

## CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-də NÖQTƏVİ DEFEKTLƏRİN ELEKTRON XASSƏLƏRİNİN RİYAZİ HESABLANMASI

A.S. MUSTAFABƏYLİ<sup>1</sup>, X.N. ƏHMƏDOVA<sup>1,2</sup>, X.O. SADIQ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu, H. Cavid pr.131, AZ-1143, Bakı, Azərbaycan,

<sup>2</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, AZ1010 Azərbaycan

mustafabeyliafet18@gmail.com

Məlumdur ki, radiasiyanın, radiasiyanın aşkarlanması yüksək müqavimət və yaxşı yükdaşıyıcı keçiriciliyi tələb edir. Bu məqsədlə, daşıyıcıları kompensasiya etmək üçün dayaz donor və akseptorlardan istifadə etməklə təsirli daşıyıcı tələlər olan dərin mərkəzlərdən qaçınmaq lazımdır. Hesablamalarımız nöqtəvi vakansiyaların yarımkeçiricinin qadağan zolağında Fermi səviyyəsinin lokallaşmasına necə təsir etdiyini araşdırmağa imkan verir. Fermi səviyyəsinin qiymətinin artması ilə Cd vakansiyasının formalaşma enerjisi +2 yük halından -2 yük halına yaxınlaşır və 1,2 eV Fermi səviyyəsindən yuxarı qiymətlərdə -2 yük halı halına keçir. Fermi səviyyəsinin qiymətinin sonrakı artımında bu hal stabil olaraq qalır. Hesablama göstərir ki, Ga vakansiyası Fermi səviyyəsinin qiymətindən asılı olmayaraq -2 yük halında stabil olur və qadağan zolaq daxilində heç bir yüklü keçid səviyyəsi müşahidə olunmur. Nöqtəvi Se vakansiyasında +2 vəziyyəti 0.5 eV-dən aşağı olan Fermi səviyyəsi üçün sabitdir. 0.5eV-1.1eV aralığında neytral yük halı daha dayanıqlıdır. 1.1eV-dən yuxarı qiymətlərdə isə -2 yük halı stabil olub Fermi səviyyəsinin sonrakı artımından asılı olmayaraq stabil olaraq qalır.

**Açar sözlər:** xalkoprit, defekt, formalaşma enerjisi, yarımkeçirici, ifratqəfəs

**DOI:**10.70784/azip.2.2024239

### Giriş

Üçqat CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> yarımkeçirici birləşmələri tetra-qonal (T4 fəza qrupu) quruluşda kristallaşır [1], A<sub>2</sub>B<sub>32</sub>C<sub>64</sub> kristal qrupuna aid edilir, bu birləşmələr sfalerit və xalkopirit struktura malikdirlər. Kadmium tioqallatları CdGa<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X: S, Se) defektli xalkopirit strukturuna malikdir, burada kation yerlərindən biri boşdur .

Bu birləşmələrin defekt quruluşu onların anizotropiya, görünən dalğa uzunluğu diapazonunda güclü lüminesans kimi xüsusiyyətlərə malik olmasına səbəb olur [2-4] ki, bu da öz növbəsində onları infraqırmızı qeyri-xətti optik kristallar kimi tanıdır. Defekt-xalkopirit birləşmələrində aşqar atomlarla aşqarılmaq və yeni funksional xüsusiyyətləri öyrənmək üçün istifadə olunan stexiometrik adlanan boşluqlar var. Hal-hazırda müasir tədqiqatçılar onlara böyük maraq göstərirlər.

İdeal xalkopiritin (məsələn, AgGaSe<sub>2</sub>) quruluşu ilə müqayisədə, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsindəki Ga<sub>1</sub> atomları AgGaSe<sub>2</sub>-də Ga atomu pozisiyasının yarısını, Ga<sub>2</sub> atomları AgGaSe<sub>2</sub>-də Ag atomu pozisiyasının yarısını, Cd atomları isə Ag-nin pozisiyasının ikinci yarısını tutur və beləliklə, Ga pozisiyasının yarısı boş qalır [5]. Nəticədə, defekt xalkopirit strukturunda Se atomlarının koordinasiya sayı üçdür və Se atomunun pozisiyaları ideal xalkopirit strukturunda tuta biləcəkləri pozisiyalarla müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə yerdəyişmişdir.

APW hesablamalarına [1-6] əsasən CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsinin E<sub>g</sub> qadağan zolaq eni ~2,3 eV-dur. Eksperimental olaraq təyin edilmiş qadağan zolağın eni isə E<sub>g</sub>=2.33eV [10] və E<sub>g</sub>=2.35eV [11]. Təcrübi işdə, qadağan zolaq üçün alınmış 2.57 eV, digər nəticələrdən bir qədər yüksəkdir. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> və CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşmələrinin fundamental udma kənarı və əks etdirmə spektrləri də bu işdə tədqiq edilmişdir.

Hallar sıxlığının paylanması hesablamalarından [7,11], müəyyən edilmişdir ki, p-d hibridləşməsi qadağan zolaq eninin formalaşmasında əsas rol oynayır. Hesablanmış dielektrik sabitləri  $\epsilon_1(0)_\perp=10.94$ ,

$\epsilon_1(0)_\parallel=7,71$ , sındırma əmsalları isə  $n(0)_\perp=3,3$  və  $n(0)_\parallel=2.77$  olmuşdur.

Nəzəri işdə, CdGa<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X=S, Se) birləşməsinin struktur, elastik, elektron və optik xüsusiyyətlərini tədqiq etmək üçün GGA yaxınlaşması istifadə olunmaqla VASP proqram paketindən istifadə edilmişdir. GGA yaxınlaşmasının məlum çatışmazlıqlarına görə, qadağan zolaq eni lazımi səviyyədə qiymətləndirilmədiyi üçün, bu hesablamanın nəticələri qənaətbəxş deyildir. Bu material CdGa<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X = S, Se) üçün növbəti elektron spektr nəzəri hesablamaları Fuentes-Cabrera [1] tərəfindən ultrasoft Vanderbilt tipli psevdopotensial istifadə olunmaqla həyata keçirildi. Qadağan zolağın eni uyğun olaraq CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> üçün 2,19 və 1,36 eV olduğu müəyyən edilmişdir.

Optoelektronik cihazlarda yarımkeçiricilərin etibarlı istifadəsi üçün aşqarlara və daxili defektlərə nəzarət, həmçinin yükdaşıyıcılarına səmərəli nəzarət vacibdir. Belə elektrik və optik xassələrə əsaslanan xalkopirit CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsində nöqtəvi defekt [8-10] strukturunun, eləcə də səth və fazalararası strukturların idarə edilməsi və dizaynı cihazın işini optimallaşdırmaq üçün açaqdır. Bizə məlumdur ki, bu birləşmənin daxili defektlərinin və aşqarların səciyyələndirilməsinə həsr olunmuş eksperimental və nəzəri işlər yoxdur. Bu işdə biz CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-də nöqtəvi defektləri ilk dəfə olaraq nəzərdən keçirib, defektlərin formalaşma enerjisini, onların kristal quruluşda və elektron quruluşda yaratdığı dəyişiklikləri müzakirə edəcəyik.

### Hesablama metodu

Təməl prinsiplərdən tam enerjinin minimuma gətirilməsi yolu ilə CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristalının tarazlıq qəfəs parametrləri ATK proqram paketi, LDA, GGA yaxınlaşmaları və normanı qoruyan FHI, HGH və SG15 ion psevdopotensialları istifadə olunmaqla təyin edilmişdir. İşdə atomların valent elektronları Cd [Kr]4d<sup>10</sup>+5s<sup>2</sup> üçün 13, Ga [Ar] + 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup> üçün 13 və Se

[Ar]3d<sup>10</sup>+4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup> üçün 6 kimi seçilmişdir. Kristalın strukturunun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin maksimal qiyməti 0.003eV/Å, mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti isə 0.003eV/Å<sup>3</sup>-dan kiçik olmuşdur. Bu qiymət ifratqəfəs üçün isə 0.05 eV/Å tərtibində olmuşdur. BZ üzrə inteqrallamalar ideal qəfəs üçün Monkhorst-Pack sxemi üzrə əsasən 7x7x7, ifratqəfəs üçün isə 5x5x5 qridləri üzrə yerinə yetirilmişdir.

### Nəticə

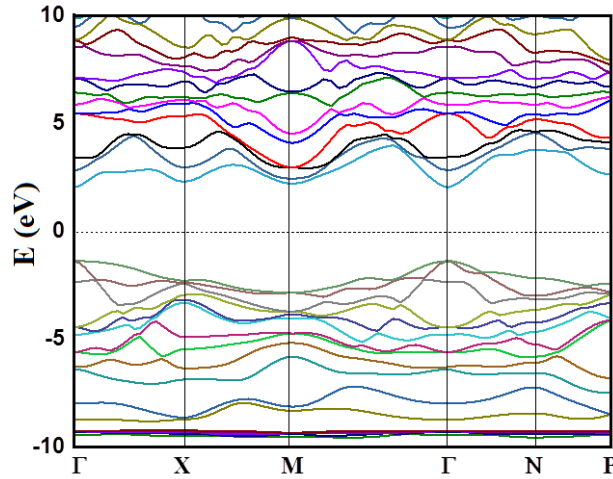
Digər təcrübə və nəzəri nəticələr ilə müqayisədə optimallaşdırılmış qəfəs parametrləri və qadağan zolaq eni cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, GGA yaxınlaşmasının SG15 psevdopotensialı ilə

birgə istifadəsi qadağan zolaq eninin eksperimental nəticələrə uyğun alınmasına imkan verir. Bu səbəbdən ifratqəfəs üçün istifadə edəcəyimiz parametrlər GGA yaxınlaşması və SG15 psevdopotensialı olacaq. Elektron zona quruluşu hesablamaları göstərir ki, valent zonasının tavanı və keçiricilik zonasının dibi Brillüen zonasının mərkəzi simmetriya nöqtəsində yerləşir. Bu da öz növbəsində, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsinin geniş qadağan zolaq eninə 2,43eV malik olan birləşmə olduğunu göstərir. Elektron spektrindəki zonaların dispersiya xüsusiyyətləri digər işlərdəki dispersiya xüsusiyyətlərilə yaxşı uyğunluq təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, qadağan zolaq üçün təqdim olunan nəticə, heç bir uyğunlaşdırma parametridən istifadə olunmadan hesablanmışdır.

Cədvəl 1.

Müxtlif parametrlərdən istifadə olunmaqla hesablanmış qəfəs parametrlərinin ədəbiyyatdan məlum nəticələrlə müqayisəsi.

| parameters          | LDA   |       |       | GGA   |       |       | Exp. [34] | Exp. [35] | Theo. [2] |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|
|                     | FHI   | HGH   | SG15  | FHI   | HGH   | SG15  |           |           |           |
| a (Å)               | 5.85  | 5.82  | 5.76  | 5.73  | 5.75  | 5.79  | 5.74      | 5.73      | 5.85      |
| b (Å)               | 5.85  | 5.82  | 5.76  | 5.73  | 5.75  | 5.79  | 5.74      | 5.73      | 5.85      |
| c (Å)               | 10.89 | 10.78 | 10.71 | 10.81 | 10.74 | 10.76 | 10.7      | 10.73     | 10.96     |
| E <sub>g</sub> (eV) | 1.52  | 1.67  | 1.95  | 2.06  | 2.17  | 2.43  |           |           | 1.35      |



Şəkil 1. GGA yaxınlaşması və SG15 psevdopotensialı istifadə olunmaqla hesablanmış elektron zona quruluşu.

Təqdim olunan işdə hesablamalar üçün ölçüsü 2x2x1 olan 56 atomdan ibarət ifratqəfəs seçilmişdir. Defekt formalaşma enerjisi və hallar sıxlığı hesablanmazdan əvvəl ifratqəfəslərin strukturları tam enerjinin mini-

mum qiyməti alınana kimi optimizasiya edilmişdir. İfratqəfəslərdə vakansiyanın formalaşma enerjisi sistemin atom-kimyəvi potensialından asılıdır. Neytral vakansiya halında hər bir atom üçün formalaşma enerjiləri aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$E_f = E_f^v[Cd_{n-1}Ga_{2n}Se_{4n}] - E_f[Cd_nGa_{2n}Se_{4n}] + \mu_{Cd}$$

$$E_f = E_f^v[Cd_nGa_{2n-1}Se_{4n}] - E_f[Cd_nGa_{2n}Se_{4n}] + \mu_{Ga}$$

$$E_f = E_f^v[Cd_nGa_{2n}Se_{4n-1}] - E_f[Cd_nGa_{2n}Se_{4n}] + \mu_{Se}$$

burada  $E_f^v$  - defekt quruluşlu strukturun tam enerjisi və  $E_f$  - ideal strukturun tam enerjisidir.  $\mu$  atomun kimyəvi potensialıdır

Vakansiya halında formalaşma enerjisi Fermi səviyyəsindən ( $E_F$ ) asılıdır və aşağıdakı şəkildə təyin olunur:

$$E_f = (V_a^q) = E_f^v(V_a^q) - E_f(TlInSe_2) + \mu_a + q(E_F + E_{VBM})$$

$E_F$  – Fermi səviyyəsidir və 0-dan  $E_g$ -ə qədər dəyişə bilər, burada  $E_g$  qadağan zolaq enidir.  $E_f(V^q)$  beş yüklü hal üçün hesablanmışdır +2, +1, 0, -1, -2. Bizim

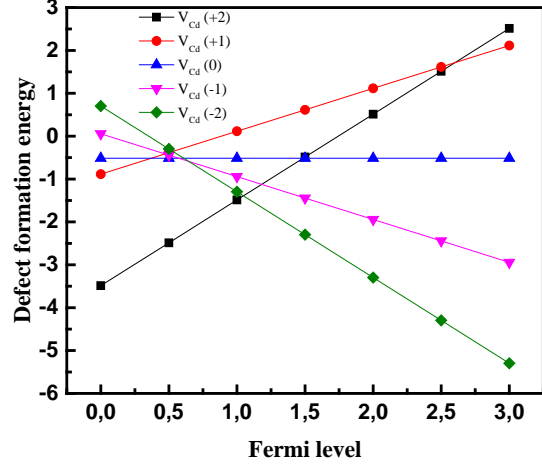
hesablamamızda  $\varepsilon(q/q')$  keçid səviyyəsi  $q$  və  $q'$  yük hallarının əmələ gəlmə enerjilərinin bərabər olduğu Fermi səviyyəsinin mövqeyi kimi müəyyən edilir [10].  $\varepsilon(q/q')$ -i müəyyən etmək üçün;

$$\varepsilon(q/q') = [E_f(V^q; E_F = 0) - E_f(V^{q'}; E_F = 0)] / (q' - q)$$

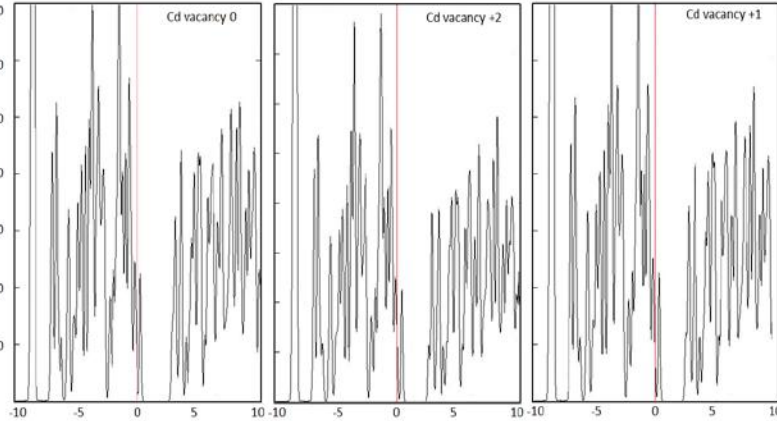
düsturundan istifadə olunur. Burada  $E_f(V^q; E_F = 0)$  Fermi səviyyəsi valent zonasının tavanında yerləşdikdə ( $E_F=0$ ), V defektinin formalaşma enerjisidir.

Müəyyən edilmişdir ki, Cd atomunun neytral yüklü vakansiya halında onunla rəbitədə olan Se atomları bir qədər vakansiya tərəfə meyli edirlər (qonşu selen atomları arasındakı məsafə 0.97 Å azalır). Bu da öz növbəsində itirilmiş Cd atomunun elektrostatik itələmə qüvvəsinin olmaması ilə əlaqədardır. Cd vakansiyasının -2 yük halında qonşu Se atomları vakansiyadan 0.24 Å qədər uzaqlaşır. Cd vakansiyasının +2 yük halında isə qonşu Se atomları vakansiyaya doğru 0.26 Å qədər meyli edirlər. Bu hadisəni elementlərin oksidləşmə dərəcəsi ilə izah etmək olar.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, Cd vakansiyasının +2 yük halı Fermi səviyyənin aşağı qiymətlərində ən dayanıqlı haldır. Lakin Fermi səviyyənin artması ilə +2/-2 yük halına keçid baş verir və, beləliklə, Fermi səviyyənin 1.3eV qiymətindən yuxarı qiymətlərində -2 yük halı sistem üçün ən dayanıqlı hal hesab olunur.



Şəkil 2. 56 atomdan ibarət ifratqəfəs üçün yüklü V<sub>Cd</sub> vakansiyasının defekt formalaşma enerjisinin Fermi səviyyədən asılılığı.



Şəkil 3. Cd vakansiyasının müxtəlif yük halları üçün hesablanmış hallar sıxlığı.

Hallar sıxlığı hesablamasından (şəkil 3) görüldüyü kimi, Ga vakansiyasının həm müsbət, həm də mənfi yük hallarında qadağan zonada əlavə zonalar meydana çıxmır. Vakansiyanın həm müsbət, həm də mənfi yük

halında Fermi səviyyənin valent zonaya tərəf sürüşməsi baş verir. Bu da öz növbəsində bu vakansiyanın dayaz akseptor tipli olduğunu göstərir.

[1] S.H. Jabarov, Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.A.Baylarova, A.O. Dashdemirov, V.I. Nasirov, N.A. Ismayilova, G.M. Aghamirzayeva, M.N. Mirzayev. Integrated Ferroelectrics, 221, pp.180-185, 2021.

[2] S.G.Asadullayeva, N.A. Ismayilova, Q.Y. Eyyubov Solid State Communications, 356, pp.114950, 2022.

[3] A.O. Dashdemirov, S.G. Asadullayeva, A.S.Alekperov, N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov. International Journal of Modern Physics B, 35, 30, pp.2150305, 2021.

[4] N.A. Ismayilova. Advanced Physical Research, 4, 1, pp.56-59, 2022.

[5] Y.I. Aliyev, N.A. Ismayilova, R.F. Novruzov, A.O. Dashdamirov, H.J. Huseynov, S.H. Jabarov, A.A. Ayubov. Modern Physics Letters B, 33, 21, pp.1950242, 2019.

- [6] N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 11, 5-6, pp.353-356, 2017.
- [7] S.H. Jabarov, N.A. Ismayilova, D.P. Kozlenko, T.G. Mammadov, N.T. Mamedov, H.S. Orudzhev, S.E. Kichanov, F.A. Mikailzade, E.K. Kasumova, N.T. Dang. Solid State Sciences, 111, pp.106343, 2021.
- [8] N.T. Mamedov, S.H. Jabarov, D.P. Kozlenko, N.A. Ismayilova, M.Yu. Seyidov, T.G. Mammadov, N.T. Dang. International Journal of Modern Physics B, 33, 15, pp.1950149, 2019.
- [9] Y.I. Aliyev, P.R. Khalilzade, Y.G. Asadov, T.M. Ilyasli, F.M. Mammadov, N.A. Ismayilova, M.N. Mirzayev, S.H. Jabarov, N.T. Dang. International Journal of Modern Physics B, 33, 28, pp.1950339, 2019.
- [10] N.A. Ismayilova, H.S. Orudjev, S.H. Jabarov Semiconductors, 51, 4, pp.473-476, 2017.
- [11] O. Madelung. Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin (2004).

**Kh.N. Ahmadova, A.S. Mustafabeyli, Kh.O. Sadiq**

#### **MATHEMATICAL CALCULATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF POINT DEFECTS IN CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>**

It is known, radiation detection requires high resistance and good charge carrier conductivity. To this end, deep centers, which are effective carrier traps, should be avoided by using shallow donors and acceptors to compensate carriers. Our calculations allow us to investigate how point vacancies affect the localization of the Fermi level in the semiconductor band gap. With the increase in the value of the Fermi level, the formation energy of the Cd vacancy approaches from the +2 charge state to the -2 charge state and changes to the -2 charge state at values above the Fermi level of 1.2 eV. This state remains stable in the subsequent increase in the value of the Fermi level. The calculation shows that the Ga vacancy is stable at -2 charge regardless of the value of the Fermi level, and no charged transition level is observed within the bandgap. The +2 state in the dot Se vacancy is stable for the Fermi level below 0.5 eV. In the range of 0.5 eV-1.1 eV, the neutral charge state is more stable. Values above 1.1eV and -2 charge states are stable and remain stable regardless of the further increase of the Fermi level.

**Х.Н. Ахмедова, А.С. Мустафабейли, Х.О. Садик**

#### **МАТЕМАТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>**

Известно, что для обнаружения излучения требуется высокое сопротивление и хорошая проводимость носителей заряда. С этой целью следует избегать глубоких центров, которые являются эффективными ловушками носителей, используя мелкие доноры и акцепторы для компенсации носителей. Наши расчеты позволяют исследовать влияние точечных вакансий на локализацию уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника. С увеличением значения уровня Ферми энергия образования вакансии Cd приближается от зарядового состояния +2 к зарядовому состоянию -2 и переходит в зарядовое состояние -2 при значениях выше уровня Ферми 1,2 эВ. Это состояние остается устойчивым при последующем увеличении значения уровня Ферми. Расчет показывает, что вакансия Ga стабильна при заряде -2 независимо от значения уровня Ферми, и в запрещенной зоне не наблюдается заряженного уровня перехода. Состояние +2 в точечной вакансии Se стабильно при уровне Ферми ниже 0,5 эВ. В диапазоне 0,5-1,1 эВ нейтральное зарядовое состояние более стабильно. Значения выше 1,1 эВ и зарядовые состояния -2 стабильны и остаются стабильными независимо от дальнейшего повышения уровня Ферми.

*Qəbul olunma tarixi: 27.06.2024*