

محاسبه و ویژگی‌های الکترونی و ساختاری نیم‌رسانای منیزیم سلنید (MgSe) در فاز هگزاگونال ورتسایت (B₄) با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)

حمدالله صالحی*⁺، حسن نظری

اهواز، دانشگاه شهید چمران، گروه فیزیک

چکیده: در این مقاله ویژگی‌های ساختاری و الکترونی از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم پذیری، بهینه‌سازی حجم، ساختار نوارهای انرژی، چگالی حالت‌ها و چگالی ابرالکترونی نیم‌رسانای منیزیم سلنید (MgSe) در فاز هگزاگونال برای ساختار B₄ مورد بررسی قرار می‌گیرد. محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی باپتانسیل کامل (FP-LAPW)، در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از نرم افزار Wien2k صورت گرفت. نتیجه‌های به دست آمده یک گاف نواری مستقیم ۲.۷ eV در نقطه Γ را نشان می‌دهد. همچنین یک خصوصیت یونی را برای این ترکیب نشان می‌دهد، که از ویژگی‌های ترکیب‌های II-IV است و با نتیجه‌های تجربی و نظری به دست آمده از روش‌های دیگران سازگاری خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی: مدول حجمی؛ ساختار نوارهای انرژی؛ FP-LAPW؛ MgSe.

KEYWORDS: Bulk modules; Energy band structure; FP-LAPW; MgSe.

مقدمه

روی ویژگی‌های کشسانی، الکترونی و ساختاری آن انجام شده است [۵۶]. این ترکیب در وسایل الکترونیکی نیم‌رسانا مانند لیزرهای تزریقی دیودی و فناوری‌های لیزرهای اپتیکی و ماشین‌های ظریف کاربرد دارد [۷،۸].

بخش نظری

محاسبه‌ها با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA) و چگالی موضعی (LDA) بانرم افزار Wien2k انجام گرفته است [۹ - ۱۱]. پارامترها به صورت $R_{MT}(Mg)=2a.u$ و $R_{MT}(Se)=2.2au$ انتخاب شده‌اند که این انتخاب با توجه به شعاع کره‌ی اتمی

منیزیم سلنید (MgSe) یک آلیاژ نیم‌رسانا با گاف نواری پهن می‌باشد که در صنعت الکترونیک و مطالعه‌های فیزیک نظری جایگاه ویژه‌ای دارد و در زمره دسته مواد قلیایی خاکی کلکوژنید به شکل AEC (AE=Mg, C=Sr,C,O,Se) می‌باشد. این ماده با ساختار مکعبی fcc دارای دو فاز، نمک طعام B₁ با ثابت شبکه $a=5/46 \text{ \AA}$ و ساختار روی B₃ با ثابت شبکه $a=5/91 \text{ \AA}$ می‌باشد [۱]. همچنین ساختار هگزاگونال ورتسایت با ثابت‌های شبکه $a=b=4/145 \text{ \AA}$ و $c=6/723 \text{ \AA}$ است [۲]. افزون بر کارهای تجربی بسیاری که بر روی رشد لایه‌های نازک آن صورت گرفته است [۳،۴] کارهای نظری گوناگون با استفاده از روش‌های تقریب کره‌ی اتمی، TB-LMTO، تقریب همبستگی قوی

*E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

جدول ۱- تقسیم بندی الکترون‌های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت.

اتم	آرایش الکترونی مغزه	آرایش الکترونی شبه مغزه	آرایش الکترونی ظرفیت
Mg	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²
Se	1s ²	2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

انجام محاسبه‌های نمودار انرژی بر حسب حجم رسم شد. این محاسبه‌ها در هر سه تقریب انجام شده است که تنها نمودار مربوط به تقریب GGA96 در شکل ۱ آورده شده است.

در این محاسبه‌ها وابستگی انرژی به حجم محاسبه و سپس با به کار بردن معادله حالت مورناگون (۱) [۱۲] برای ساختار ورتسایت، ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدل حجمی نسبت به فشار و تراکم پذیری محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ آورده و با نتیجه‌های نظری و تجربی دیگران مقایسه شده است.

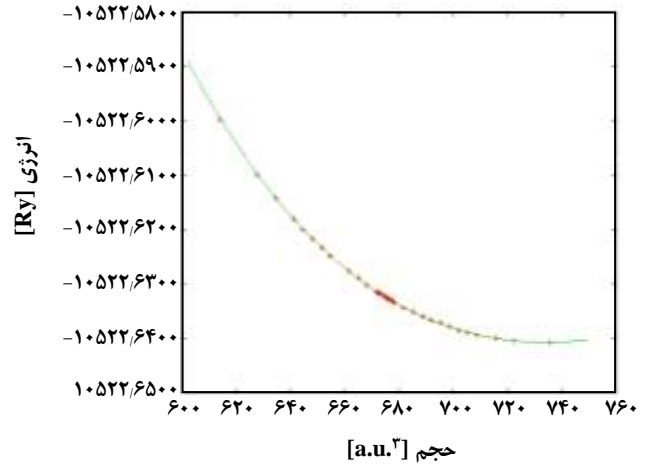
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، نتیجه‌های محاسبه‌های انجام شده با GGA96 به نتیجه‌های تجربی و نظری دیگران نزدیک‌تر است. حجم تعادلی، انرژی تعادلی و پارامترهای شبکه با کمینه کردن انرژی برحسب حجم به دست می‌آید. از سوی دیگر نزدیک‌ترین فاصله بین اتم‌ها برای فاز ورتسایت بیانگر این است که این فاصله به تقریب‌های اعمالی بستگی ندارد و برای ثابت شبکه تجربی در همه تقریب‌ها برابر و برای مقدار نظری هم همین‌گونه است.

بار مؤثر

از جمله پارامترهای دیگری که در مطالعه ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های مورد توجه می‌باشد، بار مؤثر اتم‌های تشکیل دهنده آن است. میزان این بار و انحراف آن از بار اسمی ترکیب، بیانگر وجود نوع پیوند در ترکیب مورد نظر می‌باشد. در جدول ۳، بار مؤثر محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب MgSe در فاز ورتسایت در تقریب‌های LDA و GGA آورده شده و با بار اسمی این اتم‌ها مقایسه شده‌اند.

داده‌های جدول بیانگر این است که در فاز مورد بررسی نیز به‌طور متوسط برای هر اتم Mg، ۱/۴۱ الکترون و برای هر اتم Se،



شکل ۱- منحنی انرژی بر حسب حجم ساختار B4-MgSe با استفاده از تقریب GGA96.

و طول پیوندها انتخاب شده‌اند. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه، انرژی ۶- ریدبرگ مبنا قرار گرفت که با توجه به این انرژی، چگونگی تقسیم الکترون‌های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت در جدول ۱ آمده‌است. ثابت‌های شبکه که به صورت تجربی در محاسبه‌ها از آن استفاده شده‌اند $a=b=4.145 \text{ \AA}$ و $c=6.723 \text{ \AA}$ می‌باشد. در اجرای برنامه همگرایی انرژی مد نظر قرار داده شد که با ۱۱ چرخه و با اختلاف انرژی ۰/۰۰۱۲۶ ریدبرگ همگرایی ایجاد شد. برای این همگرایی ۱۴۴۰ موج تخت تولید شده است. تعداد نقاط در نظر گرفته شده ۶۰۰ نقطه بوده که به‌ازای آن یک شبکه $(k\text{-mesh}) 10 \times 10 \times 6$ ایجاد شده است. پارامتر همگرایی Rk_{max} برابر با ۸ انتخاب شد که این پارامتر تعداد پایه‌ها را در محاسبه‌ها کنترل می‌کند.

نتیجه‌ها و بحث

الف: ویژگی‌های الکترونی

برای محاسبه ویژگی‌های ساختاری ترکیب در فاز B4 پس از انجام محاسبه‌های خودسازگار، انرژی یاخته واحد ترکیب را به‌ازای حجم‌های گوناگون دور حجم تعادلی‌اش وردش و پس از

جدول ۲- پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار و مقایسه آن با نتیجه های دیگران برای B₄-MgSe

پارامتر	این کار			کار دیگران			
	تقریب	GGA96	GGA91	LDA	نتیجه های تجربی [۲]	نتیجه های نظری [۱۳]	نتیجه های نظری [۱۴]
$a(\text{Å})$		۴,۲۵۶	۴,۲۵۷	۴,۲۶۵	۴,۱۴۵	۴,۱۹۶	۴,۲۸
$c(\text{Å})$		۶,۹۲۹	۶,۹۴۳	۶,۹۷۴	۶,۷۲۳	۶,۸۲۵	۶,۷۴
درصد اختلاف با مقدار تجربی		%۲,۶۷	%۲,۷۰	%۲,۸۹	-	%۱	۰/۲۵
(c/a)		۱,۶۲۸	۱,۶۳۱	۱,۶۳۵	۱,۶۲۱	۱,۶۲۶	۱/۵۷۸
B (Gpa) مدول حجمی		۵۲,۰۷	۵۲,۱۵	۵۲,۳۹	-	۵۰	۴۳/۹
B'		۴,۱۳	۴,۶	۳,۹۳	-	۳,۷۸	۴/۳۲
$\kappa(m^2/N)$ تراکم پذیری		$۱,۹۲۰ \times ۱۰^{-۱۱}$	$۱,۹۱۷ \times ۱۰^{-۱۱}$	$۱,۹۱۰ \times ۱۰^{-۱۱}$	-	۲×۱۰^{-۱۱}	$۲,۲۸ \times ۱۰^{-۱۱}$

جدول ۳- بار مؤثر محاسبه شده برای اتم های ترکیب MgSe.

اتم	تقریب	FP - LAPW, GGA 96	FP - LAPW, GGA 91	FP - LAPW, LDA	بار اسمی
Mg		۱,۴۱۶۱	۱,۴۲۹۶	۱,۴۵۶۲	۲
Se		۲,۲۳۴۱	۲,۲۲۶۲	۲,۲۳۷۶	۲

با استفاده از معادله حالت مورناگون می توان تغییرهای پارامتر شبکه تعادلی را برحسب فشار به دست آورد. نمودار این تغییرها برحسب فشار، برای پارامتر a در شکل ۳ نشان داده شده است که a_0 پارامتر شبکه در فشار صفر می باشد. از این نمودار مشخص است که پارامتر شبکه با افزایش فشار کاهش می یابند که با نتیجه های تجربی هم خوانی دارد.

ب: ساختار الکترونی

ساختار نوارهای انرژی

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ماده می توان به ویژگی های آن ماده پی برد. ساختار نوارهای انرژی برای MgSe در فاز ورتسایت در راستای خطوط تقارنی گوناگون در شکل ۴ رسم شده است. در همه این شکل ها نیز انرژی فرمی به عنوان مبدأ مقیاس انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت است. در این فاز تراکم خطوط نسبت به دو فاز دیگر بیشتر است که می تواند نشان دهنده تمایل بیشتر برای تشکیل پیوند باشد. در این فاز نیز نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع نمی کنند و یک گاف نواری مستقیم ۲,۸eV در نقطه Γ دارد. در این نقطه

۲,۲۳ الکترون وجود دارد. بنابراین شکل یونی آن به صورت $Mg^{1/4}Se^{2/3}$ نوشته می شود که در مقایسه با فرمول اسمی آن $Mg^{+2}Se^{-2}$ ، این انحراف می تواند ناشی از اختلاف الکترونگاتیوی بین اتم ها و در نتیجه پیوند یونی بین آن باشد. نتیجه های به دست آمده خاصیت یونی این فاز را کم تر از فاز نمک طعام و بیشتر از فاز بلند روی نشان می دهد.

بررسی تأثیر فشار

برای بررسی اثر تغییرهای فشار روی ساختار MgSe وابستگی حجم به فشار از طریق رابطه زیر محاسبه شد:

$$V(P) = V_0 [(B'/B_0)P + 1]^{-1/B'} \quad (2)$$

با توجه به این معادله تغییرهای حجم برحسب فشار به دست می آید که در این معادله حجم اولیه V_0 ، B' و B_0 را با توجه به جدول ۲ در رابطه قرار داده می شود. نمودار وابستگی حجم به فشار در بازه ۱۰۰-۲۰۰ GPa برای ترکیب MgSe در فاز ساختاری B₄ در شکل ۲ نشان داده شده است. از این نمودار نیز مشخص است که با افزایش فشار حجم سلول واحد کاهش می یابد. همچنین

بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش ظاهر می‌شوند. پهنای نوار ظرفیت از 12eV تا صفر الکترون ولت می‌باشد که مربوط به مشارکت اتم‌های گوناگون است که در زیر در مورد آن توضیح داده می‌شود. در شکل‌های ۵ چگونگی مشارکت اربیتال‌های گوناگون اتم‌های تشکیل دهنده MgSe در فاز مکعبی B_4 نشان داده شده است.

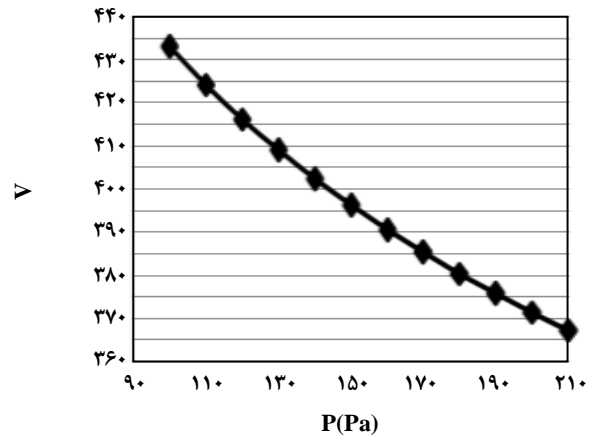
از شکل (۵ الف) واضح است که مشارکت عمده اربیتال‌های s اتم Mg در تمام نوار رسانش است و مشارکت عمده اربیتال‌های s اتم Se در ته نوار ظرفیت است (شکل (۵ ج)). در حالی که شکل (۵ ب و د) مشارکت اربیتال‌های p اتم Mg و Se را نشان می‌دهد که از شکل (۵ د) روشن است که مشارکت عمده اربیتال‌های p اتم Se در بالای نوار ظرفیت و ته نوار رسانش می‌باشد و از شکل (۵ ب) روشن است که مشارکت عمده اربیتال‌های p اتم Mg در بالا و وسط نوار رسانش و درصد کمی هم در نوار ظرفیت است. در شکل (۵ هـ) دیده می‌شود که اربیتال d اتم Se نیز مشارکت کمی در نوار رسانش دارد.

در جدول ۴ گاف انرژی در تقریب‌های گوناگون برای فاز ورتسایت محاسبه و با دیگر نتیجه‌های موجود مقایسه شده است. همان‌گونه که از این جدول دیده می‌شود این فاز دارای سه گاف مستقیم و سه گاف غیر مستقیم است، که با نتیجه‌های به دست آمده از مراجع [۱۵، ۱۸] هم‌خوانی خوبی دارد.

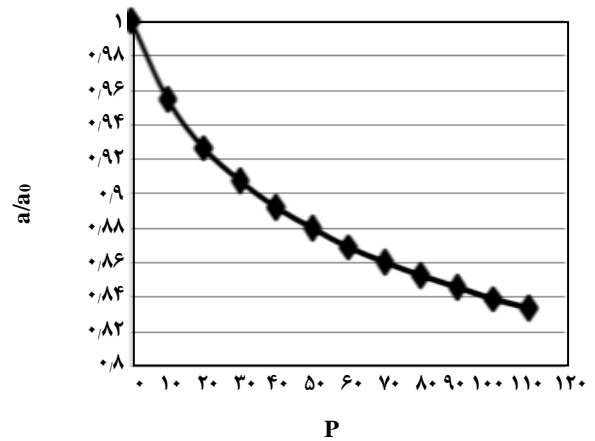
چگالی حالت‌های کل

همان‌گونه که گفته شد توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالت‌ها توصیف می‌شود. نمودار چگالی حالت‌های کل بر حسب انرژی در شکل ۶ رسم شده است. در نمودار چگالی حالت‌ها، مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است که با خط عمود نشان داده شده است.

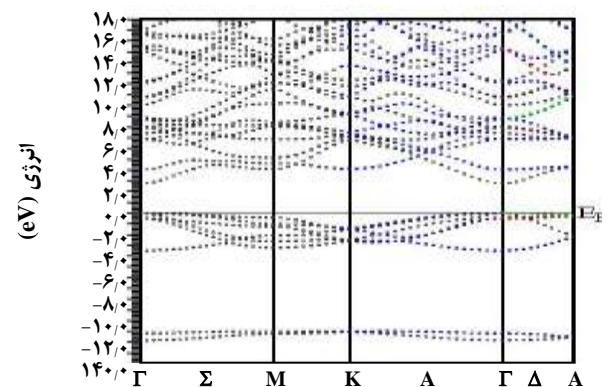
در این شکل نیز چگالی الکترون‌ها در محدوده 10eV تا 20eV رسم شده است. انرژی فرمی به‌عنوان مبدأ در نظر گرفته شده است. وجود گاف انرژی (27eV) در شکل نشان دهنده خاصیت نیم‌رسانایی این ترکیب است. برای بررسی دقیق‌تر چگونگی مشارکت اربیتال‌های گوناگون این ترکیب در ساختار نوری‌های انرژی، چگالی حالت‌های جزئی (یعنی مشارکت هر اربیتال در چگالی حالت‌ها) را به صورت جداگانه در شکل‌های ۷ (الف تا هـ) رسم شد که قله‌های موجود در شکل ۶ را تأیید می‌کند.



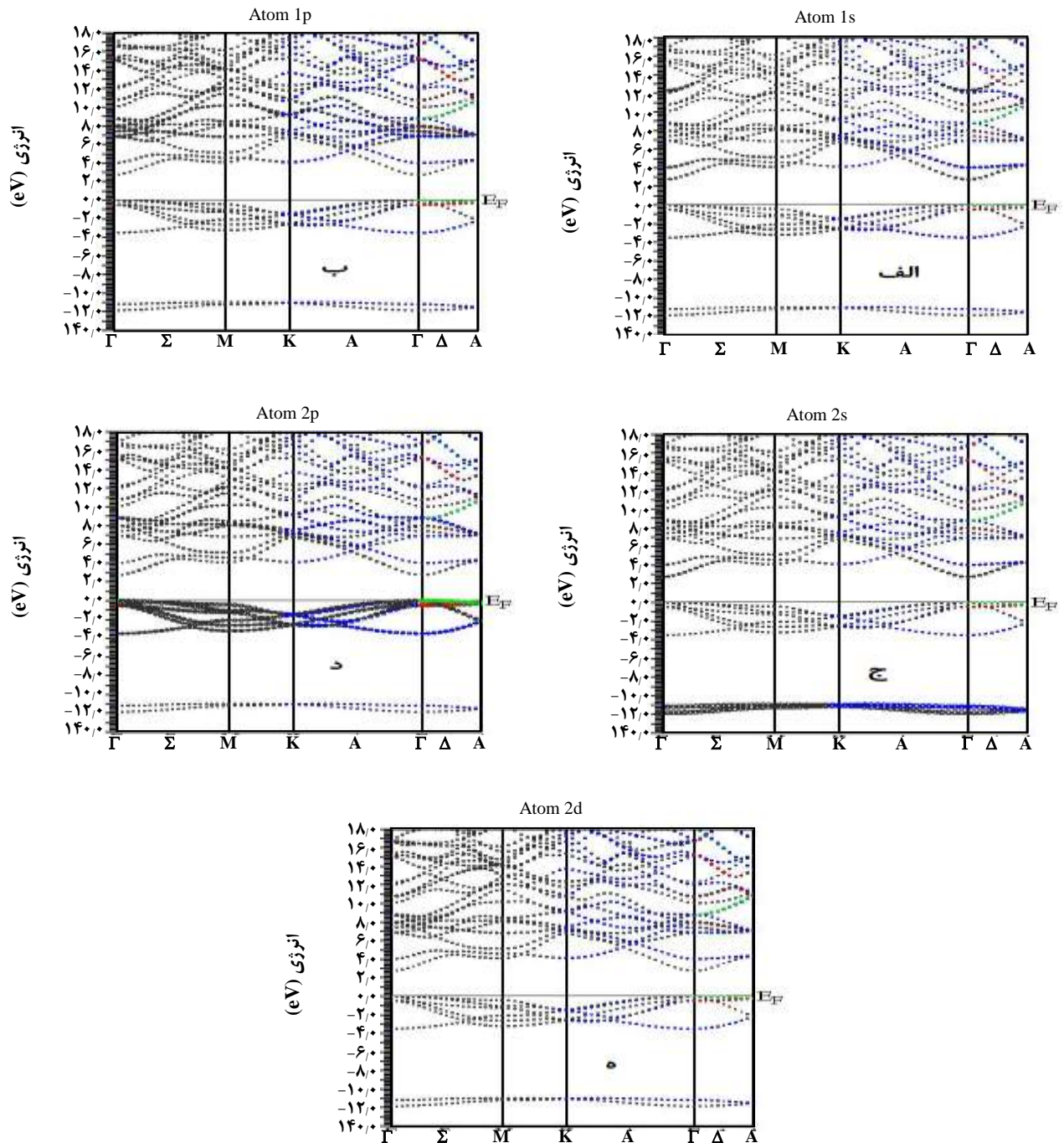
شکل ۲- نمودار تغییرهای حجم سلول واحد ترکیب MgSe در فاز B_4 بر حسب فشار.



شکل ۳- نمودار تغییرهای پارامتر شبکه ترکیب MgSe در فاز B_4 بر حسب فشار.



شکل ۴- ساختار نوارهای انرژی ترکیب $B_4\text{-MgSe}$



شکل ۵- نوارهای انرژی اربیتال های گوناگون، الف: s اتم Mg، ب: p اتم Mg، ج: s اتم Se، د: p اتم Se و ه: d اتم Se.

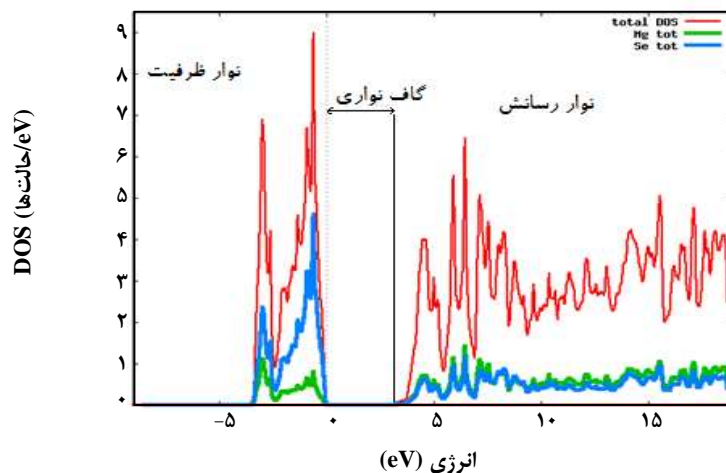
چگالی ابر الکترونی ترکیب

چگالی ابر الکترونی که همان چگالی بار است، در واقع چگونگی توزیع بار در اطراف اتمها را نشان می دهد. با توجه به میزان توزیع بار در اطراف اتمها می توان نوع پیوند بین آنها را تشخیص داد.

به نظر می رسد با توجه به تراکم چگالی حالت ها در این مورد می توان گفت که احتمال تشکیل پیوند برای این فاز زیاد است، که عمده مشارکت در نوار رسانش مربوط به اربیتال p اتم Se و Mg می باشد اگر چه اربیتال های s اتم Mg هم در آن مشارکت دارند.

جدول ۴- محاسبه گاف نوارهای انرژی در این کار و مقایسه با کارهای دیگران.

گاف انرژی	این کار			کار دیگران		
	GGA96	GGA91	LDA	کار نظری [۱۶]	کار نظری [۱۷]	روش تجربی [۱۸]
Γ (eV)	۲٫۷	۲٫۷	۲٫۸	۱/۹۵۲	۱/۸۲۱	۲/۴۷
M (eV)	۴	۴٫۲	۴٫۲	-	-	-
A (eV)	۵٫۵	۵٫۵	۵٫۷	-	-	-
$\Gamma \rightarrow M$	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	-	-
$\Gamma \rightarrow K$	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	-	-
$\Gamma \rightarrow A$	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	-	-



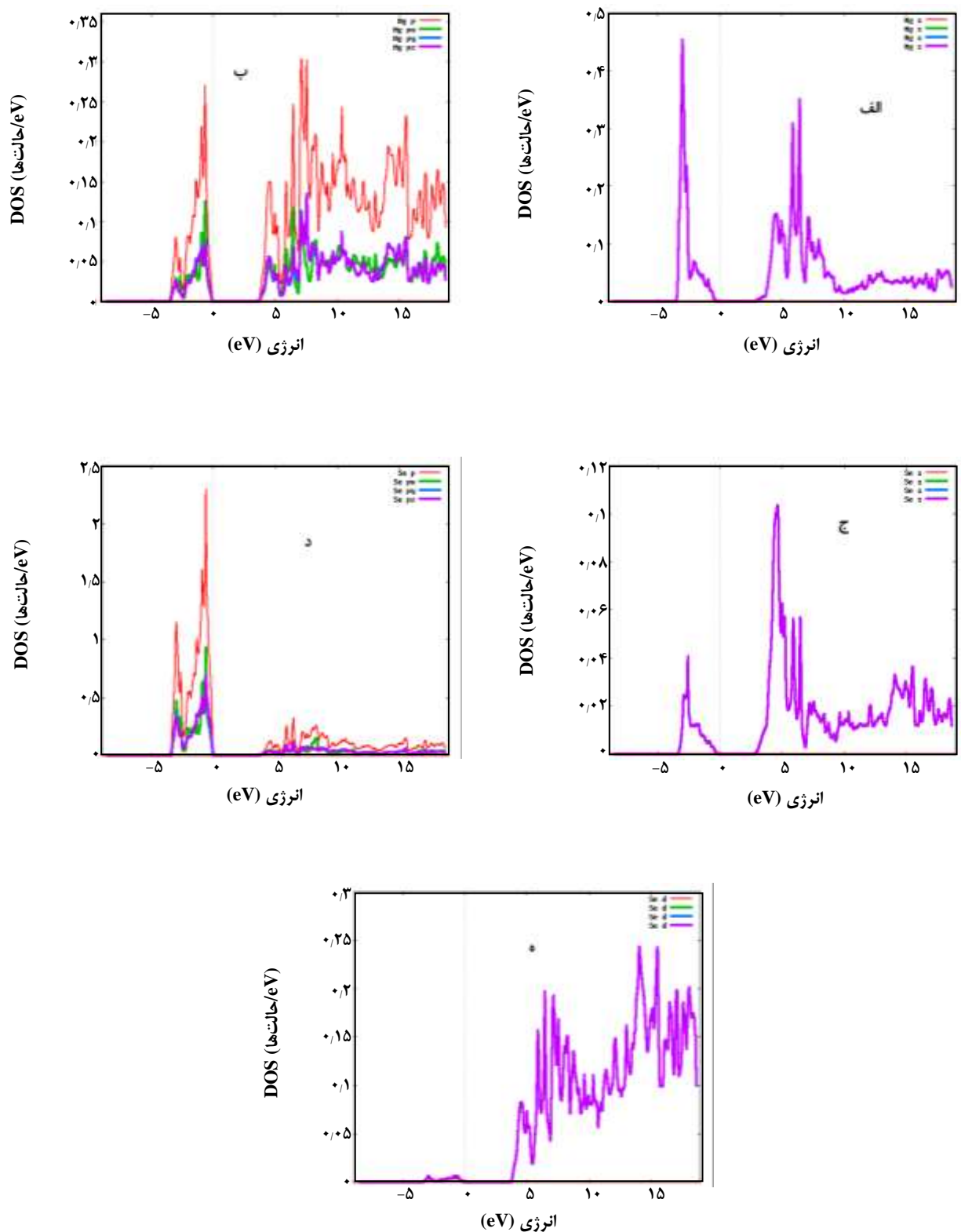
شکل ۶- نمودار چگالی حالت‌های ترکیب B4-MgSe.

نشان می‌دهد که این اتم تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون دارد. توزیع‌های بار محاسبه شده یک خصوصیت یونی را برای پیوندهای Mg-Se را نشان می‌دهد.

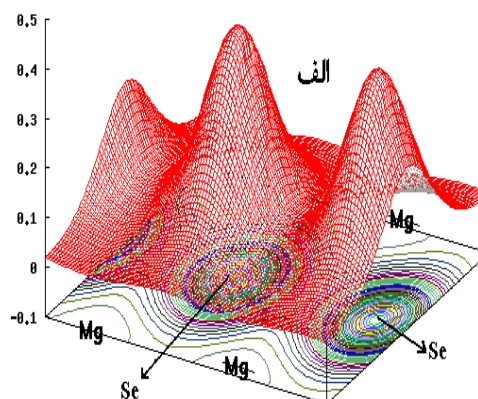
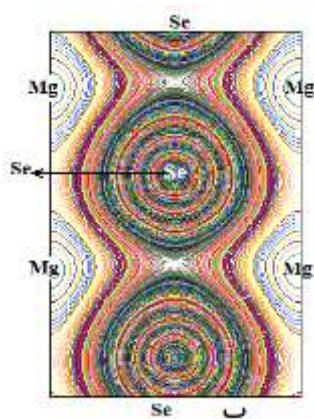
نتیجه‌گیری

محاسبه‌ها با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام گرفته است. محاسبه‌های ویژگی‌های ساختاری با مقادیر تجربی هم‌خوانی خوبی دارد و اختلافی حدود ۲٫۶۷٪ دارد. نتیجه‌های ساختار الکترونی نشان می‌دهد که در نقطه Γ دارای یک گاف مستقیم به اندازه ۲٫۷ eV و چندین

تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان دهنده قوی بودن پیوند بین آنها است و تراکم کمتر الکترون بین دو اتم، پیوند ضعیف‌تری را بین آنها نشان می‌دهد. نمودار چگالی بار نشان دهنده تراکم الکترون‌ها در مکان‌های گوناگون می‌باشد و از روی آن می‌توان دریافت در چه نقاطی تراکم الکترون بیشتر و در چه نقاطی تراکم الکترون کمتر است. چگالی ابرالکترونی ترکیب MgSe مکعبی در صفحه (۱۱۰) در دو و سه بعد در شکل ۸ نشان داده شده است. در هر دو شکل دیده می‌شود که یون Se بزرگتر از Mg است. و یک انتقال بار از Mg به Se وجود دارد که به علت این است که Se الکترونگاتیوتر از Mg است. تراکم خطوط در اطراف یون Se



شکل ۷- چگالی حالت های جزئی، الف: s اتم Mg ب: p اتم Mg ج: s اتم Se د: p اتم Se ه: d اتم Se



شکل ۸ - نمودار چگالی ابرالکترونی برای ترکیب B4-MgSe در صفحه (۱۱۰) الف: در سه بعد، ب: در دو بعد همراه با درصد مشارکت.

با نتیجه‌های تجربی و نظری به دست آمده از دیگر روش‌ها سازگاری خوبی دارد.

گاف غیرمستقیم می‌باشد و چگالی حالت‌ها نیز در تأیید نوارهای انرژی یک گاف نواری (۲٫۷eV) را نشان می‌دهد. همچنین چگالی ابرالکترونی نمایانگر یک پیوند یونی در این ترکیب می‌باشد که

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۱۰

مراجع

- [1] Kalpana G., Palanivel B., [Electronic and Structural properties of MgS and MgSe](#), *Physica B: Condensed Matter* **222**(1-3): 223-228 (1996) .
- [2] Lee S.G., Chang K.J., [First-Principles Study of the Structural properties of MgS-, MgSe-, ZnS-, and ZnSe-Based Superlattices](#), *Phy.Rev B*, **52**(3): 1918-1925 (1995)
- [3] Prete P., Lovergine N., Tapfer L., [MOVPE Growth of MgSe and ZnMgSe on \(1 0 0\)GaAs](#), *Journal of Crystal Growth*. **214-215**: 119-124 (2000).
- [4] Ruoff A.L., Li T., Ho A.C., Pai M.F., Luo H., Greene R.G., Narayana C., Molstad J.C., Trail S.S., DiSalvo F.J., van Camp P.E., [Sevenfold Coordinated MgSe: Experimental Internal Atom Position Determination to 146 GPa, Diffraction Studies to 202 GPa, and Theoretical Studies to 500 GPa](#), *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 2723 (1998)
- [5] Rabah M., Abbar B., Al-Douri Y., Bouhafs B., [Calculation of Structural Optical and Electronic Properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe](#), *Science and Engineering*, **131**: 162-168 (2003).
- [6] Sahraoui F.A., Arab F., [First-Principles Study of Structural and Elastic Properties of MgSe under Hydrostatic Pressure](#), *Computational Materials Science*. **41**(4): 538-541 (2008).
- [7] Chadi James D., Zuzuki T., [Semiconductive Devices Utilizing MgTe, MgSe, ZnSe, ZnTe and Alloys Thereof](#), *United States Patent*, **5379313** (1995).
- [8] Adachi S., "Properties of Group -IV,III-V and II-IV Semiconductors", John Wiley, UK, 1-21,103-172 (2005).

- [9] Blaha P., Schwartz K., [Full-Potential, Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems](#), *Phy.Rev Commun*, **59**(2): 399- 415 (1990).
- [10] Kohn W., Sham L.J., [Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects](#), *Phy. Rev.*, **140**: A1133-A1138 (1965).
- [11] Hohenberg P., Kohn W., [Inhomogeneous Electron Gas](#), *Phy. Rev. B*, **136**: 864-871 (1964).
- [12] Murnaghan F.D., [The Compressibility of Media under Extreme Pressures](#), *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **302**:4-247 (1944).
- [13] Van Camp P.E., Van Doren V.E., Martins J.L., [High-Pressure Phases of Magnesium Selenide and Magnesium Telluride](#), *Phys. Rev., B*, **55**:775-779 (1997)
- [14] Gokoglu G., Durandurdu M., Gulseren O., [First Principles Study of Structural Phase Sability of Wide-Gap Semiconductors MgTe, MgS and MgSe](#), *Computational Material Science*, **47**: 593-598 (2009)
- [15] Duman S., Tütüncü H.M., [First-Principles Studies of Ground-State and Dynamical Properties of MgS, MgSe, and MgTe in the Rocksalt, Zinc Blende, Wurtzite, and Nickel Arsenide Phases](#), *Phys. Rev. B*, **73**: 205201: 1-14 (2006).
- [16] Drief F., Tadjer A., Mesri D., Aourag H., [First Principles Study of Structural, Electronic, Elastic and Optical Properties of MgS, MgSe and MgTe](#), *Catalysis Today*, **89**: 343-355 (2004).
- [17] Madu C.A., Onwuagba B.N., [Electronic and Structural Properties of MgSe, CaSe, SrSe, and BaSe](#), *The African Review of Physics*, **7**: 171-176 (2012)
- [18] Flezar A. [LDA, GW, and Exact-Exchange Kohn-Sham Scheme Calculations of the Electronic Structure of Sp Semiconductors](#), *Phys.Rev.B*, **64**: 245204 (2001).