

# 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.

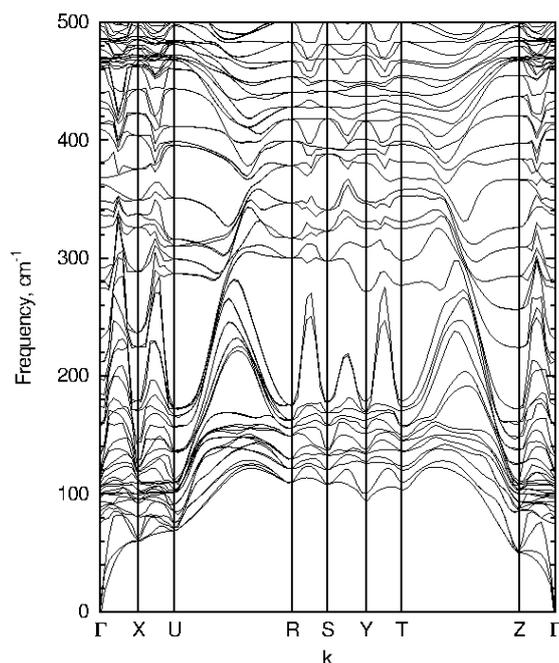
Для проверки стабильности предсказанных аллотропов кремния и германия при нормальных условиях ( $P=0$ ,  $T=300$  К) были выполнены расчеты матриц упругих констант и различных упругих коэффициентов, которые показали, что найденные структуры механически (энергетически) стабильны при нулевом внешнем давлении (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.

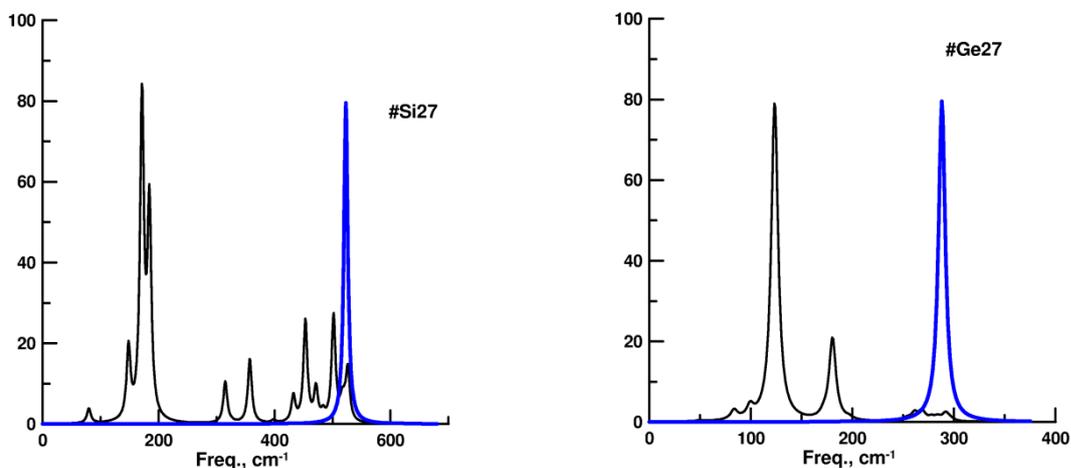


Рис. 2. Рамановские спектры аллотропов кремния (Si#27) и германия (Ge#27) – черные кривые, алмазоподобных кремния и германия – серые кривые.

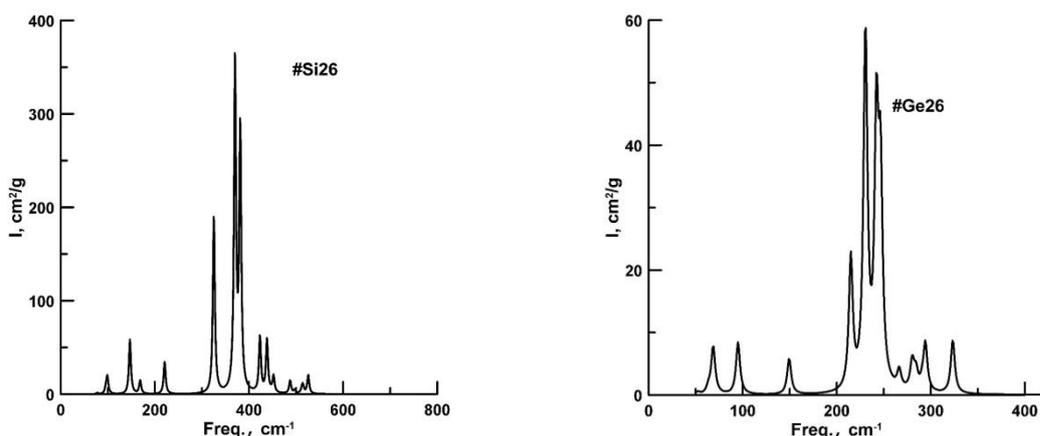


Рис. 3. Спектры поглощения в инфракрасном диапазоне аллотропов кремния (Si#26) и германия (Ge#26).

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.

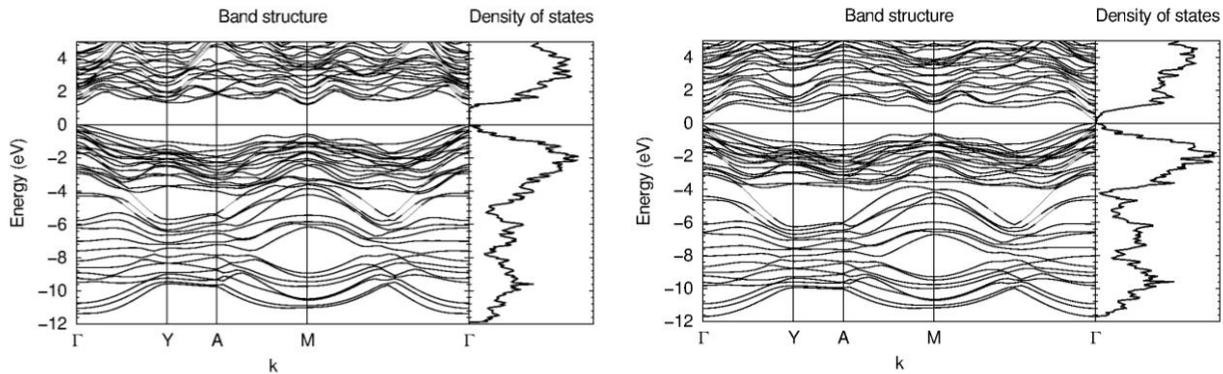


Рис. 4. Электронная зонная структура аллотропов Si#27 (слева) и Ge#27 (справа), рассчитанная вдоль пути высокой симметрии в пространстве обратной решетки, и соответствующие плотности электронных состояний.

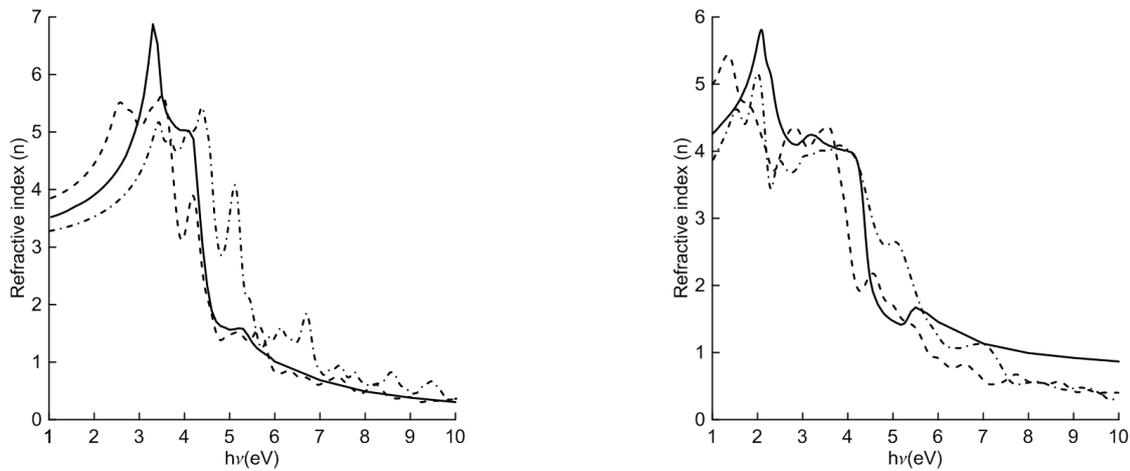
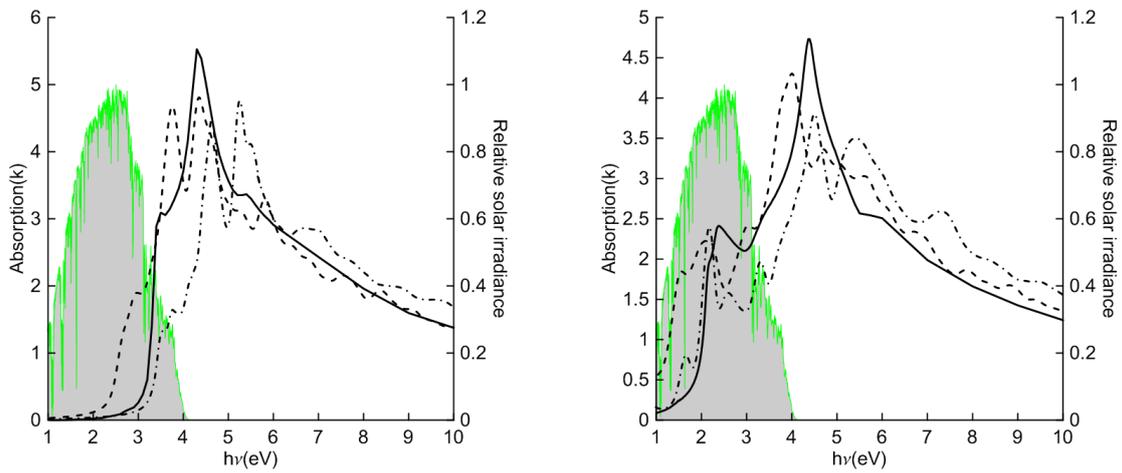


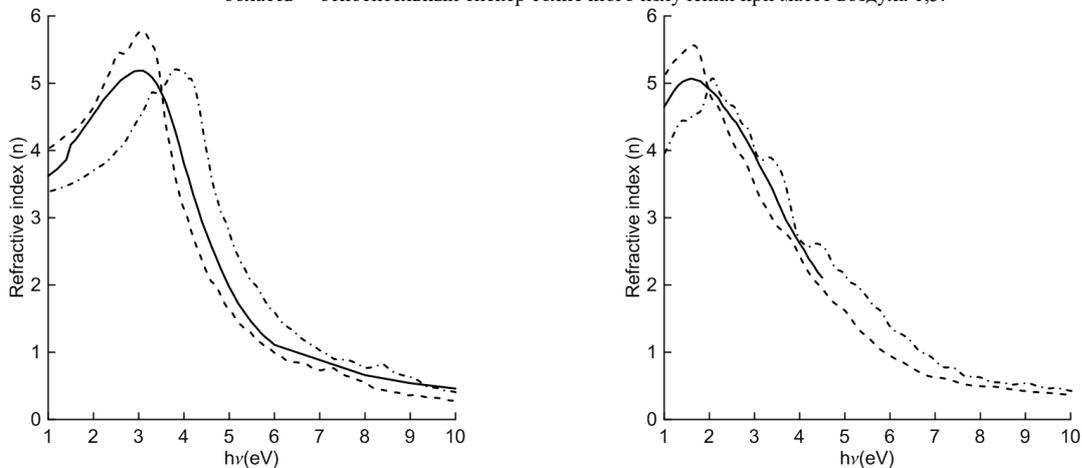
Рис. 5. Коэффициент преломления для алмазных конфигураций кремния (слева) и германия (справа). Штрих-пунктирная линия – результаты, полученные для функционала HSE06, штриховая линия – для функционала PBE, сплошная линия -- экспериментальные данные [1]. Заштрихованная область -- относительный спектр солнечного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

## 5. Заключение

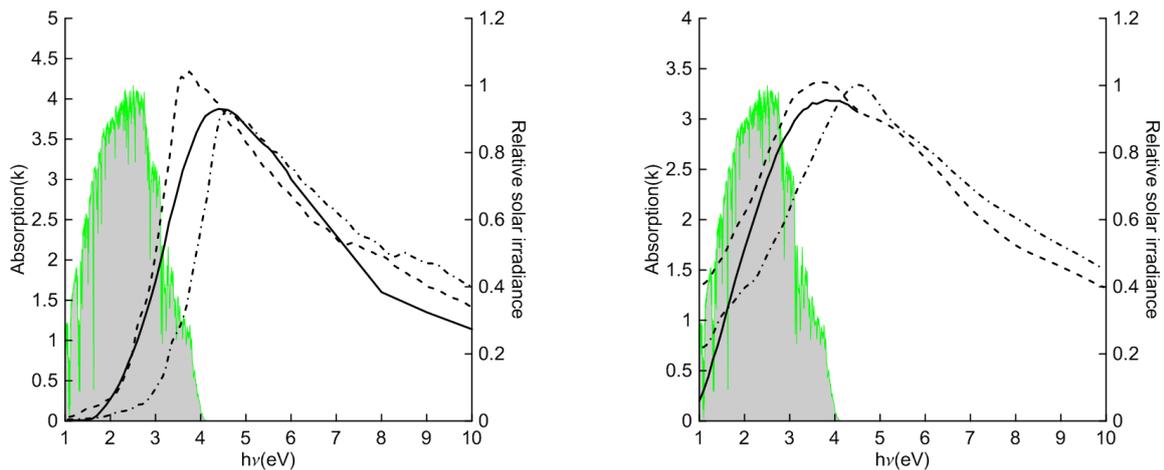
Мы исследовали 6 новых низкоэнергетических аллотропов кремния и германия [15], изоструктурных по отношению к ранее предложенным нами аллотропам углерода [5], демонстрируя приложение гибридного тополого-квантовомеханического подхода [5] к предсказанию новых структур. С помощью *ab initio* методов, реализованных 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>.