Document Type: Full length research Paper

Pages: 37-47

Study of the electronic and optical properties of graphene-like ZnSe structure considering many body effects

Masoud Javan*

Department of Physics, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 29.10.2023 Final revised: 04.03.2024 Accepted: 20.05.2024

Doi: 10.22055/jrmbs.2024.19407

Abstract

Electronic and optical properties of graphene-like ZnSe were investigated through a comprehensive study using ab initio calculations. By employing the GW method, we accurately determine the electronic band structure and bandgap of graphene-like ZnSe, considering the many-body effects. Additionally, we examine the optical properties of graphene-like ZnSe using the GW+BSE method, calculate the optical absorption spectrum, and determine excitonic properties such as exciton binding energy and optical bandgap. The GW calculations reveal that the ZnSe bandgap is direct with an energy gap of approximately 4.869 eV and exhibits excitons with relatively strong binding energies ranging from 0.2 to 0.8 eV. The majority of bound exciton distributions arise from transitions between Zn(3p)+Zn(3d)+Se(4p) $\rightarrow$Zn(4s)+Se(4s) at the gamma point of the Brillouin zone. The precise determination of the band structure, bandgap, and excitonic properties enables a better understanding of the material's behavior and aids in the design and optimization of future ZnSe graphene-based devices.

Keywords: ZnSe, DFT, GW, BSE, many body effects, optical properties

* Corresponding Author: javan.masood@gmail.com

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

بررسی خصوصیات الکترونی و نوری ساختار ZnSe شبه‌گرافن با در نظرگرفتن اثرات بس‌ذره‌ای

مسعود جوان*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳ ویرایش نهائی: ۱۴۰۳/۰۱/۲۹ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱

Doi: 10.22055/jrmbs.2024.19407

چکیده

خواص الکترونی و نوری ZnSe شبه‌گرافن از طریق یک مطالعهٔ جامع با استفاده از محاسبات بس‌ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش GW، ساختار نوار الکترونی و پهنای نواری ZnSe شبه‌گرافن با در نظر گرفتن اثرات بس‌ذره‌ای تعیین گردید. علاوه بر این، خواص نوری ZnSe شبه‌گرافن با استفاده از روش GW+BSE بررسی شد و طیف جذب نوری و خصوصیات برانگیختگی مانند انرژی بستگی اکسیتون‌ها و پهنای نواری نوری تعیین شد. محاسبات نشان می‌دهد که ساختار نوار ZnSe شبه‌گرافن، مستقیم و در حدود ۴٫۸۶۹ الکترون‌ولت است و دارای اکسیتون‌هایی با بستگی نسبتاً قوی بین ۰٫۲ تا ۰٫۸ الکترون‌ولت می‌باشد. عمدهٔ توزیع اکسیتون‌های مقید ناشی از گزارهای Zn(3p)+Zn(3d)+Se(4p) →Zn(4s)+Se(4s) در نقطهٔ گاما منطقهٔ بریلوئن قرار دارد. تعیین دقیق ساختار نواری، پهنای نوار و خواص برانگیختگی درک بهتر رفتار مواد و کمک به‌طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های مبتنی بر ZnSe شبه‌گرافن را ممکن می‌سازد.

کلیدواژگان: اثرات بس‌ذره‌ای، خصوصیات نوری، ساختار نواری، شبه‌گرافن ZnSe

مقدمه

بلور سلنید روی (ZnSe) در شکل‌های مکعبی و شش گوشی متبلور می‌شود و نانوساختارهای متنوعی از آن گزارش شده است [۴-۱]. پهنای نواری در نیم‌رساناهای II-VI به‌صورت مستقیم و بین ۲٫۳ تا ۲٫۸ الکترون‌ولت گزارش شده است [۹-۵]. نیم‌رساناهای II–VI مانند ZnSe در حالت دوبعدی یک شبکه لانهٔ زنبوری شش ضلعی شبیه به گرافن را تشکیل می‌دهند با این تفاوت که اتم‌هایی با پیوندهای کمانشی به‌جای صفحهٔ مسطح ایجاد می‌کنند. سان و همکاران[1] موفق به تولید تک‌لایه‌های ZnSe شدند به‌طوری‌که پهنای انرژی در حدود ۳٫۵ الکترون‌ولت را برای آن گزارش کردند [۱۰]. همچنین شارما[2] و همکاران موفق به تولید لایهٔ نازکی از ZnSe روی بستری از شیشه شدند و برای آن پهنای نواری وابسته به دمای نمونه و در حدود ۲٫۷۵ تا ۳ الکترون‌ولت را گزارش کردند [۱۱]. اخیراً نیز

* نویسندهٔ مسئول: javan.masood@gmail.com

[1] Sun
[2] Sharma

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.
این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص ۴.۰ بین‌المللی می‌باشد

نانوصفحات ZnSe با ساختار بلوری ورتسایت توسط پارک[1] و همکاران تولید و خصوصیات نوری آن گزارش شده است [۱۲]. آنها دریافتند که به‌دلیل محدودیت کوآنتومی ناشی از نازکی فوق‌العاده صفحات ZnSe، قلهٔ جذب به‌طور قابل توجهی در مقایسه با حالت توده‌ای دارای یک انتقال آبی است که ناشی از افزایش شکاف انرژی نانوصفحات تولید شده است. نتایج طیف‌سنجی جذبی نشان می‌دهد که طیف جذب نانوصفحات ZnSe دارای قله‌هایی در محدودهٔ ۳۲۹ (۳٫۷۷ الکترون‌ولت) و ۳۴۷ نانومتر (۳٫۵۷ الکترون‌ولت) است که نسبت به طیف جذب حالت توده‌ای (۲٫۸ الکترون‌ولت) ۴۴۲ نانومتر متحمل یک انتقال آبی شده است. لی[2] و همکاران با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) خصوصیات تک لایهٔ ZnSe را مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. آنها دریافتند که تک‌لایهٔ ZnSe دارای پهنای نواری مستقیم است و پهنای نواری (۲٫۴ تا ۳٫۷) الکترون‌ولت، تحت کرنش تا ٪۷ افزایش می‌یابد. در کار دیگری جلیلیان و همکاران تک‌لایه ZnSe را با استفاده از روش FP-LAPW+lo مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. عموماً مطالعات نظری قبلی روی خواص الکترونی و نوری تک‌لایه ZnSe بر اساس تقریب ذره مستقل مبتنی بر DFT انجام شده است. با این حال برهم‌کنش‌های بس‌ذره‌ای نقش مهمی در سامانه‌های کم‌بعد بازی می‌کنند زیرا استتار بار کاهش و همبستگی الکترون–الکترون افزایش می‌یابد. مطالعهٔ برانگیختگی‌های بنیادی یکی از روش‌های مؤثر برای فهم و پیش‌بینی و همچنین تنظیم خصوصیات مواد است. به‌طور خاص اکسیتون‌ها که برانگیختگی‌های جمعی کم انرژی شامل جفت‌های الکترون–حفره هستند، از اهمیت بالایی در تبیین جذب نور در فرایندهای فوتوولتایی و فوتوکاتالیستی برخوردار هستند. نظریهٔ اختلال بس‌ذره‌ای (MBPT) به‌ویژه روش GW به‌همراه معادلهٔ بته–سالپیتر (BSE) یک چارچوب نظری مناسب برای دسترسی به‌خواص پایه و همچنین حالت برانگیخته مواد به‌خصوص اکسیتون‌ها فراهم می‌سازد [۲۱–۱۵]. بنابراین با انگیزه اینکه ترکیبات ZnSe دوبعدی می‌توانند در ابزارهای نوری و الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرند مطالعهٔ نظری با در نظر گرفتن اثرات بس‌ذره‌ای مبتنی بر تقریب GW و BSE روی حالت‌های شبه‌ذره و طیف نوری انجام شد.

روش انجام محاسبات

محاسبات حالت پایهٔ ساختار تک‌لایهٔ ZnSe در چارچوب نظریهٔ DFT و تقریب‌های LDA و GGA و با استفاده از کد exciting و با استفاده از روش FP-LAPW+ lo صورت پذیرفت [۲۲]. ساختار دوبعدی با در نظر گرفتن یک یاخته با خلأ ۱۵ آنگستروم در امتداد عمود بر صفحهٔ تک‌لایه ZnSe و $R_{mt}K_{max}$ بهینه ۸ جهت توصیف چگالی بار در فضای وارون مورد استفاده قرار گرفت. براساس توابع موج حالت پایه کوهن–شم و ویژه‌مقادیر محاسبه شده E^{KS}، اثرات بس‌ذره‌ای روی ساختار نواری شبه‌ذرات را می‌توان با

[1] Park

[2] Li

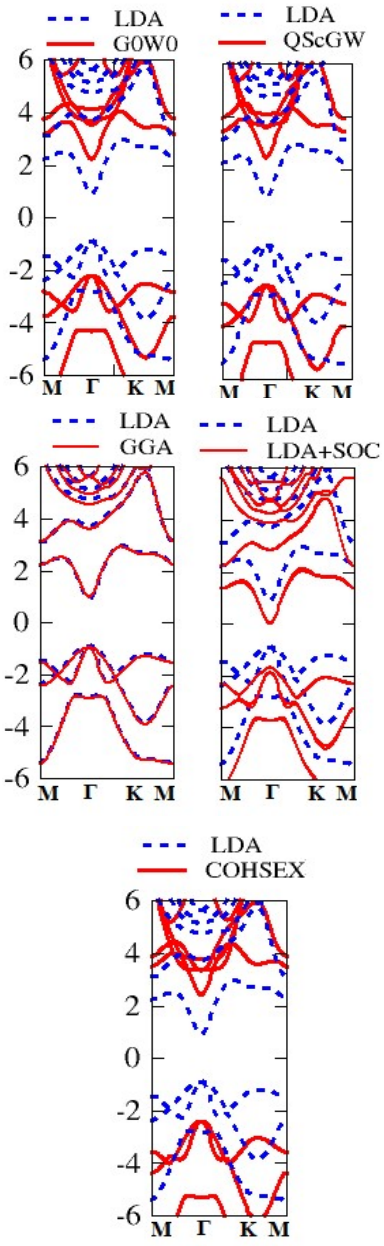
تعیین خودانرژی (Σ) و با حل معادلهٔ دایسون ارزیابی کرد [۲۳و۲۴]:

$$[H_0+\Sigma(E_{nk}^{QP})]|nK>=E_{nk}^{QP}|nK>$$

که در اینجا H_0 هامیلتونی در تقریب هارتری، $|nk\rangle$ بیان‌کنندهٔ حالت‌های شبه‌ذره و E_{nk}^{QP} ویژه‌حالت انرژی در روش تابع گرین تک-ذره (G0) است. در تقریب G0W0 پتانسیل کولن استتار شده W0 را می‌توان با استفاده از پتانسیل کولنی خالص υ و با استفاده از رابطهٔ $W0=\upsilon/[1-\upsilon P0]$ به‌دست آورد که در آن $P0=-iG0G0$ قطبش‌پذیری است. در نهایت خودانرژی شبه‌ذرات با عملگر $\Sigma=iG0W0$ تعیین می‌شود. برای محاسبهٔ ماتریس دی‌الکتریک $\varepsilon^{-1}_{G,G'}(q)$ و خودانرژی Σ شبکه‌بندی فضای وارون به‌صورت ۱×۱۲×۱۲ انجام شد و تعداد حالت‌های خالی در نظر گرفته شده با این اطمینان که انرژی شبه‌ذرات به‌دست آمده با دقت ۰٫۱ الکترون‌ولت همگرا می‌شوند به تعداد ۶۸ حالت تعیین گردید. برای بررسی برانگیختگی‌های ناشی از برهم‌کنش الکترون و حفره در طیف نوری از روش‌های مبتنی بر محاسبات GW مانند G0W0، QScGW و COHSEX استفاده می‌شود.

نتیجه‌گیری و بحث

ساختار دوبعدی ZnSe یک ساختار غیرصفحه‌ای شش گوشی است که ثابت‌های شبکهٔ آن ۳٫۹۹ آنگستروم در تقریب LDA و ۴٫۲۳ آنگستروم در تقریب GGA به‌دست آمد که با مقادیر محاسبه شدهٔ قبلی در توافق است [۲۵و۲۶]. قبل از اینکه به بررسی خصوصیات نوری ساختار شبه‌گرافن ZnSe بپردازیم درباره خصوصیات الکترونی آن بحث می‌کنیم.



شکل۱. ساختار نواری به‌دست آمده ZnSe شبه‌گرافن در تقریب‌های مختلف.

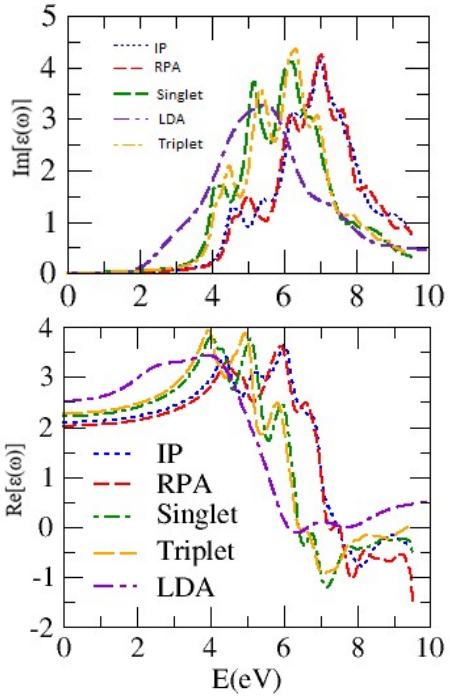
جدول۱. خصوصیات پهنای نواری محاسبات شبه‌ذره ساختار ZnSe شبه‌گرافن با استفاده از روش‌های مختلف. واحد برحسب الکترون ولت.

	LDA	GGA	LDA+SOC	G0W0	QScGW	COHSEX
Eg	۱٫۷۲۸	۱٫۸۹۱	۱٫۶۹۳	۴٫۴۳۲	۴٫۸۶۹	۴٫۷۵۰
M→M	۳٫۵۶۰	۳٫۷۸۰	۳٫۶۰۳	۶٫۰۵۳	۶٫۵۴۰	۷٫۰۸۰
Γ→ Γ	۱٫۷۲۸	۱٫۸۹۱	۱٫۶۹۳	۴٫۴۳۲	۴٫۸۶۴	۴٫۷۵۲
K→K	۴٫۰۵۳	۳٫۶۷۵	۳٫۸۹۱	۵٫۸۸۰	۴٫۴۳۱	۶٫۶۹۹

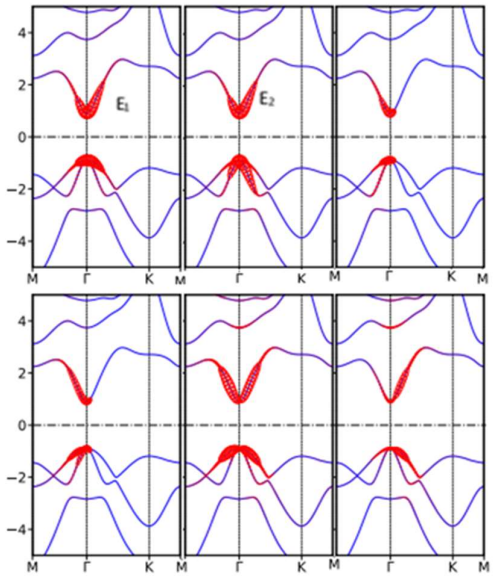
در شکل ۱ ساختار نواری ZnSe محاسبه شده بر اساس تابعی LDA، GGA و G0W0 و همچنین QScGW نشان داده شده است. خواص نوری یک جامد از تعامل بین نور و تحریکات الکترونی آن سامانه توسط خصوصیات وابسته به فرکانس تابع دی الکتریک ماکروسکوپی ε به‌دست می‌آید. مطابق با قاعدهٔ طلایی فرمی، برانگیختگی انرژی مرتبط با یک قله در طیف جذب نوری بر اساس تفاوت انرژی بین حالت‌های الکترون و حفره به‌دست می‌آید. شدت برانگیختگی مرتبط از محاسبهٔ عناصر ماتریس برانگیختگی نوری مشتق شده از حالت‌های پایه و برانگیخته به‌دست آید.

از آنجا که فوتون‌های فرودی دارای تکانهٔ ناچیز هستند قله‌های طیف جذب نوری را می‌توان به‌عنوان انتقال مستقیم بین نواری بین حالت‌های الکترونی اشغال شده و اشغال نشده بدون هیچگونه انتقال تکانهٔ بلوری در نظر گرفت. بنابراین اگر برهم‌کنش الکترون–حفره در نظر گرفته نشود هر دو طیف نوری خطی و غیرخطی را می‌توان در یک تقریب ذره مستقل با گنجاندن تنها انتقال بین نواری عمودی بر مبنای حالت‌های کوهن–شم محاسبه کرد [۲۲].

تقریب ذرات مستقل (IPA) در DFT برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون را از طریق یک پتانسیل مؤثر، به‌نام پتانسیل تبادل–همبستگی، که از چگالی الکترون مشتق شده است، محاسبه می‌کند. این تقریب اثرات بس‌ذره‌ای و برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون را تا حدودی نادیده می‌گیرد. از سوی دیگر، تقریب GW برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون را به‌صراحت از طریق محاسبهٔ خودانرژی در نظر می‌گیرد. خودانرژی اثرات برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون و استتار الکترون را روی انرژی‌های تک‌ذره‌ای توصیف می‌کند. با گنجاندن این اثرات بس‌ذره‌ای، تقریب GW در مقایسه با DFT، توصیف دقیق‌تری از ویژگی‌های الکترونی، مانند شکاف نواری، انرژی‌های شبه‌ذره‌ای و انرژی‌های برانگیختگی ارائه می‌کند. به‌کارگیری روش تک‌مرحله‌ای GW یا G0W0 به‌عنوان یک تصحیح شبه‌ذره به‌همراه روش LDA جهت تصحیح ساختار نواری به‌طور گسترده استفاده می‌شود و نشان داده شده است که عملکرد دقیقی برای توصیف پهنای نواری برای برخی از نیمه‌هادی‌های معمولی دارد اما به‌طور کلی می‌تواند برای برخی سامانه‌ها شامل عناصر واسطهٔ سبک، دارای خطای قابل توجهی باشد. برخی شیوه‌های تقریب GW می‌تواند G0W0 را ارتقا دهد، مانند روش GW0 که روش خودسازگار را روی تابع گرین اعمال می‌کند. روش GW0 با تثبیت خصوصیات ناشی از استتار در تقریب فاز تصادفی RPA، نتایج مناسبی را در توافق با تجربه به‌دست می‌دهد. در تقریب GW0، خودانرژی یک کمیت کلیدی است که برای محاسبه اثرات بس‌ذره‌ای و برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون در محاسبات ساختار الکترونی استفاده می‌شود. روش COHSEX نوعی از تقریب GW است که هدف آن بهبود دقت محاسبات خودانرژی است [۲۷].



شکل۲. قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک.



شکل۳. توزیع وزنی شش اکسیتون با حداقل انرژی(چپ به راست) مبتنی بر $|A^{S}_{vck}|$.

روش COHSEX سهم تبادل استتار شده به خود انرژی را در نظر می‌گیرد و در واقع تضمین می‌کند که برخی از قوانین بقای اساسی، مانند تعداد ذرات و بقای انرژی، در محاسبات رعایت می‌شوند. با ترکیب این جنبه‌ها، روش COHSEX به‌طور کلی توصیف دقیق‌تری از خواص الکترونیکی، پهنای نواری و انرژی‌های برانگیختگی در مقایسه با تقریب‌های ساده‌تر ارائه می‌دهد.

QScGW (Quasiparticle Self-Consistent GW) نیز تکنیک محاسباتی پیشرفته‌ای است به‌طوری‌که اصول تئوری تابعی چگالی (DFT) و تئوری اختلال بس‌ذره‌ای (MBPT) را ترکیب می‌کند. هدف آن بهبود دقت محاسبات استاندارد DFT با گنجاندن اثرات برهم‌کنش الکترون–الکترون فراتر از سطح DFT است. در رویکرد QScGW، مرحلهٔ اولیه شامل انجام محاسبه DFT برای به‌دست آوردن ساختار الکترونی مواد است. محاسبهٔ DFT توصیف تقریبی از حالت‌ها و انرژی‌های الکترونی را ارائه می‌دهد. با این حال، پهنای نواری مبتنی بر DFT اغلب به‌دلیل محدودیت‌های ذاتی عملکردهای تبادل–همبستگی همراه با خطا است. روش QScGW یک محاسبهٔ GW خودسازگار را اعمال می‌کند، که در آن برهم‌کنش‌های الکترون–الکترون با دقت بیشتری بررسی می‌شوند به این معنی که خود انرژی به‌طور مکرر به روز می‌شود تا زمانی که یک معیار همگرایی برآورده شود. این خودسازگاری تضمین می‌کند که حالت‌ها و انرژی‌های الکترونی به‌طور مداوم و دقیق تعیین می‌شوند. با ترکیب اصلاحات خود انرژی از محاسبات GW در روش QScGW بر دقت ساختار نواری DFT افزوده می‌شود و تخمین قابل اعتمادتری از پهنای نواری الکترونی را ارائه می‌دهد که برای نیم‌رساناها و عایق‌ها مهم‌تر است.

برای سامانه‌های با اثرات برانگیختگی قوی ویژگی‌های نوری ممکن است تحت سلطه اکسیتون‌هایی باشد که از جفت‌های الکترون حفرهٔ قوی همبسته تشکیل شده‌اند. در یک چنین سامانهٔ انرژی اتصال اکسیتون‌ها Ω و دامنهٔ الکترون–حفره معادل A^S_{vck} و تحریکات الکترون–حفره با استفاده از معادلهٔ بته–سالپیتر کنترل می‌شود [۲۸].

$$\left(E_{ck}-E_{vk}\right)A^S_{vck}+\sum_{v'c'k'}\left\langle vck\left|k^{eh}\right|v'c'k'\right\rangle A^S_{vck}=\Omega^S A^S_{vck}$$

$E_{vk}(E_{ek})$ اشاره به ویژه‌مقادیر شبه‌ذرات از نوارهای ظرفیت (رسانش) در نقاط k و k^{eh} در واقع هستهٔ کرنل توصیف‌کنندهٔ برهم‌کنش بین حفره و الکترون برانگیخته است. تابع موج اکسیتون‌ها را در فضای حقیقی می‌توان برحسب توابع موج شبه الکترون–حفره

$$\{Q_{ck}(r_e).Q_{vk}(r_h)\}$$

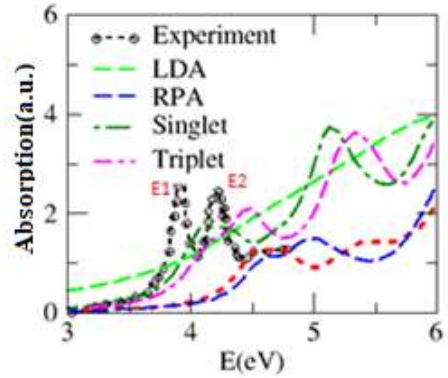
به‌صورت زیر بسط داد:

$$Q_S(r_c,r_h)=\sum_k\sum_{cv}A^S_{vck}Q_{ck}(r_e)Q_{vk}(r_h)$$

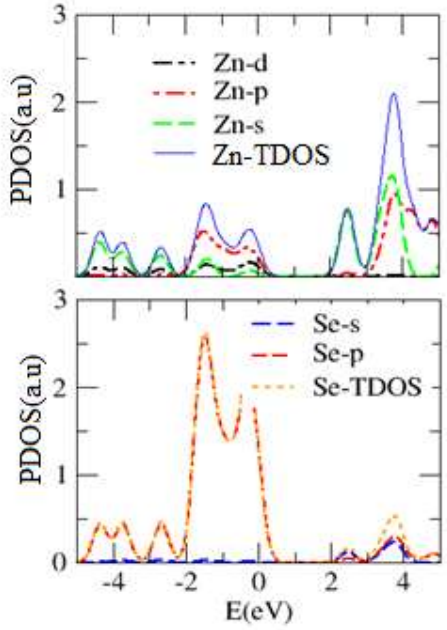
در مطالعات اخیر که مبتنی بر DFT-LDA است تک‌لایهٔ پایدار ZnSe بررسی شده است [۲۵و۲۶] با وجود شباهت‌های ساختاری با گرافن فرمیون‌های دیراک بدون جرم به‌دلیل تفاوت در خصوصیات یونی اتم‌های Zn و Se در ZnSe شبه‌گرافن وجود ندارد. این ویژگی قطبش اتمی، پهنای انرژی در حدود ۱٫۷۲ الکترون‌ولت ایجاد می‌کند، البته در تقریب LDA و در نقطهٔ Γ از منطقهٔ بریلوئن، به‌گونه‌ای که در شکل۱ نشان داده شده است. تصحیح شبه‌ذره ساختار دوبعدی ZnSe با استفاده از تقریب GW توصیف شده در بالا به‌دست می‌آید. در جدول۱ تصحیح شبه‌ذرهٔ پهنای نواری در نقاط با تقارن بالا منطقهٔ بریلوئن خلاصه شده است. در جدول۱ واضح است که تصحیحات GW ویژه‌مقادیر LDA چشم‌گیر هستند به‌طوری‌که مقدار تصحیح در اغلب موارد در حدود ۳ الکترون‌ولت است. در تصحیات GW پهنای نواری غیر مستقیم هم از $G\to K$ تغییرات قابل توجهی داشته است. ماهیت پهنای نوار مستقیم در صفحات دوبعدی ZnSe نشان می‌دهد که اکسیتون‌ها در صفحات ZnSe به‌صورت نوری، فعال هستند. با توجه به ساختار پهنای نواری مستقیم و اختلاف انرژی لبهٔ نواری در نقطهٔ Γ با نقطه K و M می‌توان انتظار داشت که هیچ اکسیتون غیرفعال نوری زیر انرژی اکسیتون‌های فعال در نانوصفحات ZnSe وجود نداشته باشد. شکل۲ قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مبتنی بر محاسبات GW+RPA و GW+BSE را نمایش می‌دهد. اثرات اکسیتونی در خصوصیات نوری نانوصفحات ZnSe با مقایسه GW+RPA(IP) و GW+BSE به‌دست می‌آید.

در زمینهٔ محاسبات GW، حالت‌های منفرد و سه‌گانه به حالت‌های اسپین الکترون‌های درگیر در انتقال الکترونی اشاره دارند. حالت منفرد به حالتی اطلاق می‌شود که در آن اسپین‌های دو الکترون برهم‌کنشی در جهت‌های مخالف جفت می‌شوند و در نتیجه اسپین کل صفر می‌شود. در این حالت انرژی برهم‌کنش الکترون و الکترون به حداقل می‌رسد. حالت‌های منفرد اغلب با حالت‌های پایه یا حالت‌های برانگیخته کم‌انرژی همراه هستند. از سوی دیگر، حالت سه‌گانه به‌حالتی اطلاق می‌شود که در آن اسپین‌های دو الکترون برهم‌کنشی موازی هستند که منجر به اسپین کل یک می‌شود. در این حالت انرژی برهم‌کنش الکترون–الکترون در مقایسه با حالت منفرد بیشتر است. حالت های سه‌گانه معمولاً با حالت‌های برانگیخته با انرژی بالاتر همراه

هستند. حالت‌های منفرد و سه‌گانه می‌توانند در اثرات برانگیختگی دخیل باشند، که در آن یک الکترون برانگیخته (در حالت انرژی بالاتر) با حفره باقی‌مانده (که در اثر گذار الکترون ایجاد می‌شود) در ماده تعامل می‌کند. این اثرات برانگیخته برای درک پدیده‌هایی مانند طیف جذبی و خواص نوری بسیار مهم هستند و در تعیین تحریک‌های الکترونیکی و خواص نوری مواد نقش دارند. قله اول در قسمت موهومی تابع دی الکتریک به‌ترتیب مطابق است با اولین برانگیختگی نوری در ۴٫۱۱ ، ۴٫۲۴، ۴٫۳۱، ۴٫۴۹ الکترون‌ولت در تقریب BSE منفرد و سه گانه، RPA ، IP و معادل است با پهنای نوری به‌دست آمده در تقریب متناظر استفاده شده. اختلاف چشمگیری بین محاسبات GW+BSE و حالت‌های LDA، IP و RPA وجود دارد که هم در قسمت حقیقی و هم در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک قابل مشاهده است. حالت‌های منفرد تقریباً با حالت‌های سه گانه نتایج مشابهی را به‌دست می‌دهند. در شکل۳ توزیع وزنی شش اکسیتون با حداقل انرژی مبتنی بر $\left|A_{vck}^{S}\right|$ نمایش داده شده است. عمدهٔ جذب اکسیتون در مرکز ناحیهٔ بریلوئن، معروف به نقطهٔ گاما است. این جذب عمدتاً به انتقال‌هایی مربوط می‌شود که شامل اوربیتال‌های Zn(3p)+Zn(3d)+Se(4p) →Zn(4s)+Se(4s) است. در شکل۴ طیف جذب محاسبه شده در تقریب های مختلف نشان داده شده است. مبتنی بر تقریب GW+BSE اولین قله قابل ملاحظه در ۴٫۱ الکترون‌ولت قرار گرفته است و توصیف کننده اکسیتون‌های فعال مبتنی بر برانگیختگی حالت‌های $\pi \rightarrow \pi^*$در نقطهٔ گاما است. این قله از دو قلهٔ مجاور به‌هم تشکیل شده است که در واقع ناشی از دو نوع اکسیتون است که از تفاوت حفره‌های سبک و سنگین نشأت می‌گیرد. محاسبات اسپین-مدار صورت گرفته در شکل۱ به‌خوبی شکاف نواری در لبهٔ نوار ظرفیت ناشی از تفاوت انرژی حفره‌های سبک و سنگین را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار این شکاف در ساختار نواری و طیف جذب نوری به‌خوبی مشاهده می‌گردد به‌طوری‌که در شکل۴ با مقادیر تجربی به‌دست آمده مقایسه شده است. با توجه به‌شکل نتایج حاصل از محاسبات GW+BSE با نتایج تجربی در توافق است. انرژی بستگی اکسیتون‌ها با استفاده از رابطهٔ $E_i^{Bind} = E_i^{\pi-\pi^*(RPA,IP)} - E_i^{\pi-\pi^*(BSE)}$ به‌دست می‌آید. انرژی بستگی اکسیتون‌ها که در محدودهٔ ۰٫۲۳ تا ۰٫۸ الکترون ولت است مؤید وجود اکسیتون نسبتاً مقید است. انرژی بستگی اکسیتون‌ها در حالت توده ZnSe در حدود ۲۰ میلی‌الکترون‌ولت است [۲۹]. بنابراین به‌طور واضح نشان می‌دهد کاهش ابعاد برای ZnSe باعث محدود شدگی کوآنتومی شبه‌ذرات می‌شود و به‌طور قابل توجهی انرژی بستگی اکسیتون‌ها را افزایش می‌دهد.



شکل۴. طیف جذب نوری در تقریب‌های مختلف و مقایسه با نتایج GW+BSE در حالت‌های منفرد و سه گانه با نتایج تجربی [۱۲].



شکل۵. نمودار چگالی حالت‌های تصویر شده روی اتم‌های Zn و Se و نمایش چگالی حالت‌های اوربیتالی آنها.

با توجه به نمودار چگالی حالت‌های تصویر شده در شکل۵ و سهم اوربیتال‌های مختلف اتم‌های Zn و Se در شکل‌گیری لبهٔ شکاف نواری، عمدتاً جذب نوری به انتقال‌هایی نسبت داده می‌شود که شامل اربیتال‌های Zn(3p)+Zn(3d)+Se(4p) →Zn(4s)+Se(4s) است. با در نظر گرفتن برهم‌کنش الکترون–حفره، شکاف نواری محاسبه شده به‌خوبی با اندازه‌گیری‌های تجربی همسو می‌شوند که نشان‌دهندهٔ توافق خوبی بین رویکرد نظری و تجربی در مطالعهٔ خصوصیات نوری ZnSe است.

به‌طورکلی ما از روش GW+BSE برای محاسبهٔ ساختار نواری و خواص برانگیختگی ZnSe استفاده کرده‌ایم. در محاسبات خود، از توابع موج مبتنی بر تقریب LDA به‌عنوان نقطهٔ شروع برای محاسبات GW استفاده کردیم. ما دریافتیم که تقریب GW0 با حل خودسازگار خودانرژی در تابع گرین، در حالی که پتانسیل کولنی استتار شده را در سطح RPA حفظ می‌کند، پهنای نواری بزرگتری را پیش‌بینی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ZnSe یک نیم‌رسانای پهنای نواری مستقیم با انرژی بستگی اکسیتون قابل توجهی است. انرژی بستگی اکسیتون‌های محاسبه شده در محدوده ۰٫۲۳ تا ۰٫۸ الکترون‌ولت قرار دارد. علاوه بر این، ما مشخص کردیم که کمترین پهنای نوار و برجسته‌ترین جذب اکسیتون در ناحیهٔ گاما منطقه بریلوئن رخ می‌دهد.

مرجع‌ها

[1] A.E. Dubinov, D.Y. Kolotov, Ionacoustic supersolitons in plasma, Plasma Physics Reports 38 (2012) 909-912. https://doi.org/10.1134/S1063780X1212003X

[2] Y.S. Park, F.L. Chan, Photoconductivity spectral response and lattice parameters of hexagonal ZnSe, Journal of Applied Physics 36 (1965) 800. https://doi.org/10.1063/1.1713898

[3] Q. Zhang, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, ZnSe nanostructures: synthesis, properties and applications, Progress in Materials Science, 83 (2016) 472-535. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.005

[4] D. Li, G. Xing, S. Tang, X. Li, L. Fan, Li, Ultrathin ZnSe nanowires: one-pot synthesis via a heat-triggered precursor slow releasing route controllable Mn doping and application in UV and near-visible light detection, Nanoscale 9 (2017) 15044-15055. https://doi.org/10.1039/C7NR04344F

[5] M.J. Kim, Y.I. Choi, S.W. Joob, M. Kang, Y. Sohn, Synthesis of Er and Yb-doped cubic and hexagonal phase ZnSe nano-assembled microspheres and their photocatalytic activities, Ceramics International 40 (2014) 16051–16059. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.055

[6] J.L. Rojas-Chávez, R. González-Domínguez, R. Román-Doval, J.M. Juárez-García, N. Daneu, R. Farías, ZnTe

in ZnX (X=O, S, Se and Te) monolayer: hybrid functional calculations, Chemical Reviews Letters 2 (2019) 76–83. https://doi.org/10.26434/chemrevlett.2019-0008
[15] E.E. Salpeter, H.A. Bethe, A Relativistic Equation for Bound-State Problems, Physical Review 84(1951) 1232−1242. https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.1232
[16] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, Physical Review 139(1965) A796 https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796
[17] M.S. Hybertsen, S.G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 34 (1986) 5390. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5390
[18] G. Onida, L. Reining, A. Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, Reviews of Modern Physics 74 (2002) 601−659. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601
[19] R.M. Martin, L. Reining, D.M. Ceperley, Interacting Electrons Theory and Computational Approaches, Cambridge University Press 2016. https://doi.org/10.1017/CBO9781139050807
[20] L. Reining. The GW approximation: content, successes and limitations, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 8 (2018) 1344. https://doi.org/10.1002/wcms.1344
[21] D. Golze, M. Dvorak, P. Rinke, The GW Compendium: A Practical Guide to Theoretical Photoemission Spectroscopy, Frontiers in Chemistry 7 (2019) 377. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00377
[22] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, C. Draxl, exciting — a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and semiconductor nanoparticles: A chemical approach of the mechanochemical synthesis. Materials Science in Semiconductor Processing 86 (2018) 128–138. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.041
[7] J.E. Bernard, A. Zunger, Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys, Physical Review B Condensed Matter 36 (1987) 3199-3228. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3199
[8] P.J. Wright, B. Cockayne, P.J. Parbrook, K.P. O'Donnell, B. Henderson, Time-resolved photoluminescence studies of ZnSe epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy, Semiconductor Science and Technology 6 (1991) 29. https://doi.org/10.1088/0268-1242/6/12A/008
[9] A. Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, Calculation of electronic and optical properties of Zn-based II–VI semiconductors, Physics Procedia 2(3) (2009) 803-812. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.107
[10] Y.F. Sun, Z.H. Sun, S. Gao, H. Cheng, Q.H. Liu, J.Y. Piao, T. Yao, C.Z. Wu, S.L. Hu, S.Q. Wei, Y. Xie, Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single layers, Nature Communications 3 (2012) 1057. https://doi.org/10.1038/ncomms2051
[11] J. Sharma, H. Singh, T. Singh, A. Thakur, Structural, optical and photo-electrical properties of nanocrystalline ZnSe thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (2018) 5688–5695. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8451-y
[12] H. Park, H. Chung, W. Kim, Synthesis of ultrathin wurtzite ZnSe nanosheets, Materials Letters 99 (2013) 172-175. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.038
[13] L. Li, P. Li, N. Lu, J. Dai, X.C. Zeng, Simulation evidence of hexagonal-to-tetragonal ZnSe structure transition: a monolayer material with a wide-range tunable direct bandgap, Advanced Science 2 (2015) 1500290. https://doi.org/10.1002/advs.201500290
[14] J. Jalilian, F. Parandin, J. Jalilian, Tuning of electronic and optical properties

many-body perturbation theory, Journal of Physics: Condensed Matter 26 (2014) 363202. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/36/363202
[23] M.S. Hybertsen, S.G. Louie, First-principles calculation of the band gap in semiconductors and insulators, Physical Review Letters 55 (1985) 1418 https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1418
[24] R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors, Physical Review B 37 (1988) 10159 https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.1015
[25] M. Safari, Z. Izadi, J. Jalilian, I. Ahmad, S.J. Asadabadi, Metal mono-chalcogenides ZnX and CdX (X=S, Se and Te) monolayers: chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations, Physics Letters A 381 (2017) 663-670. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.11.040
[26] J.M. Apiroz, I. Infante, X. Lopez, J.M. Ugalde, F.D. Angeis. A first-principles study of II-VI (II=Zn; VI=O, S, Se, Te) semiconductor nanostructures, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 21453. https://doi.org/10.1039/c2jm34823e
[27] T.S. Tan, J.J. Kas, J.J. Rehr, Coulomb-hole and screened exchange in the electron self-energy at finite temperature, Phys. Rev. B 98 (2018) 115125. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.115125
[28] M. Rohlfing, S.G. Louie, Electron-hole excitations and optical spectra from first principles, Physical Review B 62 (2000) 4927. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4927
[29] G.V. Astakhov, D.R. Yakovlev, V.P. Kochereshko, W. Ossau, W. Faschinger, J. Puls, F. Henneberger, S.A. Crooker, Q. McCulloch, D. Wolverson, N.A. Gippius, and A. Waag, Binding energy of charged excitons in ZnSe-based quantum wells, Physical Review B 65 (2002) 165335. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165335