

NÖQTƏVİ DEFEKTLƏRİN $GaX(X=S, Se)$ TIPLİ İKİÖLÇÜLÜ (2D) KRİSTALLARININ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ VƏ ENERGETİK PARAMETRLƏRİN SIXLIQ FUNKSIONALI NƏZƏRİYYƏSİ İLƏ HESABLANMASI

S.N. MUSTAFAYEVA, S.S. HÜSEYNOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

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

E mail: solmust@gmail.com

GaS quruluşlu laylı birləşmələrin GaS (36, 48 atomlu) və GaSe (48 atomlu) nöqtəvi defektli superqəfəslərinin sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi (DFT) metodu ilə hesablamaları aparılmışdır. Bu superqəfəslər üçün hesablanan qəfəs parametrləri təcrübi qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir. Həm Ga, həm də S vakansiyası olan superqəfəslərin zona quruluşu, hallar sıxlığı və vakansiya halları üçün atomlar arasındakı məsafə lokal sıxlıq yaxınlaşması (LDA) və ümumiləşdirilmiş qradiyent yaxınlaşması (GGA) çərçivəsində hesablanmışdır. Həm vakansiyasız, həm də təkvakansiyalı superqəfəslər üçün qadağan olunmuş zolağın eninin (ΔE_g) LDA ilə hesablanmış qiymətlərinin GaS və GaSe üçün olan təcrübi qiymətlərdən kiçik olması DFT çərçivəsində izah edilmişdir. Bu uyğunsuzluğu düzəltmək üçün, daha dəqiq desək, ΔE_g qiymətini təcrübi qiymətə uyğun tənzimləmək üçün qradiyent korreksiyası metodundan (GGA-PEA yaxınlaşması) istifadə edilmişdir. Superqəfəslərin energetik parametrlərinin hesablanmasında yalnız elektron sıxlığından deyil, həm də onun törəmələrindən və ya korrelyasiya-mübadilə funksionalına əlavələrdən (korreksiyadan) istifadə edilmişdir. Vakansiyalı GaS superqəfəsində lokal maqnitləşmə halı spin polarizasiyası nəzərə alınmaqla sıxlıq funksionalı üsulu ilə hesablanmışdır.

Açar sözlər: GaS(Se), funksional sıxlıq nəzəriyyəsi, DFT-hesablamaları, superqəfəslər, məxsusi defektlər, qəfəs və energetik parametrlər, magnit momenti

PACS: 61.72.Ji, 07.05.Tp, 74.62Dh

1. GİRİŞ

Laylı quruluşlu $A^{III}B^{VI}$ qrup xalkogenid yarımkəçiricilər (GaX ($X = S, Se$)) yüksək elektrik, optik və mexaniki xassələrlə birlikdə kristalloqrafik anizotropiya səbəbindən praktiki əhəmiyyətli materiallardır. Bu ikiölçülü (2D) laylı birləşmələr nano- və mikroelektronikada qeyri-xətti optikada, optoelektronikada, elektrik sensorlarında və teraherts cihazlarında tətbiq üçün perspektivlidir. GaS və GaSe, hekşaqonal quruluşda kristallaşan materiallardır ki, onlarda hər bir lay qatı van der Waals (VDW) qüvvələri ilə birləşən S-Ga-Ga-S tipli təkrarlanan kristalloqrafik elementlərdən ibarətdir. Laylı GaS, qadağan olunmuş zolağın eni (E_g) ~ 2.5 eV olan əsasən n -tipli yarımkəçiricidir [1]. GaSe isə $E_g \approx 2$ eV olan p -tipli elektrik xüsusiyyətlərini nümayiş etdirir [2]. GaS və GaSe əsasən elektron cihazlarda kvant nöqtələri (QDs), nano tellər və nanoçubuqlar kimi nanoölçülü quruluşlar şəklində istifadə oluna bilər [3].

Bu nanoölçülü strukturların əksəriyyəti özünü-təşkil etmə prosesləri ilə formalaşır. Elektron cihazlarda bu nanoquruluşlardan səmərəli istifadə etmək üçün özünü-təşkil etmə hadisələrini anlamaq və bu nanoquruluşların təkamülünü idarə edə bilmək vacibdir. Bu özünü təşkil edən hadisələrin səth xassələri və nanoquruluşlarda lokal deformasiya/gərginlik paylanmaları ilə əlaqəli olduğu məlumdur [4, 5]. Ancaq nanoquruluşlu materialın bu vacib xassələrini təcrübi üsullarla birbaşa ölçmək asan deyil. Digər tərəfdən, atomistik modelləşdirmə üsullarından istifadə edildikdə bu nanoölçülü xassələr olduqca effektiv şəkildə araşdırıla bilər. Nano quruluşlu materialların atom səviyyəsindəki davranışını öyrənməyin ən dəqiq üsulu ilkinlik prinsipindən (ab initio) olan hesablamalardır. Ancaq ilkinlik prinsipindən olan hesablamalarda istifadə ola biləcək atomların

sayı çox məhduddur (bir neçə yüz). Burada qeyd etmək lazımdır ki, ölçüsü 10-20 nm olan bir kvant nöqtəsində və ya kvant teldəki atomların sayı bir neçə yüz minə çata bilər. Buna görə də, nanostrukturların təkamülünün nəzəri araşdırmaları üçün milyonlarla atomu əhatə edə bilən yarıempirik atomlararası potensiala əsaslanan atomistik modelləşdirmədən də istifadə olunur.

Anizotropiya xüsusiyyətləri GaX tipli kristallarda energetik quruluşa təsir edir. GaX -də laylar daxilində olan əsasən kovalent rabitə və laylar aralarındakı zəif VDW əlaqəsi GaX -ə anizotrop xassələri verir. Məsələn, GaSe kristalından olan nazik lövhə nümunələrdən keçən, elektrik yükünün və kütləsinin ötürülməsi ilə əlaqəli olmayan həyəcanlanmış elektron halı (eksiton) [6] işində tədqiq edilmişdir. Fotoluminensensiya (FL) və absorbsiya təcrübələri, 10 K-də GaSe nümunəsinin c -oxuna perpendikulyar olaraq qütbləşən işıq vasitəsi ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, eksitonun udma maksimumu ilə FL spektri maksimumu (ən yüksək enerjili zirvəsi) arasında ~ 34 meV olan açıq enerji fərqi müşahidə olunur. Fotoluminensensiya və udma spektrlərinin temperaturdan asılılığı göstərir ki, eksitonun udma zirvəsi sərbəst eksiton və bağlı eksitonun vəziyyətləri arasındakı enerji fərqi ilə əlaqəlidir. FL zirvəsi 10 K-də bağlı eksitonun rekombinasiyasından qaynaqlanır. Güclü bağlı eksitonun bu təsiri 50 K-ə qədər sabitdir. Üstəlik, inteqral FL intensivliyinin və FL ömrünün temperaturdan asılılığı göstərir ki, FL şüalanması 0.5 meV çıxarılmış aktivasiya enerjisində malik olan qeyri-şüalanma proseslə müşahidə edilir. Beləliklə göstərilmişdir ki, GaSe nazik lövhədə bağlı eksiton və sərbəst eksiton vəziyyətləri quruluşdan asılı olaraq güclü dəyişir. Eksitonun udma maksimumu ilə 50 K-dən aşağı olan FL maksimumu arasında böyük enerji fərqi müşahidə edilir.

GaX tip 2D materialların fiziki xassələri təcrübi yollarla çoxdan tədqiq edilir [1,2], lakin müasir hesab-ama üsulları ilə GaX üçün tapılan [7, 8] və ya proqnozlaşdırılan parametrlərə defektlərin təsiri az tədqiq edilib, hesablamaların dəqiqliyi lazımı səviyyədə deyil və bəzi hallarda onlar təcrübi qiymətlərlə uzlaşmırlar. Bu uyğunsuzluqlar həm quruluş, həm kimyəvi əlaqənin xüsusiyyətləri, həm də istifadə edilən hesablama üsullarının dəqiqliyi ilə təyin edilir.

Bu işin məqsədi GaX heksaqonal quruluş tipində olan nizamlanmış vakansiyalı GaS və GaSe laylı kristalların qəfəs parametrlərini, zona-elektron quruluşlarını və maqnitlənməsini hesablamaqdır.

2. HESABLAMA METODLARI

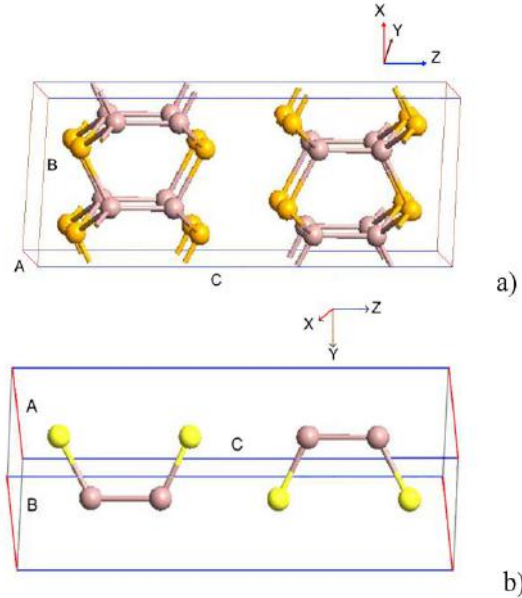
Sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (density functional theory - DFT) çərçivəsində hesablamalar lokal sıxlıq yaxınlaşmasından istifadə etməklə Atomstix ToolKit proqramı vasitəsilə yerinə yetirilmişdir. Hesablama metodikas [9, 10] işlərində yazıldığı kimi aparılmışdır. Hesablamalarda Double Zeta Polarized (DZP) bazis setləri istifadə olunmaqla, Perdew-Zunger (PZ) mübadilə korelyasiya funksionalı tətbiq olunmuşdur. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Fritz-Haber-Institute (FHI) tam relyativistik ion psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti $0.01\text{eV}/\text{Å}$, mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə $0.01\text{eV}/\text{Å}^3$ -dan kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Brillüen zonası üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi üzrə $2 \times 2 \times 2$ k -nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150 Ry-i aşmamışdır. Təməl prinsiplərdən hesablamalar GaS-in 36, 48 və GaSe-nin 32 atomlu, o cümlədən vakansiya saxlayan superqəfəsləri üçün aparılmışdır.

Sıxlıq funksional nəzəriyyəsi hesablamalarında Vyana ab initio simulyasiya paketi (VASP) kodlaşdırılmış proyektorda artırılmış dalğa (PAW) metodu tətbiq olunmuşdur və mübadilə korrelyasiya funksiyası üçün ümumiləşdirilmiş qradiyent yaxınlaşmasından (GGA) [11] istifadə olunmuşdur.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

3.1 Kristal qəfəs parametrləri

İdeal kristal, bildiyimiz kimi, dövrü qəfəs üzərində qurulmuş üçölçülü atomlardan ibarətdir. Belə bir kristalda defektlərin olması bu dövrü quruluşu pozur və materialın xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirir. GaS və GaSe kristallarında nizamlanmış nöqtəvi məxsusi defektlərin bu materialların xassələrinə təsirinə hesablanmasının nəticələrinə baxaq.



Şəkil 1. 32 atomlu GaSe (a) və GaS(b) birləşmələrinin primitiv özəyinin təsviri

Əvvəlcə GaS və GaSe laylı birləşmələri üçün quruluşun sadə (şəkil 1) halına baxaq. Şəkildə sarı rəngdə S(Se) elementi, çəhrayı rəngdə isə Ga elementi təsvir edilmişdir. Heksaqonal quruluşda olan qəfəs parametrlərində elektron xassələrinin hesablamaları üçün (GaSe)32, (GaS)36 və 48 atomlu superqəfəslərdən istifadə olunmuşdur.

Cədvəl-1-də $\text{Ga}_{18}\text{S}_{18}$ superqəfəsi üçün qəfəs parametrlərinin, qadağan olunmuş zolağın eni ΔE_g və təcrübi nəticələrin müqayisəsi verilmişdir.

Cədvəl 1.

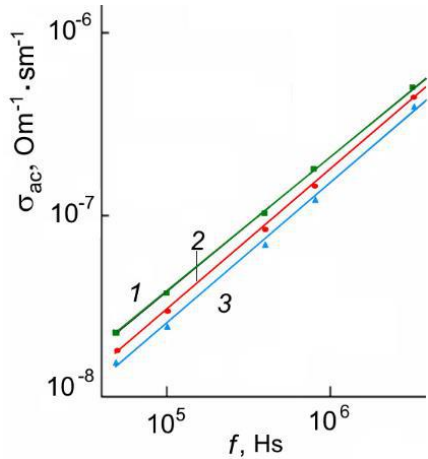
Ga ₁₈ S ₁₈ parametri	Hesablama		Eksperiment, 300 K			
	LDA	GGA	[12]	[13]	[14]	(JCPDC card, No. 30-0576)
a , Å	3.585	3.584	3.583	3.581	4.002	3.59
c , Å	15.50	15.47	14.475	15.450	15.44	15.49
ΔE_g , eV	1.65	3.83 [14]	2.51	2.53		

Kristal sonsuz təkrarlanan sıralardan, torlardan, qəfəslərdən ibarətdir və içindəki atom nümunəsinin detalları eyni şəkildə davamlı olaraq təkrarlanmalıdır. İdeal kristaldakı (o cümlədən, GaS, GaSe) bütün halların dalğa funksiyaları bütün kristalda paylanır və hər vahid qəfəsdə eyni ehtimal amplituduna malikdir. Bu səbəbdən, kristalloqrafik dövrilik (periodiklik) prinsipi, lokal vəziyyətlərin, yəni dalğa funksiyaları sonlu vahid

qəfəs xaricində məsafə ilə sönən vəziyyətlərin, mövcud olmasına icazə vermir.

Bununla belə, hər hansı bir aşqarın kristala daxil edilməsi və ya başqa bir defektin quruluşda ortaya çıxması səbəbindən, quruluşda periodiklik pozulur və lokal enerji vəziyyətlərə icazə verilir. Əksər hallarda lokal vəziyyətlər kristalın əsas energetik boşluğunda ya-

ranır ki, bu da yarımkəçiricilərin (GaS, GaSe) xassələrinə (elektrik, optik, fotovoltaiq, termoelektrik) güclü təsir göstərir.



Şəkil 2. GaS monokristalının tezlikdən asılı olan AC-keçiriciliyi: şüalanmadan əvvəl (əyri 1) və elektron şüalanmasından sonra (əyri 2 – şüalanma dozası $2 \cdot 10^{12} \text{ sm}^{-2}$) və (əyri 3 – şüalanma dozası 10^{13} sm^{-2}).

Dəyişən cərəyanda keçiriciliyin (alternating current (AC) conductivity) ölçülməsi ilə apardığımız təcrübələrin nəticələri, məsələn, GaS monokristalının ($\Delta E_g = 2.51 \text{ eV}$) elektronlarla müxtəlif dozalarda şüalandırılması göstərir ki, 300 K-də şüalanmadan əvvəl (əyri 1) və sonra (əyri 2 və 3) kristalın keçiriciliyi tezlikdən asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir (şəkil 2).

GaS monokristalının şüalanması radiasiya defektlərinin yaranmasına səbəb olur və kristalda olan defektlərin tavlınmasını və köçürülməsini stimullaşdırır. Bu hal Fermi səviyyəsinin yaxınlığındakı lokal halların enerjisinin yenidən bölgüsünə gətirib çıxarır. Buna görə də, GaS nümunəsindəki elektron şüalanma dozası toplandıqca Fermi səviyyəsinə yaxın lokallaşdırılmış halların enerji zolağı genişlənir.

3.2 GaS superqəfəsində Ga və S vakansiyası

Cədvəl 2-də 36 və 48 atomdan ibarət olan vakansiyalı GaS superqəfəslərində qəfəs parametrləri, zona quruluşu, ferromaqnit (FM) və antiferromaqnit (AFM) halları üçün alınan nəticələr verilib.

Cədvəl 2.

Ga _x S _x superqəfəsdə vakansiya halı	Vakansiyanın yaratdığı enerji səviyyəsi, eV	Lokal maqnit momenti	Vakansiyalı Ga _x S _x qəfəs parametrləri, Å
V _{Ga} (Ga ₂₃ S ₂₄)	0.45	0.395μB (FM) 0.20μB (FM) [15]	a = 3.585, c = 15.500
V _{2Ga} (Ga ₂₂ S ₂₄)	1.3	AFM	a = 3.585, c = 15.500
V _{Ga} (Ga ₁₇ S ₁)	0.6	AFM	a = 4.002, c = 15.440
V _S (Ga ₁₈ S ₁₇)	1.02	AFM	a = 4.002, c = 15.440

Hesablamalar göstərir ki, tək Ga vakansiyası ($a=3.585 \text{ Å}$, $c = 15.500 \text{ Å}$) halında superqəfəs (Ga₂₃S₂₄) V_{Ga} olan sahədə lokal maqnit momenti (μB) əldə edir. Superqəfəsin V_{Ga} nəzərən başqa sahələrində spin yuxarı və spin aşağı halların eyni olduğu müşahidə edilir ki, bu da antiferromaqnit halına uyğundur. Başqa sözlə, məxsusi Ga vakansiyaları (V_{Ga}) olduqda GaS-də vakansiya yaxınlığında lokal maqnit momenti (FM) yaranır, lakin S vakansiya halı (V_S) olduqda, isə maqnetizm müşahidə olunmur (AFM). GaS üçün bu nəticələr, yəni atomların maqnit momentlərinin uzun məsafəli ferromaqnit nizamlığının qurulması, DFT GGA yaxınlaşması ilə GaS üçün tapılan qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir [15]. GaS-in məlumat kitabından olan qəfəs parametrləri $a = 3.587 \text{ Å}$, $c = 15.492 \text{ Å}$ -dir [16].

3.3 Ga₁₇S₁₈ superqəfəsi

Nəticələrin təhlili zamanı nöqtəvi defektlərin nomenklaturasına uyğun olaraq kristaldan “çıxarılmış” A atomunun yaratdığı boşluğu, yəni vakansiyanı V_A

kimi göstərək. DFT metodlarında əsas fiziki kəmiyyət, sistemi təşkil edən bütün elektronların koordinatlarının funksiyası olan elektron sıxlığıdır (ρ). Hartree-Fock metodunda bir elektron üçün $\rho_i(r) = |\varphi_i(r)|^2$ və molekulun bütün elektronlarının yaratdığı elektron sıxlığı üçün isə $\rho_{\text{total}}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$ yazmaq olar. Sistemin hallar sıxlığını (DOS) E və $E + \delta E$ enerji aralığında olan enerji vahidi üçün icazə verilən halların sayı kimi təyin edək. Fərz edək ki, tədqiq olunan konkret kristal (sistem) hamiltonian H ilə təsvir edilmişdir və onun enerji səviyyələri E_k ilə işarə edilmişdir. Bu enerji səviyyələri diskret (ayrı) və ya arasıkəsilməz ola bilər. Bu sistemdəki hissəciklər kristaldakı atomlar kimi dövrü yerləşə bilər və ya amorf bərk maddədə olduğu kimi tamamilə təsadüfi ola bilər. Bu halda sistemin DOS üçün bu bərabərliyi yazmaq olar: $n(E) = \sum_k \delta(E - E_k)$, burada $\delta(x)$ - Dirak delta funksiyası, k - bütün mümkün hallardır.

Sıxlıq funksionalının nəzəriyyədə ümumi elektron enerjisi belə hesablanır:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (1)$$

burada T_S - Kohn-Sham orbitalarından ibarət olan Slater determinantı (S) ilə hesablanan kinetik enerji, E_{ne} - elektronların nüvələrə cəzb edilməsi enerjisi, J -

elektronların Kulon itələmə enerjisi, E_{XC} - hesablamağa daha böyük töhfə verən mübadilə-korrelyasiya funksionalıdır. Ümumi enerji E_{DFT} tənliyindən göründüyü

kimi, çox elektronlu problemin dəqiq həlli üçün, elektron korrelyasiya enerjisini ehtiva edən mübadilə-korrelyasiya enerjisini E_{XC} tapmaq lazımdır. Başqa sözlə, bir determinant olmasına baxmayaraq, sıxlıq funksional nəzəriyyəsi dalğa funksiyasının nümayişi kimi, korrelyasiya enerjisini nəzərə alır. Yeganə problem mübadilə-korrelyasiya funksionalının formasının əvvəldən

dəqiq bilinməməsidir və buna görə də, onun təxmini təsvirini axtarmaq lazımdır. Fərqli DFT üsulları bir-birindən yalnız $E_{XC}[\rho]$ funksional formasının seçilməsi, fərqli tənzimlənən parametrlər dəstinin olması ilə fərqlənir.

İlk yanaşmada, E_{XC} -ni mübadilə E_X və korrelyasiya E_C potensialına ayırmaq olar:

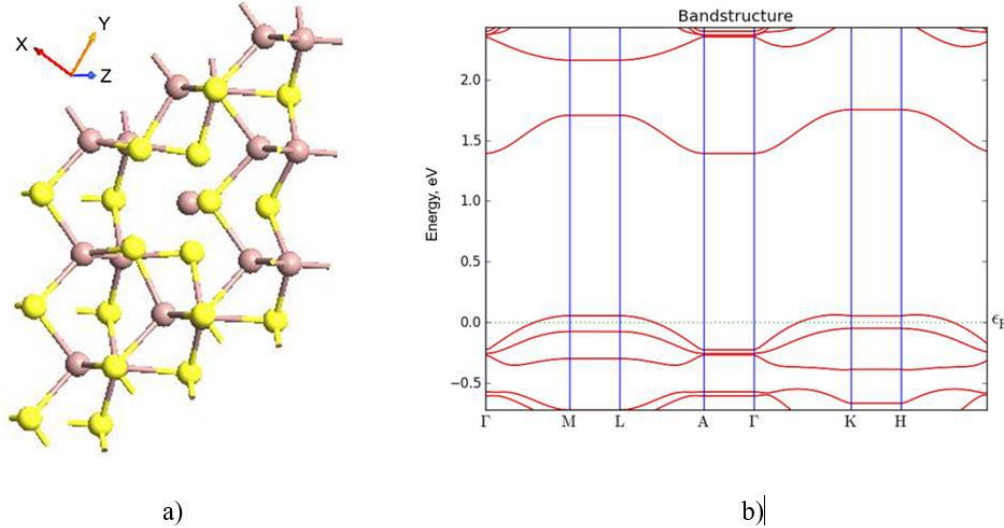
$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_X(\rho(r)) dr + \int \rho(r) \epsilon_C(\rho(r)) dr \quad (2)$$

E_X və E_C funksionallarını hesablamaq üçün sadə yaxınlaşma lokal sıxlıq approksimasiyasıdır (local density approximation – LDA; ümumi hal üçün lokal spin sıxlığı approksimasiyası – LSDA). Bu halda elektron sıxlığı elektron qaz kimi fərz edilir və sıxlıq funksiyası tədricən dəyişən qəbul edilir.

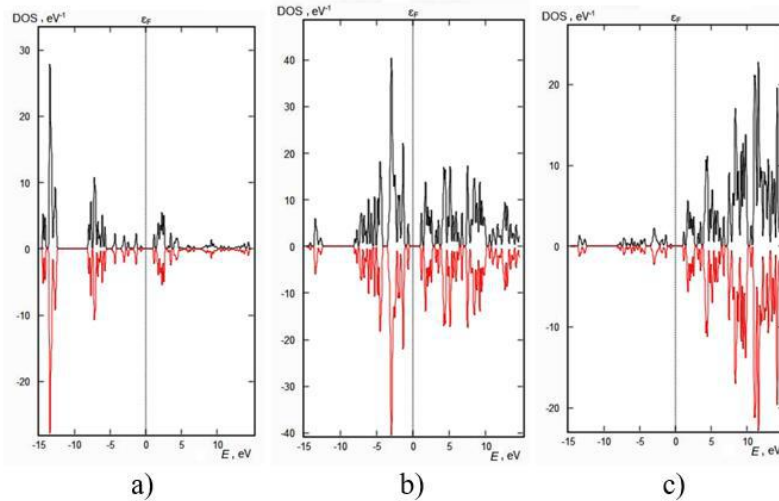
Daha dəqiq nəticələr E_X və E_C -ni yalnız ρ sıxlığı ilə deyil, həm də onun birinci ($\nabla\rho$) və ikinci ($\nabla^2\rho$) törəmələri ilə əlaqələndirən ümumi gradient yaxınlaşması (Generalized Gradient Approximation – GGA) üsulu

ilə əldə edilir. LSDA və GGA funksionalları ilə aparılan hesablamaların nəticələri aşağıda verilib.

GaS quruluş tipli laylı birləşmələrin (GaS və GaSe) superqəfəsləri üçün $n(E)$ kəmiyyətinin LSDA ilə hesablanmış qiymətləri DOS qrafikləri kimi aşağıda göstərilmişdir. 36 atomlu Ga vakansiyalı $Ga_{17}S_{18}$ superqəfəsinin (heksoqonal, $a = 4.002\text{\AA}$, $c = 15.440\text{\AA}$, fəza qrupu (194), Pearson: hP_n , Hermann-Mauguin: $P6_3/mmc$) verilmiş parametrlərində zona quruluşu və hallar sıxlığı şəkil. 3 və 4-də göstərilmişdir.



Şəkil 3. 36 atomdan ibarət olan GaS superqəfəsində (model $Ga_{17}S_{18}$) Ga vakansiya halı üçün atom quruluşu (a) və zona quruluşu (b)

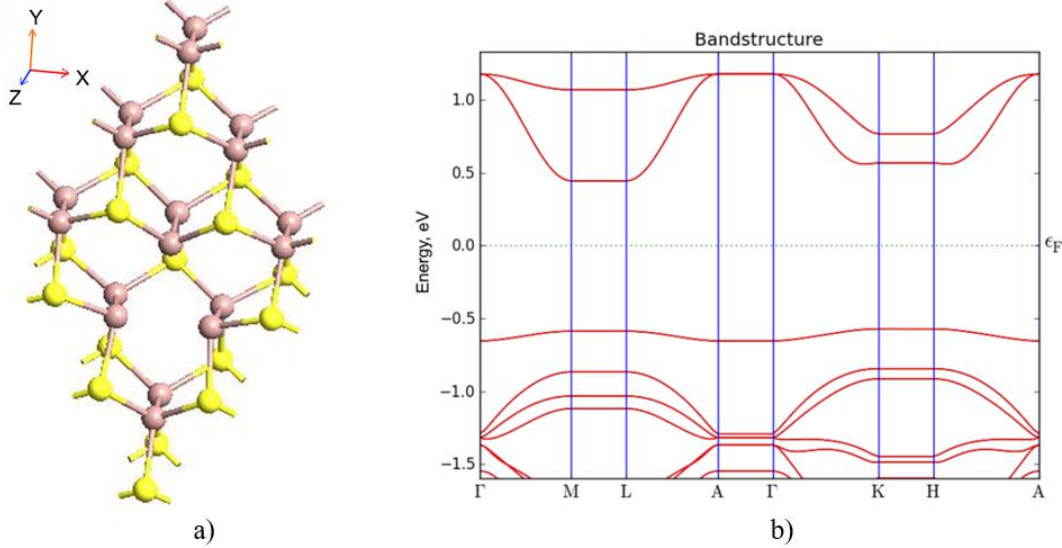


Şəkil 4. $Ga_{17}S_{18}$ -superqəfəslərinin Ga vakansiyasının spin yuxarı və spin aşağı hallarının $-s$ -, p -, d elektronlarının hallar sıxlığı qrafikləri: a) s -halı, b) p -halı, c) d -halı

DOS qrafiklərinin təhlilindən aydın olur ki, məxsusi atomlarda olan bir vakansiyalı GaS və GaSe superqəfəslərində DOS spektrləri vakansiyasız halla müqayisədə praktiki olaraq dəyişmir. Bunu, GaS laylı quruluşlu kristal üçün Ga-Ga (0.248 nm) və S-S (0.237 nm) rabitələri arasında rabitə uzunluğunun dəyişməməsi ilə bağlamaq olar [17,18].

3.4. GaS superqəfəsində S vakansiyası (Ga₁₈S₁₇)

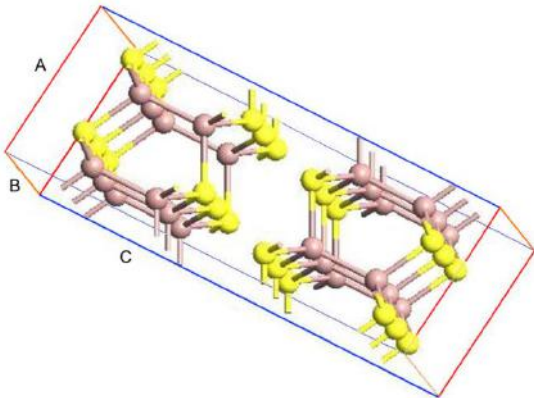
36 atomdan ibarət olan S vakansiyalı Ga₁₈S₁₇ superqəfəsinin (hexaqonal, $a = 4.002\text{Å}$, $c = 15.440\text{Å}$, fəza qrupu 194, Pearson: hP_n , Hermann-Mauguin: $P6_3/mmc$) verilmiş parametrlərində zona quruluşu şəkil 5-də göstərilmişdir.



Şəkil 5. 36 atomdan ibarət olan GaS superqəfəsində S vakansiya halı olduqda (Ga₁₈S₁₇) atom (a) və zona quruluşu (b).

Çəpinə (əyri) ($\Gamma \rightarrow K$) zonaya malik olan energetik quruluşda GaS superqəfəsində S vakansiyasının olması halında da LDA hesablamaları ΔE_g qiymətinin təcürübi qiymətə nisbətən az olduğunu göstərir (şəkil 5).

3.5. GaS superqəfəsində Ga vakansiyası (Ga₂₃S₂₄)



Şəkil 6. Ga₂₃S₂₄-də 35-ci Ga vakansiya halında atomların quruluşu

Heksoqonal 2×3 ölçüdə 48 atomdan ibarət olan Ga vakansiyalı GaS superqəfəsində (hexaqonal,

$a=3.585\text{Å}$, $c = 15.500\text{Å}$, fəza qrupu 194, Pearson: hP_n , Hermann-Mauguin: $P6_3/mmc$) atomlarının strukturu şəkil 6-da göstərilmişdir.

Hesablamalardan məlum olur ki, GaS superselində Ga vakansiyası yaratdıqda, (Ga₂₃S₂₄) qadağan olunmuş zona daxilində enerjisi 0.45eV olan energetik səviyyə yaranır. Mülliken elektron yerləşməsi analizindən bu superqəfəs üçün Ga vakansiyası halında ümumi maqnit momentinin qiyməti $0.305\mu B$ alınır. Həmçinin, iki qonşu Ga-Ga, Ga-S atomları arasında rabitə uzunluğu uyğun olaraq $d_{Ga_{40}-Ga_{41}} = 2.4\text{Å}$, $d_{Ga_{11}-S_{22}} = 2.37\text{Å}$ olduğu müəyyən edilir.

3.6 Ga₁₆Se₁₆ superqəfəsində Se vakansiyası (Ga₁₆Se₁₅)

Cədvəl 3-də GaSe birləşməsinin Se vakansiya halında qadağan olunmuş zonanın eninin, həm nəzəri, həm də təcürübi qiymələrinin müqayisəsi verilmişdir. GaSe-nin qəfəs parametrləri üçün beynəlxalq bankda verilən qiymətlər bunlardır: JCPDS card, No. 37-931; $a = 3.75\text{Å}$, $c = 15.91\text{Å}$. 32 atomdan ibarət olan superqəfəsin düzünə qadağan olunmuş zonada LDA yaxınlaşmasında $\Delta E_g = 0.99\text{eV}$ qiymətini alır.

Cədvəl 3.

Ga ₁₆ Se ₁₆ Parametrləri	Metod		
	LDA	GGA	Eksperiment, 300 K
$a, \text{Å}$	3.742	3.706	3.755 15.940 [14]
$c, \text{Å}$	15.919	15.778	2 [14]
$\Delta E_g, \text{eV}$	1.6	3 [14]	3.755 15.475 [14] 15.492 [16] 2.03 [16]

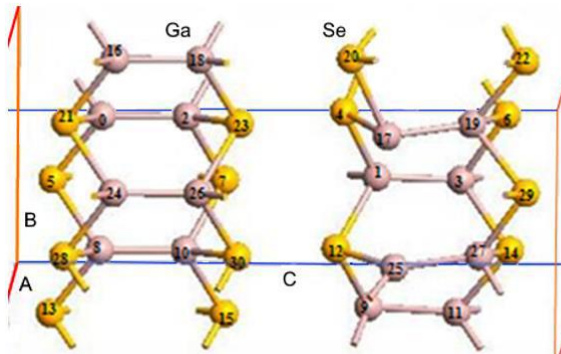
Metod	Atomlar arası əlaqə uzunluğu, Å		
	Se-Ga (laydaxili)	Ga-Ga (layarası)	Se-Se (layarası)
LDA	Se ₁₂ -Ga ₂₅ (2.466) Se ₄ -Ga ₁₇ (2.662)	Ga ₂₄ -Ga ₂₆ (2.39)	Se ₃₀ -Se ₁₂ (3.6995)
Təcrübə [16]	2.463	2.457	3.880

Cədvəl 4-də GaSe superqəfəsində Se vakansiyası halında laydaxili və laylararası rabitənin uzunluğu (Se-Ga, Ga-Ga və Se-Se) hesablanmış və təcrübi qiymətlərlə müqayisəsi verilmişdir.

Uyğun olaraq superqəfəsdə 12-ci yerdə yerləşən Se və 25-ci Ga atomları, 24-cü Ga və 26-cı Ga atomları, həmçinin 4-cü Se və 17-ci Ga, 30-cu Se və 12-ci Se

atomları arasında olan əlaqə uzunluğunun hesablanmış qiymətləri təcrübədən alınan qiymətlərlə yaxşı uzlaşır.

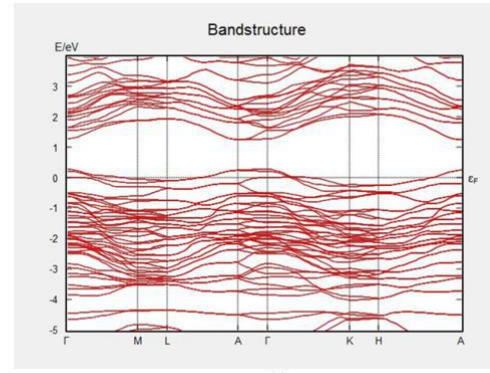
Şəkil 7-də 32 atomlu superqəfəsin (model Ga₁₆Se₁₅) 31-ci Se atomunun vakansiya halı və zona quruluşu verilmişdir. Çəhrayı rəngdə Ga və sarı rəngdə Se atomları superqəfəsdə (31-ci Se atomunun vakansiya halı) sıralanma ardıcılığı ilə nömrələnmişdir.



Şəkil 7. 32 atomlu GaSe-nin Se vakansiyalı Ga₁₆Se₁₅ superqəfəsinin atomlarının yerləşməsi (a) və zona quruluşu (b).

GaS və ya GaSe-də qəfəsin dərin mərkəzlərdə nizamlanan vakansiya halında qəfəsin relaksasiyasına baxaq. Bu vəziyyətdə, məsələn, bir Ga atomun çıxarılması dörd elektronun itirilməsi ilə nəticələnir. Bu, neytral GaS və ya GaSe, dörd müsbət yük əlavə etməyə bərabərdir. Güclü kimyəvi əlaqə modelinə uyğun olaraq yarımqəfiricinin (GaS və ya GaSe) içindəki elektronlar bu müsbət yükləri ekranlaşdırıb reaksiya verəcəklər. Beləliklə, əsasən kovalent rabitəli GaS və ya GaSe yarımqəfiricilərində olan vakansiyalar, dörd cütəlməmiş qırılmış əlaqələr əmələ gətirirlər. Dörd qırılmış kimyəvi əlaqə, qonşu əlaqələr arasında iki cüt əlaqə yaratmaq üçün "bərpa" oluna bilər. Başlanğıcda əlaqəsi qırılan atomlar arasındakı məsafələr ideal kristaldakı əlaqələrin uzunluğundan daha böyük olduğuna görə, əlaqəsi qırılan atomlar yeni əlaqə yaratmaq üçün bir-birinə yaxınlaşmalıdır. Qonşu atomların bu yerdəyişməsinə elastik enerji də daxildir ki, bu da əvvəlcə qırılan əlaqələrdə yerləşən dörd elektronun enerjisinin azalması ilə kompensasiya olunur. Hər bir yeni əlaqə bağlı vəziyyətdə iki elektron yerləşdirə bilər üçün, qırılmış əlaqədə hər bir elektronun enerjisinin azalması, örtmə parametrləri (V_{ss} , V_{pp} və V_{sp}) tərtibindədir.

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi qallium və kükürd vakansiyaları ilə nizamlanmış GaS, GaSe superqəfəslərinin qəfəs parametrlərinin hesablanan qiymətləri təcrübi məlumatlarla uyğunluq təşkil edir. Lakin ΔE_g hesablanan qiymətlərində ədəbiyyatdan məlum olan "qadağan olunmuş zona problemi" ortaya çıxır. Başqa sözlə,



GaS, GaSe superqəfəsləri üçün ΔE_g lokal sıxlıq yaxınlaşması ilə hesablanan qiymətləri təcrübi qiymətlərdən az olur.

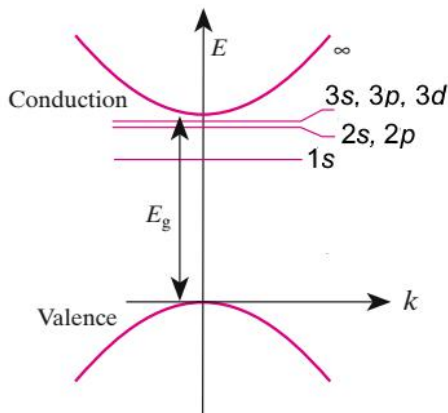
Termodinamiki nöqtəyi nəzərdən baxdıqda $T = 0$ K-də, defektəmələgəlmə reaksiyalarının hər biri üçün lazım olan və ya ayrılan enerji sistemin entalpiyasının (H) dəyişikliyi ilə bağlıdır. Sonlu temperaturda, defektəmələgəlmə reaksiya enerjisi Qibbs sərbəst enerjisindəki (G) olan dəyişiklikdir və o, entalpiyanın dəyişməsi ilə belə əlaqədardır: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, haradakı S sistemin entropiyasıdır.

Lakin həm Ga, həm də S (Se) vakansiyası olan GaS və GaSe superqəfəslərin LDA üsulla hesablanmış zona quruluşu, hallar sıxlığı və vakansiya saxlayan superqəfəslər üçün atomlararası əlaqə təcrübi qiymətlərdən fərqlənir. Yuxarıda qeyd edilən "qadağan olunmuş zona probleminin" həlli üçün DFT metodundan götürülən orbitallara uyğun olan mübadilə-korrelyasiya enerjisini uyğunlaşdırmaq lazım olur. Bu halda məsələn, ümumi gradiyent approksimasiyası (GGA) və ya gradient korreksiyası üsulunda, Hartree-Fok metodunda mübadilə enerjisi ilə eyni şəkildə hesablanan E_X enerji ifadəsinə əlavə olunan hibrid üsullardan istifadə edilir.

Tədqiq etdiyimiz bir laylı GaS-in Ga₁₈S₁₈ superqəfəsi üçün lokal sıxlıq yaxınlaşması çərçivəsində hesablanan $\Delta E_g = 1.65$ eV (Ga vakansiyası halında) və $\Delta E_g = 1.83$ eV (S vakansiya halında) qiymətlərinin GaS-in təcrübi $\Delta E_g = 2.5$ eV qiymətdən fərqi aradan

qaldırmaq üçün GGA-PBE yaxınlaşmasından istifadə edilmiş və Ga-un d -elektronlarının sıxlıq hallarına təsiri nəzərə alınmışdır. Həmçinin $\text{Ga}_{16}\text{Se}_{16}$ superqəfəsinin Ga və Se vakansiyası halında LDA-hesablanan qiymətləri ($\Delta E_g=1.6\text{eV}$ və $\Delta E_g=1.7\text{eV}$ uyğun olaraq) təcrübi qiymətdən $\sim 2.1\text{eV}$ aşağıdır. GGA-PBE yaxınlaşması ilə hesablanan ΔE_g qiymətləri təcrübədən alınan qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir.

Başqa sözlə, yuxarıda qeyd edilən ΔE_g qiymətlərindəki fərqlərin səbəbi lokal sıxlıq yaxınlaşmasında aparılan hesablamalarda ümumi enerjiyə olan əlavə təsirlərin nəzərə alınmamasıdır. Bu təsirlərdən mübadilə-korrelyasiya funksionalının optimal seçilməsi və Ga-un d -elektronlarının korrelyasiya-mübadilə funksionalına ($E_{XC}[\rho]$) təsiri ilə əlaqələndirmək olar. Parabolik keçiricilik zonası yaxınlığındakı donör atomunun (GaS və GaSe üçün Ga-un) bəzi bağlı vəziyyətlərinin sxematik diaqramı şəkil 8-də göstərilmişdir.



Şəkil 8. Qeyri parabolik keçiricilik zonası yaxınlığında ($n = \infty$) donör elektronun bağlanmış vəziyyətlərinin ($n = 1, 2$ və 3) sxematik diaqramı.

Lokal spin-polyarlaşması yaxınlaşmasında $E_{XC}[\rho]$ funksionalın formasının seçilməsi, ΔE_g qiymətini tam tənzimləməyə imkan vermir. Yuxarıda göstə-

rildiyi kimi, GaS və GaSe superqəfəsləri üçün hesablanan ΔE_g qiymətlərində daha dəqiq nəticələr E_X və E_C -ni yalnız ρ sıxlığı ilə deyil, həm də birinci (ρ) və ikinci (2ρ) törəmələri ilə əlaqələndirən gradient korreksiyası GGA-PBE üsulu ilə əldə edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

GaS və GaSe superqəfəslərinin DFT metodu ilə hesablamaları göstərir ki, 36, 48 atomdan ibarət olan GaS və 32 atomdan ibarət olan GaSe superqəfəsləri üçün hesablanan qəfəs parametrləri təcrübi qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir. Həm Ga, həm də S vakansiyası olan superqəfəslərin zona quruluşu, hallar sıxlığı və vakansiya saxlayan superqəfəslər üçün atomlararası əlaqə məsafəsi təcrübi qiymətlərdən fərqlənir. O cümlədən, qadağan olunmuş zolağın eni 2.5eV olan, bir laylı GaS-in $\text{Ga}_{18}\text{S}_{18}$ superqəfəsi üçün Ga vakansiyası halında $\Delta E_g=1.65\text{eV}$, S vakansiya halında isə $\Delta E_g=1.83\text{eV}$ uyğun qiymətlər alınmışdır. Həmçinin, $\text{Ga}_{16}\text{Se}_{16}$ superqəfəsinin Ga vakansiyası halında $\Delta E_g=1.6\text{eV}$, Se vakansiya halında $\Delta E_g=1.7\text{eV}$ uyğun qiymətlər alınmışdır ki, bu qiymətlər də təcrübi qiymətlərdən ($\sim 2.1\text{eV}$) azdır. Bu fərqlərin səbəbi lokal sıxlıq yaxınlaşmasında aparılan hesablamalarda ümumi enerjiyə olan əlavə təsirlərin nəzərə alınmamasıdır. Bu təsirlərdən əsas olanı Ga-un d -elektronlarının korrelyasiya-mübadilə funksionalına ($E_{XC}[\rho]$) təsiri təşkil edir. Lokal spin polyarlaşması yaxınlaşmasında da $E_{XC}[\rho]$ funksionalın formasının seçilməsi, ΔE_g qiymətini tam tənzimləməyə bilmir. Daha dəqiq nəticələr E_X və E_C -ni yalnız ρ sıxlığı ilə deyil, həm də birinci (ρ) və ikinci (2ρ) törəmələri ilə əlaqələndirən gradient korreksiyası (GGA-PBE yaxınlaşması) üsulu ilə əldə edilir. 48 atomlu $\text{Ga}_{24}\text{S}_{24}$ superqəfəsi üçün 35-ci Ga atomunun vakansiyası zamanı superqəfəsin vakansiya yaxınlığında atomların maqnit momentlərinin uzun məsafəli ferromaqnit nizamlığının qurulması ilə yaranan lokal maqnit momentinin hesablanmış qiyməti $\text{Ga}_{23}\text{S}_{24}$ ($0.305\mu_B$) olmuşdur ki, bu da GaS üçün məlum olan qiymətlərə ($0.20\mu_B$) yaxındır.

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Solid State Commun., 1983, vol. 45, no. 6, pp. 491-494. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90159-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90159-X)
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Mater. Chem. Phys., 1986, vol. 15, pp. 185-189. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90123-9)
- [3] D.J. Late, B. Liu, H.S.S.R. Matte, C.N.R. Rao, V.P. Dravid. Substrates. Advanced Functional Materials, 2012, vol. 22, no. 9, pp. 1894-1905. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102913>
- [4] Y. Zhang. Electronic structures of impurities and point defects in semiconductors. Chinese Physics B, 2018. vol. 27, no. 11, p. 117103. <https://doi.org/10.1088/1674-056/27/11/117103>
- [5] P.Y. Yu, M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties. 2005. Springer Berlin. Heidelberg. New York. 639 p. ISBN 3-540-41323-5
- [6] C. Wei, X. Chen, D. Li, H. Su, H. He, J.-F. Dai. Bound exciton and free exciton states in GaSe

- thin slab. Sci. Rep. 2016, vol. 6, p. 33890. <https://doi.org/10.1038/srep33890>
- [7] З.А. Джахангирли. Физика Твёрдого Тела, 2012, том 54, вып. 5, с. 1024-1027.
- [8] З.А. Джахангирли, Ф.М. Гашизмзаде, Д.А. Гусейнова, Б.Г. Мехмиев, Н.Б. Мустафаев. Физика Твёрдого Тела, 2016, том 58, вып. 9, с. 1707-1708.
- [9] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev. Physics of the Solid State, 2020, vol. 62, No. 11, pp. 2224-2231. <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
- [10] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev, D.B. Tagieva. Physics of the Solid State, 2021, vol. 63, No. 5, pp. 797-806. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.05.50822.268>
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Physical Review Letters, 1996, vol. 77, no 18, pp. 3865-3868.

- <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [12] *S.M.Asadov, S.N.Mustafaeva, A.N.Mammadov.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, vol.133, no2, pp.1135-1141.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
- [13] *C. H. Ho, S.L. Lin.* Journal of Applied Physics, 2006, vol. 100, p. 083508.
<https://doi.org/10.1063/1.2358192>
- [14] *S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, V.F. Lukichev.* Russ. Microelectronics, 2020, vol. 49, No. 6, pp. 452-465.
<https://doi.org/10.1134/S1063739721010042>
- [15] *X. Wu, X. Dai, H. Yu, H. Fan, J. Hu, W. Yao.* Condensed Matter Mesoscale and Nanoscale Physics, arXiv:1409.4733 [cond-mat.mes-hall]
- [16] *M. Isik, E. Tugay, N. Gasanly,* Optical properties of GaS crystals: Combined study of temperature dependent band gap energy and oscillator parameters, Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2017, vol.55, pp. 583-588.
- [17] *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. Springer, Berlin, Heidelberg. (2004). ISBN: 978-3-642-62332-5.
- [18] *A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier.* Phys. Status Solidi A, 1975, vol. 31, pp.469-475.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210310216>

S.N. Mustafaeva, S.S. Huseynova

INFLUENCE OF POINT DEFECTS IN THE PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL (2D) CRYSTALS GaX (X=S, Se) TYPE AND CALCULATION OF ENERGY PARAMETERS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Calculation of the GaS (36, 48 atoms) and GaSe (48 atoms) point defect supercells like as GaX layered structure-compounds were performed by the method of density functional theory (DFT). The calculated lattice parameters for these supercells accept to the experimental values. Band structure, density of states, and distance between atoms for vacancy supercells with both Ga and S vacancies were calculated within the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The values of the bandgap (ΔE_g) calculated by LDA for both without vacancy and single vacancy supercells are less than the experimental values for GaS and GaSe. In order to correction this inconsistency, the gradient correction method (GGA-PEA approximation) was used to correct the value of ΔE_g to the experimental value. The calculation of the energy parameters of supercells were used not only the electron density, also its derivatives or additions (corrections) to the correlation-exchange function. In the vacancy GaS supercell the state of local magnetization was calculated by the density functional method with allowance for spin polarization.

С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В СВОЙСТВАХ ДВУМЕРНЫХ (2D) КРИСТАЛЛОВ ТИПА GaX (X = S, Se) И РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ПЛОТНОСТИ

Расчет суперячеек с точечными дефектами GaS (36, 48 атомов) и GaSe (48 атомов), таких как слоистые структурные соединения GaX, проводился методом теории функционала плотности (DFT). Расчетные параметры решетки этих суперячеек согласуются с экспериментальными значениями. Зонная структура, плотность состояний и расстояние между атомами для вакансионных суперячеек с вакансиями Ga и S рассчитывались в рамках приближения локальной плотности (LDA) и приближения обобщенного градиента (GGA). Значения ширины запрещенной зоны (ΔE_g), рассчитанные методом LDA как для безвакансионных, так и для одиночных суперячеек, меньше экспериментальных значений для GaS и GaSe. Чтобы исправить это несоответствие, был использован метод коррекции градиента (приближение GGA-PEA) для корректировки значения ΔE_g соответствие экспериментальных значений. При расчете энергетических параметров суперячейки использовались не только электронная плотность, но и ее производные или дополнения (поправки) к корреляционно-обменной функции. В вакансионной суперячейке GaS состояние локальной намагниченности рассчитывалось методом функционала плотности с учетом спиновой поляризации.

Qəbul olunma tarixi: 17.08.2021