*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 14, No. 3, 2011, 145-151*
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2011.14.3.145

# Zinc Blende 구조를 가지는 ZnSe 결정의 밴드 특성에 관한 연구

**박정민 · 김환동 · 윤도영***

광운대학교 화학공학과

(2011년 7월 29일 접수 : 2011년 8월 4일 채택)

# A Study on the Band Characteristics of ZnSe Thin Film with Zinc-blende Structure

Jeong-Min Park, Hwan-Dong Kim, and Do-Young Yoon*

*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea*

(Received July 29, 2011 : Accepted August 4, 2011)

## 초 록

ZnSe는 가시광선 영역에서 넓은 밴드갭을 가지고 있는 II-VI족 화합물 반도체 소자로서 레이저 다이오드, 디스플레이 그리고 태양전지와 같은 다양한 응용분야에 적용되고 있다. 본 연구에서는 전기화학적 전착방법을 이용하여 ITO 전극상에 ZnSe 박막을 합성하여, XRD와 SEM으로 ZnSe 결정의 합성과 zinc blende 구조의 형태를 관측하였고, UV 분광기를 활용하여 밴드갭을 측정한 결과 2.76 eV이었다. 또한, 분자동역학에서 활용되는 밀도범함수 이론 (DFT, Density Functional Theory)을 도입하여 ZnSe 결정에 대한 밴드 구조의 해석을 수행하였다. Zinc blende구조를 갖는 ZnSe 결정에 대하여 LDA (Local Density Approximation), PBE (Perdew Burke Ernzerhof), 그리고 B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) 범함수를 이용하여 밴드구조와 상태밀도 (Density of State)를 모사하였다. 각각의 경우에 대해 에너지 밴드갭을 구한 결과, B3LYP 범함수로 해석한 경우에 실험치와 근사치인 2.65 eV의 밴드갭을 보여주었다.

**Abstract :** ZnSe, as a II-VI compound semiconductor which has a wide band gap in the visible region is applicable to the various fields such as laser diode, display and solar cell. By using the electrochemical deposition method, ZnSe thin film was synthesized on the ITO glass substrate. The synthesis of ZnSe grains and their structure having zinc blende shape were verified through the analysis of XRD and SEM. UV spectrophotometric method determined the band gap as the value of 2.76 eV. Applying the DFT (Density Functional Theory) in the molecular dynamics, the band structure of ZnSe grains was analyzed. For ZnSe grains with zinc blende structure, the band structure and its density of state were simulated using LDA (Local Density Approximation), PBE (Perdew Burke Ernzerhof), and B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) functionals. Among the calculations of energy band gap upon each functional, the simulated one of 2.65 eV based on the B3LYP functional was mostly near by the experimental measurement.

**Keywords:** ZnSe, Electrochemical deposition, Bandgap, Molecular dynamics, Band structure

*E-mail: yoondy@kw.ac.kr

## 1. 서 론

최근 에너지 밴드갭이 적외선부터 자외선까지 넓은 스펙트럼영역에 걸치는 II-VI족 화합물 반도체의 박막화에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. ZnSe, ZnS, CdSe와 CdTe 등이 포함되는 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체들은 독특한 광전자특성들을 가져 이를 이용한 레이저 다이오드 (Laser Diode), 디스플레이 장치 (Display device), 태양전지 (Solar Cell) 또는 초격자를 이용하여 에너지 밴드갭을 조절할 수 있는 적외선 검출기에 사용되고 있다.[1-4)]

II-VI족 화합물 중에서 대표적인 ZnSe는 밴드갭이 2.7 eV인 n형 반도체 소자로서 최근에 각광받고 있는 청색다이오드 및 태양전지의 개발과 관련하여 꾸준히 연구되고 있는 화합물 반도체이다.[5)] ZnSe의 합성법은 주로 반도체 공정에서 적용되고 있는 진공상태에서 박막을 증착시키기 위한 방법들로서, VPE (Vapor Phase Epitaxy), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), 그리고 PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 등이 있다.[6-8)] 반면에 장치가 비교적 간단하고 낮은 온도에서도 박막을 형성시킬 수 있는 전기화학적 전착방법이 적용되고 있다. 특히, 전기화학적 방법에서는 전해액의 조성 및 전위, 전착 시간을 조절함으로써 박막의 물성조정이 용이하다는 장점이 있다.[9)] Zn과 Se와 같이 환원전위차가 큰 물질들은 전기화학적 방법에 의한 합성이 용이하지 않다. 이와 같은 경우 Kröger에 의해 제의된 Quasi Rest Potential 에서 전착이 가능하며,[10)] 이를 바탕으로 Kowalik 등은 순환전위법을 통해 ZnSe 박막을 생성조건인 농도와 온도에 대한 영향을 조사하였다.[11)] Sanchez 등은 ZnSe의 전기화학적 전착 시 합성된 결정의 구조와 광전자특성에 대한 온도의 영향에 대하여 연구하였다.[12)]

분자의 결정구조와 광전자특성은 밀접한 관련이 있다. 실험 자료에 근거하여 화합물에 대한 결정구조의 형성을 분자 모델링할 수 있으며, 이로부터 화합물의 광전자특성인 밴드갭을 분자동역학적인 방법으로 산출할 수 있다. 특정한 분자구조에 대한 화합물의 전자 구조는 밀도범함수이론 (DFT: Density Functional Theory)을 도입하여 파악할 수 있다.[13)] 제1세대 DFT는 1927년 Dirac에 의해 제안된 LDA (Local Density Approximation)로서, 이는 에너지 밀도의 상호교환에 관한 근사법이다.[14)] 제 2세대 DFT는 밀도와 밀도의 변화를 사용한 근사법으로, 1986년 Becke[15)]와 Perdew와 Wang[16)]에 의해 제안되었다. 제2세대 DFT는 GGA (Generalized Gradient Approximation)로 불리기도 한다. 한편, 제3세대 DFT로는 LDA와 GGA의 결합한 근사법으로 Langreth와 Perdew[17)]에 의해 제안되기도 하였다. 가장 많이 쓰이는 함수는 B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr)이고,[18)] 결정 안에 존재하는 전자는 상태 밀도 (DOS : Density of States)를 산출함으로써 에너지에 대한 밀도분포를 알 수 있다.[19)]

본 연구에서는 순환전위법을 통해 ZnSe 박막의 성장조건을 분석하고, 정전위법을 사용하여 박막을 합성하였으며, UV 분광기를 이용하여 합성된 ZnSe 박막의 밴드갭을 측정하였다. 실험에서 관측된 결정구조를 바탕으로 DFT를 통해 ZnSe의 분자 구조적 접근을 통해 LDA, GGA, 그리고 B3LYP 범함수에 의한 에너지 밴드갭을 각각 계산하여 실험에서 측정된 자료와 비교하였다. 본 연구에서는 ZnSe 의 밴드구조 및 DOS에 대해 분자동역학적인 방법으로 해석하여 전기화학적 방법으로 합성된 ZnSe 의 밴드특성에 대한 예측에 있어 효과적으로 적용할 수 있음을 타진하고자 한다.

## 2. 분자동역학적 모델링

### 2.1 ZnSe 결정의 구조적 접근

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 ZnSe는 zinc blende구조 (space group $F\bar{4}3m$ (216))로서,[20,21)] FCC (face centered cubic) 결정구조를 띤 두 원자를 서로 결합시킨 구조이다. ZnSe 격자의 두 하위격자는 격자상수의 1/4만큼을 차지하는 형식으로 구성되어 있다. Zinc blende의 첫 번째 Brillouin zone은 모서리가 잘려진 팔면체의 형태를 띠고 있다.[22)] DFT의 Kohn - Sham 방정식은 전자에 관한 가상계의 Schrödinger에 대한 다음의 식으로 바닥상태의 입자를 설명할 수 있다.[23)]

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1)$$

여기서 $v_{eff}(r)$는 Kohn-Sham 포텐셜, $\phi_i$는 Kohn-Sham 오비탈, $\varepsilon_i$는 Kohn-Sham 오비탈 에너지이다.

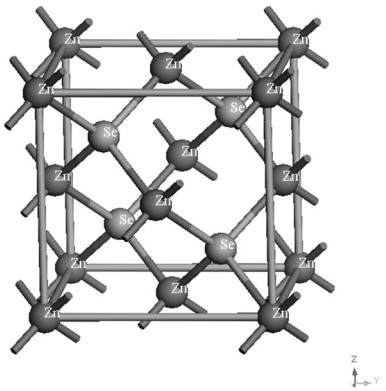


**Fig. 1. Schematics of ZnSe structure.**

DOS는 채워질 수 있는 각 에너지 준위 당 상태 수로 나타낼 수 있고, 에너지 준위 $n$에 대한 DOS 인 $N_n(E)$는 다음과 같이 정의된다.[19]

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_\pi(k)) \quad (2)$$

본 연구의 분자동역학적 방법에서는 ZnSe 구조에 대해 앞서 제시한 교환 범함수(exchange functional)만을 이용하는 방법인 LDA, 교환 범함수와 상관성 범함수를 동시에 사용하는 방법인 GGA, 그리고 여러 가지 범함수와 교환 범함수를 혼합한 혼성 범함수 (hybrid functional) 중 한 방법인 B3LYP를 적용하였다. 각 경우에 대하여 밴드구조와 DOS에 대해 해석함으로써 분자구조를 결정할 수 있다.

### 2.2. 분자동역학 전산모사

Fig. 1과 같이 Zn 4개, Se 4개로 구성된 ZnSe에 대해 본 연구에서는 격자상수 (lattice parameter)는 5.670 Å으로 하여 DFT를 계산하였다.[24] 구조의 unit cell에 대한 세부사항은 Table 1에 나타나 있다. 또한 ZnSe의 전자구조와 G-point에서의 밴드갭을 계산하기 위하여 평면파 준전위(plane wave pseudo-potential)을 사용하였다. 전자구조를 해석하기 위한 energy cutoff는 460 eV이고, 이에 대한 tolerance는 $1 \times 10^{-5}$ eV로 설정하였다. 또한, Brillouin zone에 20개의 k-point로 구성된 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-pack mesh를 도입하였다. 본 연구에서는 DFT의 제 1세대인 LDA,[25] 제 2세대인 GGAs 중 PBE (Perdew Burke Ernzerhof),[26] 그리고 제 3세대인 B3LYP[16] 범함수들을 적용하여 각각의 경우에 대한 ZnSe의 전자구조를 해석하였다.

## 3. 전기화학실험

본 연구에서는 전기화학 측정 장비인 Potentiostat/Galvanostat (*EG&G Parc.*, 263A)를 이용하여 박막의 성장을 전기화학적 방법으로 수행하였다. 전기화학적 전착을 위해 $ZnSO_4$ (Alfa Aesar, 99+%), $SeO_2$ (Alfa Aesar, 99.4%)를 삼중 탈 이온화된 증류수 (JT.Baker)를 이용하여 이온화하였다. 전해질로서는 1 M의 $Na_2SO_4$ (Alfa Aesar, 99.0%)를 이용하였다. 0.2 M의 $ZnSO_4$와 0.02 M의 $SeO_2$의 수용액상태에서 ZnSe박막을 제조하였다. 본 연구의 전기화학계는 삼전극계로서 산화전극으로는 Pt 전극을 이용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl, KCl (sat' d)을 사용하였다. ZnSe를 전착시키는 환원 전극으로는 ITO glass (비저항 6.098 Ω)를 사용하였다. 순환전위법을 통해 ZnSe의 평형전위를 조사하고, 정전위법을 통해 –0.7 V, –0.9 V, 와 –1.1 V를 적용하여 한 시간 동안 ZnSe박막이 전착되도록 하였다. 제조된 박막의 광학적 특성을 측정하기 위해 UV-Vis spectroscopy (Agilent, 8453)와 Luminescence spectroscopy (Perkin Elmer, LS 55)를 사용하였고, 표면특성 평가는 SEM (Scanning Electron Microscopy)과 XRD (X-Ray Diffraction)을 통해 분석하였다.

**Table 1. Informaiton of ZnSe unit cell**

| | |
|---|---|
| Real lattice | 5.670 Å |
| Reciprocal lattice | 1.1082 $Å^{-1}$ |
| Lattice parameter (a = b = c) | 5.670 Å |
| Cell angles ($\alpha = \beta = \gamma$) | 90° |
| Cell volume | 182.236 $Å^3$ |

## 4. 결과 및 검토

### 4.1 ZnSe의 전기화학적 합성

Fig. 2는 순환 전위법 (Cyclic Voltammetry)에 의해 0.2 M의 $ZnSO_4$와 0.02 M의 $SeO_2$, 1 M의 $Na_2SO_4$의 전해액에 0 V에서 –1.2 V까지 20 mV/sec로 주사한 결과이다. Se는 –0.22 V (vs. SHE)에서 환원되고, Zn은 –0.76 V (vs. SHE)에서 환원되고 있다. 즉, Se가 먼저 환원되어 표면에 석출되고, Zn가 표면에 석출된 Se와 반응하여 ZnSe 를 형성한다. QRP에 따르면 Fig. 2에서 ZnSe는 –0.6 V에서 약 –1.0 V에 이르는 전위에서 전착이 가능하다. –0.6 V 이하에서는 오직 Se만이 전착되고, –1.0 V 이상에서는 Zn가 전착된다. 따라서 전해질에서 환원피크는 Se의 영향을 받고 산화피크는 Zn에 의존하게 된다. 순환전위법을 이용한 결과 ZnSe는 –0.6 V에서 –1.0 V사이의 범위에서 전착되는 것으로 판단된다.

순환 전위법에 따라 평형전위 내에 존재하는 –0.7 V, –0.9 V, 평형전위보다 높은 –1.1 V에 대해 정전위법을 실시하여 ZnSe를 합성하였다. Fig. 3은 전위에 따라

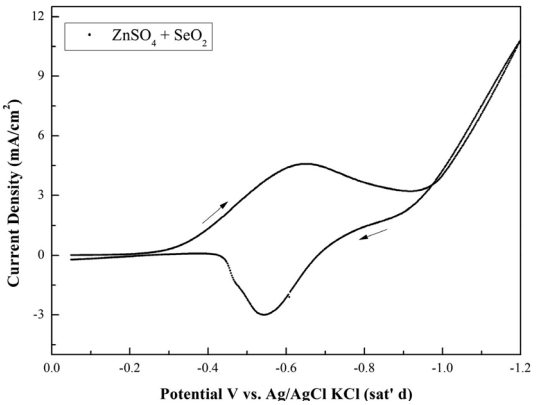


**Fig. 2. Cyclic voltammogram on ITO glass substrate.**

ZnSe 박막의 발광특성에 대해 나타낸 그림이다. 평형전위에 해당하는 구간에서는 전위가 높아짐에 따라 ZnSe 박막이 발광특성은 좋아지지만, 평형전위 이상에 해당하는 −1.1 V에서는 오히려 발광특정이 감소함을 확인할 수 있다. 이는 Zn의 표준 환원전위보다 높아 ZnSe가 결합되지 않고 Zn이 석출되어 ZnSe의 발광특성을 저해한 것으로 판단된다. 따라서 −0.9 V에서 ZnSe 박막을 형성하는 것이 가장 적합함을 알 수 있다.

### 4.2 ZnSe의 결정구조 및 밴드갭

Fig. 4는 −0.9 V하에 전착시킨 ZnSe 박막을 SEM으로 표면을 측정한 사진이다. 전위에 따라 Se와 Zn의 구성비가 달라져 결정 모양에 영향을 미치는데, Fig. 4의 ZnSe 결정은 전위에 무관하게 각진 형태로 zinc blende 구조를 보이는 것으로 확인된다. Fig. 5는 ZnSe 결정의 안정성을 부여하기 위해 400°C에서 어닐링을 수행한 ZnSe에 대한 XRD 도표이다. 22 deg. (1 1 1), 46 deg. (2 2 0), 56 deg. (3 1 1)부근에서 ZnSe의 특성피크가 나타나고, 이는 ZnSe가 zinc blende의 구조를 띠는 것을 알 수 있다.

직접 천이형 반도체에서의 흡수계수와 주파수간의 관계식은 다음과 같다.[27]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 α는 흡수계수(absorption coefficient), $B$는 비례상수, $h\nu$는 광자에너지, $E_g$는 에너지 밴드갭 (Energy band gap)이다. Fig. 6은 −0.9 V에서 전착된 ZnSe 박막에 대하여 UV분광기를 통해 측정된 파장별 흡수도를 환산하여, 식(3)에 따라 $h\nu$대 $(\alpha h\nu)^2$의 곡선으로 나타낸 그림이다. 그림에 보이는 바와 같이 본 실험에서 합성된 ZnSe 박막의 밴드갭은 2.76 eV로 측정되었다.

### 4.3 ZnSe의 밴드구조

ZnSe구조는 양이온(cation)인 Zn과 음이온(anion)인 Se로 구성되어 있다. Zn원자의 전자구조는 $[Ne]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

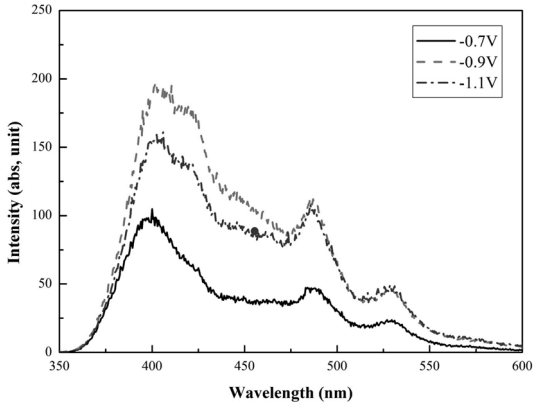


**Fig. 3. Luminescence of ZnSe grains on ITO glass substrate.**

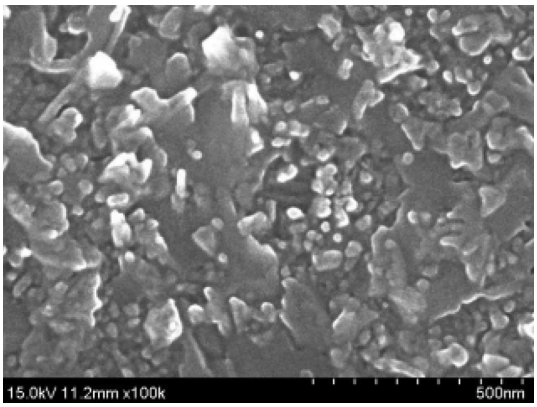


**Fig. 4. SEM image of ZnSe grains on ITO glass substrate.**

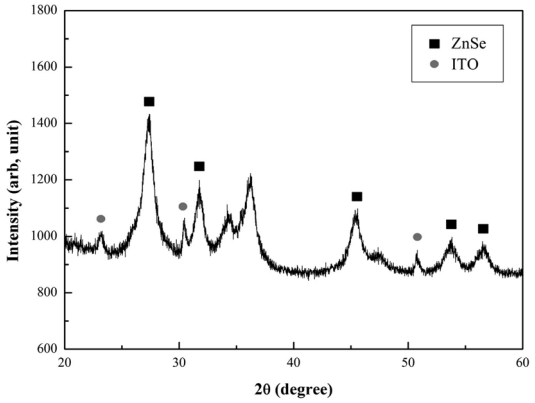


**Fig. 5. XRD pattern of ZnSe grains; blank square correspond to cubic ZnSe (JCPDS card No. 80-0021).**

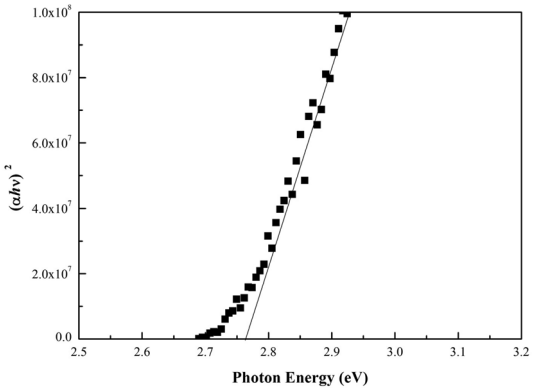


**Fig. 6. Measurement of band gap from $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^2$.**

이고, Se 원자의 전자구조는 $[Ne]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$이다. 본 연구에 사용된 ZnSe구조는 72개의 전자로 이루어져 있고, 36개의 up spin, 36개의 down spin을 가진 전자로 이루어져 있어 전기적으로 중성을 띤다. ZnSe구조의 임의의 한 k-point에는 48개의 밴드로 구성되어 있다. ZnSe를 구성하고 있는 Zn의 3d level은 두 개의 그룹으로 나눌 수 있다. Se의 4p level에 존재하는 전자들과 강하게 결합(coupling)하려는 d level과 d level로 존재하는 그룹으로 나누어진다. 하지만 G-point에서는 s, p level와 결합하려는 d level이 존재하지 않은 지점이기 때문에 에너지 밴드갭(band gap)을 확인할 수 있다.[28] 따라서 밴드갭은 G-point에 존재하는 가전대의 최상위의 밴드(valence band maximum, VBM)와 전도대의 최하위의 밴드 (conduction band minimum, CBM)의 차로 표현된다.

Fig. 7은 ZnSe 구조를 각 범함수에 대해 계산한 결과이다. Fig. 7의 (a)에 나타낸 바와 같이 LDA를 적용하여 ZnSe구조에 대한 유사 원자 연산 (pseudo-atomic calculation)을 수행한 결과, Zn $3d^{10}4s^2$의 총 에너지는

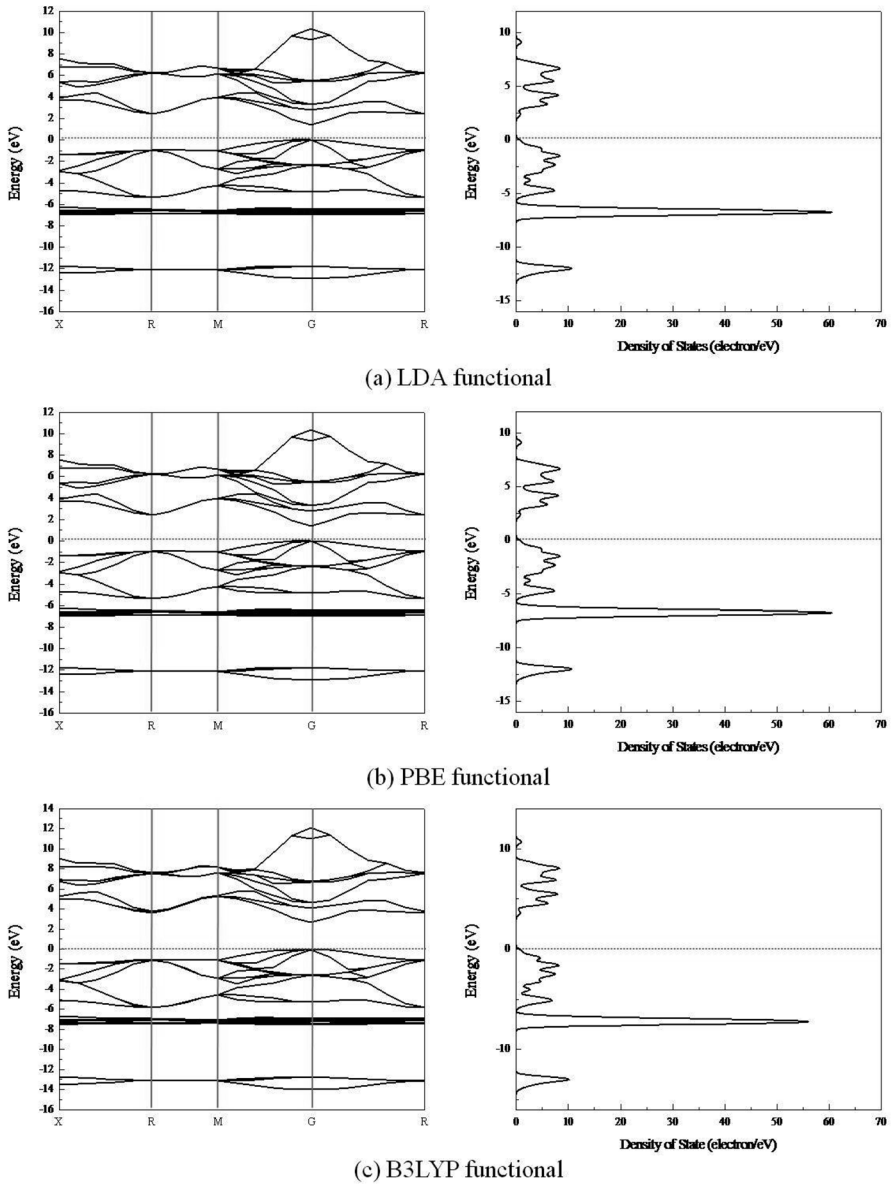


**Fig. 7. Band structure and density of states of ZnSe.**

**Table 2. Details of computationnal results for LDA, PBE and B3LYP functionals.**

| | LDA functional | PBE functional | B3LYP functionall |
|---|---|---|---|
| Zn $3d^{10}4s^2$ | −1281.82 eV | −1287.36 eV | −1281.83 eV |
| Se $4s^24p^4$ | −252.03 eV | −253.20 eV | −252.03 eV |
| Final energy | −6164.47 eV | −6185.84 eV | −6115.53 eV |
| Fermi energy | −2.17498 eV | −2.03780 eV | −2.49227 eV |
| Conduction band minimum | 1.365 eV | 1.695 eV | 2.650 eV |
| Valence band maximum | 0.000 eV | 0.000 eV | 0.000 eV |

−1281.82 eV, 그리고 Se $4s^24p^4$의 총 에너지는 −252.03 eV를 가지는 것으로 계산되었다. 따라서 SCF (self-consistent-field)을 통한 ZnSe의 총 에너지는 −6164.67 eV임을 알 수 있다. 또한, Fig. 7의 (a)에 나타나 있는 바와 같이 G point에서 0 eV에서 VBM을 가지고, 1.365 eV에서 CBM을 가진다. 따라서 LDA 방법을 이용한 경우 ZnSe의 밴드갭이 1.365 eV임을 확인할 수 있다. 이때 계산된 밴드갭은 직접 밴드갭(direct band gap) 이다. 왜냐하면 밴드갭은 anion의 p level과 cation의 d level의 상호작용과 관련이 있기 때문이다. Fig. 1의 zinc blende를 가진 ZnSe은 구조 내에서는 동일한 표상을 가진 p, d level이 항상 존재하기 때문에 Brillouin zone내의 어떠한 지점에서도 p, d level의 혼성이 가능하다.[29] 따라서 p, d level 간의 인력은 더 높은 가전대로 직접 이동을 가능하게 한다. 한편, Fermi energy는 −2.17498 eV로 나타나고 있다.

LDA에 적용한 ZnSe의 동일한 구조에 대하여, PBE과 B3LYP 방법에 대한 적용이 가능하다. 상세한 계산결과를 Table 2에 나타내었다. 각 범함수에 따라 추정방식이 다르므로 표에 보이는 바와 같이 각각의 값들이 차이를 보인다. LDA는 전자의 자기 상호작용으로 인해 전자와 홀의 부적절한 국지화를 하고, 밴드갭을 과소어림잡게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위한 GGA의 방법인 PBE 본 연구에서 다루는 계에 대해 향상된 어림을 했으나, 오차가 발생하였다. 하지만 혼성 범함수인 B3LYP는 국지적인 방법이 아니므로 전자의 자기 상호작용이 자유로워 오차가 감소한 것으로 보인다. Fig. 7의 (b)는 ZnSe 구조를 GGA 범함수 중 PBE로 계산한 결과로서 밴드갭은 1.695 eV임을 알 수 있다. 한편, B3LYP 방법으로 계산한 결과인 Fig. 7의 (c)을 보면, 밴드갭은 2.650 eV임을 알 수 있다.

앞서 언급한 3개의 범함수 방법으로 해석한 ZnSe구조에 대한 밴드갭과 실험으로 도출한 밴드갭을 비교한 결과, B3LYP 방법을 이용해 도출한 밴드갭인 2.650 eV는 실험을 통해 직접 측정한 밴드갭 (2.76 eV)과 가장 근접한 것으로 나타났다. 따라서 B3LYP 방법은 본 연구에서 고려하고 있는 zinc blende 구조에 가장 적합한 근사법인 것으로 보여진다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 전기화학적인 방법을 이용하여 ZnSe를 제조하고, 제조된 박막에 대한 에너지 밴드갭을 측정하고, 분자동역학적인 방법에 근거한 이론적 예측치와 비교하였다. ZnSe 박막의 전기화학적 합성을 위하여, 순환전위법을 통한 0.2 M의 $ZnSO_4$와 0.02 M의 $SeO_2$, 1 M의 $Na_2SO_4$의 전해액에 상태에서 Zn과 Se의 공전착은 −0.6 V부터 −1.0 V까지의 범위로 나타났다. 정전위법으로 최적의 공전착 상태인 −0.9 V의 전위에서 ZnSe박막을 합성하여 ZnSe의 구조특성을 확인하고, UV 분광기를 이용하여 에너지 밴드갭을 측정한 결과 2.76 eV으로 나타났다. 한편, 분자동역학적 방법으로 ZnSe의 결정구조에 대한 이론적인 접근을 수행한 결과, DFT의 B3LYP 범함수 방법으로 해석한 경우에 에너지 밴드갭이 본 연구에서 실험치와 근접한 2.65 eV로 산출되었다. 분자동역학적 방법을 이용한 화합물 결정의 밴드구조에 대한 이론적 해석이 실험적인 결과의 예측에 효과적으로 활용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT 연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음. (NIPA-2011-C1090-1111-0002)

## 참고문헌

1. Y. C. Lee, T. J. Kuo, C. J. Hsu, Y. W. Su and C. C. Chen, 'Fabrication of 3D macroporous structure of II-VI and III-Vsemiconductors using electrochemical deposition' *Langmuir*, **18**, 9942 (2002).
2. M. A. Haase, J. Qui, J. M. DePuydt and H. Cheng, 'Blue-green laser diodes' *J. Appl. Phys. Lett*, **53**, 1272 (1991).
3. H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, W. Xie, M. Kobayashi and R. L. Gunshor, 'ZnSe based multilayer pn junctions as efficient light emitting diodes for display applications' *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 892 (1992).
4. M. Afzaal and P. O'Brien, 'Recent developments in II-VI and III-VI semiconductors and their applications in solar

cells' *J. Mater. Chem.*, **16**, 1597 (2006).
5. O. Oda, "Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations" World Sci., Singapore (2007).
6. M. Davide, M. Carlo and M. Maurizio, 'A quantum chemistry investigation of the gas phase and surface chemistry of the MOCVD of ZnSe' *J. Crystal Growth*, **248**, 31 (2003).
7. C. J. Brierley, C. M. Beck, G. R. Kennedy and D. Wheatley, 'The potential of CVD diamond as a replacement to ZnSe in $CO_2$ Laser optics' *Diamond and Related Materials*, **8**, 1759 (1999).
8. T. Yamauchi, Y. Takahara, M. Naitoh and N. Narita, 'Growth mechanism of ZnSe single crystal by chemical vapor transport method' *Physica B*, **376**, 778 (2006).
9. Manzoli, M. C. Santos and S. A. S. Machado, 'A voltammetric and nanogravimetric study of ZnSe electrodeposition from an acid bath containing Zn and Se' *Thin Solid Films*, **515**, 6860 (2007).
10. F. A. Kröger, 'Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary alloys or compounds' *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 12 (1978).
11. K. Remigiusz, Z. Piotr and F. Krzysztof, 'Electrodeposition of ZnSe' *Electrochim. Acta*, **53**, 21 (2008).
12. S. Sanchez, C. Lucas, G. S. Picard, M. R. Bermejo and Y. Castrillejo, 'Molten salt route for ZnSe high-temperature electrosynthesis' *Thin Solid Films*, **361-362**, 107 (2000).
13. H. Chermette, 'Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry' *Coord. Chem. Rev.*, **699**, 178 (1998).
14. P. A. Dirac, Proc. 'Note on exchange phenomena in the Thomas atom' *Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
15. A. D. Becke, 'Density functional calculations of molecular bond energies' *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986).
16. J. P. Perdew and Y. Wang, 'Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation' *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
17. D. C. Langreth and J. P. Perdew, 'Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis' *Phys. Rev. B*, **15**, 2884 (1977).
18. A. D. Becke, 'Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange' *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
19. C. Kittel, "Introduction to solid state physics 8 ed." John Wiley & Sons, Inc., New York (2005).
20. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures" Interscience, London (1987).
21. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" Oxford University Press, New York (1987).
22. G. Dresselhaus, 'Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures' *Phys. Rev.*, **100**, 580 (1955).
23. W. Kohn, L. J. Sham, 'Self-Consistent equations including exchange and correlation effects' *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
24. K. H. Hellwege, O. Madelung and Landolt-Börnstein, "Numerical data and functional relationships in science and technology" Springer, New York (1982).
25. R. Asahi, W. Mannstadt and A. J. Freeman, 'Optical properties and electronic structures of semiconductors with screened-exchange LDA' *Phys. Rev. B*, **59**, 7486 (1999).
26. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, 'Generalized gradient approximation made simple' *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
27. A. Kathalingam, T. Mahalingam and C. Sanjeeviraja, 'Optical and structural study of electrodeposited zinc selenide thin films' *Mat. Chem. Phys.*, **106**, 215 (2007).
28. D. Vogle, P. Krüger and J. Pollmann, 'Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials' *Phys. Rev. B*, **52**, 316 (1995).
29. H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen and B. Partoens, 'The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO' *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**, 125505 (2010).