محاسبهٔ ویژگی‌های الکترونی و ساختاری نیم‌رسانای منیزیم سلنید (MgSe) در فازهگزاگونال ورتسایت (B_4) با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی (DFT)

حمدالله صالحی*+، حسن نظری
اهواز، دانشگاه شهید چمران، گروه فیزیک

چکیده: در این مقاله ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ازجمله ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم پذیری، بهینه‌سازی حجم، ساختار نوارهای انرژی، چگالی حالت‌ها و چگالی ابرالکترونی نیم‌رسانای منیزیم سلنید (MgSe) درفازهگزاگونال برای ساختار B_4 مورد بررسی قرار می‌گیرد. محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت تقویت شدهٔ خطی باپتانسیل کامل ($FP-LAPW$)، درچارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) وبااستفاده ازنرم افزار Wien2k صورت گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده یک گاف نواری مستقیم ۲٫۷ eV در نقطهٔ Γ را نشان می‌دهد. هم‌چنین یک خصوصیت یونی را برای این ترکیب نشان می دهد، که از ویژگی های ترکیب‌های II-IV است و با نتیجه‌های تجربی و نظری به‌دست 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

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 B_1 با ثابت شبکه a= ۵/۴۶Å وساختار روی B_3 با ثابت شبکه a= ۵/۹۱Å می‌باشد [۱]. هم‌چنین ساختار هگزاگونال ورتسایت با ثابت‌های شبکه a=b=۴/۱۴۵ Å و c= ۶/۷۲۳ Å است[۲]. افزون بر کارهای تجربی بسیاری که برروی رشد لایه‌های نازک آن صورت گرفته است [۳،۴] کارهای نظری گوناگون با استفاده از روش‌های تقریب کرهٔ اتمی، TB-LMTO، تقریب همبستگی قوی روی ویژگی‌های کشسانی، الکترونی و ساختاری آن انجام شده است [۵،۶]. این ترکیب در وسایل الکترونیکی نیم‌رسانا مانند لیزرهای تزریقی دیودی و فناوری‌های لیزرهای اپتیکی و ماشین‌های ظریف کاربرددارد [۷،۸].

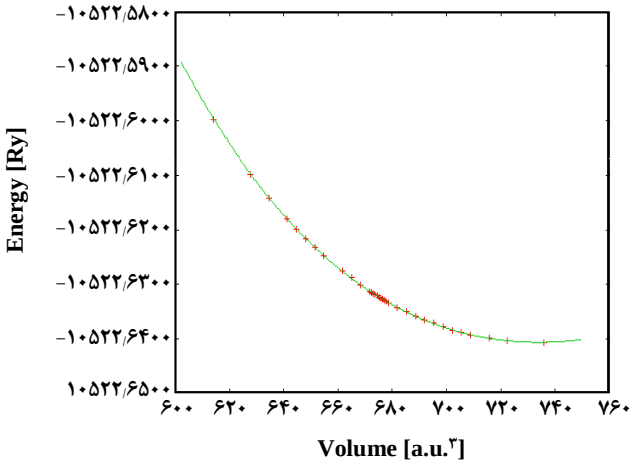
بخش نظری

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 [۱۱ ـ ۹]. پارامترها به صورت R_{MT}(Se)=2.2au و R_{MT}(Mg)=2a.u انتخاب شده‌اند که این انتخاب با توجه به شعاع کره‌ی اتمی

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

جدول ۱ـ 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	$1s^2$	$2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^6$	$3d^{10} 4s^2\ 4p^4$



شکل ۱ـ منحنی انرژی بر حسب حجم ساختار B_4-MgSe با استفاده از تقریب GGA96.

و طول پیوندها انتخاب شده‌اند. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت ازحالت‌های مغزه، انرژی ۶- ریدبرگ مبنا قرار گرفت که باتوجه 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=۴٫۱۴۵Å و c=۶٫۷۲۳Å می‌باشد. در اجرای برنامه همگرایی انرژی مد نظر قرار داده شد که با ۱۱ چرخه و با اختلاف انرژی۰٫۰۰۱۲۶ ریدبرگ همگرایی ایجاد شد. برای این همگرایی۱۴۴۰ موج تخت تولید شده است. تعداد نقاط درنظرگرفته شده ۶۰۰ نقطه بوده که به‌ازای آن یک شبکه‌ی (k-mesh) ۶×۱۰×۱۰ ایجاد شده است. پارامتر همگرایی Rk_{max} برابر با ۸ انتخاب شد که این پارامتر تعداد پایه‌ها را در محاسبه‌هاکنترل می‌کند.

نتیجه‌ها و بحث

الف: ویژگی‌های الکترونی

برای محاسبه ویژگی‌های ساختاری ترکیب در فاز B_4 پس از انجام محاسبه‌های خودسازگار، انرژی یاختهٔ واحد ترکیب را به‌ازای حجم‌های گوناگون دور حجم تعادلی‌اش وردش و پس از انجام محاسبه‌های نمودار انرژی بر حسب حجم رسم شد. این محاسبه‌ها در هر سه تقریب انجام شده است که تنها نمودارمربوط به تقریب GGA96 در شکل ۱ آورده شده است.

در این محاسبه‌ها وابستگی انرژی به حجم محاسبه و سپس با به کار بردن معادلهٔ 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.

$$E(V) = E_{\circ} + \frac{B_{\circ} V_{\circ}}{B'} \left[\frac{V}{V_{\circ}} + \frac{(V/V_{\circ})^{1-B'} - B'}{B'-1} \right] \qquad (1)$$

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 تقریب های اعمالی بستگی ندارد و برای ثابت شبکه تجربی درهمه تقریب ها برابر و برای مقدار نظری هم همین‌گونه است.

بار مؤثر

از جمله پارامترهای دیگری که در مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های مورد توجه می‌باشد، بار مؤثر اتم‌های تشکیل دهنده‌ی 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 دهندهٔ ترکیب MgSe در فاز ورتسایت در تقریب‌های LDA و GGA آورده شده و با بار اسمی این اتم‌ها مقایسه شده‌اند.

داده های جدول بیانگر این است که در فاز مورد بررسی نیز به‌طور متوسط برای هر اتم Mg ، ۱٫۴۱ الکترون و برای هراتم Se،

جدول ۲ـ پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار و مقایسه آن با نتیجه‌های دیگران برای B_4-MgSe

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

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

بار اسمی	$FP-LAPW, LDA$	$FP-LAPW, GGA91$	$FP-LAPW, GGA96$	تقریب / اتم
۲	۱/۴۵۶۲	۱/۴۲۹۶	۱/۴۱۶۱	اتم Mg
۲	۲/۲۳۷۶	۲/۲۲۶۲	۲/۲۳۴۱	اتم Se

۲/۲۳ الکترون وجود دارد. بنابراین شکل یونی آن به‌صورت $Mg^{1/41}Se^{2/33}$ نوشته می‌شود که در مقایسه با فرمول اسمی آن $Mg^{+2}Se^{-2}$، این انحراف می‌تواند ناشی از اختلاف الکترونگاتیوی بین اتم‌ها و در نتیجه پیوند یونی بین آن باشد. نتیجه‌های به‌دست آمده خاصیت یونی این فاز را کم‌تر ازفاز 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 رابطهٔ زیر محاسبه شد:

$$V(P) = V_{\circ}\left[(B'/B_{\circ})P+1\right]^{-1/B'} \qquad (۲)$$

با توجه به این معادله تغییرهای حجم برحسب فشار به دست می‌آید که در این معادله حجم اولیه $V_{\circ}$، B' و $B_{\circ}$ را با توجه به جدول ۲ در رابطه قرار داده می‌شود. نمودار وابستگی حجم به فشار در بازه‌ی ۱۰۰–۲۰۰GPa برای ترکیب MgSe در فاز ساختاری B_4 در شکل ۲ نشان داده شده است. از این نمودار نیز مشخص است که با افزایش فشار حجم سلول واحد کاهش می‌یابد. هم‌چنین با استفاده از معادلهٔ حالت مورناگون می‌توان تغییرهای پارامتر شبکهٔ 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 می‌باشد.

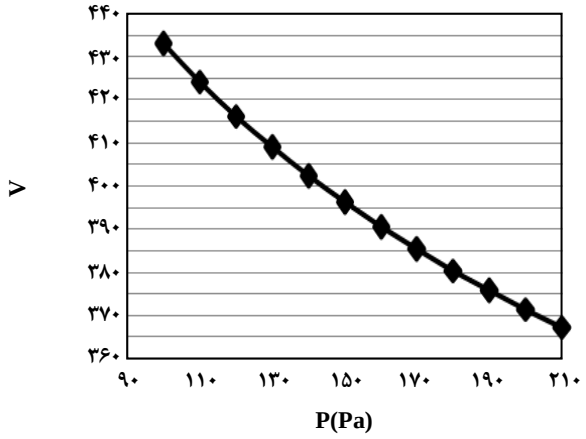
از این نمودار مشخص است که پارامترشبکه با افزایش فشار کاهش می‌یابند که با نتیجه‌های تجربی هم‌خوانی دارد.

ب: ساختارالکترونی

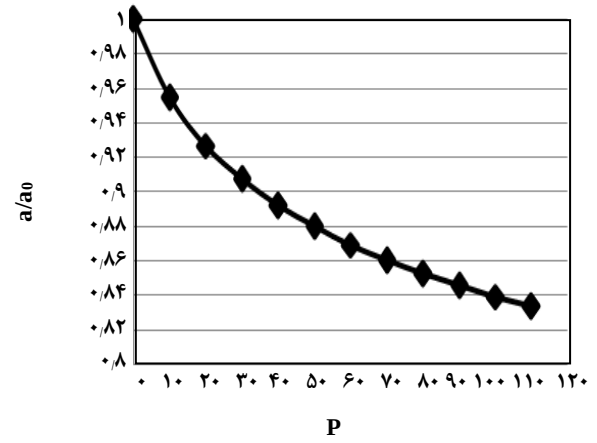
ساختار نوارهای انرژی

با محاسبهٔ ساختارنوارهای انرژی هرماده می‌توان به ویژگی‌های آن ماده پی برد. ساختار نوارهای انرژی MgSe برای فاز ورتسایت در راستای خطوط تقارنی گوناگون در شکل ۴ رسم شده است. در همهٔ این شکل‌ها نیز انرژی فرمی به عنوان مبدأ مقیاس انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون‌ولت است. در این فاز تراکم خطوط نسبت به دو فاز دیگر بیش‌تر است که می‌تواند نشان‌دهندهٔ تمایل بیش‌تر برای تشکیل پیوند باشد.

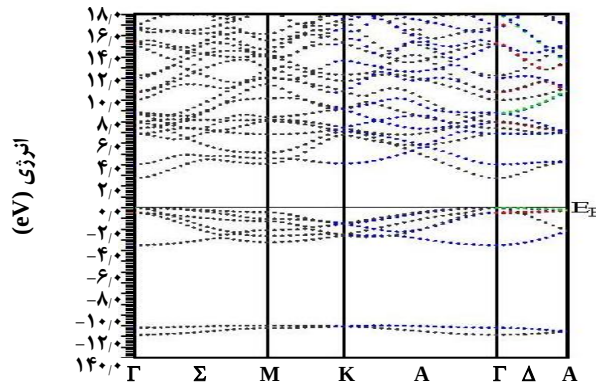
در این فاز نیز نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع نمی‌کنند ویک گاف نواری مستقیم ۲/۸eV در نقطهٔ Γ دارد. در این نقطه



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



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



شکل ۴ـ ساختار نوارهای انرژی ترکیب B_4-MgSe.

بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش ظاهر می‌شوند. پهنای نوار ظرفیت از ۱۲eV− تا صفرالکترون ولت می‌باشد که مربوط به مشارکت اتم های گوناگون است که در زیر در مورد آن توضیح داده می‌شود. در شکل‌های ۵ چگونگی مشارکت اربیتال‌های گوناگون اتم های تشکیل دهندهٔ MgSe در فاز مکعبی B_4 نشان داده شده است.

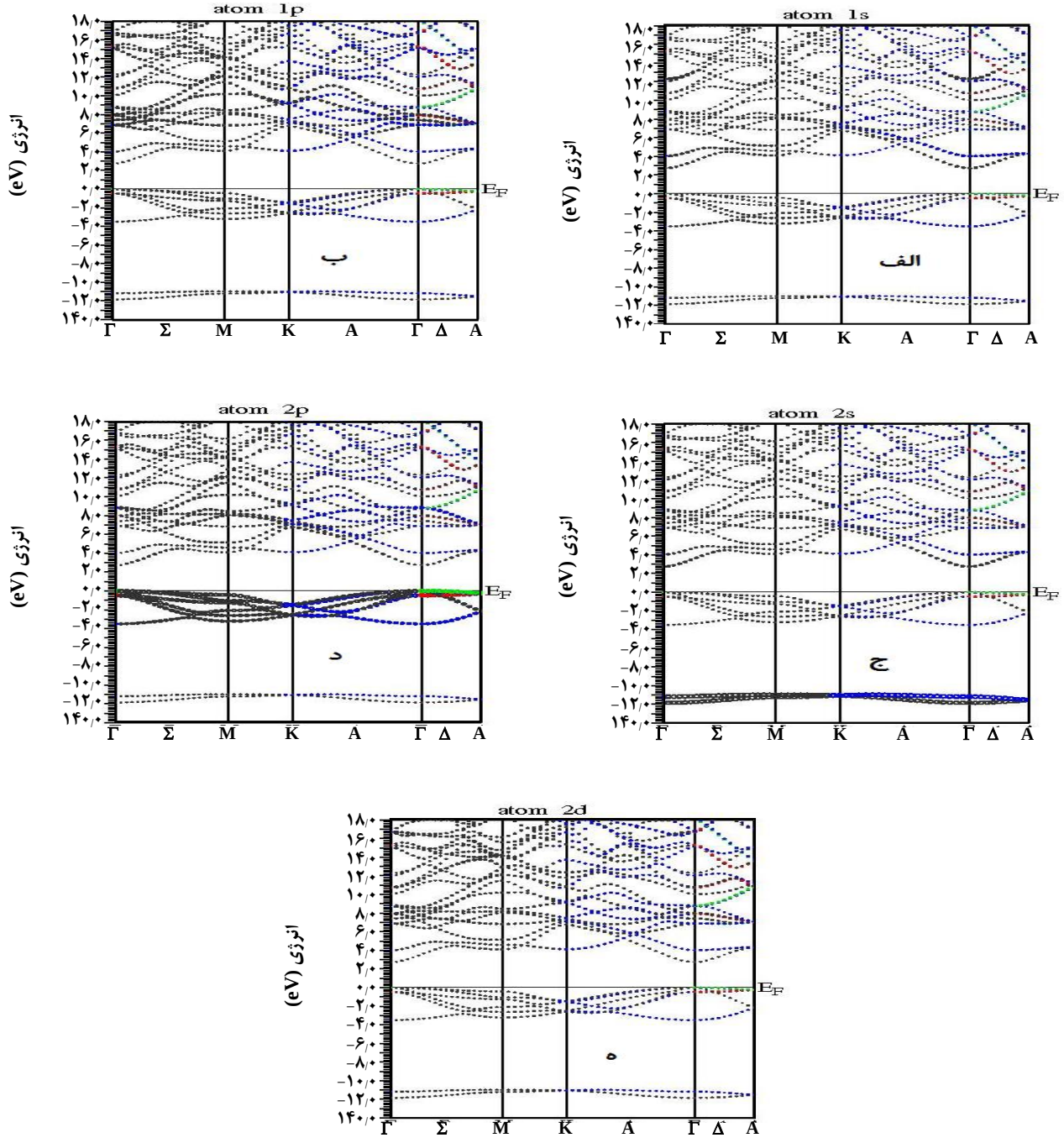
از شکل (۵ الف) واضح است که مشارکت عمدهٔ اربیتال‌های s اتم Mg در تمام نوار رسانش است و مشارکت عمدهٔ اربیتال‌های s اتم Se در ته نوار ظرفیت است شکل(۵ ج). در حالی که شکل (۵ ب و د) مشارکت اربیتال‌های p اتم Mg و Se را نشان می‌دهد که از شکل (۵ د) روشن است که مشارکت عمده اربیتال‌های p اتم Se در بالای نوار ظرفیت و ته نوار رسانش می باشد و از شکل (۵ ب) روشن است که مشارکت عمدهٔ 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 درتقریب‌های 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 به‌دست آمده از مراجع [۱۸، ۱۵] 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 دهندهٔ مکان تراز فرمی است که با خط عمود نشان داده شده است.

دراین شکل نیز چگالی الکترون‌ها در محدودهٔ ۱۰eV− تا ۲۰eV رسم شده است. انرژی فرمی به‌عنوان مبدأ درنظر گرفته شده است. وجود گاف انرژی (۲٫۷eV)درشکل نشان دهندهٔ خاصیت نیم‌رسانایی این ترکیب است. برای بررسی دقیق‌تر چگونگی مشارکت اربیتال‌های گوناگون این ترکیب در ساختار نواری‌های انرژی, چگالی حالت‌های جزئی (یعنی مشارکت هر اربیتال درچگالی حالت‌ها) را به صورت جداگانه در شکل‌های ۷ (الف تا هـ) رسم شد که قله‌های موجود در شکل ۶ را تأیید می کند.



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

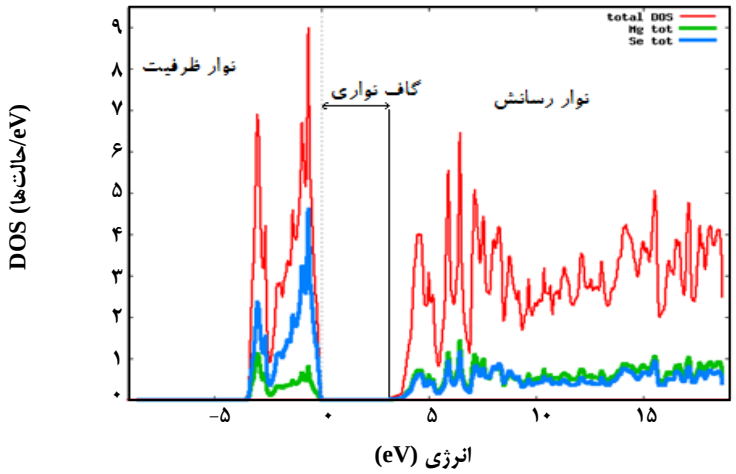
به نظر می رسد با توجه به تراکم چگالی حالت ها در این مورد می‌توان گفت که احتمال تشکیل پیوند برای این فاز زیاد است, که عمدهٔ مشارکت در نوار رسانش مربوط به اربیتال p اتم Se و Mg می‌باشد اگر چه اربیتال‌های s اتم Mg هم در آن مشارکت دارند.

چگالی ابر الکترونی ترکیب

چگالی ابرالکترونی که همان چگالی بار است، در واقع چگونگی توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان نوع پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد.

جدول ۴ـ محاسبهٔ گاف نوارهای انرژی در این‌کار و مقایسه با کارهای دیگران.

گاف انرژی	این کار			کار دیگران		
	GGA96	GGA91	LDA	کارنظری[۱۶]	کارنظری[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	–	–	–
Γ→M	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	–	–
Γ→K	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	–	–
Γ→A	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	غیر مستقیم	–	–



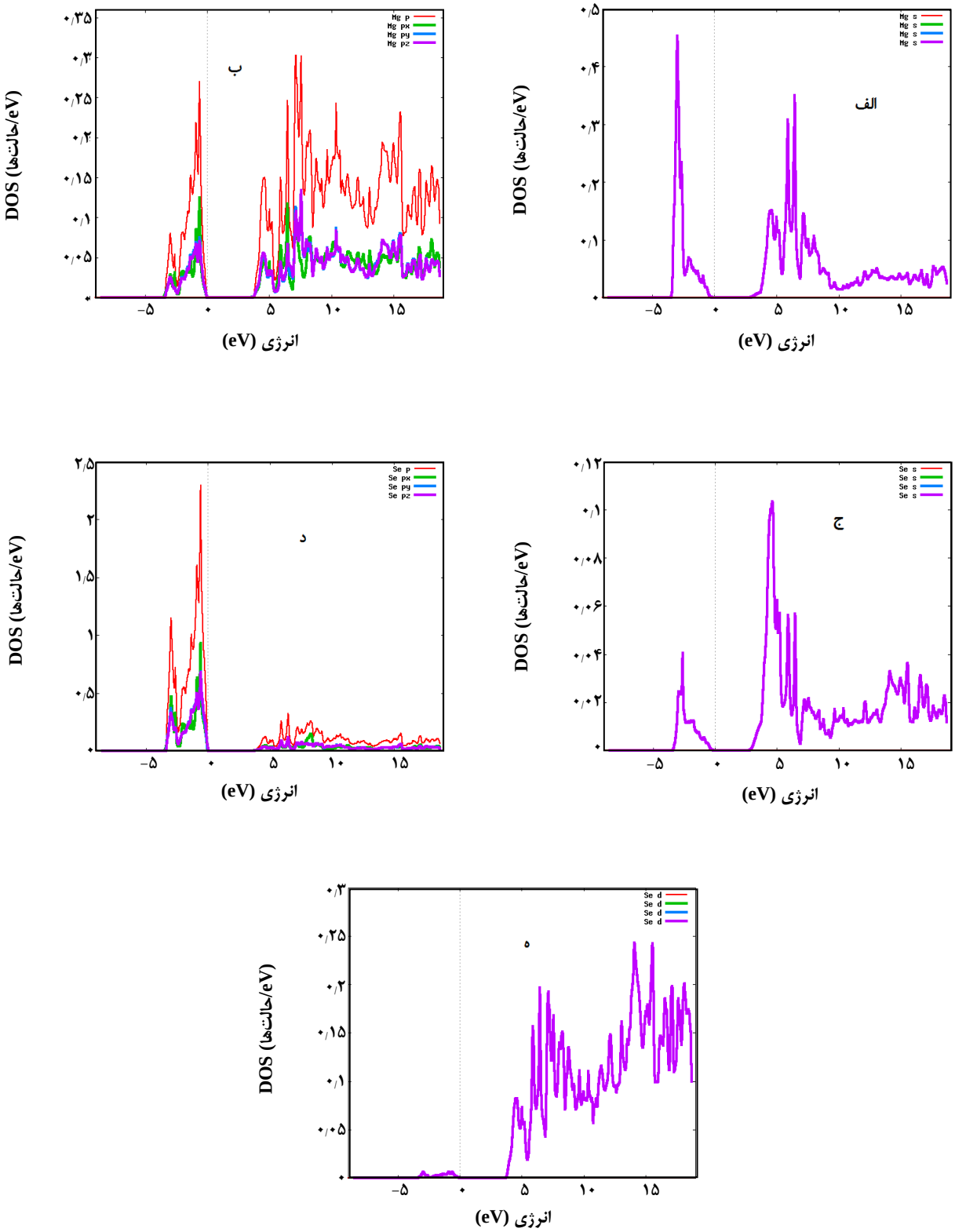
شکل ۶ ـ نمودار چگالی حالت‌های ترکیب B_4-MgSe.

تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان دهندهٔ قوی بودن پیوند بین آن‌ها است و تراکم کمتر الکترون بین دو اتم، پیوند ضعیف‌تری را بین آن‌ها نشان می‌دهد. نمودار چگالی بار نشان دهندهٔ 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 صفحهٔ (۱۱۰) در دو و سه بعد در شکل ۸ نشان داده شده است.

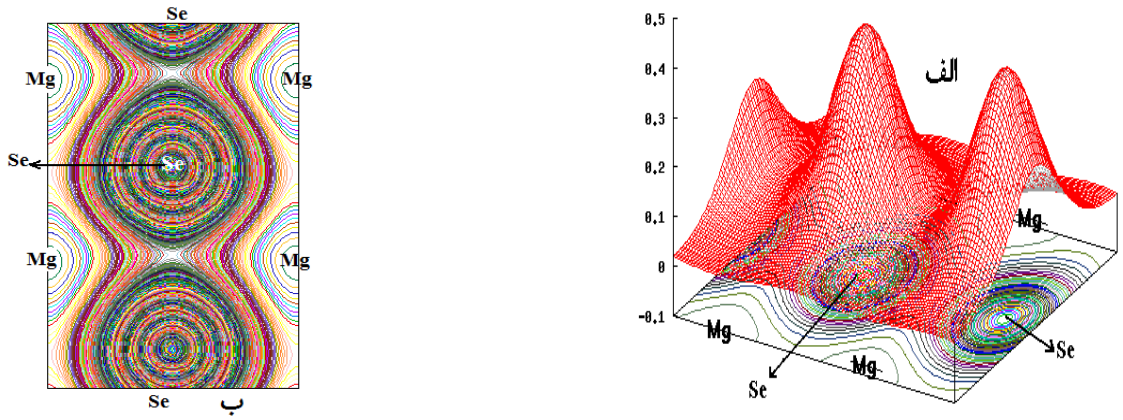
در هر دو شکل دیده می شود که یون Se بزرگتر از Mg است. و یک انتقال بار از Mg به Se وجود دارد که به‌علت این است که Se الکترونگاتیوتر از Mg است. تراکم خطوط در اطراف یون Se نشان می دهد که این اتم تمایل بیش‌تری برای گرفتن الکترون دارد. توزیع‌های بار محاسبه شده یک خصوصیت یونی را برای پیوندهای Mg-Se را نشان می دهد.

نتیجه‌گیری

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



شکل۷ ـ چگالی حالت‌های جزئی، الف: s اتم Mg ب: p اتمMg ج: s اتم Se د: p اتم Se ه: d اتم Se



شکل ۸ ـ نمودار چگالی ابرالکترونی برای ترکیب B_4-MgSe در صفحه‌ی (۱۱۰) الف: در سه بعد، ب: در دو بعد همراه با درصد مشارکت.

گاف غیرمستقیم می باشد و چگالی حالت‌ها نیز در تائید نوارهای انرژی یک گاف نواری (۲/۷eV) را نشان می‌دهد. هم‌چنین چگالی ابر الکترونی نمایانگر یک پیوند یونی در این ترکیب می باشد که با نتیجه‌های تجربی و نظری به‌دست آمده از دیگر روش ها سازگاری خوبی دارد.

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. A*, **1133**: 140 (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 (1997)

[14] Gokoglu G., Durandurdu M., Gulseren O., First Principles Study of Structural Phase Sability of Wide-Gap Semiconductors MgTe, MgS and MgSe, *Computional 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 (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).