

## LDA(GGA), LDA(GGA)+U METODLARI İLƏ ZnO KRİSTALININ STRUKTUR VƏ ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N. CƏFƏROVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

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

e-mail: [vcafarova@beu.edu.az](mailto:vcafarova@beu.edu.az)

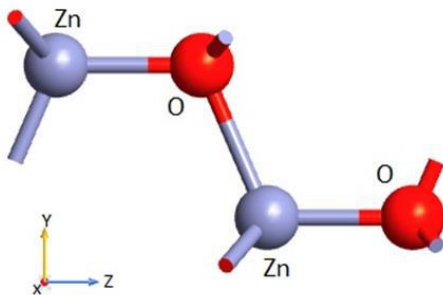
Təqdim olunan işdə Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında Lokal Sıxlıq və Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşmaları istifadə olunmaqla, Quantum Wise proqram paketi vasitəsilə ZnO primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonası üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadağan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. Qadağan zolağın eninin eksperimental qiymətə uyğun alınması məqsədilə yarıempirik Hubbard  $U$  düzəlişindən istifadə olunmuşdur. Təməl prinsiplərdən hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri FHI psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. ZnO-nun zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, valent zonasının tavanı və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının  $\Gamma$  simmetrik nöqtəsində olub, düzkeçidli birləşmədir.

**Açar sözlər:** ZnO, qəfəs parametri, zona quruluşu, hal sıxlığı, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi, Lokal Sıxlıq Yaxınlaşması, Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması

**UOT:** 538.915

Tədqiqat obyekti olaraq ZnO yarımkeçirici kristalının seçilməsi onun geniş tətbiq imkanları (terapevtik stomatologiya, əcazılıq, şin, boya, neft emalı sənayesi, şüşə və keramika istehsalı) ilə bağlıdır. ZnO birləşməsinin istilik tutumu, istilik keçiriciliyi və ərimə temperaturunun yüksək, istidən genişlənmə əmsalının aşağı olması bu maddəni keramika istehsalı üçün faydalı material edir. Bundan başqa, ZnO kristalı əsasında yeni nəsil müstəvi ekran panellər, şəffaf keçirici oksidlər, işıq detektorları, işıq saçan və UB yarımkeçirici lazer diodlar və s. düzəldilir.

Tədqiq edilən ZnO heksoqonal birləşməsi  $C_{6v}^{4-}$  simmetriyasına,  $P6_3mc$  fəza qrupuna malik olub, vürsit strukturda kristallaşır [1]. Belə ki, Zn və O atomlarından hər biri, uyğun olaraq təpələrində O və Zn atomu olan, düzgün tetraedrin mərkəzində yerləşir. Əksər II-VI qrup yarımkeçiricilərdə olduğu kimi, ZnO-nun kristal quruluşu ion rabitəsi ( $Zn^{2+}-O^{2-}$ ) hesabına yaranır. ZnO -nun kristal quruluşu şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. ZnO-nun kristal quruluşu.

İşdə Atomistic ToolKit (ATK) (<http://quantumwise.com/>) proqram paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [2] əsasında Lokal Sıxlıq (LDA) [3] və Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşmaları (GGA) [4] ilə ZnO heksoqonal kristalının struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. LDA və GGA yaxınlaşmalarında Double

Zeta Polarized (DZP) bazis setləri istifadə olunmaqla, uyğun olaraq Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5] və Perdew-Zunger (PZ) [6] mübadilə korrelyasiya funksionalları tətbiq olunmuşdur. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Fritz-Haber-Institute (FHI) [7] tam relyativistik ion psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. Əvvəlcə ZnO primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan kristal quruluşu və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonası (BZ) üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadağan zolağın eni qiymətləndirilmişdir. Zona quruluşunun dəqiq hesablamaları Hubbard  $U$  empirik düzəlişi [8] nəzərə alınmaqla təməl prinsiplərdən yerinə yetirilmişdir. Bu metodun böyük uğurla tətbiq olunması onun sadə şəkildə ifadə olunması, hesablamaların qısa zamanda yerinə yetirilməsi və eləcə də, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsində istifadə olunan funksionalların qeyri-dəqiqliyinin aradan qaldırılması ilə əlaqədardır. BZ üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi [9] üzrə  $7 \times 7 \times 7$   $k$ -nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Korrelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [6] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır. Baxılan halda kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə  $0.01 \text{ eV/\AA}^3$ -dən kiçik olana qədər, yəni tarazlıq quruluş parametrlərinə gətirilənə qədər optimallaşdırma proseduru davam etdirilmişdir. Dalğa funksiyalarının ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti  $150 \text{ Ry}$ -i aşmamışdır.

İşdə LDA və GGA tədqiqat metodlarından istifadə etməklə ZnO birləşməsi üçün qəfəs parametrlərinin və qadağan zolağının eninin hesablamaları yerinə yetirilmiş, uyğun olaraq cədvəl 1 və cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəllərdə müqayisə üçün əldə olunan digər nəzəri və eksperimental işlərin nəticələri də gətirilmişdir.

Cədvəl 1.

ZnO birləşməsi üçün LDA və GGA yaxınlaşmaları ilə hesablamalardan alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri.

Qəfəs parametri	Hesablama				Eksperiment	
	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PBE [10]	LDA-PW [11]	[12]	[13]
$a$ , Å	3.276	3.312	3.292	3.219	3.281	3.258
$c$ , Å	5.279	5.322	5.292	5.197	5.256	5.220
$c/a$	1.61	1.60	1.60	1.61	1.60	1.60

Cədvəl 2.

ZnO birləşməsi üçün LDA və GGA metodu ilə hesablamalardan alınmış qadağan zolağının eninin qiymətləri.

Komputer kodu	Metod	Kinetik enerji, eV	MP: qrid	Qadağan zolağın eni, eV	Ədəbiyyat
ATK	LDA-PZ	3265	7×7×7	0.7	Hesablama
CASTEP	LDA-HF	340	5×5×4	0.79	[14]
ATK	GGA-PBE	3265	7×7×7	0.67	Hesablama
CASTEP	GGA-PBE	380	4×4×2	0.74	[15]

Yuxarıdakı cədvəllərdən göründüyü kimi, ZnO birləşməsinin qəfəs parametrləri üçün təməl prinsiplərdən LDA ( $a = 3.276$  Å;  $c = 5.279$  Å) və GGA ( $a = 3.312$  Å;  $c = 5.322$  Å) metodları ilə hesablamalardan alınmış nəticələr məlum eksperimental (eksp.:  $a = 3.281$  Å;  $c = 5.256$  Å [12];  $a = 3.258$  Å;  $c = 5.220$  Å [13]) və digər nəzəri nəticələrlə çox yaxşı uzlaşır (cədvəl 1). Lakin, məlum eksperimental nəticələrlə müqayisədə, LDA və GGA metodları ilə hesablamalardan ZnO-nun qadağan zolağın eni üçün çox kiçik qiymətlər alınmışdır: LDA ilə 0.7 və GGA ilə 0.67 eV (eksp.: 3.3 [16]; 3.37 [17]).

Ədəbiyyatda ZnO birləşməsinin zona quruluşunun tədqiqinə aid bir çox nəzəri və eksperimental işlərə rast gəlinir. Lakin, əksər nəzəri işlərdə bu birləşmənin qadağan zolağının eni düzgün qiymətləndirilməmişdir. Belə ki, nəzəri tədqiqatlar zamanı ZnO-nun qadağan zolağının eni məlum eksperimental qiymətdən çox kiçik alınmışdır. Bu isə hesablama metodunun düzgün seçilməməsindən və yerinə yetirilmiş tədqiqatın qeyri-dəqiqliyindən xəbər verir.

İşdə ZnO heksaqonal birləşməsi üçün zona quruluşunun dəqiq araşdırılması məqsədilə geniş nəzəri elmi tədqiqat yerinə yetirilmişdir. Təməl prinsiplərdən ZnO-nun qadağan zolağın eninin dəqiq və məlum eksperimental nəticələrə uyğun alınması məqsədilə Hubbard  $U$  düzəlişi tətbiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, LDA və GGA metodları istifadə olunmaqla yarıempirik Hubbard  $U$  düzəlişi ilə ZnO üçün hesablanmış zona quruluşuna əsasən qadağan zolağın eni məlum eksperimental nəticələrə [16, 17] uyğun alınır. Qadağan zolağın eninin təcrübi nəticələrə uyğun alınması məqsədi ilə istifadə etdiyimiz LDA(GGA) hesablamalarında Hubbard  $U$  düzəlişi 3; 5; 5 eV (5; 4; 4 eV) olmaqla O atomunun  $2p$ , Zn-in uyğun olaraq  $3d$  və  $4s$  hallarına tətbiq olunmuşdur.

Təməl prinsiplərdən hesablamalardan ZnO üçün LDA+ $U$  və GGA+ $U$  yaxınlaşmaları ilə hesablamalardan alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri və qadağan zolağın eninin nəticələri uyğun olaraq cədvəl 3 və cədvəl 4.-də gətirilmişdir.

Cədvəl 3.

ZnO birləşməsi üçün LDA+ $U$  və GGA+ $U$  yaxınlaşmaları ilə hesablamalardan alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri.

Metod	$U_d(\text{Zn})$ , eV	$U_s(\text{Zn})$ , eV	$U_p(\text{O})$ , eV	Qəfəs sabiti, Å		Ədəbiyyat
GGA-PBE	5	4	4	3.253	5.126	Hesablama
GGA-PBE	10	-	7	3.052	4.912	[15]
LDA-PZ	3	5	5	3.220	4.986	Hesablama
LDA-HF	10	-	5.9	3.167	5.095	[18]

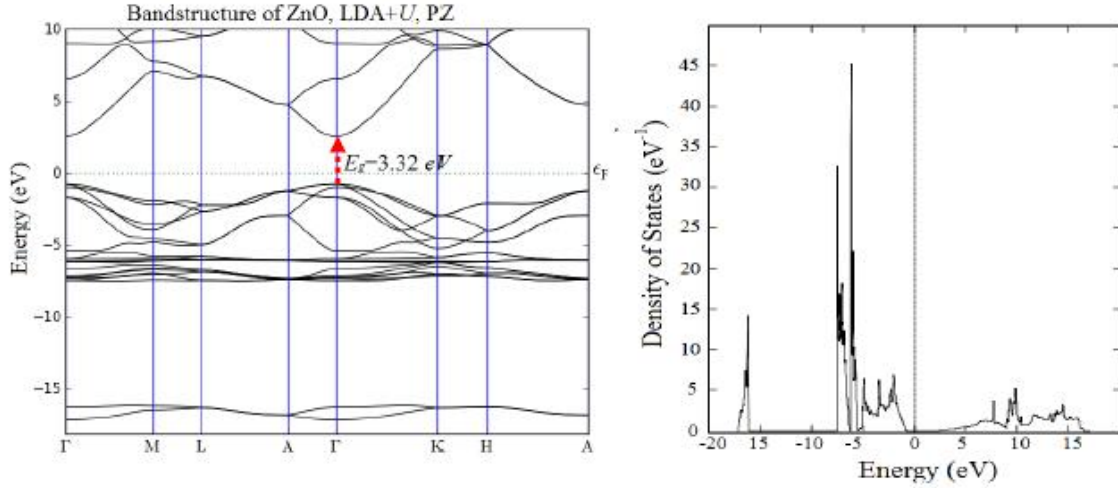
Cədvəl 4.

ZnO birləşməsi üçün LDA+ $U$  və GGA+ $U$  metodları ilə hesablamalardan alınmış qadağan zolağının eninin qiymətləri.

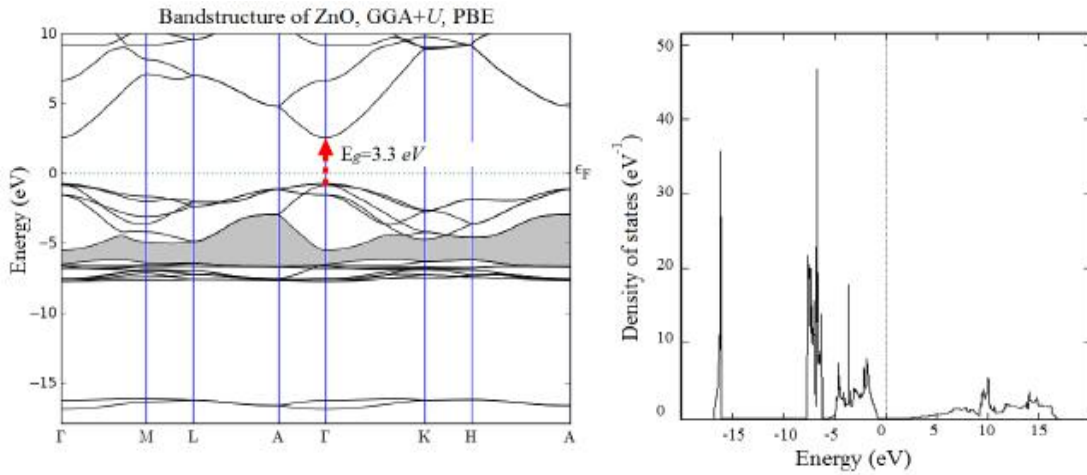
Tədqiqat metodu	Kinetik enerji, eV	MP: qrid	$U_d(\text{Zn})$ , eV	$U_s(\text{Zn})$ , eV	$U_p(\text{O})$ , eV	Qadağan zolağın eni, eV	Ədəbiyyat
ATK, LDA-PZ	3265	7×7×7	3	5	5	3.32	
NS, LDA-NC	380	3×3×2	10.5	-	7.0	3.34	[19]
ATK, GGA-PBE	3265	7×7×7	5	4	4	3.3	
VASP, GGA-PBE	500	14×14×10	10	-	7	3.4	[15]
Ultra Bənövşəyi-Görünən (UV-VIS) Spektroskopiyaya						3.37	Eksp. [17]
Rentgen şüaları Spektroskopiyası						3.3	Eksp. [16]

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi, ZnO üçün Hubbard  $U$  düzəlişləri nəzərə alınmaqla Lokal Sıxlıq (LDA,  $a=3.220$  Å;  $c= 4.986$  Å) və Ümumiləşmiş Gradient Yaxınlaşmaları (GGA,  $a=3.253$  Å;  $c= 5.126$  Å) ilə hesablanmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri məlum eksperimental qiymətlərlə ( $a=3.281$  Å;  $c= 5.256$  Å [12];  $a=3.258$  Å;  $c= 5.220$  Å [13]) müqayisədə bir qədər kiçik alınmışdır.

ZnO yarımkəçirici kristalı üçün LDA(GGA) və LDA(GGA)+ $U$  metodları ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşları (BS) və hal sıxlığı (DOS) mənzərələri uyğun olaraq şəkil 2 və şəkil 3-də verilmişdir.



Şəkil 2. ZnO üçün LDA-PZ metodu ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsi.



Şəkil 3. ZnO üçün GGA+U metodu ilə təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsi.

Şəkil 2 və 3-dən göründüyü kimi, LDA+ $U$  ( $E_g=3.32$  eV) və GGA+ $U$  ( $E_g=3.3$  eV) metodları ilə yerinə yetirilmiş təməl prinsiplərdən hesablamalardan ZnO üçün qadağan zolağın eni məlum eksperimental nəticələrlə ( $E_g=3.37$  eV [17]; 3.3 eV [16]) çox yaxşı uyğunluq təşkil edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yerinə yetirilmiş hər bir hesablamada əldə olunmuş zonaların dispersiya qanunauyğunluqları kifayət qədər yaxşı alınır. ZnO üçün

LDA, GGA, LDA+ $U$  və GGA+ $U$  metodları tətbiq olunmaqla FHI ion psevdopotensialı ilə yerinə yetirilmiş hesablamalardan müəyyən olunmuşdur ki, birləşmənin valent zonasının tavanı və keçirici zonanın dibini  $\Gamma$  nöqtəsində yerləşir. Bu isə onu göstərir ki, ZnO üçün hesablanmış elektron zona quruluşuna əsasən kristalın fundamental udma kənarları düz keçidlərlə formalaşır.

[1] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, et al., Appl. Phys. Lett. 2001, 78, p. 1237.  
 [2] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., 1964, v.136, p. B864.  
 [3] W. Kohn and L. Sham. Phys. Rev., 1965, v.140, p.A1133.

[4] J. Perdew, K. Burk, Y. Wang, Phys. Rev. B, 1996, v.54, p.16533.  
 [5] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, p.3865.  
 [6] J. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B, 1981, v.23, p.5048.

- [7] *F. Martin, S. Matthias*. Comput. Phys. Commun., 1999, v.119, p.67.
- [8] *B. Himmetoglu, et al.*, Int. J. of Quant. Chem., 2013, 114(1), p.14.
- [9] *H.J. Monkhorst and J.D. Pack*. Phys. Rev. B, 1976, v.13, p.5188.
- [10] *J.E. Jaffe, J.A. Snyder, et al.*, Phys. Phys. Rev. B, 2000, 62, p.1660.
- [11] *H.Y. Wu, X.L. Cheng, C.H. Hu and P. Zhou*. Physica B, 2010, 405, p.606.
- [12] *A.S. Mohammadi, S.M. Baizae and H. Salehi*. World Applied Sciences, 2011, 10, p.1530.
- [13] *S. Desgreniers*. Physical Review B, 1998, 58 (21), p.14101.
- [14] *M.K. Yaakob, N.H. Hussin, et al.*, Integrated Ferroelectrics Int. J., 2014, 155, p.15.
- [15] *X. Ma, Y. Wu, Y. Lv, Y. Zhu*, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, p.26029.
- [16] *C. Dong, C. Persson, et al.*, Phys. Rev. B, 2004, 70, p.195325.
- [17] *M.H. Huang, S. Mao, et al.*, Science, 2001, 292, p.1897.
- [18] *K. Harun, M.K. Yaakob, et al.*, Mater. Res. Express, 2017, 4, p.085908.
- [19] *L. Honglin, L. Yingbo, L. Jinzhu, Y. Ke*, J. Alloys Compd., 2014, 617, p.102.

**V.N. Jafarova**

### **AB-INITIO STUDY OF BAND STRUCTURE AND DENSITY OF STATES OF ZnO**

We present results of theoretical study of the structural and electronic properties of hexagonal semiconductor ZnO. The structural and electronic properties of bulk ZnO crystal were studied by the DFT method within the Local Density and General Gradient Approximations using Atomistix ToolKit (ATK) program software. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) and Perdew-Zunger (PZ) exchange-correlation functionals and Double Zeta Polarized (DZP) basis sets are used in *ab-initio* calculations. We use Hubbard *U* semiempirical correction for obtaining of forbidden band width value close to experimental one for modeling of “ideal” crystal ZnO.

**В.Н. Джафарова**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ZnO ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Представлены результаты теоретических исследований структурных и электронных свойств ZnO. Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix Tool Kit (ATK). Для описания структурных и электронных свойств применялись теория функционала электронной плотности (DFT), приближения Локальной Плотности и Обобщенное Градиентное приближение для обменно-корреляционных функционалов Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) и Perdew-Zunger (PZ). Для получения значения ширины запрещенной зоны, близкого к экспериментальному, при моделировании “идеального” кристалла ZnO использовалась Хаббард коррекция.

*Qəbul olunma tarixi: 09.02.2021*