61	Nəzəriyyə [14]
3.238	5.232	1.62	Nəzəriyyə [15]
3.292	5.292	1.61	Nəzəriyyə [16-18]
3.198	5.167	1.62	Nəzəriyyə [19]
3.183	5.124	1.61	Nəzəriyyə [20]
3.219	5.197	1.61	Nəzəriyyə [21]
3.25	5.201	1.60	Eksp. [15]
3.258	5.220	1.60	Eksp. [15]
3.281	5.256	1.60	Eksp. [22]
3.258	5.220	1.60	Eksp. [15]
3.250	5.204	1.60	Eksp. [23]
3.2498	5.2066	1.60	Eksp. [24]

İşdə ZnO birləşməsinin qəfəs parametrləri üçün təməl prinsiplərdən (LSDA metodu və Hubbard U dü-

zəlişi nəzərə alınmaqla) hesablamalardan aldığımız nəticə məlum eksperimental və nəzəri nəticələrlə çox

yaxşı uzlaşır. Məhz bu səbəbdən də, qəfəs parametrlərinin LSDA_U hesablamasından alınmış qiymətləri ilə məlum nəticələr müqayisəli şəkildə cədvəl 5-də göstərilmişdir.

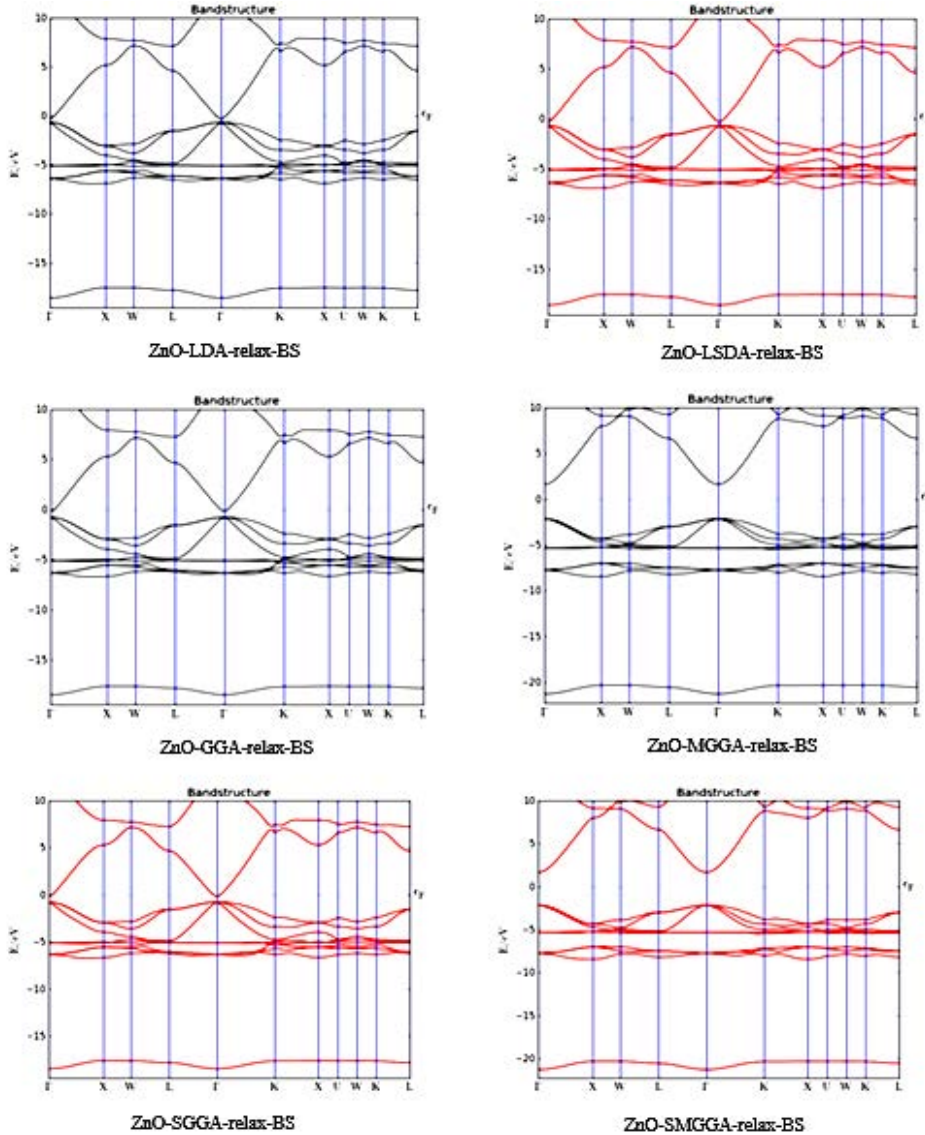
Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi, Lokal Spin Sıxlıq Yaxınlaşması (LSDA) və Hubbard-*U* düzəlişləri nəzərə alınmaqla ZnO üçün hesablanmış ($a=3,2495$ Å, $c=5,2069$ Å) qəfəs parametrlərinin qiymətləri məlum nəzəri [14-21] və eksperimental qiymətlərlə [15, 22-24] uyğunluq təşkil edir. Qeyd edək ki, ZnO kristalı üçün LDA və GGA metodlarından alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri LSDA_U hesablamalarından alınmış qiymətlərdən nisbətən böyük ($a=3,28$ Å, $c=5,28$ Å (LDA); $a=3,32$ Å, $c=5,34$ Å (GGA)), MGGA və SMGGA metodları ilə nisbətən kiçik ($a=3,19$ Å, $c=5,12$ Å (MGGA); $a=3,19$ Å, $c=5,12$ Å (SMGGA)) alınmışdır.

Ədəbiyyatda ZnO birləşməsinin zona quruluşunun tədqiqinə aid bir çox nəzəri və eksperimental işlərə rast gəlinir. Lakin, nəzəri işlərdə [14, 17, 19, 25-27] bu birləşmənin qadağan zolağının eni düzgün qiymətləndirilməmişdir. Belə ki, nəzəri tədqiqatlar zamanı

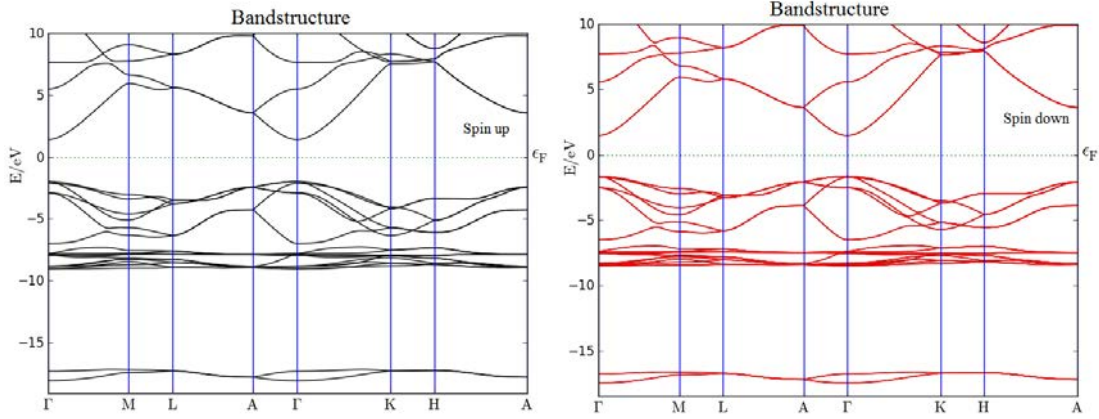
ZnO-nun qadağan zolağının eni məlum eksperimental qiymətdən çox kiçik alınmışdır (cədvəl 9). Bu isə, hesablama metodunun düzgün seçilməməsindən və yerinə yetirilmiş tədqiqatın qeyri-dəqiqliyindən xəbər verir.

İşdə ZnO-nun zona quruluşunun araşdırılması üçün müxtəlif hesablama metodları (LDA, LSDA, GGA, MGGA və SMGGA) sınaqdan keçirilmişdir. Aparılmış geniş nəzəri tədqiqatdan yalnız LSDA metodu və empirik Hubbard *U* düzəlişi nəzərə alınmaqla hesablanmış zona quruluşuna əsasən qadağan zolağın eni məlum eksperimental nəticəyə [28], [29] uyğun alınmışdır. Qadağan zolağın eninin təcrübi nəticələrə uyğun alınması məqsədi ilə istifadə etdiyimiz LSDA [9] metodunda Hubbard+*U* düzəlişi 5.1 eV olmaqla *O* atomunun 2*p*, 4.7 və 5 eV olmaqla Zn-in uyğun olaraq 3*d* və 4*s* hallarına tətbiq olunmuşdur.

ZnO yarımkəçirici kristalı üçün LDA, LSDA, GGA, MGGA, SGGGA və SMGGA metodları ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşları şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. ZnO birləşməsi üçün LDA, LSDA, GGA, MGGA, SGGGA, SMGGA metodları ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşları.

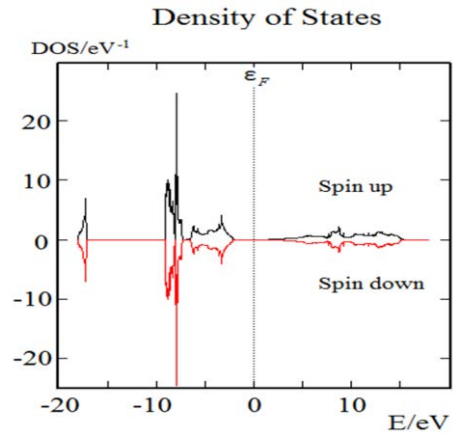


Şəkil 3. ZnO birləşməsi üçün LSDA metodu və Hubbard U empirik düzəlişləri nəzərə alınmaqla təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşları (spin yuxarı və spin aşağı hallar üçün).

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, LDA, LSDA, GGA, MGGA, SGGA, SMGGA metodları və Hubbard U düzəlişi nəzərə alınmadan yerinə yetirilmiş təməl prinsiplərdən hesablamalar nəticəsində ZnO üçün qadağan zolağın eni LDA ($E_g=0.7$ eV) LSDA ($E_g=0.8$ eV), GGA ($E_g=0.6$ eV), SGGA ($E_g=0.6$ eV) ilə məlum eksperimental nəticələrlə ($E_g=3.35$ eV [28]; 3.44 eV [29]) müqayisədə kiçik, MGGA ($E_g=3.9$ eV), SMGGA ($E_g=3.8$ eV) böyük alınmışdır. Yalnız LSDA metodu və Hubbard U düzəlişi ilə yerinə yetirilmiş hesablamalardan qadağan zolağın eninin qiyməti ədəbiyyatdan məlum eksperimental nəticələrlə [28, 29] uyğunluq təşkil edir. Belə ki, təqdim edilən işdə ZnO birləşməsi üçün təməl prinsiplərdən LSDA+ U hesablamalarından alınmış zona quruluşu və hallar sıxlığı mənzərəsinə əsasən Brillüen zonasının (BZ) mərkəzində qadağan zolağının eni məlum eksperimental işlərdəkinə [28, 29] $E_g=3.37$ eV uyğun olaraq, 3,4 eV-a bərabər alınmışdır.

ZnO birləşməsi üçün dəqiq hesab etdiyimiz hesablamadan (LSDA metodu və Hubbard- U empirik düzəlişi ilə) alınmış zona quruluşuna və hal sıxlığı

mənzərəsinə (şəkil 4) əsasən təyin olunmuş qadağan zolağın eninin məlum nəticələrlə müqayisəsi cədvəl 9-da gətirilmişdir.



Şəkil 4. ZnO birləşməsi üçün LSDA metodu və Hubbard- U düzəlişləri nəzərə alınmaqla təməl prinsiplərdən hesablanmış hal sıxlığı.

Cədvəl 8.

ZnO birləşməsi üçün LDA, LSDA, GGA, MGGA, SGGA, SMGGA və LSDA_ U metodları ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış qadağan zolağın eninin qiymətləri.

Band gap	LDA	LSDA	GGA	MGGA	SGGA	SMGGA	LSDA_ U
E_g , eV	0.7	0.8	0.6	3.9	0.6	3.8	3.36

Cədvəl 9.

ZnO birləşməsi üçün LSDA metodu və Hubbard- U empirik düzəlişi ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış qadağan zolağın eninin məlum nəticələrlə müqayisəsi.

Band gap	Hesablama									Eksperiment	
	LSDA+ U	[14], LDA	[17], GGA	[19] LDA	[25]		[26], FP-LMTO	[27]		[28]	[29]
					GGA	GGA+ U		GGA	GGA+ U		
3.4		1.26	0.970	0.9	0.749	1.12	0.95	0.7	1.72	3.35	3.44

Qeyd etmək lazımdır ki, yerinə yetirilmiş hər bir hesablamada əldə olunmuş zonaların dispersiya qanunauyğunluqları kifayət qədər yaxşı alınır. ZnO üçün ATK programında LSDA_ U metodu istifadə olunmaqla FHI ion psevdopotensialı ilə yerinə yetirilmiş

hesablamalardan birləşmənin valent zonasının tavanı və keçirici zonanın dibi Γ nöqtəsində yerləşir. Bu isə onu göstərir ki, ZnO üçün hesablanmış elektron zona quruluşuna əsasən kristalın fundamental udma kənarları düz keçidlərlə formalaşır.

- [1] *T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki et al.* Appl. Phys. Lett. 2001, 78, p. 1237
- [2] *P. Hohenberg, W. Kohn.* Phys. Rev., 1964, v.136, p. B 864.
- [3] *F. Martin, S. Matthias.* Comput. Phys. Commun., 1999, v.119, p. 67.
- [4] <http://quantumwise.com/>
- [5] *B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni.* International Journal of Quantum Chemistry, 2013, 114(1), p.14.
- [6] *H.J. Monkhorst and J.D. Pack.* Phys. Rev. B, 1976, v.13, p. 5188.
- [7] *J. Perdew and A. Zunger.* Phys. Rev. B, 1981, v. 23, p. 5048.
- [8] *W. Kohn and L. Sham.* Phys. Rev., 1965, v.140, p.A1133.
- [9] *V. Karasiev, T. Sjostrom, J. Dufty and S. Trickey.* Chemical Physics, 2014, 141, 6, p.064115.
- [10] *J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof.* Phys. Rev. Lett. 1996, 77, p. 3865.
- [11] *J. Perdew, J. Tao, V. Staroverov and G. Scuseria.* J. Chem. Phys. 2004, 120, p. 6898.
- [12] *T.Naito, X.Roca-Maza, G.Colò, and H.Liang.* Physical Review C, 2019, 99(2). p.024309-1.
- [13] *J.Sun, M.Marsman, G.Csonka, A.Ruzsinszky, P.Hao et al.* Phys.Rev. B, 2011,84, p.035117.
- [14] *S. Ghadah Alghamdi and Z. Ali.* Middle-East Journal of Scientific Research, 2013, 13 (9), p.1144.
- [15] *F.Decremps, F.Datchi, A.M.Saitta, A.Polian, S.Pascarelli, A.DiCicco, J.P.Itie and F.Baudalet.* Phys. Rev. B, 2003, 68, p.104101.
- [16] *J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin and A.C. Hess.* Phys. Phys. Rev. B, 2000, 62, p.1660.
- [17] *Z.G. Yu, H. Gong and P. Wu.* Crystal Growth, 2006, 287, p.199.
- [18] *A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller and F.Bechstedt.* Phys.Rev.B, 2008,73, p.245212.
- [19] *J.Serrano,A.H.Romero, F.J.Manjon, R.Lauck, M. Cardona and A. Rubio.* Phys. Rev. B, 2004, 69, p.094306.
- [20] *S. Limpijumnong and S. Jungthawan.* Phys. Rev. B, 2004, 70, p. 054104.
- [21] *H.Y. Wu, X.L. Cheng, C.H. Hu and P. Zhou.* Physica B, 2010, 405, p. 606.
- [22] *A.S.Mohammadi, S.M. Baizae and H. Salehi.* World Applied Sciences, 2011, 10, p.1530.
- [23] *H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W.Schiessl, M. Steiner, U. Hiller and G.M.Kalvius.* Phys. Rev. B, 1996, 53, p.11425.
- [24] *S. Desgreniers.* Physical Review B, 1998, 58 (21), p. 14102
- [25] *Y. Darma, F.G. Setiawan, M.A. Majidi, and A. Rusydi.* Advanced Materials Research, 2015, 1112, p. 41.
- [26] *P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, and H.B. Pan.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2003, 199, p.286.
- [27] *V. Pawar, P.K. Jha, S.K. Panda, P.A. Jha, and P. Singh.* Physical Review Applied, 2018, 9(5), p. 054001-1.
- [28] *K. Lin, H. Cheng, H. Hsu, L. Lin, W. Hsieh.* Chemical Physics Letters, 2005, 409, p. 208.
- [29] *D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, W.Litton, G. Cantwell and W.C. Harsch.* Phys. Rev. B, 1999, 60, 4, p. 2340.

V.N. Jafarova

AB-INITIO STUDY OF BAND STRUCTURE AND ZnO DENSITY OF STATES

The results of theoretical investigations of structural and electron properties of ZnO are given. The main calculations are carried out using the Atomistix Tool Kit (ATK) program software. The electron density functional theory (DFT), local spin density approximation and exchange-correlation functional Perdew=Burke-Erenzhorf (PBE) are used for description of structural and electron properties. Hubbard correction (LSDA+U) is used for the obtaining of forbidden band width value close to experimental one at modelling of ZnO "ideal" crystal.

В.Н. Джафарова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ZnO ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Представлены результаты теоретических исследований структурных и электронных свойств ZnO. Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix Tool Kit (ATK). Для описания структурных и электронных свойств применялись теория функционала электронной плотности (DFT), аппроксимация локальной спиновой плотности (LSDA) и обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Erenzhorf (PBE). Для получения значения ширины запрещенной зоны, близкого к экспериментальному, при моделировании "идеального" кристалла ZnO использовалась Хаббард коррекция (LSDA+U).

Qəbul olunma tarixi: 20.02.2020