

# Электронные состояния наносистем на основе сульфида кадмия в форме сфалерита

© В.Г. Заводинский<sup>1</sup>, А.П. Кузьменко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680042 Хабаровск, Россия

<sup>2</sup> Юго-Западный государственный университет, 305040 Курск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2019 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2019 г.

Принята к публикации 18 апреля 2019 г.

Методом теории функционала плотности с применением псевдопотенциалов исследована электронная структура наносистем на основе сульфида кадмия в фазе сфалерита (цинковой обманки —  $z$ *b*-CdS). Показано, что использованный подход позволяет адекватно описывать электронные состояния данного материала. Обнаружено, что поверхность (100)- $z$ *b*-CdS характеризуется металлоподобной плотностью электронных состояний, в то время как поверхности (110)- $z$ *b*-CdS соответствует запрещенная зона на уровне Ферми, и нанопленки с данной ориентацией могут быть использованы как материал для полупроводниковых приборов. Эпитаксиальные слоистые наносистемы (110)- $z$ *b*-CdS—Si также проявляют полупроводниковые свойства.

**Ключевые слова:** CdS, *ab initio* моделирование, запрещенная зона, электронная структура, наносистемы.

DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48300.9092

## 1. Введение

Сульфид кадмия, существующий в двух кристаллических фазах: *w*-CdS (гексагональный вюрцит) и  $z$ *b*-CdS (кубический сфалерит), которые слабо отличаются энергетически и часто сосуществуют [1–3], является важным оптоэлектронным, пьезоэлектронным и полупроводниковым материалом [4,5]. В частности, тонкие пленки CdS представляют большой интерес благодаря их эффективному использованию при изготовлении солнечных элементов. Обе кристаллические фазы обладают запрещенной энергетической зоной примерно одинаковой ширины. По данным разных авторов, эта ширина лежит в пределах 2.26–2.58 эВ для вюрцита [5–9] и 2.37–2.42 эВ для сфалерита [10–15]. Разбросы величин объясняются, по-видимому, как различием методик исследования, так и способом получения и чистотой материала. Результаты теоретических исследований характеризуются еще большим диапазоном значений ширины запрещенной зоны. Для вюрцитной фазы это 0.86–2.80 эВ [16–26], для сфалеритной 1.37–2.83 эВ [27–32]. Здесь сказываются отличия методов расчетов и их деталей.

Следует отметить, что как экспериментальные, так и теоретические работы по исследованию электронной структуры, как правило, ограничиваются изучением объемных фаз, в то время как технические приложения, упомянутые выше, подразумевают использование тонких пленок и нанобъектов. В данной работе мы поставили себе задачу исследовать электронную структуру (в первую очередь вычислить ширину запрещенной зоны) в наноразмерных системах сульфида кадмия: в нанослоях, в нанопроволоках и в слоистых гетероструктурах CdS—Si. Мы остановились на изучении  $z$ *b*-CdS, поскольку

ку его кубическая структура удобнее для теоретического исследования.

## 2. Методика вычислений и ее тестирование

Для вычисления полной энергии и электронной структуры был применен широко известный пакет программ FHI96md [33], который базируется на теории функционала электронной плотности [34,35], методе псевдопотенциала и использует базис плоских волн. В частности, в работе [36] он был использован для исследования электронных состояний нанокластеров кремния. Псевдопотенциалы Cd и S строились нами с помощью пакета FHI98PP [37]; они тестировались нахождение равновесного параметра решетки  $z$ *b*-CdS, а также на предмет отсутствия ложных локализованных состояний (ghost states). Все вычисления проводились с использованием 12 *k*-точек зоны Бриллюэна и энергии обрезания набора плоских волн 40 Ry. Плотности электронных состояний (ПЭС) строились путем представления каждого энергетического уровня кривой Гаусса с полушириной 0.05 эВ. Кроме того, мы изучили, как результаты расчетов зависят от выбора приближений для вычисления обменного и корреляционного взаимодействия и от методики построения псевдопотенциалов.

С этой целью мы провели расчеты электронной структуры объемного  $z$ *b*-CdS и нашли величины запрещенной зоны  $E_{\text{gap}}$ , получаемые в приближениях LDA (local density approximation) [38,39] и GGA (generalized gradient approximation) [40] с использованием двух различных подходов к конструированию псевдопотенциалов — Хамма-

**Таблица 1.** Расчетные значения ширины запрещенной зоны  $E_{\text{gap}}$  (в эВ) для  $zb$ -CdS при экспериментальном значении параметра решетки

Приближение LDA		Приближение GGA	
Псевдопотенциалы Хаммана	Псевдопотенциалы Труллера-Мартинса	Псевдопотенциалы Хаммана	Псевдопотенциалы Труллера-Мартинса
1.67	1.86	1.83	1.94

на (Hamman) [41] и Труллера-Мартинса (Troulller and Martins) [42] для экспериментального значения параметра решетки  $a = 5.823 \text{ \AA}$ .

Из табл. 1 следует, что приближение GGA с псевдопотенциалами Труллера-Мартинса дает значения ширины запрещенной зоны, наиболее близкие к экспериментальным величинам. Однако исследование зависимости полной энергии от размеров элементарной ячейки показало, что использование псевдопотенциалов Труллера-Мартинса приводит к большим отличиям параметра решетки от его экспериментального значения ( $\sim 3\%$ ), в то время как псевдопотенциалы Хаммана обеспечивают  $< 1\%$  ошибки. Исходя из этого в дальнейших расчетах было отдано предпочтение псевдопотенциалам Хаммана (в приближении GGA), а найденный нами теоретический параметр решетки ( $5.85 \text{ \AA}$ ) использовался как равновесный. При этом параметре для  $zb$ -CdS было получено значение ширины запрещенной зоны  $E_{\text{gap}} = 2.60 \text{ эВ}$ , которое хорошо вписывается в диапазон известных данных.

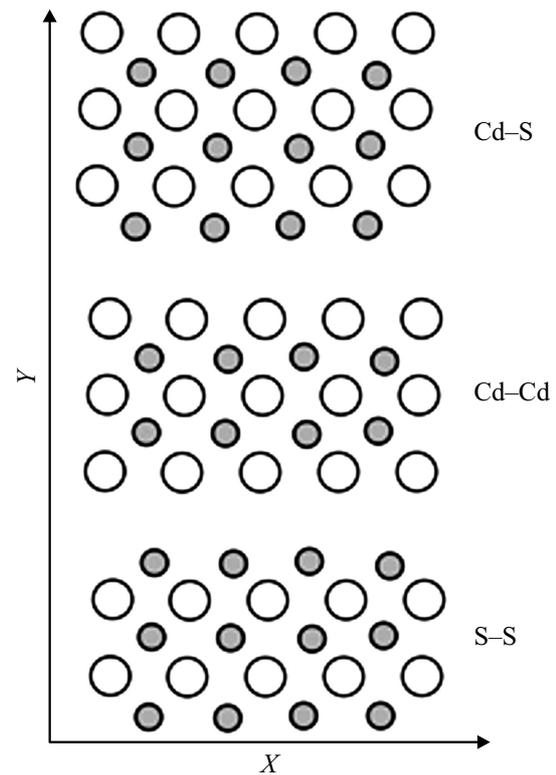
### 3. Результаты и обсуждение

Решетка сфалерита устроена весьма сходно с решеткой кремния, т.е. представляет собой две границированные кубические подрешетки, сдвинутые относительно друг друга в направлении  $\langle 111 \rangle$  на вектор  $(1/4, 1/4, 1/4)a$ . Узлы одной подрешетки заполнены атомами кадмия, в узлах второй находятся атомы серы. В данной работе мы рассмотрим поверхности  $zb$ -CdS двух ориентаций: (100) и (110).

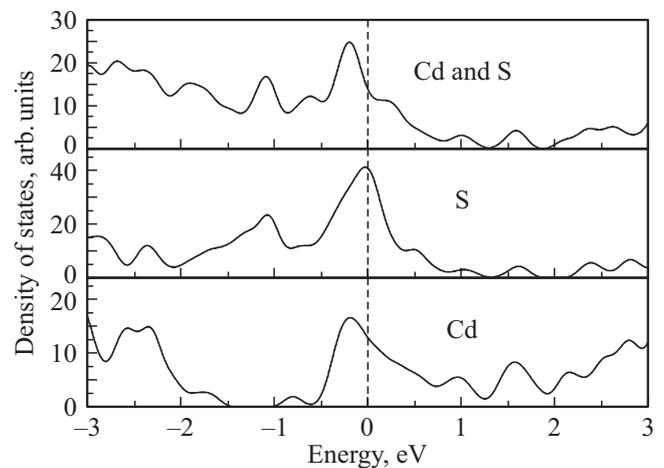
#### 3.1. Поверхность (100)

Поверхность (100)  $zb$ -CdS может быть терминирована либо атомами Cd, либо атомами S. И в том и в другом случае она является полярной, т.е. заряженной, что сказывается на ее электронной структуре. На рис. 1 изображены схемы пластины с поверхностями (100) с разным терминированием: Cd-S, Cd-Cd, S-S, а на рис. 2 — соответствующие им плотности электронных состояний (ПЭС).

Из рис. 2 видно, что во всех случаях наличие поверхности приводит к формированию высокой плотности состояний на уровне Ферми, что делает ПЭС металлоподобной.



**Рис. 1.** Схемы поперечных сечений пластины  $zb$ -CdS с разным терминированием: Cd-S, Cd-Cd и S-S. Белые кружки — атомы кадмия, серые — атомы серы. Ось Z направлена перпендикулярно к плоскости рисунка.

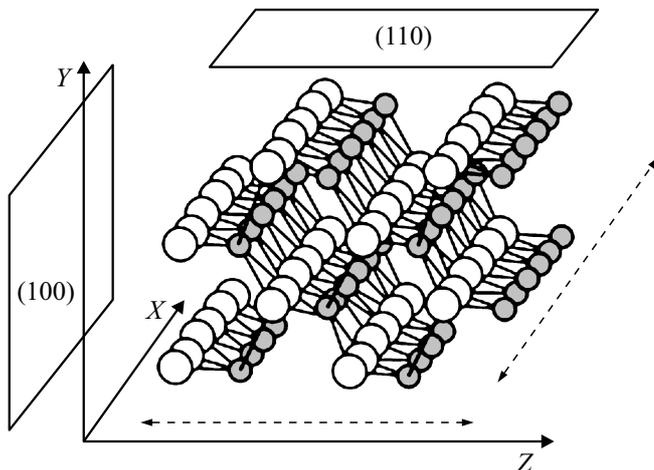


**Рис. 2.** ПЭС для пластины  $zb$ -CdS-(100) с различным терминированием поверхности.

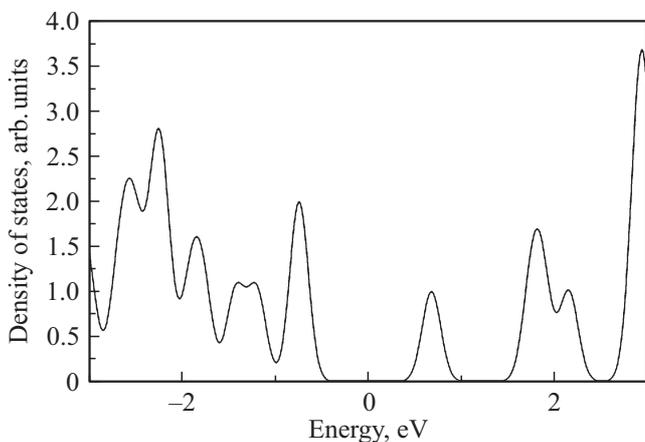
### 3.2. Поверхность (110)

Поверхности, ориентированные в плоскости (110), содержат атомы кадмия и серы, которые чередуются в равном количестве и являются неполярными. На рис. 3 представлена атомная схема пластины  $zb$ -CdS, бесконечной в направлениях  $X$  и  $Z$  и ограниченной плоскостями (110) в направлении  $Y$ , а на рис. 4 приведена соответствующая картина ПЭС.

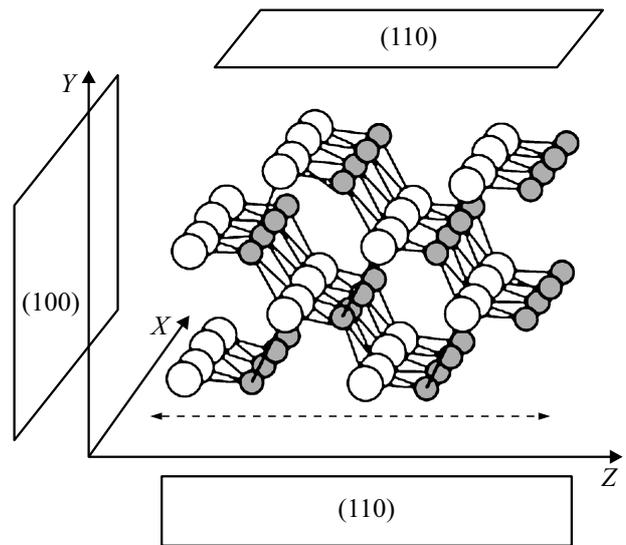
Из рис. 4 мы видим, что плотность состояний пластины, ограниченной поверхностью  $Y$ -(110), обладает запрещенной зоной. В данном случае при толщине пластины в 4 атомных слоя ширина зоны равна 2.0 эВ. С увеличением толщины энергетическая щель растет: при  $n = 6$   $E_{\text{gap}} = 2.1$  эВ, а при  $n = 8$   $E_{\text{gap}} = 2.15$  эВ. Очевидно, что случай пластины, ограниченной поверхностью  $X$ -(110), аналогичен случаю  $Y$ -(110) и отдельного рассмотрения не требует. Таким образом, можно заключить, что слои



**Рис. 3.** Атомная схема пластины  $zb$ -CdS, бесконечной в направлениях  $X$  и  $Z$  и ограниченной плоскостями (110) в направлении  $Y$ . Пунктирные линии со стрелками символизируют бесконечную трансляционную протяженность пластины в данных направлениях.



**Рис. 4.** ПЭС пластины  $zb$ -CdS с поверхностью (110).



**Рис. 5.** Схема расположения атомов в бесконечной нанопроволоке  $zb$ -CdS, ограниченной плоскостями (110). Пунктирная линия со стрелками символизирует бесконечную трансляционную протяженность системы в данном направлении.

(нанопленки)  $zb$ -CdS с поверхностью (110) обладают полупроводниковыми свойствами.

Теперь рассмотрим наносистему  $zb$ -CdS, ограниченную одновременно в направлениях  $X$  и  $Y$  и бесконечную в направлении  $Z$ , т. е. нанопроволоку  $XY$ -(110). Сечение такой проволоки примем квадратным: 4 слоя вдоль  $X$  и 4 слоя вдоль  $Y$ . Ее атомная схема изображена на рис. 5.

Расчет показывает, что такая система обнаруживает энергетическую щель шириной 1.4 эВ, т. е. тоже обладает полупроводниковыми свойствами. К сожалению, по техническим причинам нам не удалось провести расчеты для нанопроволок с большим сечением, однако можно ожидать, что увеличение сечения должно приводить к росту ширины запрещенной зоны.

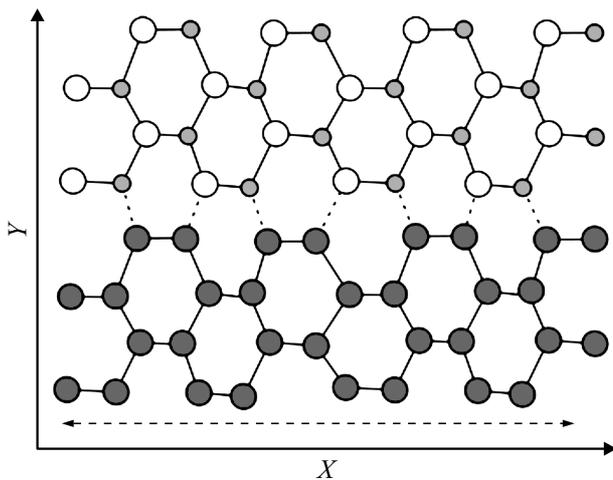
### 3.3. Эпитаксиальные системы $zb$ -CdS–Si(110)

Нам не известны экспериментальные работы по эпитаксии сульфида кадмия на кремнии, однако тот факт, что решетки этих материалов устроены подобным образом, а параметры этих решеток не слишком сильно отличаются: у  $zb$ -CdS  $a = 5.823$  Å, у кремния  $a = 5.431$  Å,

**Таблица 2.** Ширина запрещенной зоны  $E_{\text{gap}}$  (в эВ) для эпитаксиальной системы  $zb$ -CdS–Si(110) при различных соотношениях толщин сульфида кадмия и кремния ( $N_{\text{CdS}} : N_{\text{Si}}$ )

$N_{\text{CdS}} : N_{\text{Si}}$	2:2	4:2	6:2	4:4	6:4	8:4
$E_{\text{gap}}$	2.25	2.53	2.61	1.36	1.42	2.10

*Примечание.*  $N_{\text{CdS}}$  — число атомных слоев CdS,  $N_{\text{Si}}$  — число атомных слоев кремния.



**Рис. 6.** Атомная схема эпитаксиальной системы  $z b$ -CdS–Si(110). Большие темно-серые шары — атомы кремния.

может способствовать такой эпитаксии. Условная атомная схема этой системы изображена на рис. 6. Расчеты показывают, что в ее электронном спектре обнаруживается запрещенная зона, ширина которой зависит от соотношения толщин слоев CdS и Si. В табл. 2 приведены значения ширины запрещенной зоны для всех исследованных случаев.

Из табл. 2 следует, что эпитаксиальные гетеросистемы  $z b$ -CdS–Si(110) могут проявлять полупроводниковые свойства; при этом ширина запрещенной зоны в них растет с ростом толщины слоя сульфида кадмия.

#### 4. Заключение

Из проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Поверхность (100)- $z b$ -CdS характеризуется металлоподобной ПЭС.
2. ПЭС поверхности (110)- $z b$ -CdS обладает полупроводниковой запрещенной зоной.
3. Нанопроволока  $z b$ -CdS, ограниченная поверхностями (110), также обладает полупроводниковой запрещенной зоной.
4. Эпитаксиальные пленочные наносистемы (110)- $z b$ -CdS–Si проявляют полупроводниковые свойства.

#### Финансирование работы

Настоящая работа финансирована Министерством образования и науки Российской Федерации, задание №16.2814.2017/PCCh.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.C. Ворох, А.А. Ремпель. ФТТ, **49** (1), 143 (2007).
- [2] M.H. Badawi, S. Aboul-Encin, M. Ghali, G. Hassan. Renewable Energy, **14**, 107 (1998).
- [3] N. Benkhetou, D. Rached, M. Rabah. Czechoslovak J. Phys., **56** (4), 409 (2006).
- [4] D. Patidar, R. Sharma, N. Jain, T.P. Sharma, N.S. Saxena. Bull. Mater. Sci., **29**, 21 (2006).
- [5] J.-F. Lami, C. Hirlimann. Phys. Rev. B, **60**, 4763 (1999).
- [6] Y.J. Shin, S.K. Kim, B.H. Park, T.S. Jeong, H.K. Shin, T.S. Kim, P.Y. Yu. Phys. Rev. B, **44**, 5522 (1991).
- [7] K.O. Magnusson, U.O. Karlson, D. Straub, S.A. Fodström, F.J. Himpsel. Phys. Rev. B, **36**, 6566 (1987).
- [8] A.I. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana. Modern. Phys. Lett. B, **15**, 671 (2001).
- [9] M.B. Ortuno-Lopez, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon. Vacuum, **76**, 181 (2004).
- [10] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado. Appl. Surf. Sci., **175–176**, 562 (2001).
- [11] J.A. Davila-Pintle, R. Lozada-Morales, B. Rebollo-Plata, C. Martinez-Hipatl, O. Portillo-Moreno, S. Jimenez-Sandoval, O. Zelaya-Angel. Adv. Technol. Mater. and Mater. Processing, **8** (1), 1 (2006).
- [12] A. Ates, M.A. Yildirim, M. Kundak, M. Yildirim. Physica B: Condens. Matter, **406** (8), 1477 (2011).
- [13] U. Rossow, T. Werninghaus, D.R.T. Zahn, W. Richter, K. Horn. Thin Sol. Films, **233**, 176 (1993).
- [14] Y.-M. Yu, K.-M. Kim, O. Byungsung, Ki-S. Lee, Y.D. Choi, P.Y. Yu. J. Appl. Phys., **92** (2), 15 (2002).
- [15] W.G. Wilke, R. Seedorf, K. Horn. J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 807 (1989).
- [16] K.J. Chang, S. Froyen, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **28**, 4736 (1983).
- [17] E.C. Ekuma, L. Franklin, G.L. Zhao, J.T. Wang, D. Bagayoko. Can. J. Phys., **89**, 319 (2011).
- [18] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, **48**, 18264 (1993).
- [19] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollman. Phys. Rev. B, **49**, 17092 (1994).
- [20] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **48**, 4335 (1993).
- [21] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, **54**, 5495 (1996).
- [22] S.-P. Huang, W.-D. Cheng, D.-S. Wu, J.M. Hu, J. Shen, Z. Xie, H. Zhang, Y.-J. Gong. Appl. Phys. Lett., **90**, 031904 (2007).
- [23] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett., **102**, 226401 (2009).
- [24] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. Cohen, S. Louie. Phys. Rev. B, **50**, 10780 (1994).
- [25] M. Shishkin, G. Kresse. Phys. Rev. B, **75**, 235102 (2007).
- [26] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, G. Kresse. Phys. Rev. B, **76**, 115109 (2007).
- [27] A. Zunger, A.J. Freeman. Phys. Rev. B, **17**, 4850 (1978).
- [28] E.C. Ekuma, L. Franklin, G.L. Zhao, J.T. Wang, D. Bagayoko. Physica B, **406**, 1477 (2011).
- [29] D.J. Stukel, R.N. Euwema, T.C. Collins, F. Hermann, R.L. Kortum. Phys. Rev., **179**, 740 (1969).
- [30] A.R. Hussain. J. Chem. Phys., **124**, 104707 (2006).
- [31] M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. Lett., **75**, 3489 (1995).
- [32] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. Cohen, S. Louie. Phys. Rev. B, **50**, 10780 (1994).

- [33] M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.*, **107**, 187 (1997).
- [34] H. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [35] W. Kohn, J.L. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [36] А.А. Гниденко, В.Г. Заводинский. *ФТП*, **42** (7), 817 (2008).
- [37] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.*, **119**, 67 (1999).
- [38] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [39] D.M. Ceperly, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [40] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [41] D.R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **40**, 2980 (1989).
- [42] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).

Редактор Г.А. Оганесян

### Electronic states of nanosystems on the base of cadmium sulfide in the zinc blende form

*V.G. Zavodinsky, A.P. Kuz'menko*

<sup>1</sup> Institute for Materials Science,  
Russian Academy of Sciences,  
680042 Khabarovsk, Russia

<sup>2</sup> South West State University,  
305040 Kursk, Russia

**Abstract** Electronic structure of nanosystems on the base of cadmium sulfide in the zinc blende form (*zb*-CdS) is studied in the frameworks of the density functional theory and pseudopotential method. It was shown that this approach allows to describe electronic states of this material rather correctly. It is found that the (100)-*zb*-CdS surface is characterized by the metallic density of states while electronic states of the (110)-*zb*-CdS surface have a forbidden band gap. Nanofilms with (110) orientation may be used as a material for semiconductor devices. Epitaxial layered nanosystems (110)-*zb*-CdS–Si also demonstrate semiconductor properties.