

ZnSnAs₂ KRİSTALININ STRUKTUR VƏ ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

V.N. CƏFƏROVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

Az 1143, Bakı, H.Cavid pr., 131

vcafarova@beu.edu.az

Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi əsasında meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması istifadə olunmaqla Quantum Atomistic ToolKit proqram paketi ilə ZnSnAs₂ tetraqonal birləşməsinin primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti hesablanmış, qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Fritz-Haber-Institute və Hartwigsen-Goedecker-Hutter ion psevdopotensialları ilə nəzərə alınmışdır. Birləşmə üçün təməl prinsiplərdən Brillüen zonasının simmetrik nöqtələri üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərələri təyin edilmiş, qadagan zolağın eni (0.66 və 0.67 eV) qiymətləndirilmişdir. Təməl prinsiplərdən hesablanmış zona quruluşu və hal sıxlığı mənzərəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, valent zonasının tavanı və keçirici zonanın minimumu Brillüen zonasının mərkəzi Γ simmetrik nöqtəsində yerləşir və beləliklə, ZnSnAs₂ kristalının fundamental udma kənarı düz keçidlərlə formalaşır.

Açar sözlər: ZnSnAs₂, zona quruluşu, hal sıxlığı (DOS), Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT), meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması (MGGA).

UOT: 538.915

GİRİŞ

Son zamanlar xalkopirit tip yarımqeçiricilər bir sıra maraqlı xassələrinə görə tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir. Belə ki, bu kristallar spintronikada [1] və qeyri-xətti optikada [2] tətbiq olunmaq üçün əlverişli materiallar hesab olunur. Bundan əlavə, xalkopiritlərin həm yarımqeçirici, həm də otaq temperaturunda ferromagnit xassələrə malik olması onların geniş texniki tətbiqlərinə yol açır.

II-IV-V₂ yarımqeçirici qrupundan olan ZnSnAs₂ üçqat birləşməsinin otaq temperaturunda qadağan zolağının eni 0.66 eV [3] olub, düzkeçidli birləşmədir. ZnSnAs₂ günəş batareyalarının, fotovoltaiq qurğuların, optik paramagnit ossilyatorların, yüksək tezlikli çeviricilərin, infraqırmızı işıqsaçan diodların və detektorların istehsalında geniş istifadə olunur [4].

HESABLAMA METODU

Nəzəri tədqiqat işində Atomistic ToolKit (ATK) proqram paketi istifadə olunmaqla, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) [5] əsasında meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması (MGGA) [6] ilə ZnSnAs₂ heksaqonal kristalın struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Hesablamalarda elektron-ion qarşılıqlı təsiri normanı qoruyan Fritz-Haber-Institute (FHI) [7] və Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HG) [8] ion psevdopotensialları ilə nəzərə alınmış, uyğun olaraq Double Zeta Polarized və Tier3 bazis setlərindən istifadə edilmişdir. Korrelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [9] sxemi üzrə nəzərə alınmaqla, TB09LDA mübadilə korrelyasiya funksionalı tətbiq olunmuşdur. Birləşmənin primitiv özəyini təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti təməl prinsiplərdən hesablanmış, buradan kristal quruluşu və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Bundan sonra Brillüen zonası (BZ) üzrə zona quruluşu və hal sıxlığı hesablanmış, qadagan zolağın eni təyin edilmişdir. BZ üzrə integrallama Monkhorst-Pack sxemi [10] üzrə $7 \times 7 \times 7$ k -nöqtə istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olunmuşdur. Baxılan halda

kristalın strukturunun geometrik 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.

Tədqiq edilən birləşmənin qadağan zolağının qiymətinin məlum eksperimental nəticəyə uyğun alınması üçün zona quruluşu hesablamalarında Becke-Roussel mübadilə potensialı [11] tətbiq olunmuşdur.

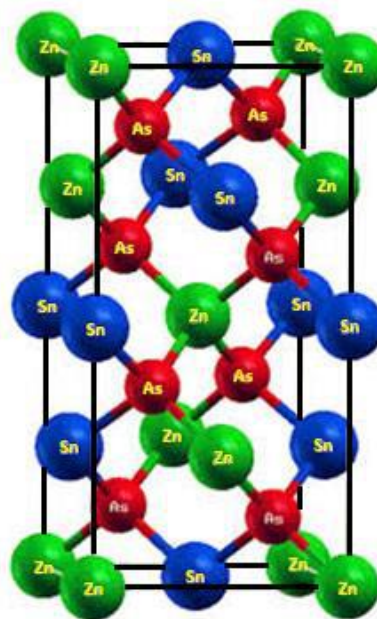
NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏ ZnSnAs₂-NİN QURULUŞU

Kimyəvi formulu II-IV-V₂ olan üçqat birləşmələri binar III-V qrup birləşmələrindən III qrup elementini II və IV qrup elementləri ilə əvəz etməklə almaq mümkündür. Bu strukturun elementar özəyi sfalerit ilə müqayisədə iki dəfə çoxdur. Tədqiq edilən ZnSnAs₂ birləşməsi $I\bar{4}2d$ (No.122) fəza qrupuna malik olub, normal şəraitdə xalkopirit strukturda kristallaşır. Belə ki, ZnSnAs₂ kristalında Zn və Sn atomlarının hər biri ətrafında dörd ədəd As atomu olmaqla tetraqonal Bravis qəfəsinə malikdir. Strukturda Zn^{2+} və Sn^{4+} kationları uyğun olaraq koordinatları (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4) və (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4) olan yerləri tuturlar. Hər bir As atomu isə, şəkil 1-dən görüldüyü kimi, iki Zn və iki Sn atomu ilə əhatə olunmuşdur. ZnSnAs₂ laylı quruluşa malikdir və strukturda bir lay digərinə paraleldir. [12] işində tetraqonal elementar özəyin dəqiq qəfəs parametrləri verilmişdir: $a=5.852 \pm 0.001 \text{ \AA}$; $c=11.705 \pm 0.001 \text{ \AA}$ və quruluşda arsen atomunun vəziyyətini təyin edən parameterin qiyməti $u=0.239$.

ZnSnAs₂-nin kristal quruluşu [13]-də rentgen şüalarının difraksiya analizi ilə eksperimental tədqiq edilmiş, bu təcrübi işdə struktur parametrləri üçün $a=b=5.8360(1) \text{ \AA}$, $c=11.686(2) \text{ \AA}$ və atomlararası rabitə uzunluqları üçün $d(\text{Zn-As})=2.499(2)$, $d(\text{As-Sn})=2.558(2) \text{ \AA}$ təyin edilmişdir. [14]-də

$a=5.82\text{Å}$, $c=11.70\text{ Å}$ və daxili parameter üçün $u=0.23$ alınmışdır. Məcıdov və başqalarının işində [3] ilkin elementləri şaquli sobada əritməklə və sonra həmin sobada Bridcmen üsulu istifadə olunmaqla 0.08 mm/dəq. sürəti ilə göyərdilərək ZnSnAs_2 birləşmələri alınmışdır. Alınmış ZnSnAs_2 birləşməsinin ayrı-ayrı hissələrindən götürülmüş nümunələrin otaq temperaturunda çəkilmiş rentgenoqramlarından aydın olur ki, bu kristallar qəfəs sabitlərinin qiymətləri $a=5.853\pm 0.02\text{ Å}$ və $c=11.712\pm 0.005\text{Å}$ olan tetraqonal xalkopirit quruluşa malikdirlər.

İşdə ZnSnAs_2 -nin struktur parametrləri Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT) və meta-Ümumiləşmiş Qradient Yaxınlaşması (MGGA) ilə hesablanmışdır. Təməl prinsiplərdən hesablamalardan kristalı təşkil edən atomlararası məsafələr üçün $d(\text{Zn-As})=2.336$ (FHI), 2.341 Å (HGH); $d(\text{As-Sn})=2.750$ (FHI), 2.625 Å (HGH) və $d(\text{Zn-Sn}) = 4.081$ (FHI), 4.025 Å (HGH) qiymətləri təyin edilmişdir. Qəfəs parametrləri üçün isə FHI psevdopotensialı ilə $a=5.771$, $c=11.909\text{Å}$, $u=0.250$ və HGH ilə $a=5.693$, $c=11.52\text{Å}$, $u=0.250$ alınmış nəticələr aşağıdakı cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldə müqayisə üçün qəfəs parametrlərinin ədəbiyyatdan məlum nəticələri də gətirilmişdir.



Şəkil 1. Xalkopirit ZnSnAs_2 -nin kristal quruluşu.

Cədvəl 1.

Təyin edilmiş quruluş parametrləri ilə məlum nəticələrin müqayisəsi.

Tədqiqat metodu	Parametr				Ədəbiyyat
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/2a$	u	
MGGA-FHI	5.771	11.909	1.03	0.250	
MGGA-HGH	5.693	11.52	1.01	0.250	
LDA-GGA	5.606	11.212	1.00	0.250	[15]
GGA	5.920	12.043	1.017	0.227	[16]
Ekspərimənt	5.853	11.712	1.00	-	[3]

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, qəfəs parametrlərinin hesablamalardan alınmış qiymətləri məlum nəzəri [15, 16] və eksperimental [3] işlərin nəticələri ilə yaxşı uzlaşır.

ZnSnAs_2 -nin ELEKTRON XASSƏLƏRİ

Ədəbiyyatda ZnSnAs_2 birləşməsinin elektron xassələrinin öyrənilməsinə aid bir çox nəzəri tədqiqat işlərinə [17, 18] rast gəlinir. Bu işlərin əksəriyyətində ZnSnAs_2 üçün qadağan zolağın eni (E_g) məlum eksperimental nəticəyə nisbətən kiçik alınmışdır. [17] işində DFT-GGA-LAPW metodu ilə ZnSnAs_2 birləşməsinin struktur, elektron və optik xassələri tədqiq edilmişdir. Həmin işdə ZnSnAs_2 xalkopirit kristalının qadağan zolağının eni 0.42 eV olub, məlum eksperimental nəticədən (0.66 eV) kiçik alınmışdır. Digər nəzəri işdə [18] təməl prinsiplərdən FP-LAPW+lo və MGGA metodu ilə birləşmə üçün elektron və optik xassələr hesablanmış, qadağan zolağın eni 0.32 eV qiymətləndirilmişdir.

ZnSnAs_2 -nin elektron xassələrinin öyrənilməsinə aid işlərin tədqiqi göstərir ki, yalnız Məcıdov və başqalarının işində [3] birləşmənin qadağan zolağının eni eksperimental olaraq təyin edilmişdir. Həmin işdə [3] ZnSnAs_2 xalkopirit birləşməsində İQ şüaların udulması və buraxılmasının temperaturdan asılılığı öyrənilmiş, otaq temperaturunda qadağan olunmuş zolağın eni $E_g=0.66\text{ eV}$ müəyyən edilmişdir.

İşdə normanı qoruyan FHI və HGH ion psevdopotensialları istifadə olunmaqla ZnSnAs_2 xalkopirit struktur üçün zona quruluşları və hal sıxlıqları hesablanmışdır. Qeyd edək ki, qadağan zolağın eninin məlum eksperimental nəticəyə uyğun alınması məqsədilə Becke-Roussel potensialı tətbiq edilmişdir.

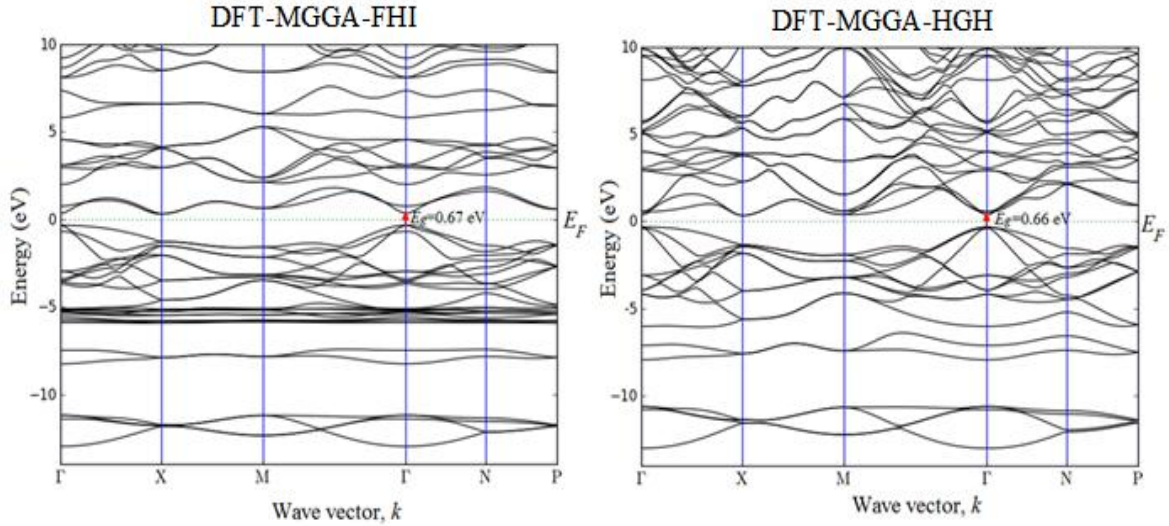
Cədvəl 2.

ZnSnAs_2 üçün təməl prinsiplərdən hesablanmış və məlum işlərin nəticələrinin müqayisəsi.

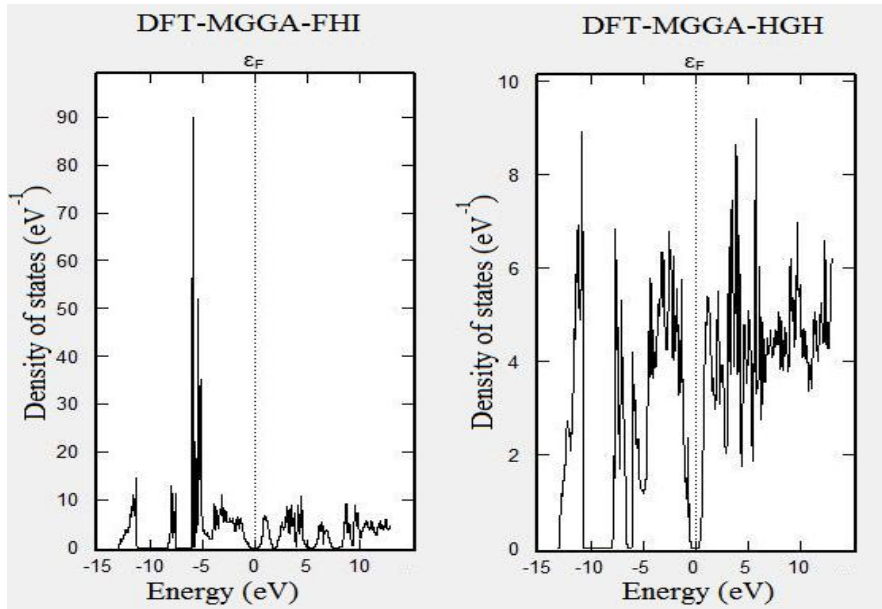
Tədqiqat metodu	E_g, eV	Ədəbiyyat
ATK, MGGA-FHI	0.67	
ATK, MGGA-HGH	0.66	
Wien2k, GGA-PBE	0.42	[17]
Wien2k, GGA	0.32	[18]
Experiment	0.66	[3]

DFT-MGGA metodu ilə yerinə yetirilmiş nəzəri tədqiqat işində ZnSnAs_2 -nin hesablanmış zona quruluşuna əsasən qadağan zolağın eni 0.67 eV (FHI) və 0.66 eV (HGH) qiymətləndirilmişdir və alınmış nəticələr əldə edilmiş eksperimental işin nəticəsi (0.66 eV [3]) ilə çox yaxşı uyğunluq təşkil edir.

DFT-MGGA-FHI və HGH metodları ilə hesablanmış zona quruluşları şəkil 2-də verilmişdir. Şəkillərdə Fermi enerji (E_F) üfqi və şaquli qırıq xətlərlə göstərilmişdir.



Şəkil 2. ZnSnAs₂ üçün DFT-MGGA-FHI (0.67 eV) və HGH (0.66 eV) metodları ilə hesablanmış zona quruluşları.



Şəkil 3. ZnSnAs₂ üçün DFT-MGGA-FHI və HGH metodları ilə hesablanmış tam hal sıxlığı (TDOS) mənzərələri.

Hesablanmış zona quruluşu (şəkil 2) və tam hal sıxlığı (şəkil 3) mənzərələrinə əsasən ZnSnAs₂ xalkopirit kristalının valent zonasını üç qrupa bölmək olar. FHI psevdopotensialı ilə: I valent zona qrupu (-13÷-11.2)eV; II qrup (-8.3÷-7.5) eV və yuxarı valent zona qrupu isə (-5.9÷-0.34) eV enerji oblastını əhatə edir. HGH ilə bu enerji aralqları (-13÷-10.6), (-7.9÷-7.13) və (-6÷-0.4) eV enerji oblastlarına uyğundur. Təməl prinsiplərdən hesablanmış parsial hal sıxlıqları mənzərələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, Fermi enerji səviyyəsindən aşağıda yerləşən valent zonalar qrupu əsasən As-nin 4*p* və Sn-un 5*p* hallarından, orta valent zonalar qrupu isə sinkin *d* hallarından törəyir. Ən aşağı valent zonalar qrupu As-nin *s*-halları ilə təyin olunur. Qeyd edək ki, sinkin *d* halları ZnSnAs₂ kristalının tam hal sıxlığı mənzərəsinə əhəmiyyətli pay verir. Fermi enerji səviyyəsindən yuxarıda yerləşən keçirici zonalar mənsəyini Sn-un 5*s* və As-nin 4*p* hallarından götürür.

Valent zonasının maksimumu və keçirici zonanın minimumu As-nin 4*p* hallarından törəyir.

NƏTİCƏ

İşdə Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi ilə meta-Ümumi-ləşmiş Qradient Yaxınlaşması metodundan istifadə etməklə ZnSnAs₂ xalkopirit birləşməsinin struktur və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. ZnSnAs₂-nin hesablanmış zona quruluşlarına əsasən təyin edilmiş qadağan zolaqlarının eni ($E_g=0.67$ eV (FHI) və 0.66 eV (HGH)) ədəbiyyatdan məlum eksperimental işin nəticələri ilə ($E_g=0.66$ eV) çox yaxşı uyğunluq təşkil edir. Təməl prinsiplərdən hesablamalardan müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq edilən ZnSnAs₂ heksaqonal kristalın qadağan zolağı Brillüen zonasının mərkəzində yüksək simmetriyalı $\Gamma(0,0,0,0,0)$ nöqtəsində yerləşir və birləşmə düzkeçiricli yarımkəçiricilər qrupuna aiddir.

V.N. CƏFƏROVA

- [1] *S.J. Pearton et al.*, Mater. Sci. and Eng. R, 2003, v. 40, p.137.
- [2] *L. Bai, Z. Lin, Z. Wang and C. Chen*, J. Chem. Phys., 2004, v.120, p.8772.
- [3] *A.B. Mejidov, R.M. Muradov, H.Kh. Xalilova, T.R.Mekhtiyev*, Transactions, Series of Phys.-Math. And Techn. Sciences, Physics and Astronomy, 2004, v. XXIV, №2, p.110.
- [4] *B. Delley*, J. Chem. Phys., 2000, v.113, p.7756.
- [5] *P. Hohenberg, W. Kohn*. Phys. Rev., 1964, v.136, p. B864.
- [6] *J.P. Perdew, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria*, J. Chem. Phys., 2004, v.120, p.6898.
- [7] *F. Martin, S. Matthias*. Comput. Phys. Commun., 1999, v.119, p.67.
- [8] *C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter*, Phys. Rev. B, 1998, v.58, p.3641.
- [9] *J. Perdew and A. Zunger*. Phys. Rev. B, 1981, v.23, p.5048.
- [10] *H.J. Monkhorst and J.D. Pack*, Phys. Rev. B, 1976, v.13, p.5188.
- [11] *A.D. Becke, and M.R. Rousssel*, Phys. Rev. A., 1989, v.39, p.3761.
- [12] *D.B. Gasson et al.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1962, v.23, p.1291.
- [13] *S.F. Marenkin et al.*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2006, v.51, p.790.
- [14] *K. Hayashi et al.*, J. Appl. Phys., 2016, v.119, p.125703.
- [15] *A. Habanyama et al.*, The African Review of Physics, 2015, v.10, p.291.
- [16] *V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko*, Phys. Rev. B, 2012, v.85, p.205201.
- [17] *A. Soni, A. Gaur, K. Khan, J. Sahariya*, Materials Today: Proceedings, 2019, v.19, p.564.
- [18] *G. Murtaza et al.*, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2014, v.16, p.110.

V.N. Jafarova

AB INITIO STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ZnSnAs₂

The structural and electronic properties of ZnSnAs₂ crystal were studied by DFT-MGGA method within meta-General Gradient Approximation using Atomistix ToolKit program software. The electron-ion interactions were treated by the Fritz-Haber-Institute and Hartwigsen-Goedecker-Hutterion norm-conserving ionic pseudopotentials. The TB09LDA exchange-correlation functional, Double Zeta Polarized and Tier3 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.

В.Н. Джафарова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ZnSnAs₂ AB INITIO

Представлены результаты теоретических исследований структурных и электронных свойств ZnSnAs₂. Основные расчеты выполнены с использованием программного пакета Atomistix ToolKit. Для описания структурных и электронных свойств использовался метод Функционала Электронной Плотности с использованием норм-сохраняющих ионных псевдопотенциалов в рамках мета-Обобщённого Градиентного Приближения и использовались обменно-корреляционный функционал TB09LDA и базисные наборы Double Zeta Polarized и Tier. Исследования ab initio показывают, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в точке симметрии $\Gamma(0, 0, 0)$.

Qəbul olunma tarixi: 13.09.2021