

# Ab initio моделирование оптических свойств новых $sp^3$ аллотропов кремния и германия

В.А. Салеев<sup>а</sup>, А.В. Шипилова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443086, ул. Московское шоссе, 34, Самара, Россия

---

## Аннотация

На примере кремния и германия мы демонстрируем применение гибридного тополого-квантовомеханического метода для поиска новых аллотропов элементов 14й группы периодической таблицы. Исходя из набора гипотетических и реальных сеток цеолитов и последовательно применяя геометрические и энергетические критерии отбора, мы извлекаем наиболее энергетически выгодные структуры для аллотропных модификаций кремния и германия и исследуем их оптические свойства. В рамках теории функционала плотности мы рассчитали комплексные тензоры диэлектрической проницаемости для указанных аллотропов и вычислили зависимости коэффициентов преломления и поглощения от частоты падающего света, а также ширину оптической щели.

*Ключевые слова:* дизайн кристаллических структур; фотоника; теория функционала плотности; оптические свойства кремния и германия

---

## 1. Введение

Химические элементы XIV группы периодической таблицы (углерод, кремний и германий) находят широкое применение в современной электронике, фотонике и фотовольтаике, в качестве кристаллических элементов различных электронных или оптических устройств. Особое значение имеют их оптические свойства с точки зрения поглощения и преломления падающего электромагнитного излучения различных диапазонов длин волн: инфракрасного (ИК), видимого (ВД) и ультрафиолетового (УФ). Свойства кристаллов углерода, кремния и германия со структурой алмазной кристаллической решетки (группа пространственной симметрии  $Fd3m$ ) изучены достаточно хорошо, как экспериментально [1], так и теоретически [2]. Одной из задач теоретического материаловедения, основанного на квантовых ab initio вычислениях, является поиск и предсказание новых аллотропных модификаций углерода, кремния и германия, которые бы обладали набором свойств, превосходящих алмазные структуры с точки зрения практического применения при решении различных задач микро- и наноэлектроники, фотоники и фотовольтаики.

## 2. Компьютерный дизайн новых аллотропов

Можно выделить четыре основных шага такого теоретического исследования: поиск новых кристаллических структур, проверка их стабильности при нормальных или заданных условиях, расчет нужных физических свойств и поиск вариантов их синтеза.

В нашей работе мы используем новый метод поиска новых аллотропных модификаций, основанный на топологическом анализе существующих баз гипотетических цеолитных сеток [3,4]. Впервые этот метод был использован в нашей работе [5] для поиска аллотропов углерода, близких по энергии и другим физическим свойствам к алмазу, в которых реализуется  $sp^3$ -гибридизация химических связей. Мы проанализировали более чем 600 тысяч цеолитных сеток, применяя последовательно топологические и геометрические критерии отбора. Как пример такого критерия, на одной из стадий мы исключили из рассмотрения все структуры, содержащие 3-х и 4-членные кольца, так как наличие таких цепочек связей в исследуемых аллотропах приводит к возникновению существенного внутреннего напряжения в структуре. Затем мы провели релаксацию положений атомов в полученных структурах с помощью пакетов квантовомеханического моделирования и вычленили те структуры, в которых сохранилась исключительно  $sp^3$ -гибридизация химических связей. Для них мы рассчитали энергии связи основного состояния в расчете на атом и сравнили их с энергией алмазной конфигурации, отобрав 6 наиболее выгодных структур, с энергией связи на атом не более, чем 0.12 эВ по сравнению с алмазом. Учитывая химическое родство углерода, кремния и германия, очевидно предположить, что такие же (с точки зрения кристаллографии, т.е. с той же группой симметрии и топологией) аллотропные модификации будут существовать для кремния и германия. В таблице 1 мы приводим длины химических связей, углы между ними, расстояния до ближайших несвязанных соседей для предсказанных аллотропов кремния и германия.

**Таблица 1.** Длины химических связей и углы между ними, расстояния до ближайших несвязанных соседей для предсказанных аллотропов кремния и германия. Обозначения структур как в статье [5]

<b>Кремний</b>			
Структура	Длины связей, Å	Углы между связями, град.	Кратчайшие расстояния до несвязанных соседей, Å
#26	2.308-2.382	95.98-126.34	3.818
#27	2.308-2.415	95.31-125.84	3.820
#28	2.308-2.406	93.14-124.12	3.818
#50	2.301-2.386	96.95-127.46	3.826
#55	2.322-2.422	97.91-120.04	3.828
#88	2.322-2.380	98.16-119.32	3.837
<b>Германий</b>			
Структура	Длины связей, Å	Углы между связями, град.	Кратчайшие расстояния до несвязанных соседей, Å
#26	2.436-2.562	94.76-126.16	4.055
#27	2.436-2.533	94.76-126.16	4.055
#28	2.447-2.539	92.88-120.79	4.057
#50	2.439-2.530	96.29-122.11	4.067
#55	2.451-2.547	98.65-119.12	4.058
#88	2.459-2.514	97.51-120.61	4.068

### 3. Методы расчета

Развитие методов квантово-механических расчетов энергии и распределения электронной плотности многоэлектронных систем (атомы, молекулы, кристаллы) связано с успехами теории функционала плотности (ТФП) [6,7,8] и комбинированных или гибридных методов, основанных как на ТФП, так и на подходе Хартри-Фока (ХФ) [9], в котором более точно, чем в ТФП, учитывается обменное взаимодействие. Квантово-механические расчеты физических свойств кристаллов требуют значительных затрат вычислительных ресурсов, по сравнению с атомными или молекулярными расчетами, и могут быть выполнены только на суперкомпьютерах или многопроцессорных кластерных системах. В нашей работе мы используем наиболее общепризнанные и широко распространенные лицензионные программные пакеты CRYSTAL [10] и VASP [11], установленные на суперкомпьютере «Сергей Королев» Самарского университета. В программном пакете CRYSTAL используется базис атомных орбиталей и полноэлектронное приближение, в то время как в пакете VASP используется базисный набор плоских волн и приближение псевдопотенциалов.

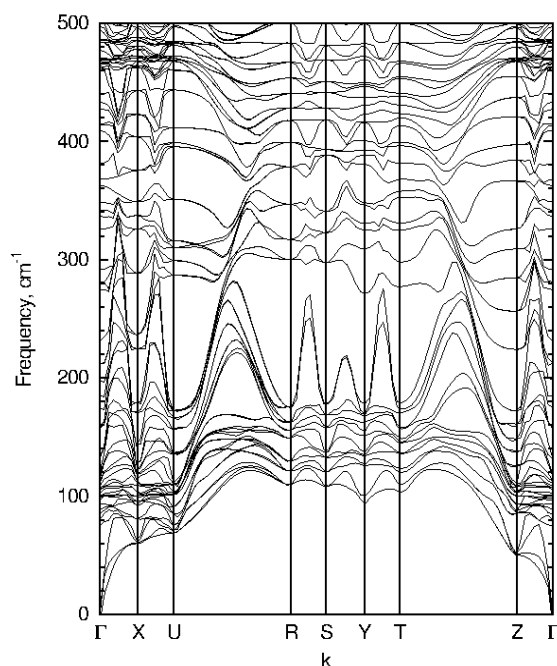
Для проверки стабильности предсказанных аллотропов кремния и германия при нормальных условиях ( $P=0$ ,  $T=300$  К) были выполнены расчеты матриц упругих констант и различных упругих коэффициентов, которые показали, что найденные структуры механически (энергетически) стабильны при нулевом внешнем давлении (см. табл. 2 и 3). Все расчеты были выполнены в приближении обобщенного градиента в теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE [12]. Расчеты в модели молекулярной динамики показали стабильность исследуемых аллотропов при ненулевой температуре. Дополнительно были рассчитаны фононные спектры структур, которые продемонстрировали отсутствие мнимых частот в дисперсионных зависимостях для найденных аллотропов кремния и германия. Как пример, на рис.1 показан рассчитанный фононный спектр для аллотропа Si#50.

**Таблица 2.** Плотность, разность по энергии связи, ширина запрещенной зоны, ширина запрещенной зоны в гамма-точке, модуль сжатия, производная модуля сжатия, модуль сдвига и статические диэлектрические константы для аллотропов кремния

GGA PBE	88,Pnma	50,Pnma	55,Pnma	26,P2/m	27,C2/m	28,Pbam
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	2.293	2.291	2.305	2.298	2.291	2.271
$\Delta E$ , eV	0.037	0.036	0.035	0.039	0.047	0.036
$E_{gap}$ , eV	1.40	1.42	1.26	0.97	1.02	1.31
$\Delta E_{gap}(\Gamma-\Gamma)$ , eV	1.56	1.51	1.58	1.10	1.12	1.57
$B$ , GPa	78	84	83	84	84	86
$B'$	2.74	4.31	3.75	4.14	4.35	4.64
$G$ , GPa	48	48	48	50	51	51
$\epsilon_{xx}$ ,	11.88,	11.92,	11.74,	11.85,	12.74,	12.55,
$\epsilon_{yy}$ ,	12.05,	12.05,	11.40,	11.78,	11.94,	11.51,
$\epsilon_{zz}$	12.09	12.52	11.87	12.18	12.07	11.93

**Таблица 3.** Плотность, разность по энергии связи, ширина запрещенной зоны, ширина запрещенной зоны в гамма-точке, модуль сжатия, производная модуля сжатия, модуль сдвига и статические диэлектрические константы для аллотропов германия

GGA PBE	88,Pnma	50,Pnma	55,Pnma	26,P2/m	27,C2/m	28,Pbam
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	5.251	5.086	5.121	5.102	5.087	5.054
$\Delta E$ , eV	0.037	0.038	0.036	0.044	0.052	0.033
$E_{gap}$ , eV	0.87	0.86	0.61	0.42	0.23	0.65
$\Delta E_{gap}(\Gamma-\Gamma)$ , eV	0.95	0.96	1.08	0.42	0.60	0.65
$B$ , GPa	57	59	59	59	59	60
$B'$	4.24	4.54	4.38	4.44	4.53	4.61
$G$ , GPa	43	43	44	45	45	46
$\epsilon_{xx}$ ,	14.87,	15.69,	14.77,	15.57,	16.74,	16.07,
$\epsilon_{yy}$ ,	16.47,	16.38,	15.31,	15.92,	17.77,	14.82,
$\epsilon_{zz}$	15.74	16.18	15.49	15.51	16.76	15.50



**Рис. 1.** Рассчитанная структура фононного спектра аллотропа Si#50 вдоль пути высокой симметрии в пространстве обратной решетки.

#### 4. Оптические свойства аллотропов

Методы расчетов оптических свойств кристаллов зависят от выбранного диапазона длин волн электромагнитного излучения. Свойства комплексного диэлектрического тензора в инфракрасной области определяются в полуклассической теории Друде-Лоренца особенностями спектра колебаний кристаллической решетки, который может быть рассчитан в квазигармоническом приближении [13] с учетом поперечных и продольных оптических мод колебаний. Знание спектра частот собственных колебаний аллотропов позволяет провести расчет их рамановских спектров рассеяния и спектров поглощения в ИК диапазоне. Исследование рамановских спектров может быть

использовано для экспериментального поиска новых аллотропных модификаций, т.к. положение рамановских пиков однозначно связано со структурой кристаллической решетки, интенсивностями и длинами химических связей. В отличие от алмазной модификации кремния, рамановские спектры его аллотропных модификаций имеют более сложную структуру, что затрудняет их экспериментальную идентификацию. В то же время, рамановские спектры аллотропов германия, как и рамановский спектр алмазной модификации германия, имеют только один ярко выраженный пик, который заметно смещен по отношению к пику при частоте около  $300 \text{ см}^{-1}$ , который наблюдается для основного состояния германия, что наблюдается на рис. 2. Хорошо известно, что алмаз и алмазоподобные кристаллы кремния и германия практически не поглощают в ИК диапазоне. Предсказанные нами аллотропы кремния и германия имеют узкие полосы поглощения в ИК диапазоне, что также может быть использовано для их экспериментального поиска и идентификации, см. рис. 3.

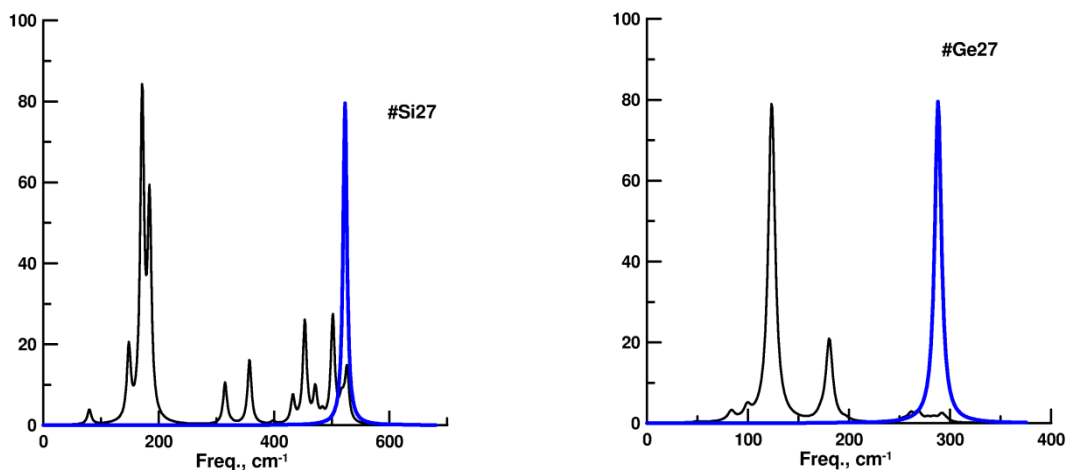


Рис. 2. Рамановские спектры аллотропов кремния (Si#27) и германия (Ge#27) – черные кривые, алмазоподобных кремния и германия – серые кривые.

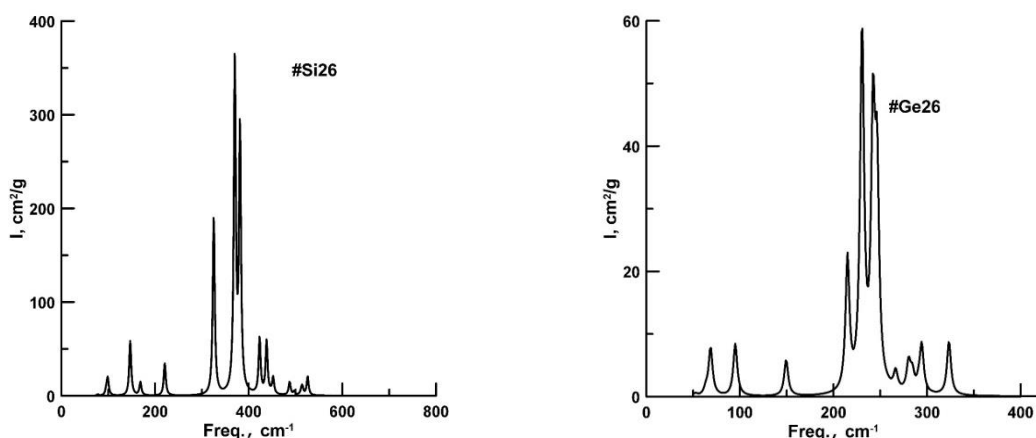


Рис. 3. Спектры поглощения в инфракрасном диапазоне аллотропов кремния (Si#26) и германия (Ge#26).

Электронная зонная структура кристалла определяет свойства его комплексной диэлектрической функции, следовательно, зависимости коэффициентов поглощения и преломления от частоты электромагнитного излучения в видимом и УФ диапазоне. ТФП позволяет непосредственно получить микроскопическую диэлектрическую функцию в приближении случайных фаз в рамках теории линейного отклика, в видимом и ультрафиолетовом диапазонах частот. Пренебрегая эффектами локальных полей, из микроскопической диэлектрической функции мы можем извлечь макроскопическую диэлектрическую функцию. Мнимая часть последней является тензорной величиной и может быть записана в виде взвешенной суммы по переходам между уровнями, а действительная – получена из мнимой с помощью соотношений Крамерса-Кронига. Из компонент макроскопического диэлектрического тензора извлекаются как оптические постоянные, так и усредненная по направлениям комплексная диэлектрическая функция, которая позволит определить спектры оптического поглощения и преломления для изучаемых структур.

Ширина запрещенной зоны полупроводника определяет энергетическую границу поглощения оптических фотонов. Известно, что стандартные методы ТФП не позволяют правильно воспроизвести эту ширину, в особенности для материалов с узкой оптической щелью, таких, как германий. Поэтому в наших расчетах мы использовали гибридный функционал HSE06 [14], который позволяет получить результаты, сравнимые с экспериментальными данными. Однако, стандартный функционал PBE является более адекватным в описании положения пиков комплексной диэлектрической функции. В таблицах 2 и 3 представлены рассчитанные значения ширин запрещенных зон (непрямых и в гамма-точке обратного пространства) и коэффициентов диэлектрической проницаемости аллотропов кремния и германия,

соответственно. Отметим, что малая величина ширины запрещенной зоны аллотропа Ge#27, 0.23 эВ, может указывать на металлизирование данной структуры при высоких температурах и потерю полупроводниковых свойств. На рис. 4 мы приводим электронную зонную структуру для аллотропов Si#27 и Ge#27.

На рис. 5 мы показываем рассчитанные (штрих-пунктирная линия – HSE06, штриховая – PBE) кривые в сравнении с экспериментальными данными (черная линия) частотно-зависимых коэффициентов преломления  $n$  для алмазных конфигураций Si (слева) и Ge (справа). Спектры поглощения ( $k$ ) вместе с относительным спектром солнечного излучения при массе воздуха 1,5, представлены на рис. 6, соответственно. Аморфные формы Si и Ge, так называемые a-Si и a-Ge, а также их различные гидрогенизированные формы и некоторые Si-Ge соединения [1] демонстрируют многообещающие свойства для использования в электронике и фотовольтаике, в особенности в солнечных элементах. Сравнивая результаты для наших аллотропов для коэффициентов преломления и поглощения с соответствующими спектрами аморфных форм, мы наблюдаем количественное и качественное согласие как для положения пика преломления/поглощения, так и для его абсолютной величины (см. рис. 7 и 8). Это является доказательством, что предсказанные нами аллотропы могут являться составной частью рассматриваемых аморфных форм.

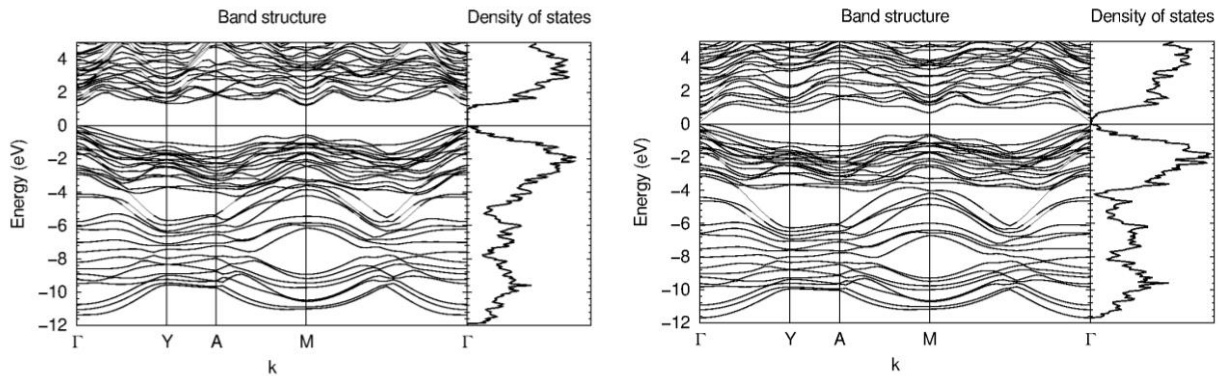


Рис. 4. Электронная зонная структура аллотропов Si#27 (слева) и Ge#27 (справа), рассчитанная вдоль пути высокой симметрии в пространстве обратной решетки, и соответствующие плотности электронных состояний.

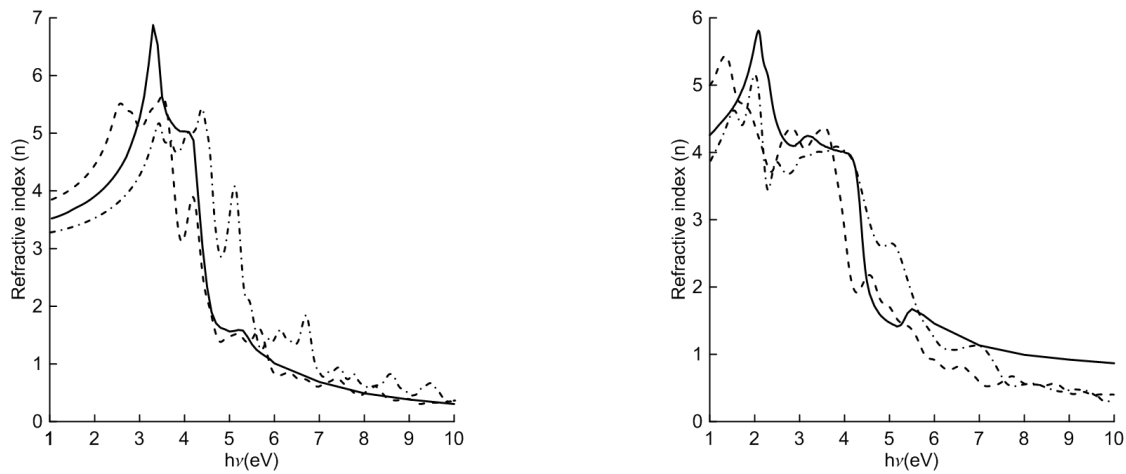
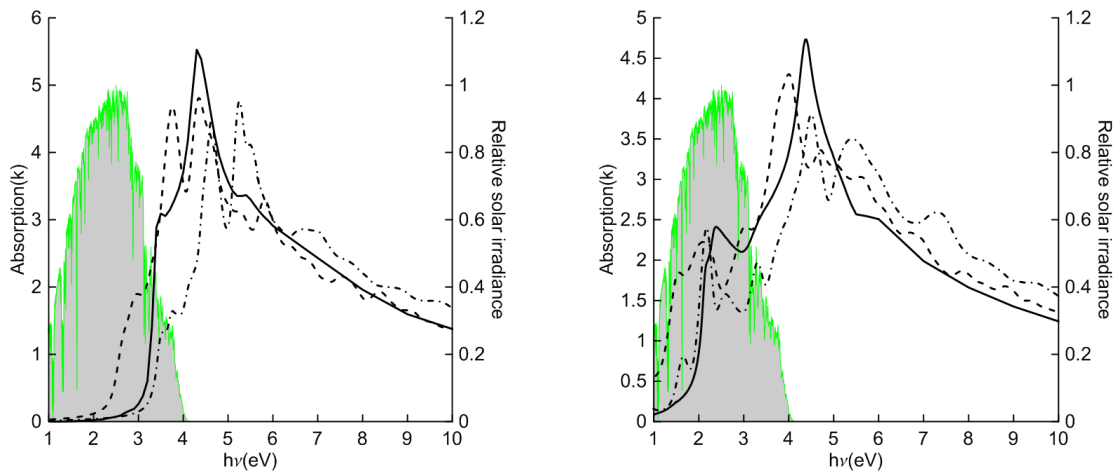


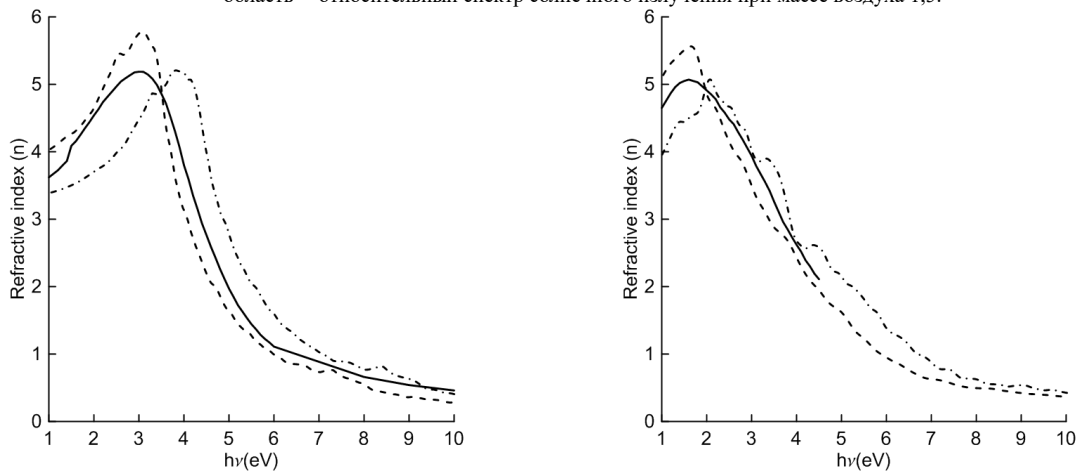
Рис. 5. Коэффициент преломления для алмазных конфигураций кремния (слева) и германия (справа). Штрих-пунктирная линия – результаты, полученные для функционала HSE06, штриховая линия – для функционала PBE, сплошная линия -- экспериментальные данные [1]. Заштрихованная область -- относительный спектр солнечного излучения при массе воздуха 1,5.

## 5. Заключение

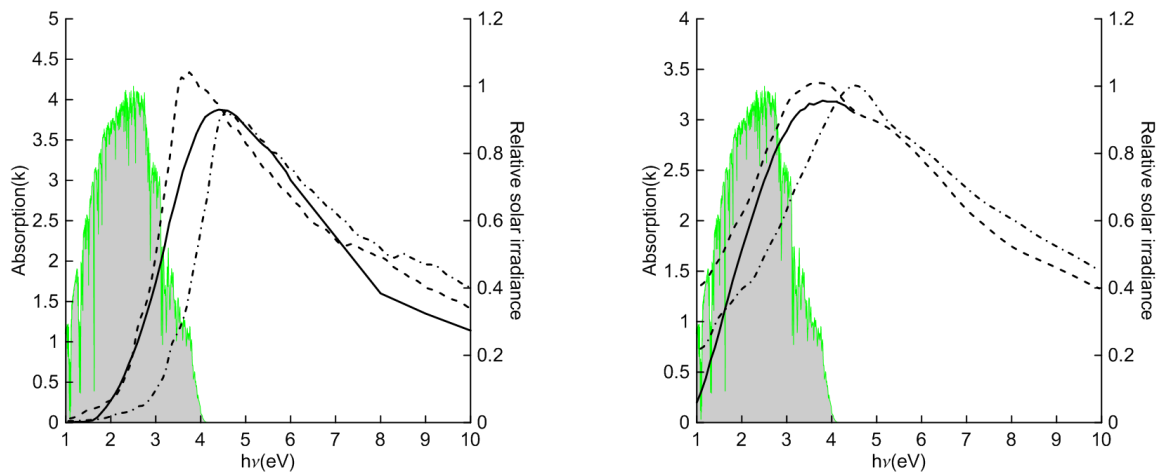
Мы исследовали 6 новых низкоэнергетических аллотропов кремния и германия [15], изоструктурных по отношению к ранее предложенным нами аллотропам углерода [5], демонстрируя приложение гибридного тополого-квантовомеханического подхода [5] к предсказанию новых структур. С помощью *ab initio* методов, реализованных в программных пакетах CRYSTAL [10] и VASP [11] мы рассчитали их механические, электронные и оптические свойства, которые в целом являют сильное сходство со свойствами алмазных конфигураций, однако обнаруженные различия в рамановских спектрах и спектрах поглощения в ИК-диапазоне могут позволить идентифицировать указанные аллотропы в случае их наличия в смешанных фазах вещества. Мы показали, что оптические свойства исследуемых аллотропов количественно и качественно сильно приближены к свойствам аморфных модификаций, a-Si и a-Ge, что позволяет сделать вывод о присутствии рассматриваемых нами аллотропов в экспериментально обнаруженных аморфных фазах, являющихся перспективными материалами для электроники и фотовольтаики.



**Рис. 6.** Коэффициент поглощения для алмазных конфигураций кремния (слева) и германия (справа). Штрих-пунктирная линия – результаты, полученные для функционала HSE06, штриховая линия – для функционала PBE, сплошная линия -- экспериментальные данные [1]. Заштрихованная область -- относительный спектр солнечного излучения при массе воздуха 1,5.



**Рис. 7.** Коэффициент преломления для структуры #28 кремния (слева) и германия (справа). Штрих-пунктирная линия – результаты, полученные для функционала HSE06, штриховая линия – для функционала PBE, сплошная линия -- экспериментальные данные [1]. Заштрихованная область -- относительный спектр солнечного излучения при массе воздуха 1,5.



**Рис. 8.** Коэффициент поглощения для структуры #28 кремния (слева) и германия (справа). Штрих-пунктирная линия – результаты, полученные для функционала HSE06, штриховая линия – для функционала PBE, сплошная линия -- экспериментальные данные [1]. Заштрихованная область -- относительный спектр солнечного излучения при массе воздуха 1,5.

## Благодарности

Авторы работы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках Программы повышения конкурентоспособности СГАУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 годы.

## Литература

- [1] Adachi, S. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors / S. Adachi – New York: Springer Science + Business Media, 1999. – 714 p.
- [2] Vivien, L. Handbook of Silicon Photonics / L. Vivien, L. Pavesi – New York, London : CRC Press, 2013. – 851 p.
- [3] Deem, M.W. Computational discovery of new zeolite-like materials // M. W. Deem, R. Pophale, P. A. Cheeseman and D. J. Earl, J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 21353-21360. DOI: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906984z>.
- [4] Treacy, M.M.J. Enumeration of periodic tetrahedral frameworks / M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry and D. J. Chadi, Z. Kristallogr. – 1997. – V. 212. – P. 768-791. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.11.768.
- [5] Baburin, I.A. From zeolite nets to sp<sup>3</sup> carbon allotropes: a topology-based multiscale theoretical study / I. A. Baburin, D. M. Proserpio, V. A. Saleev, and A.V. Shipilova // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P. 1332-1338. DOI: 10.1039/c4cp04569f.
- [6] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg and W. Kohn // Phys. Rev. 136. – 1964. – P. B864. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [7] Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn and L. J. Sham // Phys. Rev. – V. 140. – 1965. – P. A1133. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [8] Sholl, D. Density Functional Theory: A Practical Introduction / D. Sholl, J.A Steckel. // New York: Wiley, 2009. – 252 p.
- [9] Фок, В. А. Начала квантовой механики / В. А. Фок. – Москва: Наука, 1976. – 376 с.
- [10] Dovesi, R. A program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi et al. Int. J. Quantum Chem. – 2014. – V. 114. – P. 1287-1317. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.24658>.
- [11] Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse and J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169- 11186. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [12] Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865 - 3868. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [13] Pascale, F. The calculation of the vibration frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code / F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. // J. Comput. Chem. – 2004. – V. 25. – P. 888. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20019>.
- [14] Heyd, J. Hybrid functionals on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria and M. Ernzerhof // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 77. – P. 219906. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [15] Saleev, V. A. Prediction of the new sp<sup>3</sup> silicon and germanium allotropes from the topology-based multiscale method / V. A. Saleev, A.V. Shipilova, G. Fadda, and D. M. Proserpio // Cornell University Library [Electronic resource]. Access mode: <https://arxiv.org/abs/1701.04667>.