

UOT: 538.915

LSDA+U METODU İLƏ ZnSe BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

V.N.CƏFƏROVA

*Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu,
Az 1143, Bakı, H. Cavid pr., 131
vcafarova@beu.edu.az*

Daxil olub: 07.06.2022
Çapa verilib: 20.09.2022

REFERAT

Atomistic ToolKit proqram paketi istifadə olunmaqla Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında ZnSe kristalının elektron xassəsi tədqiq edilib. Birləşmənin primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti müəyyən edilməklə struktur parametrləri hesablanıb, Hubbard U düzəlişi tətbiq olunmaqla qadagan zolağın eni (2.7eV) məlum eksperimental nəticəyə uyğun (2.70eV) qiymətləndirilib. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanıqoruyan Fritz-Haber-Institute ion psevdopotensialı ilə nəzərə alınmışdır. Birləşmə üçün LSDA+U metodu ilə hesablanmış təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, valent zonanın maksimumu və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının mərkəzində yerləşir və ZnSe-in fundamental udma kənarı düz keçidlərlə formalaşır.

Açar sözlər: ZnSe, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT), Lokal Sıxlıq Yaxınlaşması (LDA), Hubbard U , elektron hal sıxlığı.

GİRİŞ

ZnSe birləşməsi II-VI qrup yarımkəçirici materiallar sinfinə aiddir, iki müxtəlif strukturda kristallaşır: heksaqonal vürsit və səthə mərkəzləşmiş kubik. Təqdim olunan işdə aparılan hesablamalar heksaqonal ZnSe kristalı üçün yerinə yetirilmişdir. ZnSe heksaqonal birləşməsi simmetriyasına, $P6_3mc$ fəza qrupuna malik olub, vürsit strukturda kristallaşır [1]. Strukturda hər bir Zn atomu təpələrində dörd ədəd Se atomu olan düzgün tetraedrin 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) [2] atom koordinatlarını tuturlar. Əksər II-VI qrup yarımkəçiricilərdə olduğu kimi, bu birləşmənin kristal quruluşu ion rabitəsi ($Zn^{2+}-Se^{2-}$) hesabına yaranır. Birləşmənin struktur parametrləri (qəfəs sabitləri və daxili parametr) üçün təməl prinsiplərdən MGGA-FHI və HGH metodları ilə yerinə yetirilmiş nəzəri tədqiqat işlərində uyğun olaraq $a=3.875\text{Å}$, $c=6.325\text{Å}$ [3] və $a=3.750\text{Å}$, $c=6.138\text{Å}$, $u=0.379$ [4] alınmışdır. Bu qiymətlər [5]

işində aparılmış eksperimentdən təyin edilmiş nəticələrlə ($a=3.974\text{Å}$, $c=6.506\text{Å}$, $u=0.375$) uyğunluq təşkil edir.

ZnSe yarımkəçiricisinin tədqiqat obyekti olaraq seçilməsi bu birləşmənin geniş texniki tətbiq imkanları ilə bağlıdır [6, 7]. Belə ki, birləşmə mavi-ışığsaçan diodların, qısa dalğa uzunluqlu lazerlərin, foto detektorların, günəş batareyalarının, sensorların, infraqırmızı pəncərələrin, fotovoltaiq qurğuların istehsalında geniş tətbiq olunur.

HESABLAMA METODU

Tədqiqat işində Atomistic ToolKit proqram paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [8] əsasında Lokal Spin Sıxlıq Yaxınlaşması (LDA) [9] və Hubbard U [10] metodu ilə ZnSe-in elektron xassəsi tədqiq edilmişdir. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri Fritz-Haber-Institute psevdopotensialı [11] 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 üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadagan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. BZ üzrə integral-lamalar Monkhorst-Pack sxemi [12] üzrə əsasən $7 \times 7 \times 7$ k -nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Korelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [13] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır. 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 müstəvi dalğalar üzrə sıraya ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150 Ry-i aşmamışdır.

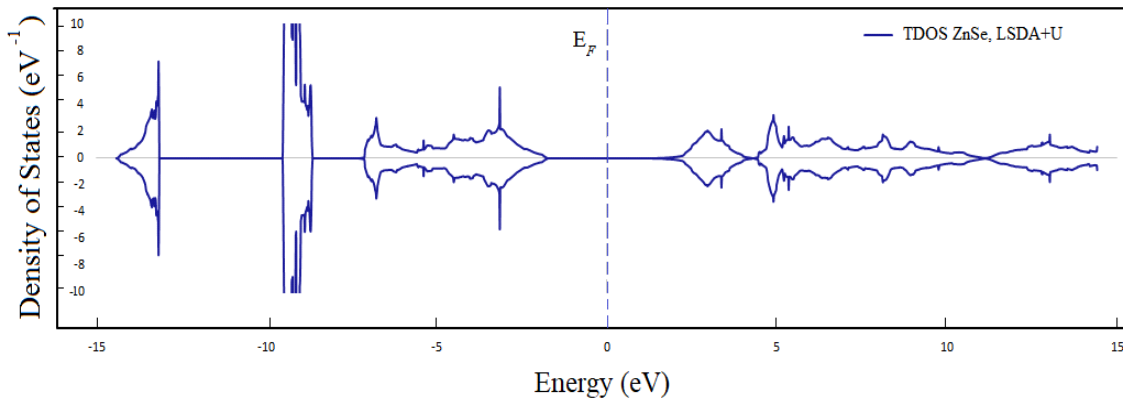
Qeyd edək ki, yerinə yetirilmiş nəzəri tədqiqat işində Zn $[\text{Ar}] + 3d^{10}4s^2$ elektron konfigurasiyasına əsasən 12, Se $[\text{Ar}] + 3d^{10}4s^24p^4$ üçün isə 6 elektron valent elektronu hesab edilmişdir. Birləşmənin qadagan zolağının eninin eksperimentdən məlum nəticəyə uyğun alınması məqsədilə hesablamalarda Zn-in $3d$ -halı üçün 4.5 eV və Se-in $4p$ -

halı üçün isə 3.5 eV Hubbard U yarıempirik düzəlişindən istifadə olunmuşdur.

NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏ ZnSe-İN ELEKTRON HAL SIXLIĞI

ZnSe-nin elektron xassələrinə aid məlum nəzəri işlərin tədqiqi göstərir ki, əksər nəzəri işlərdə birləşmənin qadagan zolağının eni düzgün qiymətləndirilməmişdir. Belə ki, qadagan zolağın eni üçün [14] nəzəri işində GGA metodu ilə 1.15 eV və digər nəzəri işlərdə [15,16] isə də uyğun olaraq 2.2 və 1.85 eV alınmışdır ki, bu da eksperimentdən məlum nəticə ilə (eksp.: 2.70 eV ($T=295 \text{ K}$) [17]) müqayisədə çox kiçikdir.

İşdə LSDA metodu və Hubbard U düzəlişi nəzərə alınmaqla ZnSe-in elektron xassələri təməl prinsiplərdən tədqiq edilmiş, bu məqsədlə tam və parsial elektron hal sıxlıqları hesablanmışdır. ZnSe vürsit struktur üçün DFT metodu və normanı qoruyan FHI ion psevdopotensialı ilə hesablanmış tam və parsial elektron hal sıxlığı mənzərələri uyğun olaraq Şəkil 1 və Şəkil 2-də verilmişdir. Qeyd edək ki, verilmiş şəkillərdə Fermi enerji səviyyəsi (E_F) qırıq xətlərlə göstərilmişdir və müsbət işarəli hal sıxlıqları mənzərələri spin-yuxarı, mənfi işarəli hal sıxlıqları isə spin-aşağı hallara uyğundur.

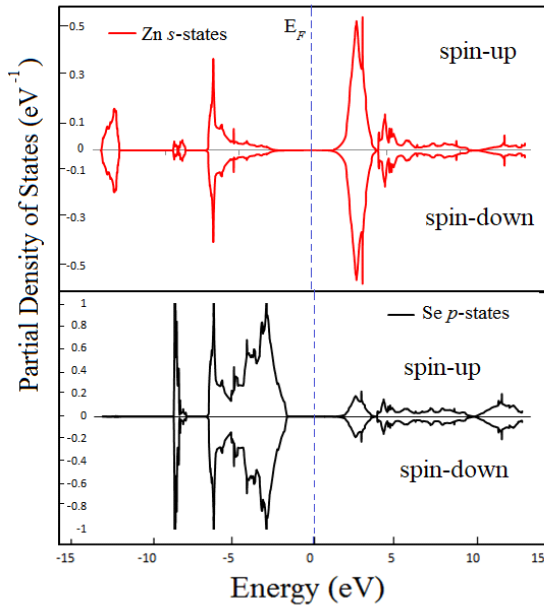


Şəkil 1

ZnSe üçün LSDA+U metodu ilə hesablanmış tam hal sıxlığı mənzərəsi.

ZnSe birləşməsi üçün LSDA+U metodu ilə hesablanmış zona quruluşu mənzərəsinə əsasən Fermi səviyyəsindən aşağıda yerləşən valent zona quruluşunu əsasən üç qrupa ayırmaq mümkündür. $(-14.4 \div -13.4) \text{ eV}$ enerji oblastını əhatə edən aşağı valent zonaları, əsasən selenin $4s$ hallarından, orta qrup valent enerji zolağı $(-9.53 \div -8.84) \text{ eV}$ isə sin-

kin $3d$ enerji səviyyələrindən törəyir. Yuxarı enerji aralığını $(-7.3 \div -1.7) \text{ eV}$ əhatə edən valent zonaları əsasən selenin $4p$ hallarından yaranır. Valent zonanın tavanı və keçirici zonanın dibi əsasən selenin $4p$ və sinkin $4s$ hallarından təşkil olunur.



Şəkil 2

ZnSe üçün LSDA+U metodu ilə hesablanmış parsial hal sıxlığı mənzərələri.

NƏTİCƏ

Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsinə əsaslanmaqla LSDA+U metodundan istifadə etməklə ZnSe-in elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Hubbard U düzəlişi ilə hesablanmış zona quruluşuna əsasən təyin edilmiş qadağan zolağın eni ($E_g=2.7\text{eV}$) məlum eksperimental işlərin nəticələri ilə ($E_g=2.70\text{eV}$) çox yaxşı uyğunluq təşkil edir. Təməl prinsiplərdən hesablanmış elektron hal sıxlığı mənzərəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq edilən ZnSe-in qadağan zolağı Brillüen zonasının mərkəzində yerləşməklə birləşmənin düzkeçidli yarımkəçiricilər qrupuna aid olduğunu göstərir.

1. S.G.Alghamdi, A.Z.Alzahrani. *Bonding Formation and Orbitals Nature of ZnO Structure*, *Middle-East Journal of Scientific Research*, **13** (2013) 1144-1149.
2. D.Karmakar, S.K.Mandal, R.M.Kadam, P.L.Paulose, A.K.Rajaraman, T.K.Nath, A.K.Das, I.Dasgupta, G.P.Das. *Ferromagnetism in Fe-doped ZnO Nanocrystals: Experimental and Theoretical investigations*, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 144404-1-144404-14.
3. V.N.Cəfərova, *ZnO və ZnSe birləşmələrinin struktur və elektron xassələrinin MGA metodu ilə hesablanması*, *AMEA-nın Xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya*, **XLI** №2 (2021) 54-58.
4. V.N.Cəfərova, *ZnSe heksaqonal birləşmənin struktur və elektron xassələrinin təməl prinsiplərdən hesablanması*, *AJP Fizika*, **XXVIII** №2 (2021) 49-51.
5. C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, A.Zunger. *Zincblende-wurtzite polytypism in semiconductors*. *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 10086-10097.
6. G.F.Neumark, R.M.Park, J.M.Depuydt. *Blue-Green Diode Lasers*, *Physics Today*, **47** (1994) 26-32.
7. H.Karzel, W.Potzel, M.Köfferlein, W.Schiessl, M.Steiner, U.Hiller, G.M.Kalvius. *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures*, *Physical Review B*, **53** (1996) 11425-11438.
8. P.Hohenberg, W.Kohn. *Inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) B864-B871.
9. R.G.Parr, W.Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, **IX** (1989) 333.
10. M.Cococcioni, S. de Gironcoli. *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method*, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 035105-1-035105-16.
11. F.Martin, S.Matthias. *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*, *Comput. Phys. Commun.*, **119** (1999) 67-79.
12. H.J.Monkhorst, J.D.Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 5188-5192.
13. J.Perdew, A.Zunger. *Self-interaction correction to density functional*, *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5048-5078.
14. S.Dai, G.Feng, Y.Zhang, L.Deng, H.Zhang, S.Zhou. *The effects of the impurity distribution on the electrical and optical properties of Cr²⁺:ZnSe nanowires: First-principles study*, *Results in Physics*, **8** (2018) 628-632.
15. I.Khan, I.Ahmad, H.A.R.Aliabad, M.Maqbool. *DFT-mBJ studies of the band structures of the II-*

- VI semiconductor *Materials Today: Proc.*, **2** (2015) 5122-5127.
16. C.C.Chen, H.C.Wu. *Electronic structure and optical property analysis of Al/Ga-Codoped ZnO through first-principles calculations, Materials*, **9** (2016) 164-172.
17. D.Theis. *Wavelength-modulated reflectivity spectra of ZnSe and ZnS from 2.5 to 8eV, Physica Status Solidi (b)*, **79** (1977) 125-130.

INVESTIGATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF ZnSe WITHIN LSDA+U METHOD

V.N.JAFAROVA

The electronic properties of ZnSe crystal were studied based on the Density Functional Theory using the Atomistic ToolKit software package. Structural parameters were calculated by determining the equilibrium state of the atoms that make up the primitive cell of the compound, and the band gap was estimated (2.7eV) corresponding to the known experimental result (2.70eV) using the Hubbard U correction. In the calculations, the electron-ion interaction was taken into account by the norm-conserving Fritz-Haber-Institute ion pseudopotential. From the first-principles calculated band structure and density of states by LSDA+U method, it was determined that the valence band structure can be divided into three groups. The maximum of the valence band and the minimum of the conduction band were located in the center of the Brillouin zone, and the fundamental absorption edge of ZnSe was formed by direct transitions.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ZnSe МЕТОДОМ LSDA+U

В.Н.ДЖАФАРОВА

Электронные свойства кристалла ZnSe изучались на основе теории функционала плотности с использованием пакета программ Atomistic ToolKit. Структурные параметры рассчитаны путем определения равновесного состояния атомов, составляющих примитивную ячейку соединения, и оценена ширина запрещенной зоны (2,7эВ), соответствующая известному экспериментальному результату (2,70эВ), с использованием поправки Хаббарда U. В расчетах электрон-ионное взаимодействие учитывалось нормсохраняющим ионным псевдопотенциалом Fritz-Haber-Institute. Из первых принципов, рассчитанных зонной структурой и плотностью состояний методом LSDA+U, было определено, что структуру валентной зоны можно разделить на три группы. Максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна и край фундаментального поглощения ZnSe образован прямыми переходами.