

# Электронное строение монослойных сверхрешеток $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ , $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ и $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$

© Ю.М. Басалаев<sup>1</sup>, Е.Н. Малышева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Кемеровский государственный институт культуры,  
650056 Кемерово, Россия

E-mail: ymbas@mail.ru; selenanmal@gmail.com

(Получена 20 октября 2016 г. Принята к печати 28 сентября 2016 г.)

В рамках теории функционала плотности проведено моделирование кристаллической структуры и электронного строения кристаллов GeC, SiC, SnC и сверхрешеток на их основе: GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC. Получены равновесные постоянные кристаллических решеток, вычислены зонные спектры, плотности состояний и изучены особенности формирования валентной зоны и химической связи в рассматриваемых кристаллах и сверхрешетках.

DOI: 10.21883/FTP.2017.05.44422.8357

## 1. Введение

Кристаллы из элементов главной подгруппы IV группы периодической системы сами по себе обладают широким спектром свойств: C — диэлектрик, Si и Ge — полупроводники, Sn — полупроводник (серое олово) и полуметалл (белое олово), а Pb — типичный металл, что определило их практическое применение. В то же время они легли в основу большой группы бинарных, тройных и более сложных алмазоподобных соединений [1–5], представляющих практический интерес, как функциональные материалы с широким спектром физических свойств, которыми можно управлять путем изменения химического состава. Электронное строение кристаллов  $A^4X^4$  со структурой сфалерита моделировалось и было изучено из первых принципов в рамках теории функционала плотности (DFT) в ряде работ [5–9]. В этих работах были системно рассмотрены зонные спектры, плотности состояний и распределения заряда валентных электронов для алмазоподобных кристаллов разного состава, включая C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn и SiC, GeC, SnC, GeSi, SnSi, SnGe. Полученные с использованием программного кода Quantum ESPRESSO (PWscf) [10] и представленные ранее в [4,5] результаты хорошо согласуются с многочисленными экспериментальными данными для твердых растворов и результатами расчетов других авторов [6–9]. Способность атомов C, Si, Ge, Sn перемешиваться в различных пропорциях [1] позволила рассмотреть модельные кристаллы со структурой халькопирита GeSiC<sub>2</sub>, CCC<sub>2</sub>, SiSiSi<sub>2</sub>, и антихалькопирита Ge<sub>2</sub>SiC [3–5], состоящие из этих элементов.

Среди соединений  $A^4X^4$  большой интерес вызывают карбиды SiC, GeC, SnC, как перспективные материалы, например, для оптоэлектроники, предназначенной для работы в экстремальных условиях. В настоящее время наиболее изученными среди бинарных карбидов являются различные модификации SiC. Однако не меньший интерес представляют и другие карбиды (GeC, SnC),

а также SiGe, SiSn и GeSn, о чем свидетельствуют, например, публикации [5–9,11]. На основе карбида кремния изготавливаются приборы, работающие при высокой температуре, в агрессивной химической среде, потоках радиации, что возможно благодаря высокой твердости, термостабильности, химической инертности и радиационной стойкости SiC.

Моделирование и теоретическое исследование сверхрешеток (CP) на основе соединений  $A^4X^4$ , которые могут найти применение в современных оптоэлектронных приборах, являются актуальной задачей. Обзор публикаций показал, что электронное строение CP на основе кристаллов GeC, SiC, SnC, GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC не изучено ни экспериментально, ни теоретически, за исключением нашей работы по моделированию CP SiC/GeC [12]. Поэтому цель настоящей работы — моделирование монослойных CP GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC и изучение их электронной структуры посредством *ab initio* расчетов.

## 2. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием метода проектированных присоединенных волн (PAW) и градиентных поправок для обменно-корреляционного взаимодействия (GGA-PBE), которые реализованы в программном коде PWscf [10]. Энергия обрезки плоских волн выбиралась равной 40 Ry, интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетках  $6 \times 6 \times 6$  (для кристаллов) и  $6 \times 6 \times 4$  (для CP). Путем оптимизации геометрии и минимизации полной энергии исследуемых кристаллов были вычислены следующие значения постоянной решетки: 4.377 Å (SiC), 4.612 Å (GeC), 5.106 Å (SnC); которые адекватны данным других авторов, например, [13–18]: 4.36 Å (SiC), 4.519 Å (GeC), 5.028 Å (SnC). Различие постоянных ре-

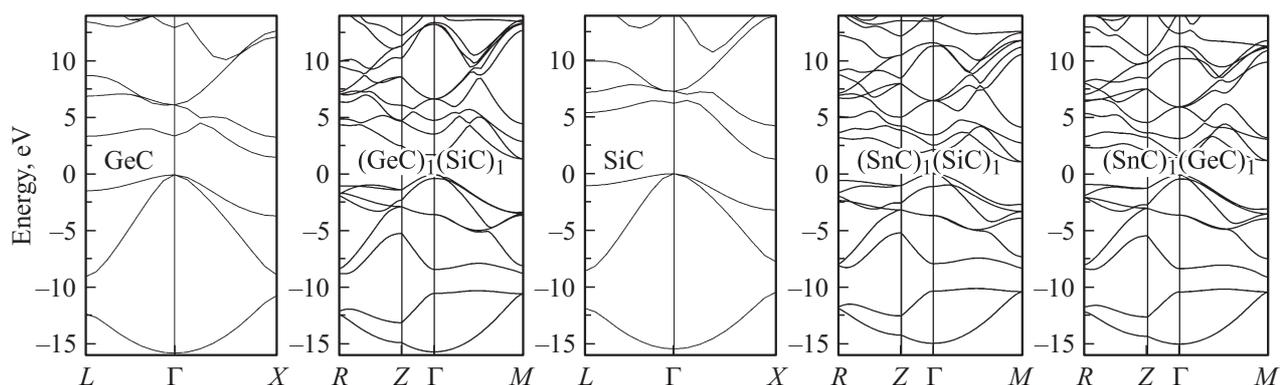


Рис. 1. Зонная структура кристаллов GeC, SiC и CP  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$ .

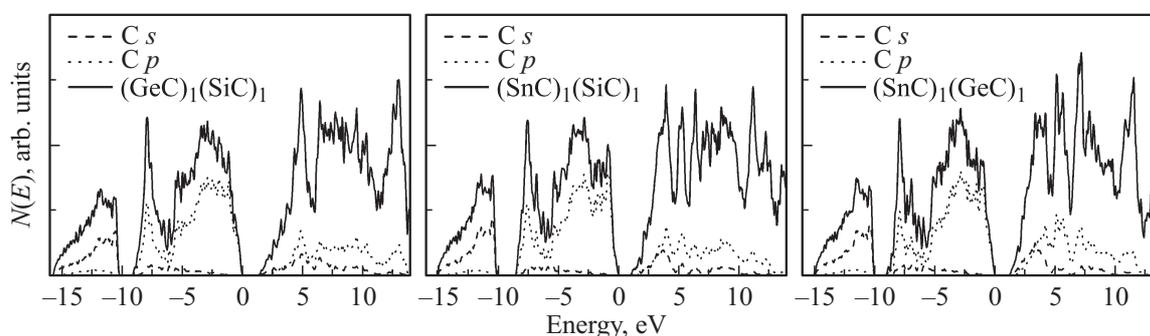


Рис. 2. Плотности состояний CP  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$ .

шеток у композитов приводит к появлению напряжения в слоях CP GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC. Так, для CP GeC/SiC слои SiC растягиваются, а слои GeC сжимаются, что приводит к более низкой симметрии ( $C_{2v}$ ). Поэтому перед проведением расчетов зонной структуры монослойных CP выполнялась процедура полной оптимизации параметров решетки и атомных позиций. Оптимизированные значения вычисленных нами параметров кристаллической структуры для рассматриваемых CP равны:  $a = 6.00533 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.48481 \text{ \AA}$  (GeC/SiC),  $a = 6.29520 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.01795 \text{ \AA}$  (SnC/SiC),  $a = 6.47319 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.24566 \text{ \AA}$  (SnC/GeC).

### 3. Результаты и обсуждение

Зонные спектры монослойных CP  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$  вычислялись в точках высокой симметрии  $R(0.5, 0, 0.5)$ ,  $Z(0, 0, 0.5)$ ,  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $M(0.5, 0.5, 0)$  — в единицах  $2\pi/a$  и вдоль соединяющих их линий. Вычисленные зонные спектры монослойных CP  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$  и кристаллов GeC, SiC представлены на рис. 1. За начало шкалы отсчета энергии принята энергия последнего занятого уровня. Расчет показал, что зонные спектры карбидов GeC, SiC, SnC подобны по топологии и качественно согласуются с работами других авторов [6–9]. Имеющиеся

отличия обусловлены специфическими особенностями расчетных программ, в частности, реализуемыми в них базисами и корреляционными поправками. В целом во всех расчетах установлено, что валентная зона кристаллов, твердых растворов и CP состоит из двух разрешенных подзон, разделенных запрещенными участками энергии. Вычисленная полная ширина валентной зоны кристалла SnC (13.55 эВ) почти на 2 эВ меньше, чем в кристаллах SiC (15.31 эВ) и GeC (15.40 эВ), что обусловлено активным участием катионов Si, Ge, Sn в формировании валентной зоны, верхняя и нижняя граница которой определяются анионом, роль которого играет атом углерода. В рассматриваемых бинарных кристаллах прослеживается корреляция между шириной запрещенной зоны  $E_g$  и постоянной решетки  $a$ : с увеличением постоянной кристаллической решетки уменьшается ширина запрещенной зоны.

Анализ зонной структуры монослойных CP  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$  показал (рис. 1), что их валентная зона, полученная из соответствующих карбидов, разделена на две разрешенные энергетические полосы, как в изоанионных бинарных аналогах, что обусловлено суперпозицией валентных зон соответствующих композитов. Наблюдаемый „эффект удвоения“ зонной структуры в CP можно объяснить наличием двух не взаимодействующих между собой катионов разного сорта, связанных друг с другом

через атомы С, что позволяет рассматривать СР как изоэлектронные аналоги кристаллов со структурой халькопирита  $GeSiC_2$  и антихалькопирита  $Ge_2SiC$  [3,4].

Две разрешенные энергетические полосы в валентной зоне монослойной СР (рис. 1 и 2), так же как в кристаллах  $A^4X^4$  со структурой сфалерита, содержат вклады преимущественно  $s$ - и  $p$ -состояний атомов углерода и разделены запрещенными интервалами энергии, равными 2.18 эВ для  $(GeC)_1(SiC)_1$ , 2.45 эВ для  $(SnC)_1(SiC)_1$  и 2.14 эВ для  $(SnC)_1(GeC)_1$ .

Анализ полной и частичной плотности состояний СР (рис. 2) позволил определить генезис подзон и в целом зонной структуры исследуемых СР из локальных состояний атомов, входящих в их состав.

Плотность состояний валентных зон рассматриваемых карбидов имеет качественно подобный вид: состоит из двух характерных подзон, из которых верхняя валентная подзона имеет двухпиковую структуру и содержит преимущественно вклады  $p$ -состояний атомов углерода. Наблюдается изменение интенсивности острого пика (вблизи  $-8$  эВ) в ряду  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ , что обусловлено увеличением вклада  $s$ -состояний этих атомов. При этом прослеживается смешанный вклад в этот пик  $s$ - и  $p$ -состояний атомов С и атомов Si, Ge, Sn, на основании чего можно утверждать, что пик обусловлен образованием  $sp^3$ -гибридных связей в кристалле. Нижняя подзона валентной зоны кристаллов формируется в основном из  $s$ -состояний атомов С. В целом результаты первопринципных расчетов хорошо согласуются с известными экспериментальными и теоретическими данными для алмазоподобных соединений различного химического состава [2–9].

Установлено, что нижние разрешенные подзоны валентной зоны СР  $(GeC)_1(SiC)_1$ ,  $(SnC)_1(SiC)_1$ ,  $(SnC)_1(GeC)_1$  образованы в основном из  $s$ -состояний атомов С (рис. 2).

Для рассматриваемых СР связка зон в диапазоне от  $-9$  до  $-6$  эВ образована путем гибридизации  $p$ -орбиталей углерода с максимумом вблизи  $-8$  эВ для СР  $(GeC)_1(SiC)_1$  ( $-7.4$  эВ для СР  $(SnC)_1(SiC)_1$  и  $-7.1$  эВ для СР  $(SnC)_1(GeC)_1$ ) и  $s$ -орбиталей атомов Ge и Si (соответственно для СР  $(SnC)_1(SiC)_1$   $s$ -орбиталей атомов Sn и Si, для СР  $(SnC)_1(GeC)_1$  и  $s$ -орбиталей атомов Ge и Sn). В интервале от  $-6$  до  $0$  эВ большой вклад ( $\sim 80\%$ ) вносят  $p$ -орбитали С, которые смешиваются с  $p$ -орбиталями Si и Ge для СР  $(GeC)_1(SiC)_1$ , (с  $p$ -орбиталями Si и Sn для СР  $(SnC)_1(SiC)_1$ , с  $p$ -орбиталями Sn и Ge для СР  $(SnC)_1(GeC)_1$  соответственно).

Для исследования химической связи в исследуемых соединениях были проведены расчеты плотности распределения заряда валентных электронов в СР  $(GeC)_1(SiC)_1$ ,  $(SnC)_1(SiC)_1$ ,  $(SnC)_1(GeC)_1$  и составляющих их композитов. Полученные карты распределения валентной электронной плотности (в ед.  $e/\text{Å}^3$ ) для СР  $(GeC)_1(SiC)_1$  приведены на рис. 3. Вид контуров постоянной плотности заряда дает наглядное представление о распределении заряда в плоскости, где расположены

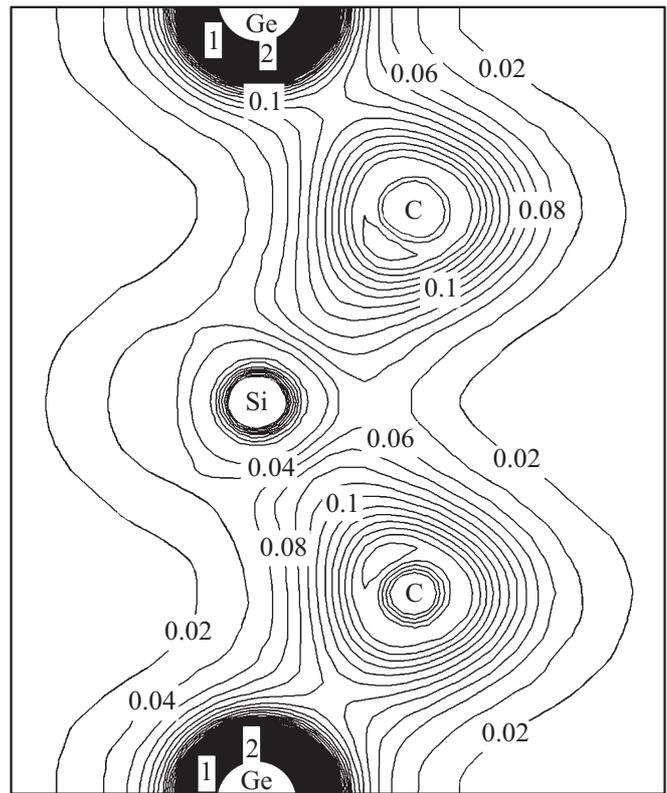


Рис. 3. Распределение валентной электронной плотности в СР  $(GeC)_1(SiC)_1$ .

атомы разного сорта. Расчет показал, что зарядовая плотность сосредоточена не только на атомах, но и в пространстве между ними, что характерно для кристаллов с ионно-ковалентным типом химической связи [2–5]. О наличии ковалентной составляющей химической связи свидетельствуют максимумы на связях и замкнутые контуры, охватывающие катионы и анионы. Карты распределения валентной электронной плотности для СР  $(SnC)_1(SiC)_1$ ,  $(SnC)_1(GeC)_1$  имеют аналогичный вид и подобны картам распределения для кристаллов семейства халькопирита [2–5] и антихалькопирита [19–21].

#### 4. Заключение

Компьютерное моделирование структуры и первопринципные расчеты электронного строения монослойных СР  $GeC/SiC$ ,  $SnC/SiC$ ,  $SnC/GeC$  и бинарных кристаллов, на основе которых они получены, позволяют установить особенности формирования и происхождения валентных зон, что важно для прогнозирования свойств и области применения моделируемых соединений. Анализ электронного строения монослойных СР позволил установить подобие с электронным строением большого числа алмазоподобных соединений различного состава, в частности, кристаллов с решеткой халькопирита и антихалькопирита.

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., Изд-во ЛГУ, 1963).
- [2] Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. *Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита* (Кемерово, ИНТ, 2009).
- [3] Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **52** (9), 93 (2009). [Russian Phys. J., **52** (9), 992 (2009)].
- [4] Yu.M. Basalaeв, A.S. Pospelov. *Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses*, ed. by Deborah Cronin (N.Y., Nova Science Publishers, 2014).
- [5] Ю.М. Басалаев. Автореф. докт. дис. (Кемерово, КемГУ, 2009).
- [6] A. Benzair, H. Aourag. Phys. Status Solidi B, **231** (2), 411 (2002).
- [7] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, M. Driz, M. Rérat, B. Abbar. Physica B, **336**, 321 (2003).
- [8] M. Sahnoun, R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, B. Bouhafs, B. Abbar. Physica B: Condens. Matter, **355** (1–4), 392 (2005).
- [9] C.A. Madu. J. Phys. Sci., **2** (4), 1 (2014).
- [10] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al. <http://www.quantum-espresso.org/>
- [11] H.E. Badal. Adv. Phys. Theories and Appl., **25**, 82 (2013).
- [12] Ю.М. Басалаев, А.В. Кособуцкий, Е.Н. Малышева Изв. вузов. Физика, **59** (7), 169 (2016).
- [13] J.L. Corkill. Phys. Rev. B, **47** (16), 10304 (1993).
- [14] F.J. Guarin, S.S. Iyer, A.R. Powell, B.A. Ek. Appl. Phys. Lett., **68** (25), 3608 (1996).
- [15] V.G. Litovchenko. Phys. Rev. B, **65** (15), 153108 (2002).
- [16] С.М. Зубкова, Л.Н. Русина, Е.В. Смелянская. ФТП, **37** (3), 257 (2003).
- [17] V.G. Litovchenko. Cond. Matter Phys., **7** (1), 167 (2004).
- [18] R. Pandey, M. Rérat, C. Darrigan, M. Causá. J. Appl. Phys., **88** (11), 6462 (2000).
- [19] Ю.М. Басалаев. Изв. вузов. Физика, **53** (11), 95 (2010). [Russian Phys. J., **53** (11), 1216 (2010)].
- [20] Ю.М. Басалаев. Изв. вузов. Физика, **57** (4), 121 (2014). [Russian Phys. J., **57** (4), 558 (2014)].
- [21] Ю.М. Басалаев, А.В. Кособуцкий, Е.Н. Малышева. Изв. вузов. Физика, **58** (8), 148 (2015). [Russian Phys. J., **58** (8), 1201 (2015)].

Редактор Г.А. Оганесян

## Electronic structure of monolayer superlattices $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ , $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ and $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$

Yu.M. Basalaeв<sup>1</sup>, E.N. Malysheva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

<sup>2</sup> Kemerovo State Institute of Culture,  
650056 Kemerovo, Russia

**Abstract** Within the theory of the density functional theory modeling of crystal structure and electronic structure of crystals GeC, SiC, SnC and superlattices based on them: GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC have been made. The equilibrium constants of the crystal lattices have been obtained, band spectra, density of states have been calculated, and peculiarities of the valence and chemical bonding in these crystals and superlattices have been studied.