

ZnSe-NİN STRUKTUR VƏ ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN LSDA VƏ LSDA+U METODU İLƏ TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N. CƏFƏROVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

Az 1143, Bakı, H. Cavid pr., 131

vcafarova@beu.edu.az

Atomistic ToolKit proqram paketi istifadə olunmaqla Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında ZnSe kristalının struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Birləşmənin primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti müəyyən edilmiş və struktur parametrləri hesablanmışdır. Brillüen zonasının simmetrik nöqtələri üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərələri təyin edilmiş, Hubbard U düzəlişi tətbiq olunmaqla qadagan zolağının eni (2.7 eV, $T=300$ K) məlum eksperimental nəticəyə uyğun (2.70 eV, $T=295$ K; 2.763 eV, $T=273$ K) qiymətləndirilmişdir. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanıqoruyan Fritz-Haber-Institute ion psevdopotensialı ilə nəzərə alınmışdır. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, valent zonanın tavanı və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının mərkəzi Γ simmetrik nöqtəsində yerləşir və beləliklə, ZnSe kristalının fundamental udma kənarı düz keçidlərlə formalaşır.

Açırsözlər: ZnSe, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT), Lokal Sıxlıq Yaxınlaşması (LDA), qəfəs parametri, zona quruluşu.
UOT: 538.915

GİRİŞ

ZnSe kristalı II-VI qrup yarımkəçirici materiallar sinfinə aid olub, iki müxtəlif strukturda kristallaşır: heksaqonal vürsit və səthə mərkəzləşmiş kubik kristallar. Təqdim olunan işdəki hesablamalar heksaqonal ZnSe kristalı üçün yerinə yetirilmişdir. ZnSe yarımkəçiricisinin tədqiqat obyekti olaraq seçilməsi bu birləşmənin geniş texniki tətbiq imkanları ilə bağlıdır [1, 2]. Belə ki, birləşmə mavi-ışığı saçan diodların, qısa dalğa uzunluqlu lazerlərin, foto detektorların, günəş batareyalarının, sensorların, infraqırmızı pəncərələrin, fotovoltaiq qurğuların istehsalında geniş tətbiq olunur.

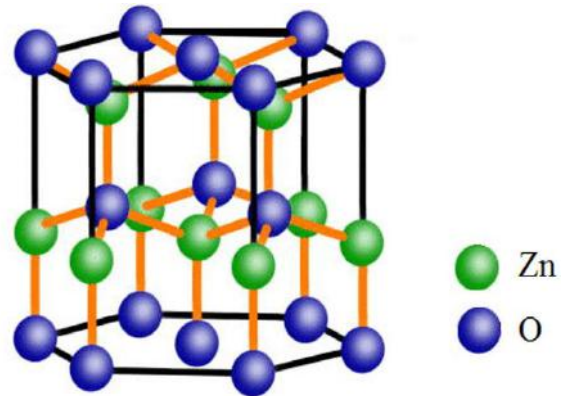
HESABLAMA METODU

Nəzəri tədqiqat işində Atomistic ToolKit (ATK) (<http://quantumwise.com/>) proqram paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [3] əsasında Lokal Spin Sıxlıq Yaxınlaşması (LDA) [4] və Hubbard U [5] metodları ilə ZnSe-in struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanıqoruyan Fritz-Haber-Institute ion psevdopotensialı [6] ilə nəzərə alınmışdır. Birləşmənin primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan kristal quruluş və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Bundan sonra Brillüen zonası (BZ) üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadagan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. BZ üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi [7] üzrə, $7 \times 7 \times 7$ k -nöqtə istifadə olunmaqla, xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Korrelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [8] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$, mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ -dan kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 75 Ha olmuşdur.

Qeyd edək ki, işdə birləşmənin qadagan zolağının eninin eksperimentdən məlum nəticəyə uyğun alınması məqsədilə Hubbard U yarıempirik düzəlişindən istifadə olunmuşdur: Zn $3d$ - halı üçün 4.5 eV və Se $4p$ - halı üçün 3.5 eV.

NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏ ZnSe-İN STRUKTUR XASSƏLƏRİ

Tədqiq edilən ZnSe heksaqonal birləşməsi C_{6v}^4 simmetriyasına, $P6_3mc$ fəza qrupuna malik olub, vürsit strukturda kristallaşır [9]. Strukturda hər bir Zn atomu təpələrində dörd ədəd Se atomu olan düzgün tetradrin mərkəzində yerləşir. Belə ki, Zn $(0, 0, 0)$ və $(1/3, 2/3, 0.5)$, Se $(0, 0, 0.3408)$ və $(1/3, 2/3, 0.8408)$ [10] atom koordinatlarını tuturlar. Əksər II-VI qrup yarımkəçiricilərdə olduğu kimi, bu birləşmənin kristal quruluşu ion rabitəsi ($\text{Zn}^{2+}\text{-Se}^{2-}$) hesabına yaranır. ZnSe heksaqonal birləşməsinin kristal quruluşu şəkil 1-də verilmişdir. İlkin strukturun qurulmasında eksperimental qəfəs parametrlərindən və atom koordinatlarından istifadə olunmuşdur. Qeyd edək ki, bütün hesablamalarda struktur üçün optimallaşdırma proseduru yerinə yetirilmişdir.



Şəkil 1. Heksaqonal ZnSe birləşməsinin kristal quruluşu.

ZnSe kristalının tam enerjisinin təməl prinsiplərdən hesablanması Funksional Sıxlıq Həyəcənlaşma Nəzəriyyəsinin [3] LSDA [4] və LSDA+U [5] metodları

çərçivəsində yerinə yetirilmişdir. Cədvəl 1-də qəfəs parametrlərinin [11] işindən götürülmüş eksperimental qiymətləri istifadə olunmaqla hesablanmış tam enerji və onun komponentləri (eV enerji vahidlərində) verilmişdir.

Hesablanmış kristal struktura əsasən müəyyən olunmuşdur ki, ZnSe-in özəyini təşkil edən Zn və Se atomları arasındakı rabitənin uzunluğu 2.39 Å, Zn-Zn və ya Se-Se rabitəsinin uzunluğu isə 3.91 Å -dir. Zn-Se

məsafəsi üçün alınmış nəticə məlum nəzəri (2.38 Å) [12] və eksperimental (2.20 Å) [13] işlərində alınmış qiymətlərlə yaxşı uyğunluq təşkil edir. ZnSe kristalı üçün təməl prinsiplərdən təyin edilmiş qəfəs sabitlərinin qiymətləri və müqayisə üçün bu parametrlərin əvvəlki işlərdən məlum qiymətləri ilə birlikdə cədvəl 2-də verilmişdir. Qeyd edək ki, strukturun qurulmasında təməl parametrlər kimi [15] işində verilmiş atom koordinatlarından istifadə edilmişdir.

Cədvəl 1.

ZnSe üçün hesablanmış tam enerji və onun komponentləri.

Tam enerji və onun komponentləri (eV)	İstifadə olunan metod	
	LSDA	LSDA+U
Kinetik enerji	3039.26247	3059.60886
Mübadilə-korelyasiya enerjisi	-1165.48481	-1167.48504
Elektrostatik enerji	-5832.31884	-5849.88077
Hubbard enerji	-	3.88614
Tam enerji	-3953.54118	-3953.87080

Cədvəl 2.

ZnSe-in DFT-LSDA və LSDA+U metodları ilə təyin edilmiş struktur parametrləri.

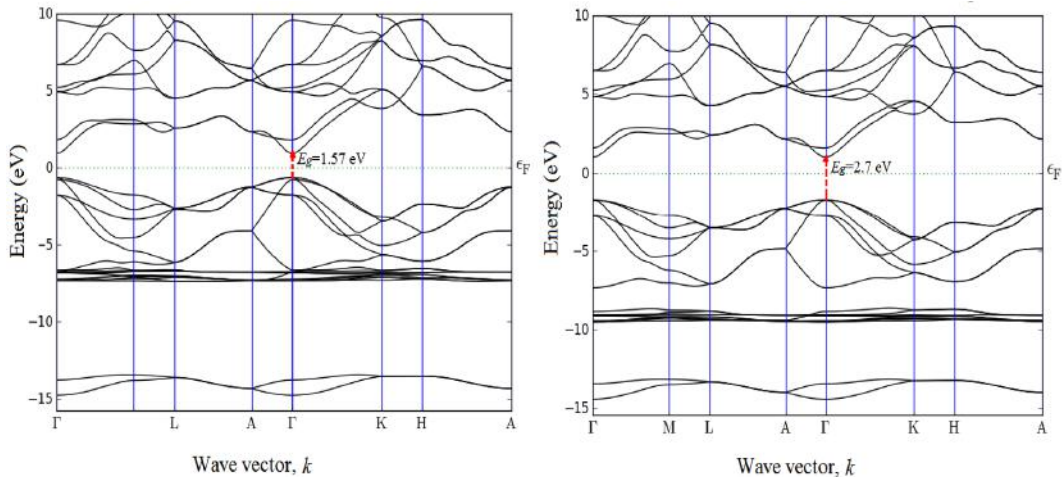
a (Å)	c (Å)	c/a	u	Ədəbiyyat
3.904	6.424	1.645	0.385	LSDA, FHI
3.918	6.394	1.632	0.385	LSDA+U, FHI
3.875	6.325	1.632	0.379	MGGA, FHI [14]
3.750	6.138	1.637	0.379	MGGA, HGH [15]
3.974	6.506	1.637	0.375	Eksp.[11]
4.003	6.540	1.634	-	Eksp.[16]
3.996	6.55	1.639	-	Eksp.[17]

ZnSe-in quruluş parametrləri üçün LSDA və LSDA+U metodları ilə hesablamalardan uyğun olaraq $a=3.904$ Å, $c=6.424$ Å və $a=3.918$ Å, $c=6.394$ Å və daxili parametr üçün isə $u=0.385$ alınmışdır ki, bu qiymətlər məlum nəzəri [14, 15] və eksperimental nəticələrə [11, 16, 17] uyğundur.

ZnSe-in ELEKTRON XASSƏLƏRİ

ZnSe-nin zona quruluşu hesablamalarına aid məlum nəzəri

işlərin tədqiqi göstərir ki, əksər nəzəri işlərdə birləşmənin qadağan zolağının eni düzgün qiymətləndirilməmişdir. Belə ki, qadağan zolağının eni üçün [18] nəzəri işində GGA metodu ilə 1.15 eV və digər nəzəri işlərdə [19, 20] isə uyğun olaraq 2.2 və 1.85 eV alınmışdır ki, bu da eksperimentdən məlum nəticələrlə (eksp.: 2.70eV ($T=295$ K) [21]; 2.763 eV ($T=273$ K) [22]) müqayisədə çox kiçikdir.



Şəkil 2. ZnSe vürsit kristalının LSDA(solda) və LSDA+U (sağda) metodları ilə hesablanmış zona quruluşları.

İşdə LSDA və LSDA+U tədqiqat metodundan istifadə etməklə ZnSe-in elektron xassələri təməl prinsiplərdən tədqiq edilmiş, birləşmənin qadağan zolağının eni qiymətləndirilmişdir. ZnSe vürsit struktur üçün DFT metodu və normanı qoruyan FHI ion psevdopotensialı ilə hesablamalardan alınmış zona quruluşu mənzərələri uyğun olaraq şəkil 2-də verilmişdir. Şəkillərdə Fermi səviyyəsi qırıq xətlərlə göstərilmişdir. DFT-LSDA ilə hesablamadan $T=300$ K temperaturda ZnSe-in qadağan zolağının eni üçün 1.57 eV alınmışdır ki, bu da məlum eksperimental qiymətlərdən çox aşağı nəticədir. Qadağan zolağın eninin eksperimental nəticələrə [21, 22] yaxın alınması məqsədlə Hubbard U yarıempirik düzəlişindən istifadə olunmuşdur. Beləliklə, LSDA+U metodu ilə ZnSe-in qadağan zolağının eni üçün 2.7 eV (eksp.: 2.70 eV ($T=295$ K) [21]; 2.763 eV ($T=273$ K) [22]) alınmışdır ki, bu da məlum eksperimental nəticələrlə çox yaxşı uyğunluq təşkil edir.

ZnSe birləşməsi üçün LSDA+U metodu ilə hesablanmış zona quruluşu mənzərəsinə əsasən valent zona quruluşunu əsasən üç qrupa ayırmaq mümkündür. Birinci qrup (-14.4÷-13.4) eV enerji oblastını əhatə etməklə, əsasən selenin 4s hallarından yaranır. İkinci qrup valent enerji zolağı (-9.53÷-8.84) eV isə sinkin 3d enerji səviyyələrindən ibarət-

dir. Yuxarı valent zonaları (-7.3÷-1.7) eV enerji aralığını əhatə etməklə əsasən selenin 4p hallarından yaranır. Valent zonanın tavanı və keçirici zonanın dibi əsasən selenin 4p və sinkin 4s hallarından təşkil olunur. Beləliklə, ZnSe-in təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşlarına əsasən valent zonasının maksimumu və keçirici zonasının minimumu Brillüen zonasının mərkəzində yerləşir.

NƏTİCƏ

İşdə Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsinə əsaslanmaqla LSDA və LSDA+U yaxınlaşmalarından istifadə edərək ZnSe heksaqonal birləşməsinin struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. ZnSe-in Hubbard U düzəlişi ilə hesablanmış zona quruluşuna əsasən təyin edilmiş qadağan zolağının eni ($E_g=2.7$ eV) məlum eksperimental işlərin nəticələrilə ($E_g=2.70$; 2.763 eV) çox yaxşı uyğunluq təşkil edir. Təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu mənzərələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq edilən ZnSe heksaqonal kristalının qadağan zolağı Brillüen zonasının mərkəzi $\Gamma(0,0,0,0)$ simmetrik nöqtəsində yerləşir və birləşmə düzkeçiricili yarımkəçiricilər qrupuna aiddir.

- | | |
|---|--|
| [1] G.F. Neumark, R.M. Park, J.M. Depuydt, Physics Today, 1994, v.47, p.26. | C.W. Zhang and P. Li, RSC Adv., 2015, v.5, p.106227. |
| [2] H. Karzel et al., Physical Review B, 1996, v. 53, p.11425. | [13] H. Park, H. Chung and W. Kim. Mater. Lett., 2013, v.99 p.172. |
| [3] P. Hohenberg, W. Khon. Phys. Rev. B, 1964, v.136, p.B864. | [14] V.N. Cəfərova. AMEA Xəbərləri, 2021, v. XLI, №2, p.121. |
| [4] R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, IX, 1989, 333 p. | [15] V.N. Cəfərova, AJP Fizika, 2021, c. XXVII, №2, s.49. |
| [5] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Phys. Rev. B 2005, v.71, p. 035105-1. | [16] W.M. Yim and E.J. Stofko. J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. Technol., 1972, v.119, p.381. |
| [6] F.Martin, S.Matthias. Comput. Phys. Commun., 1999, v. 119, p. 67. | [17] P. Kumar and K. Singh. J. Optoelectron. and Biomed. Mater., 2009, v.1, p. 59. |
| [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, 1976, v.13, p.5188. | [18] S. Dai, G. Feng, Y. Zhang, L. Deng, H. Zhang, S. Zhou, Results in Physics, 2018, v.8, p.628. |
| [8] J.Perdew, A.Zunger. Phys. Rev. B, 1981, v. 23, p. 5048. | [19] I.Khan, I.Ahmad, H.A.R.Aliabad, M.Maqbool. Materials Today: Proc., 2015, v.2, p.5122. |
| [9] S.G. Alghamdi, A.Z. Alzahrani. Middle-East J. of Sci.Research, 2013, v. 13, p.1144. | [20] C.C. Chen and H.C. Wu. Materials, 2016, v.9, p.164. |
| [10] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures 1963, v.1, p.85. | [21] D.Theis. Physica Status Solidi (b), 1977, v.79, p.125. |
| [11] C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, A.Zunger. Phys. Rev. B, 1992, v. 46, p. 10086. | [22] W.Y.Liang and A.D.Yoffe. Mathem. and Phys. Sciences, 1967, v. 300, p. 326. |
| [12] X.L.Chen, B.J. Huang, Y. Feng, P.J. Wang, | |

V.N. Jafarova

AB INITIO STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ZnSe WITHIN LSDA AND LSDA+U METHODS

The structural and electronic properties of ZnSe crystal were studied by DFT within LSDA and LSDA+U methods using Atomistix ToolKit program software. The electron-ion interactions were treated by the norm-concerning Fritz-Haber-Institute pseudopotential. The PZ exchange-correlation functional and DZP basis sets were used in resent calculations. First-principle studied reveal that the valence band maximum and conduction band minimum located at the $\Gamma(0,0,0)$ symmetric point.

V.N. СӘҒӘРОВА

В.Н. Джафарова

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ZnSe ИЗ ПЕРВЫХ
ПРИНЦИПОВ С МЕТОДАМИ LSDA И LSDA+U**

Представлены результаты теоретических исследований структурных и электронных свойств ZnSe. Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix ToolKit. Для описания структурных и электронных свойств применялись теория функционала электронной плотности в рамках LSDA и LSDA+U приближении использовались обменно-корреляционный функционал PZ и базисные наборы DZP. Исследования из первых принципов показывают, что в обычных условиях максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в точке симметрии $\Gamma(0, 0, 0)$.

Qəbul olunma tarixi: 17.02.2022