

UOT: 61.43.Bn; 71.20.-b; 61.72.-y; 75.50.Pp; 68.55.Ln

ZnSe və Zn_{1-x}Fe_xSe BİRLƏŞMƏLƏRİNİN ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N.CƏFƏROVA, A.Ə.HADIYEVA

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
AZ 1010, Azərbaycan, Bakı, Azadlıq pr., 20
vusale.cafarova@asoiu.edu.az

Daxil olub: 06.01.2023
Çapa verilib: 16.03.2023

REFERAT

İşdə Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi və lokal spin sıxlıq yaxınlaşması istifadə olunmaqla Quantum ATK proqram paketi çərçivəsində vürsit quruluşlu təmiz və aşqarlanmış ZnSe:Fe birləşməsinin elektron xassələri təməl prinsiplərdən tədqiq edilmiş, elektron zona quruluşları və hal sıxlığı diaqramları hesablanmışdır. Hesablamalardan bu birləşmələr üçün qadağan zolağın eni qiymətləndirilmiş, aşqarın konsentrasiyasının elektron xassələrinə təsiri araşdırılmışdır.

Açar sözlər: ZnSe, ZnSe:Fe, spin-polyarlaşmış zona quruluşu, hal sıxlığı (DOS).

GİRİŞ

II-VI yarımkeçiricilər qrupundan olan geniş qadağan zolağına (2.7 eV) malik ZnSe birləşməsinin tədqiqat obyektini seçilməsi bu birləşmənin texniki tətbiq imkanlarının geniş olması ilə bağlıdır [1,2]. Belə ki, ZnSe kristalı mavi-ışığı saçan diodların, qısa dalğa uzunluqlu lazerlərin, fotodetektorların, günəş batareyalarının, sensorların, infraqırmızı pəncərələrin, fotovoltaiq qurğuların istehsalında uğurla tətbiq olunur.

Son zamanlar 3d keçid elementləri ilə aşqarlanmış əksər II-VI qrup birləşmələrinin elektron və maqnit xassələrinin tədqiqi zamanı əldə olunan maraqlı fiziki xassələr (yarım-metal ferromaqnit xassəsi, yüksək maqnitlənmə, Küri temperaturunun otaq temperaturundan yuxarı olması və s.) tədqiqatçıların böyük marağına səbəb olmuşdur [3-5]. Sato və başqalarının işində [6] müəlliflər göstərmişdir ki, V və Cr atomları ilə aşqarlanmış ZnO, ZnS, ZnSe və ZnTe yarımkeçiriciləri yüksək Küri temperaturu materialları sırasına daxildir. Mn atomu ilə aşqarlanmış ZnSe *p*-tip yarımkeçirici birləşmədir və onun valent zonasının yuxarı kənarında *d*-halları fotoluminessensiya və magneto-optik cihazlar üçün çox perspektiv materialdır [1]. [7] və [8] tədqiqat işlərində Fe atomu ilə aşqarlanmış ZnSe birləşməsinin aşağı temperaturlarda para-

maqnit təbiətli material olduğu müəyyən edilmişdir. Dəmir (Fe²⁺) ionu ilə aşqarlanmış ZnSe birləşməsi orta infraqırmızı lazerdə lazer gücləndirici mühitə tətbiq edilmişdir və bu tip lazerlərin istehsalında geniş tətbiqə malikdir [9-11].

Tədqiqat işinin məqsədi Fe atomunun müxtəlif konsentrasiyalarının ZnSe heksaqonal birləşməsinin elektron xassələrinə təsirinin və beləliklə də, onun spintronika və opto-elektronikada texniki tətbiq imkanlarının araşdırılmasına həsr olunmuşdur. Qeyd edək ki, məlum ədəbiyyat araşdırmaları əksər nəzəri və eksperimental tədqiqat işlərinin ZnSe-nin kubik strukturuna aid olduğunu göstərir.

HESABLAMA METODU

Təqdim olunan nəzəri tədqiqat işində Atomistic ToolKit (ATK) program paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [12] əsasında lokal spin sıxlıq yaxınlaşması (LSDA) [13] ilə 32-, 64- və 96-atomdan ibarət Fe_xZn_{1-x}Se superözlərinin elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Frits-Hubbard-Institute (FHI) ion psevdopotensialları [14] ilə nəzərə alınmışdır. BZ üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi üzrə ZnSe üçün 7x7x7, ZnSe:Fe üçün isə 5x5x5 *k*-nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz

olunmuşdur. Hesablamalar zamanı sistem üçün optimallaşdırma proseduru yerinə yetirilmişdir. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti tədqiq olunan birləşmələr üçün uyğun olaraq $0.001\text{eV}/\text{Å}$ və $0.01\text{eV}/\text{Å}$, mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə $0.001\text{eV}/\text{Å}^3$ və $0.01\text{eV}/\text{Å}^3$ -dan kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 75 Ha olmuşdur. Zn üçün 12 ($5s^24d^{10}$), Se üçün 6 ($3s^23p^4$) və Fe üçün isə 8 ($3d^64s^2$) elektron valent elektronu hesab edilmişdir.

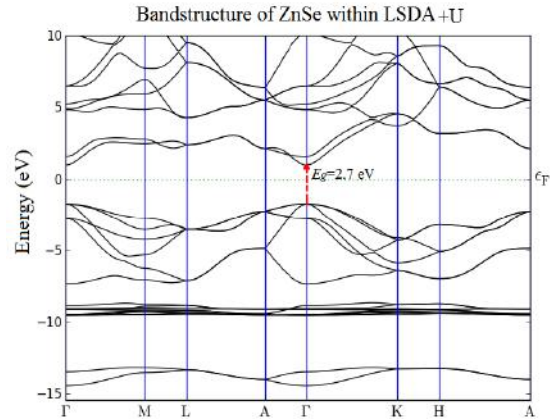
Qeyd edək ki, birləşmənin qadağan zolağının eninin eksperimentdən məlum nəticəyə uyğun alınması məqsədilə Hubbard U yarımempirik düzəlişindən: Zn-in 3d halı üçün $U=4.5\text{eV}$ və Se-nin 4p halı üçün isə $U=3.8\text{eV}$ istifadə olunmuşdur [2, 15-17].

NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏ ZnSe BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON XASSƏLƏRİ

Məqalədə DFT-LSDA və DFT-LSDA+U metodları tətbiq edilməklə ZnSe vürsət quruluşu üçün elektron xassələri- elektron zona quruluşu, tam və parsial hal sıxlıqları diaqramları hesablanmışdır. LSDA metodu ilə hesablamalardan ZnSe birləşməsinin qadağan zolağı eksperimentdən məlum qiymətə nisbətən çox kiçik (1.57eV) alınmışdır. Qadağan zolağın eninin məlum eksperimental nəticələrə yaxın alınması məqsədilə Hubbard U düzəlişindən istifadə edilmiş və nəticədə ZnSe-in qadağan zolağının eni 2.7eV -a bərabər alınmışdır. Alınmış nəticələr ədəbiyyatdan məlum qiymətlərlə (2.7eV [18]; 2.763eV [19]) müqayisə

edilərək aşağıda Cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi əksər nəzəri tədqiqat işlərində [20-22] ZnSe-in qadağan zolağının eni düzgün qiymətləndirilməmişdir, bu da hesablama metodunun doğru seçilməməsi ilə bağlıdır.

Qeyd edək ki, şəkillərdə elektron zonalarının mənfi və müsbət qiymətləri spin-aşağı və spin-yuxarı hallarını uyğundur. LSDA+U metodu və norma qoruyan FHI psevdopotensialları ilə hesablamalardan ZnSe üçün alınmış zona quruluşu və elektron hal sıxlığı mənzərələrinə əsasən valent zonasında üç hissə müşahidə edilmişdir: $-14,4$ və $-13,4\text{eV}$ enerji intervalında ən aşağı zolaq əsasən selenin 4s səviyyələrindən əldə edilir. Valent zonasının ikinci hissəsi $-9,53$ -dən $-8,84\text{eV}$ -ə qədər enerji oblastını əhatə edir və əsasən sinkin 3d hallarından törəyir. Enerji diapazonu $-7,3$ ilə $-1,7\text{eV}$ arasında olan valent zonasının daha yüksək enerji səviyyələri isə əsasən selenin 4p halları ilə formalaşır. Keçirici zonaya əsas payı sinkin 4s və selenin 4p halları verir.

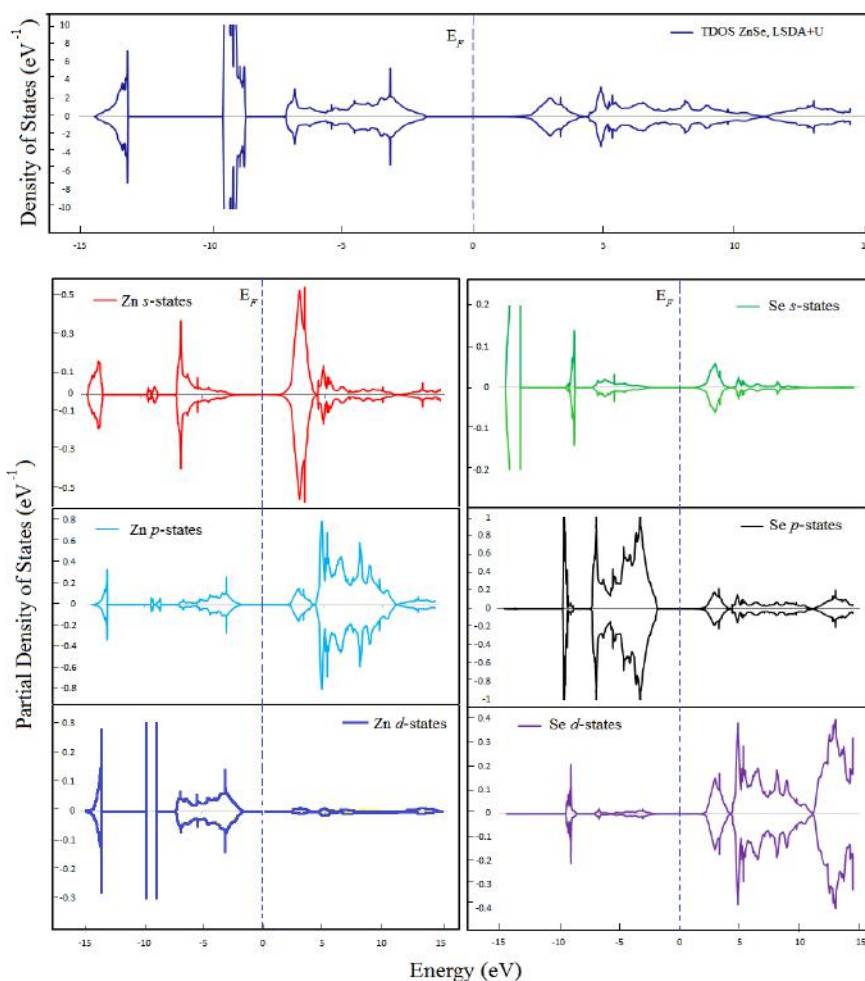


Şəkil 1

ZnSe üçün DFT-LSDA+U metodu ilə hesablanmış zona quruluşu.

Cədvəl 1

ZnSe üçün DFT metodu ilə hesablanmış qadağan zolağın eni.					
Kod	Metod	MP-qrid	Kinetik enerji, Ry	Qadağan zolağın eni, eV	Ədəbiyyat
ATK	LSDA, PZ	7×7×7, MP	150	1.57	Bu iş
ATK,	LSDA+U, PZ	7×7×7, MP	150	2.7	Bu iş
WIEN 2k	FP-LAPW	2000	6.0	2.2	Nəzəri hesabl. [20]
VASP	GGA-PBE	1×1×4, MP	36.75	1.15	Nəzəri hesabl. [21]
WIEN 2k	GGA, PBE	6×6×1, MP	7.0	1.85	Nəzəri hesabl. [22]
ATK	DFT-1/2, PBE	16×16×1	-	2.68	Nəzəri hesabl. [23]
Wavelength-modulated spectra				2.7	Eksp. [18]
Transmission Spectroscopy measurements				2.763	Eksp. [19]



Şəkil 2

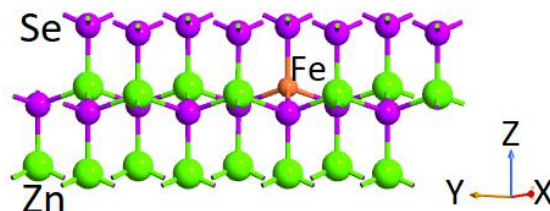
ZnSe üçün DFT-LSDA+U metodu ilə hesablanmış hal sıxlıqları diaqramları.

Beləliklə, işdə ZnSe üçün LSDA yaxınlaşması və Hubbard U yarımempirik düzəlişi nəzərə alınmaqla hesablanmış zona quruluşuna əsasən qadağan zolağın eni düzgün qiymətləndirilmiş və birləşmənin düzkeçidli yarımkəçirici olduğu müəyyən olunmuşdur. Belə ki, Valent zonasının tavanı və keçirici zonanın dibi Brillüen zonasının mərkəzi $\Gamma(0, 0, 0)$ simmetriya nöqtəsində yerləşir.

ZnSe:Fe BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRON XASSƏLƏRİ

Təqdim olunan məqalədə Fe^{2+} atomu ilə aşqarlanmış 32-, 64- və 96-atom tərkibli geniş özəklər üçün elektron xassələri araşdırılmışdır. Ferromaqnit (FM) və antiferromaqnit (AFM) spin hallarının araşdırılması məqsədilə heksaqonal quruluşlu ZnSe birləşməsindən uyğun geniş özəklər düzəldilmiş və strukturda iki Zn atomu iki $Fe^{2+} 3d$

keçid elementi ilə əvəz edilmişdir (Şəkil 3). Həmin sistemlər üçün təməl prinsiplərdən hesablamalar aşqar atomunun müxtəlif konsentrasiyalarında yerinə yetirilmişdir.



Şəkil 3

32-atomdan ibarət $Zn_{14}Fe_2Se_{16}$ -in quruluşu.

Hesablamalardan dəmir atomu ilə aşqarlanmış 16-, 32-, 64- və 96-atom tərkibli geniş özəklər üçün spin-yuxarı (\uparrow) və spin-aşağı (\downarrow) hallara uyğun qadağan zolağın eni qiymətləndirilmiş və

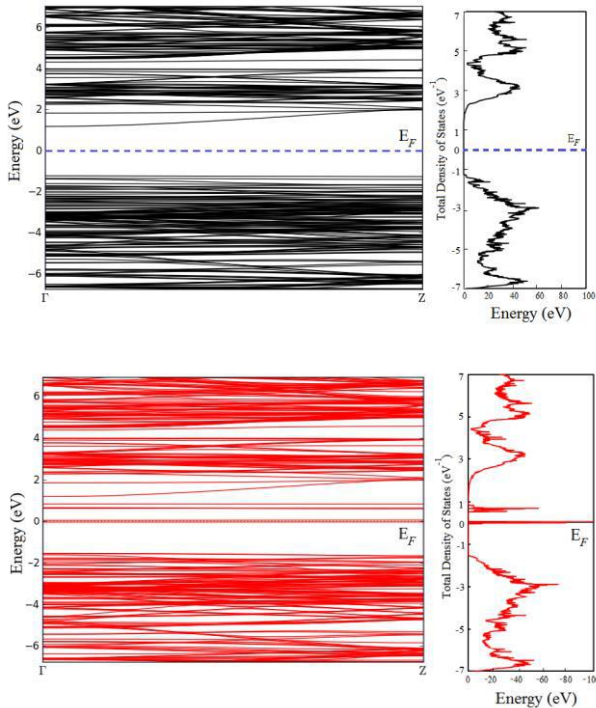
hesablamalardan alınmış nəticələr Cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Müxtəlif Zn_{1-x}Fe_xSe bərk məhlulları üçün spin-yuxarı və spin-aşağı hallara uyğun qadağan zolaqlarının eni.

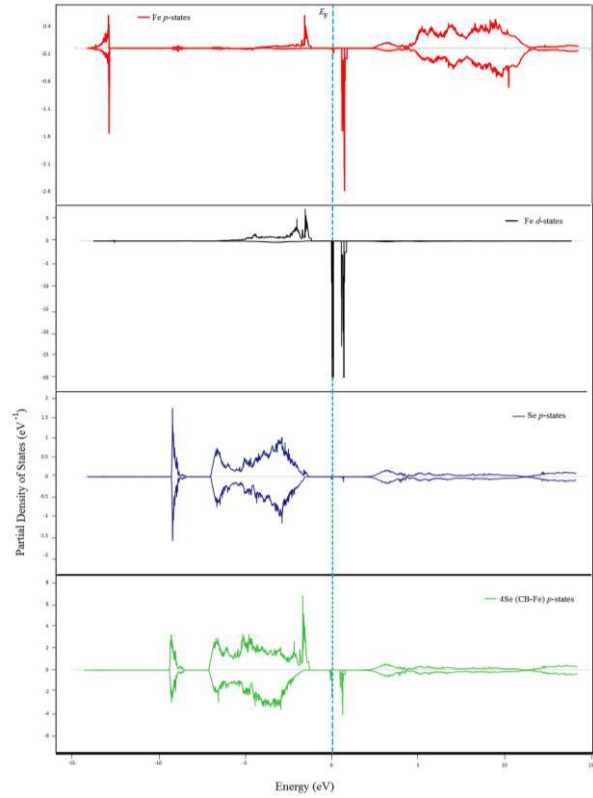
Superözəklər	x, konsent-rasiya	Qadağan zolağın eni, eV	
		Spin-yuxarı	Spin-aşağı
Zn ₁₅ Fe ₁ Se ₁₆	1/16	2.33	1.63
Zn ₃₁ Fe ₁ Se ₃₂	1/32	2.43	1.51
Zn ₄₇ Fe ₁ Se ₄₈	1/48	2.4	1.49
Zn ₁₄ Fe ₂ Se ₁₆	1/8	2.05	1.429
Zn ₃₀ Fe ₂ Se ₃₂	1/16	2.37	1.56
Zn ₄₆ Fe ₂ Se ₄₈	1/24	2.39	1.53

Təməl prinsiplərdən hesablanmış spin-polyarlaşmış elektron zona quruluşları və tam hal sıxlıqları (Şəkil 4) və parsial hal sıxlıqları mənzərələrinin (Şəkil 5) nəticələri göstərir ki, Zn(Fe)Se birləşməsi yarım-metal təbiətlidir. Şəkil 4 və 5-dən görüldüyü kimi Fe atomunun struktura daxil edilməsi hal sıxlıqları mənzərələrində dəyişikliyə səbəb olur, belə ki, aşqarın *p* və *d*-elektron halları Fermi enerji səviyyəsi yaxınlığında bir-birini qismən örtür.



Şəkil 4

Zn₄₇Fe₁Se₄₈ birləşməsi üçün DFT-LSDA+U metodu ilə spin-yuxarı (qara) və spin aşağı (qırmızı) hallarına uyğun hesablanmış zona quruluşları.



Şəkil 5

Zn₄₇Fe₁Se₄₈ üçün DFT-LSDA+U metodu ilə hesablanmış parsial hal sıxlıqları.

NƏTİCƏ

Təqdim edilən məqalədə LSDA metodu və Hubbard U yarımpirik düzəlişləri nəzərə alınmaqla təmiz ZnSe və Fe²⁺ atomunun müxtəlif konsentrasiyalarıyla aşqarlanmış vürsit strukturlu 16-, 32-, 64- və 96-atom tərkibli ZnSe geniş özəklər üçün spin nəzərə alınmaqla elektron xassələri təməl prinsiplərdən nəzəri tədqiq edilmişdir. Heç bir aşqarı olmayan ZnSe heksaqonal birləşməsi üçün zona quruluşu hesablamalarından kristalın optik udma kənarının düz keçidlərlə formalaşdığı müəyyən edilmişdir. Zn atomunun dəmir ilə əvəzlənməsi yolu ilə alınmış Zn_{1-x}Fe_xSe superözəkləri üçün yerinə yetirilmiş hesablamalardan maddənin yarımmetal xassələrinə malik olduğu təyin olunmuşdur. Tədqiq olunan sistemlər üçün spin-yuxarı hallarına uyğun zona quruluşu hesablamalarından qadağan zolağın eninin aşqarın konsentrasiyasının azalması ilə artdığı, spin-aşağı hallara uyğun hesablamalardan isə qadağan zolağın eninin aşqarın konsentrasiyasının azalması ilə azaldığı müəyyən olunmuşdur.

1. G.F.Neumark, R.M.Park, J.M.Depuydt. *Blue Green Diode Lasers, Physics Today*, **47** (1994) 26-32.
2. V.N.Cəfərova. *ZnSe-nin struktur və elektron xassələrinin LSDA və LSDA+U metodu ilə təməl prinsiplərsən tədqiqi*, *AJP Fizika*, **XXVIII** №1 (2022) 43-46.
3. H.Munekata, H.Ohno, S. von Molnar, A.Segmuller, L.L.Chang, L.Esaki. *Diluted magnetic III-V semiconductors*, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 1849-1852.
4. H.Ohno, A.Shen, F.Matsukura, A.Oiwa, A.Endo, S.Katsumoto, Y.Iye. *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs*, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 363-365.
5. T.Dietl, H.Ohno. *Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures*, *Rev. Mod. Phys.*, **86** (2014) 187-251.
6. K.Sato, H.Katayama-Yoshida. *Ab initio Study on the Magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe and ZnTe-Based Diluted Magnetic Semiconductors*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **229** (2002) 673-680.
7. H.Serre, G.Basterd, C.Rigaux, J.Mycielski, J.K.Furdyna. *Infrared Infrared Magnetoabsorption in Zero Gap $Hg_{1-x}Fe_xTe$ and $Hg_{1-x}Fe_xSe$ Mixed Crystals*, *Proc. Int. Conf. Phys. of Narrow-Gap Semicond., Linz 1981, Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin*, **152** (1982) 321-325.
8. J.K.Furdyna. *Diluted magnetic semiconductors*, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) R29-R64.
9. J.Kernal, V.V.Fedorov, A.Gallian, S.B.Mirov, V.Badikov. *3.9-4.8 μ m gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature*, *Opt. Exp.*, **13** (2005) 10608-10615.
10. N.Myong, M.S.Mirov, V.V.Fedorov, S.B.Mirov. *High-Energy Gain-Switched Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe Doped ZnSe*, *Laser Applications to Photonic Applications, CMY*, **4** (2011) 1-2.
11. S.B.Mirov, V.V.Fedorov, D.Martyshkin, I.S.Moskalev, M.Mirov, S.Vasilyev. *Progress in Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe-Doped II-VI Chalcogenides*, *IEEE J. Sel.Top. Quantum Electron.*, **21** (2015) 292-310.
12. P.Hohenberg, W.Khon. *Inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) B864-B871.
13. R.G.Parr, W.Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, *Oxford University Press, New York, Oxford*, **IX** (1989) 333.
14. 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.
15. V.N.Jafarova. *Ab-initio calculation of structural and electronic properties of ZnO and ZnSe compounds with wurtzite structure*, *Journal of Modern Physics B*, **36** (2022) 2250156-1-2250156-13.
16. V.N.Cəfərova, N.T.Məmmədov, M.A.Musayev. *Cr əvəzətməsi ilə ZnSe birləşməsinin elektron və maqnit xassələrinin təməl prinsiplərdən tədqiqi*, *AJP Fizika*, **XXVIII** №3 (2022) 46-49.
17. V.N.Cəfərova. *LSDA+U metodu ilə ZnSe birləşməsinin elektron xassələrinin tədqiqi*, *AMEA-nun Xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya*, **XLII** №5 (2022) 107-110.
18. D.Theis. *Wavelength-modulated reflectivity spectra of ZnSe and ZnS from 2.5 to 8eV*, *Physica Status Solidi (b)*, **79** (1977) 125-130.
19. W.Y.Liang, A.D.Yoffe. *Exciton Structure and Absorption edge in Hexagonal Zinc Selenide*, *Mathematical and Physical Sci.*, **300** No.1462 (1967) 326-336.
20. I.Khan, I.Ahmad, H.A.R.Aliabad, M.Maqbool. *DFT-mBJ studies of the band structures of the II-VI semiconductors*, *Materials Today: Proc.*, **2** (2015) 5122-5127.
21. 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.
22. 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.
23. D.P.Rai, A.Laref, M.Khuili, S.Al-Qaisi, T.V.Vu, D.DVo. *Electronic, magnetic and optical properties of monolayer (ML) hexagonal ZnSe on vacancy defects at Zn sites from DFT-1/2 approach*, *Vacuum*, **182** (2020) 109597-1-109597-8.

AB INITIO INVESTIGATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF ZnSe AND Zn_{1-x}Fe_xSe COMPOUNDS

V.N. JAFAROVA, A.A. HADIEVA

Using the Density Functional Theory and the local spin density approximation within the Quantum ATK software package, the electronic properties of pure and doped ZnSe:Fe compounds in various concentrations were studied from first principles, and electronic band structures and density of states diagrams were calculated. From the calculations, the width of the band gap was estimated for these compounds, and the effect of the concentration of the impurity on the electronic properties was investigated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ZnSe И Zn_{1-x}Fe_xSe ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

В.Н.ДЖАФАРОВА, А.А.ХАДИЕВА

Используя теорию функционала плотности и приближение локальной спиновой плотности в программном пакете Quantum ATK, электронные свойства чистых и легированных соединений ZnSe:Fe в различных концентрациях были изучены из первых принципов, были рассчитаны электронные зонные структуры и диаграммы плотности состояний. Из расчетов оценена ширина запрещенной зоны этих соединений и исследовано влияние концентрации примеси на электронные свойства.