

UOT: 538.915

ZnO VƏ ZnSe BİRLƏŞMƏLƏRİNİN STRUKTUR VƏ ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN MGGA METODU İLƏ HESABLANMASI

V.N.CƏFƏROVA

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

Daxil olub: 07.01.2021
Çapa verilib: 25.02.2021

REFERAT

Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması istifadə olunmaqla Quantum Wise program paketi ilə ZnO primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti hesablanmış, qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonası üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı təyin edilmiş, qadagan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri Fritz Haber Institute psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. Zn(O,Se)-in hesablanmış zona quruluşları və hal sıxlığı mənzərələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, valent zonasının tavanı və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının Γ simmetrik nöqtəsində olub, hər iki kristal düzkeçidli birləşmədir.

Açar sözlər: ZnO, ZnSe, qəfəs parametri, zona quruluşu, hal sıxlığı (DOS), Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT), meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması (MGGA).

GİRİŞ

Tədqiqat obyekti olaraq ZnO və ZnSe yarımkeçiricilərinin seçilməsi bu birləşmələrin geniş tətbiq imkanları ilə bağlıdır [1-4]. ZnO birləşməsinin istilik tutumu, istilik keçiriciliyi və ərimə temperaturunun yüksək, istidən genişlənmə əmsalının aşağı olması bu maddəni keramika istehsalı üçün faydalı material edir. Belə ki, ZnO kristalı əsasında yeni nəsil müstəvi ekran panellər, şəffaf keçirici oksidlər, işıq detektorları, işıqsacan və UB yarımkeçirici lazer diodlar və s. düzəldilir [1]. Bundan əlavə ZnO terapevtik stomatologiya, əcazçılıq, şin, boya, neft emalı sənayesi, şüşə və keramika istehsalı üçün perspektiv material hesab olunur [2]. ZnSe kristalı isə mavi-ışıqsacan diodların, qısa dalğa uzunluqlu lazerlərin, foto detektorların, günəş batareyalarının, sensorların, infraqırmızı pəncərələrin, fotovoltaiq qurğuların istehsalında geniş istifadə olunur [3,4]. Bu birləşmələr II-VI qrup yarımkeçirici materiallar sinfinə aid olub, iki müxtəlif quruluşda kristallaşırlar: heksaqonal vürsit və səthə mərkəzləşmiş kubik kristallar. Məqa-

lədə ZnO və ZnSe-in vürsit strukturları tədqiq edilmişdir.

HESABLAMA METODU

Təqdim olunan nəzəri tədqiqat işində Atomistic ToolKit (ATK) (<http://quantumwise.com/>) program paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [5] əsasında meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması (MGGA) [6] ilə ZnO və ZnSe heksaqonal kristallarının struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Hesablamalarda Double Zeta Polarized (DZP) bazis setləri istifadə olunmaqla, TB09LDA mübadilə korelyasiya funksionalı tətbiq olunmuşdur. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Fritz-Haber-Institute (FHI) [7] tam rəlyativistik ion psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. Birləşmələrin 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, qadagan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. BZ üzrə

inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi [8] üzrə $7 \times 7 \times 7$ k-nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Korelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [9] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti 0.001 eV/\AA , mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə 0.001 eV/\AA^3 -dən kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dəlgə funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150 Ry-i aşmamışdır.

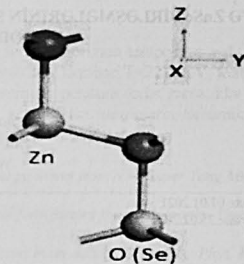
NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏLƏR Zn(O,Se)-İN STRUKTUR XASSƏLƏRİ

Tədqiq edilən ZnO və ZnSe heksaqonal birləşmələri C_{6v}^4 simmetriyasına, $P6_3mc$ fəza qrupuna malik olub, vürsit strukturunda kristallaşdırılır [10, 11]. Belə ki, Zn və O (və ya Se) atomlarından hər biri, uyğun olaraq tapələrində O (Se) və Zn atomu olan, düzgün tetraedrin mərkəzində yerləşir. Əksər II-VI qrup yarımqəiciricilərdə olduğu kimi, bu birləşmələrin kristal quruluşu ion rabitəsi ($\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$ və ya $\text{Zn}^{2+}\text{Se}^{2-}$) hesabına yaranır. Zn(O,Se) vürsit birləşməsinin kristal quruluşu Şəkil 1-də verilmişdir. Qeyd edək ki, hər iki struktur üçün optimallaşdırma prosesi yerinə yetirilmişdir. Hesablanmış kristal struktur əsasən müəyyən olunmuşdur ki, ZnO yarımqəicirici kristalında Zn-O rabitəsinin uzunluğu 1.94 \AA olub, bu nəticə ədəbiyyatdan məlum qiymətlərə uyğundur. [12] işində Zn-O rabitə uzunluğu 2.0 \AA , [13]-də GGA metodu ilə 1.99 \AA alınmışdır. Tusche və başqalarının işində [14] Rentgen Difraksiyası ölçmələrindən Zn-O məsafəsi 1.9767 \AA təyin edilmişdir. ZnSe kristalının özünü təşkil edən Zn və Se atomları arasındakı rabitənin uzunluğu 2.3 \AA -ə bərabər olmuşdur. [15] işdə Zn-Se məsafəsi üçün 2.2 \AA alınmışdır.

Strukturun qurulmasında ilkin parameter kimi aşağıda Cədvəl 1-də verilmiş atom koordinatlarından istifadə edilmişdir.

ZnO və ZnSe kristalları üçün təməl prinsiplərdən təyin edilmiş qəfəs sabitlərinin qiymətləri uyğun olaraq Cədvəl 2 və Cədvəl 3-də gətirilmişdir. Aşağıdakı cədvəllərdə müqayisə üçün qəfəs

parametrlərinin əvvəlki işlərdən məlum qiymətləri də verilmişdir.



Şəkil 1
Zn(O,Se)-in kristal quruluşu.

Hesablamalarda Zn və O (Se) üçün istifadə edilən atom koordinatları.

Atom	Atom koordinatları		
	x	y	z
Zn	0.3333	0.6667	0.0000
O (Se)	0.3333	0.6667	0.345 (0.375)

Cədvəl 1

ZnO-in MGGA-FHI metodu ilə təyin edilmiş qəfəs parametrləri.

$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Ədəbiyyat
3.186	5.119	
3.312	5.322	[16]
3.183	5.124	[17]
3.250	5.204	Eksp. [18]

Cədvəl 3

ZnSe-in MGGA-FHI metodu ilə təyin edilmiş qəfəs parametrləri.

$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Ədəbiyyat
3.980	6.530	
3.974	6.51	[19]
3.974	6.506	Eksp. [20]

Hesablamalardan ZnO heksaqonal kristalı üçün $a=3.186 \text{ \AA}$, $c=5.119 \text{ \AA}$ (eksp.: $a=3.250 \text{ \AA}$ and $c=5.204 \text{ \AA}$ [18], ZnSe üçün $a=3.980$, $c=6.530 \text{ \AA}$ (eksp.: $a=3.974$ və $c=6.506 \text{ \AA}$ [20]) alınmışdır. Göründüyü kimi, hər iki birləşmə üçün təməl prinsiplərdən təyin olunmuş struktur və qəfəs parametrlərinin qiymətləri məlum eksperimental və digər nəzəri işlərin nəticələri ilə yaxşı uzlaşır.

Zn(O,Se)-İN ELEKTRON XASSƏLƏRİ

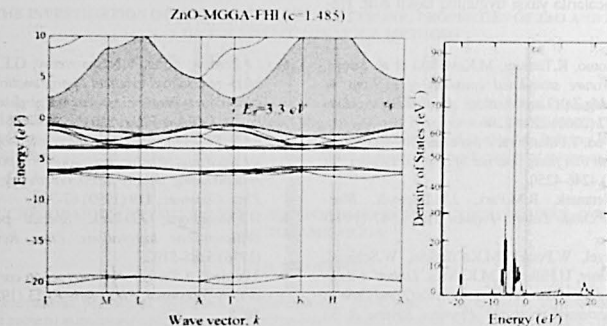
İşdə MGGA tədqiqat metodundan istifadə etməklə ZnO və ZnSe-in elektron xassələri təməl prinsiplərdən tədqiq edilmiş, bu birləşmələrin qadağan zolaqlarının eni qiymətləndirilmişdir. ZnO və ZnSe vürsit birləşmələri üçün DFT-MGGA metodu və normanı qoruyan FHI tam rehyativistik ion psevdopotensialları ilə hesablamalardan alınmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərələri uyğun olaraq Şəkil 2 və Şəkil 3-də verilmişdir. Şəkillərdə Fermi səviyyəsi qırx xətlə göstərilmişdir.

Hesablamalardan $T=300 \text{ K}$ temperaturda ZnO və ZnSe-in qadağan zolaqlarının eni üçün uyğun olaraq 3.3 (eksp.: 3.3 eV [21]; 3.37 eV [22]) və 2.66 eV (eksp.: 2.70 eV ($T=295 \text{ K}$) [23]; 2.763 eV

($T=273 \text{ K}$) [24]) alınmışdır ki, bu da məlum eksperimental qiymətlərə uyğundur.

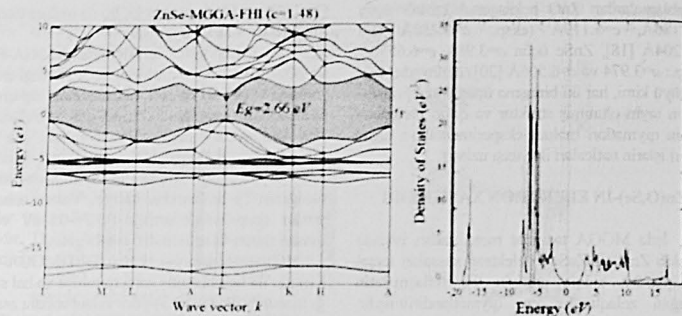
ZnO üçün təməl prinsiplərdən MGGA-FHI ilə hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsinə (Şəkil 2) əsasən valent zonası üç qrupa bölmək olar. Aşağı zona (birinci qrup) -20.3 -dən -19.4 eV -ə qədər enerji oblastını əhatə edir və oksigenin $2s$ hallarından törəyir. İkinci hissə $(-6.9 \sim -6.3 \text{ eV})$ enerji oblastını əhatə etməklə əsasən oksigenin $2p$ hallarından törəyir. Valent zonasının yuxarı qrup enerji aralığı $(-3.7 \sim -0.8 \text{ eV})$ olub, əsasən sinkin $4s$ hallarından əmələ gəlir.

ZnSe birləşməsi üçün DFT-MGGA-FHI metodu ilə hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsinə (Şəkil 3) görə valent zonası əsasən iki qrupa ayırmaq mümkündür. $(-18 \sim -17.2 \text{ eV})$ enerji aralığını əhatə edən birinci qrup selenin s hallarından törəyir. Bu qrup $(-7.9 \sim -0.8 \text{ eV})$ enerji oblastını əhatə edən selenin p və əsasən də sinkin d hallarından (ikinci hissə) ayrılır. Beləliklə, valent zonasının təməli və keçirici zonasının dibi əsasən sinkin və selenin d hallarından törəyir. Beləliklə, hesablanmış zona quruluşu mənzərəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq edilən ZnO və ZnSe heksaqonal kristalları qadağan zolağı Brillüen zonasının mərkəzi $\Gamma(0,0,0)$ nöqtəsində yerləşməklə düzkeçirli yarımqəiciricilər qrupuna aiddir.



Şəkil 2

ZnO vürsit kristalının DFT-MGGA-FHI metodu ilə hesablanmış zona quruluşu (solda) və hal sıxlığı (sağda).



Şəkil 3

ZnSe vürsiti kristalının DFT-MGGA-FHI metodu ilə hesablanmış zona quruluşu (solda) və hal sıxlığı (sağda).

NƏTİCƏ

Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsinə əsaslanaraq meta-Ümumiləşmiş Qridient Yaxınlaşmasından istifadə etməklə ZnO və ZnSe heksaqonal birləşmələrinin struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. ZnO ($E_g=3.3\text{eV}$) və ZnSe-in ($E_g=2.66\text{eV}$) hesablanmış zona quruluşuna əsasən təyin edilmiş qadağan zolağın ən eksperimental işlərin nəticələri ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir. He-

sablamlar göstərir ki, hər iki birləşmə düzkeçicili yarımkəçirici olub, valent zonasının maksimumu və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının Γ nöqtəsində yerləşir.

Təqdim olunan nəzəri tədqiqat işinin yerinə yetirilməsində göstərdiyi texniki dəstəyə görə AMEA Fizika İnstitutunun baş mütəxəssisi Ceyhun Akif oğlu Quliyevə dərin təşəkkürümü bildirirəm.

1. A.Ohtomo, K.Tamura, M.Kawasaki et al. *Room-temperature stimulated emission of excitons in ZnO(Mg,Zn)O superlattices*. *Applied Physics Letters*, **77** (2000) 2204-2206.
2. Y.Z.Yoo, T.Fukumura, Z.Jin et al. *ZnO-CoO solid solution thin films*. *Journal of Applied Physics*, **90** (2001) 4246-4250.
3. G.F.Neumark, R.M.Park, J.M.Depuydt. *Blue-Green Diode Lasers*. *Physics Today*, **47** (1994) 26-32.
4. H.Karzel, W.Potzel, M.Köfelerlein, 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.
5. P.Hohenberg, W.Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev. B*, **136** (1964) B864-B871.
6. J.P.Perdew, J.Tao, V.N.Staroverov, G.E.Scuseria. *Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional*. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 6898-6911.
7. 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.
8. H.J.Monkhorst, J.D.Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 5188-5192.
9. J.Perdew, A.Zunger. *Self interaction correction to density functional*. *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5048-5078.
10. S.Z.Karazhanov, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvag, B.G.Svensson. *Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study*. *Physical Review B*, **75** (2007) 155104-15-14.
11. H.Morkoç, Ü.Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH.

(Chapter 1. General Properties of ZnO, pp. 1-76) (2009) 488.

12. S.G.Alghamdi, A.Z.Alzahrani. *Bonding Formation and Orbital Nature of ZnO Structure*. *Middle-East Journal of Scientific Research*, **13** (2013) 1144-1149.
13. Z.G.Yu, H.Gong, P.Wu. *Lattice dynamics and electrical properties of wurtzite ZnO determined by a density functional theory method*. *Journal of Crystal Growth*, **287** (2006) 199-203.
14. C.Tusche, H.L.Meyerheim, J.Kirschner. *Observation of Depolarized ZnO (0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets*. *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 026102-1-4.
15. A.N.Rosli, N.A.Zabidi, H.A.Kassim. *Ab initio calculation of vibrational frequencies of ZnSe and the Raman spectra*. *Frontiers in Physics*, **1588** (2014) 265-270.
16. V.N.Jafarova, G.S.Orudzhev. *Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GG4) and LDA(GGA)+U methods*. *Solid State Communications*, **325** (2021) 114166-114170.
17. S.I.impjunnong, S.Jungthawan. *First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: A case of a low-transformation barrier*. *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 054104-1-4.
18. H.Karzel, W.Potzel, M.Köfelerlein, W.Schiessl, M.Steiner, U.Hiller, G.M.Kalvius. *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures*. *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 11425-11438.
19. D.P.Rai, A.Laref, M.Khulili, S.Al-Qaisi, T.V.Vu, D.D.Vo. *Electronic, magnetic and optical properties of monolayer (ML) hexagonal ZnSe on vacancy defects at Zn sites from DFT-1/2 approach*. *Vacuum*, **182** (2020) 109597-109604.
20. C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, A.Zunger. *Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors*. *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 10086-10097.
21. C.Dong, C.Persson, L.Vayssieres, A.Augustsson et al. *Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation*. *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 195325-1-5.
22. M.H.Huang, S.Mao, et al. *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*. *Science*, **292** (2001) 1897-1899.
23. D.Theis. *Wavelength-modulated reflectivity spectra of ZnSe and ZnS from 2.5 to 8eV*. *Physica Status Solidi (b)*, **79** (1977) 125-130.
24. By W.Y.Liang and A.D.Yoffe. *Exciton Structure and Absorption edge in Hexagonal Zinc Selenide*. *Mathematical and Physical Sciences*, **300** (1967) 326-336.

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ZnO AND ZnSe COMPOUNDS WITHIN MGGA METHODS

V.N.JAFAROVA

The structural and electronic properties of ZnO and ZnSe crystals were studied by DFT-MGGA-FHI method within meta-General Gradient Approximation using Atomistix ToolKit program software. The electron-ion interactions were treated by the Fritz-Haber-Institute pseudopotential. The TB09LDA exchange-correlation functional and Double Zeta Polarized basis sets were used in calculations. First-principle studied reveal that the valence band maximum and conduction band minimum located at the Γ point.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ZnO И ZnSe МЕТОДАМИ MGGA

В.Н.ДЖАФАРОВА

Представлены результаты теоретических исследований структурных и электронных свойств ZnO и ZnSe. Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix ToolKit. Для описания структурных и электронных свойств применялась теория функционала электронной плотности в рамках мета-обобщенного градиентного приближения и использовались обменно-корреляционный функционал TB09LDA и базисные наборы Double Zeta Polarized. Исследования из первых принципов показывают, что в обычных условиях максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в точке симметрии Γ .