

03

## Электронная структура твердых растворов $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ : расчеты из первых принципов с использованием приближения meta-GGA

© А.В. Кособуцкий<sup>1,2</sup>, А.Б. Гордиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

E-mail: kosobutsky@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2015 г.)

В рамках теории функционала плотности выполнены расчеты электронной структуры соединений  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и их твердых растворов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ). Вычисления проводились в базе псевдоатомных орбиталей с использованием простого локального приближения (LDA), а также нового обменного meta-GGA потенциала TB09, который в значительной степени компенсирует ошибку LDA при описании положения зон проводимости полупроводников. Проведен сравнительный анализ основных характеристик электронной структуры бинарных соединений и их растворов. Установлено, что кривая композиционной зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  испытывает незначительный прогиб с коэффициентом  $b \sim 0.09$  eV.

Работа выполнена при поддержке программы „Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета“ в 2015 г. (проект № 8.2.10.2015) и Министерства образования и науки РФ (проект № 3.1235.2014К).

### 1. Введение

Галогениды меди ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ) имеют перспективы применения в катализе, производстве прозрачных проводящих покрытий, композитных наноматериалов с новыми свойствами, а также электронных устройств [1–4]. По своим характеристикам они относятся к классу прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны  $E_g$  около 3 eV. Наибольшим значением ширины запрещенной щели в данной группе соединений обладает  $\text{CuCl}$ , для которого  $E_g = 3.39$  eV при комнатной температуре, что сравнимо с величинами  $E_g$  таких материалов оптоэлектроники, как нитрид галлия и оксид цинка. При этом постоянная решетки  $\text{CuCl}$  довольно близка к значению параметра решетки кремния, что допускает эффективное использование кремниевых подложек при выращивании тонкопленочных слоев хлорида меди [4].

Повышение интереса к электронным свойствам галогенидов меди, произошедшее в последние годы [1,2,4,5], ставит задачу адекватного теоретического описания их электронной структуры с использованием современных методов расчетов из первых принципов. Наибольшее внимание в прошлом было уделено бинарным полупроводникам. Так, расчеты из первых принципов зонной структуры и оптических функций  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  при нормальных условиях и под давлением выполнялись в [6–8] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW). В результате выполненных теоретических работ получены оценки величин параметров решетки, энергии свя-

зи, упругих и диэлектрических постоянных, объемных модулей, важнейших межзонных переходов. Приближения FP-LAPW и неэмпирического псевдопотенциала использовались также в [9,10] для исследования твердых растворов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ . Следует отметить, что FP-LAPW представляет собой один из самых точных методов расчета структурных и электронных свойств твердых тел. Однако на результаты вычислений межзонных переходов и связанных с ними характеристик в рамках DFT оказывает большое влияние выбор приближения для учета обменно-корреляционных эффектов. В ранее выполненных работах в основном использовалось приближение локальной плотности (LDA) или обобщенное градиентное приближение (GGA), которые показывают хорошую производительность при расчетах параметров решетки и энергии связи. Вместе с тем известным недостатком LDA/GGA является существенное занижение величин  $E_g$  диэлектриков и полупроводников. В частности, оценки [8–10] дают ширину запрещенной щели  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  в диапазоне 0.4–0.5 eV, что составляет лишь  $\sim 15\%$  от соответствующих экспериментальных значений.

Согласно классификации обменно-корреляционных функционалов в соответствии с их уровнем сложности, предложенной Пердью [11], приближения LDA и GGA находятся соответственно на первой и второй ступенях иерархической лестницы. Усложнение GGA-функционалов по сравнению с LDA заключается в использовании информации о градиенте электронной плотности, что повысило точность расчетов полной энергии и обеспечило начиная с 1990-х годов широкое использование DFT для решения задач квантовой химии. На третьей сту-

пени располагаются функционалы meta-GGA, которые помимо электронной плотности и ее градиента в явном виде зависят также от плотности кинетической энергии. Примерами являются TPSS [11], M06-L [12], TB09 [13], активно обсуждаемые в литературе.

Целью настоящей работы является исследование электронной структуры  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  с использованием недавно предложенного Траном и Блаха потенциала TB09 (mBJLDA) [13], способного повысить уровень точности расчетов  $E_g$  кристаллов в рамках DFT.

## 2. Теория и метод расчета

Работа [13] базируется на успехах метода оптимизированного эффективного потенциала (ОЕР) в воспроизведении величин  $E_g$  и является развитием исследований Беке и Джонсона [14], в которых была сделана попытка аппроксимации точного обменного потенциала метода ОЕР некоторым приближенным выражением, зависящим только от полной электронной плотности и плотности кинетической энергии для занятых состояний. Обменный потенциал Беке–Джонсона ( $v_x^{\text{BJ}}$ ), являясь полулокальным по своей конструкции, хорошо воспроизводит ступенчатую структуру ОЕР и разрывность производной по числу частиц. В [13] предложена модификация  $v_x^{\text{BJ}}$  в виде

$$v_x^{\text{TB09}}(\mathbf{r}) = c v_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}}, \quad (1)$$

где  $v_x^{\text{BR}}(\mathbf{r})$  — потенциал Беке–Росселя [15],  $\rho(\mathbf{r})$  — электронная плотность,  $t(\mathbf{r}) = (1/2) \sum_i \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$  — плотность кинетической энергии электронной подсистемы,  $c$  — свободный параметр, для которого в [13] дано следующее аналитическое выражение:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_c} \int_{V_c} |\nabla \rho(\mathbf{r})| \rho^{-1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Интегрирование в (2) проводится по объему элементарной ячейки  $V_c$ , а параметры  $\alpha$  и  $\beta$  определены путем минимизации средней относительной погрешности величины  $E_g$  группы полупроводников и диэлектриков.

Корреляционные эффекты при расчетах с потенциалом TB09 описываются в рамках LDA. В целом данная расчетная схема по затратам вычислительных ресурсов сравнима со стандартными формами GGA, однако существенно превосходит GGA по точности оценки  $E_g$ , приближаясь в ряде случаев к результатам квазичастичных методов, таких как GW-приближение [16,17].

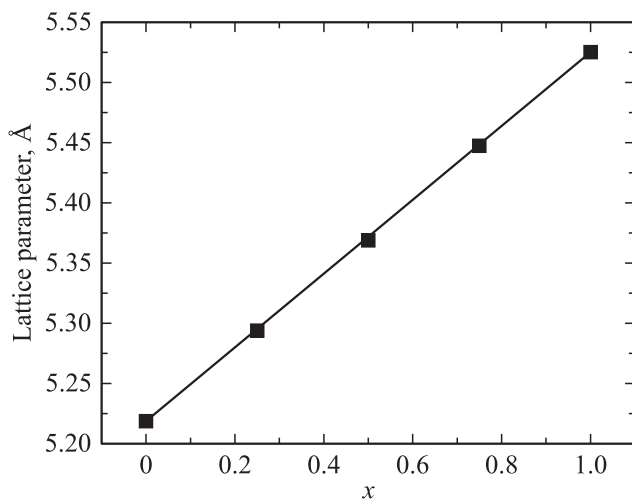
Расчеты электронной структуры бинарных галогенидов меди и их растворов в настоящей работе выполнялись с использованием *ab initio* сепарабельных псевдопотенциалов [18] и базиса локализованных атомных

псевдоорбиталей (PAO) [19], заданных в численной форме. Для вычисления всех типов многоцентровых интегралов построенные из PAO ( $\text{Cu}(sd)$ ,  $\text{Cl}(spd)$ ,  $\text{Br}(spd)$ ) блоховские функции раскладывались по плоским волнам с энергиями до 169 Ry. Электронная плотность и плотность кинетической энергии вычислялись методом специальных точек на  $k$ -сетке  $4 \times 4 \times 4$ . Описанный подход ранее успешно применялся при исследовании кристалла  $\text{CuBS}_2$  [20]. Расчеты электронных свойств в базисе PAO проводились для оптимизированных кристаллических структур. Для моделирования твердого раствора  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  использовалась суперячейка  $2 \times 2 \times 2$ , содержащая 16 атомов. Оптимизация структуры проводилась в пакете Quantum ESPRESSO [21] в рамках LDA с использованием метода проектированных присоединенных волн и параметров расчета, обеспечивающих достаточно высокий уровень сходимости структурных параметров.

## 3. Результаты и обсуждение

Соединения  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  кристаллизуются в структуру сфалерита с параметрами решетки 5.409 Å ( $\text{CuCl}$ ) и 5.677 Å ( $\text{CuBr}$ ) при  $T \sim 20$  К [22]. Соответствующие теоретические значения, полученные в настоящей работе, составляют 5.219 и 5.525 Å. Расчетные значения ожидаемо меньше экспериментальных вследствие использования приближения локальной плотности на этапе оптимизации структуры. Отметим, что полученные для  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  величины параметров решетки очень близки к результатам полнопотенциальных расчетов [16] в рамках LDA (5.210 и 5.526 Å соответственно).

В качестве основного метода моделирования твердых растворов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ,  $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$ ,  $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$  в ранее выполненных работах применялось приближение виртуального кристалла (VCA) [9,23]. По-видимому, единственным исключением является работа [10], где для  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  рассматривалась восьмиатомная кубическая ячейка. Принципиальное преимущество VCA заключается в возможности исследовать смешанные кристаллы с использованием элементарной ячейки исходного материала, т.е. без усложнения кристаллической структуры. Данный подход характеризуется простотой реализации и малыми вычислительными затратами, позволяя проводить анализ характеристик твердого раствора как непрерывных функций концентрации примеси. Однако VCA не дает возможности учитывать локальные искажения кристаллической структуры, а также флуктуации состава, которые во многом определяют физические свойства смешанных кристаллов. По этой причине в настоящей работе растворы  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  рассматривались в рамках метода суперячеек. Непосредственные вычисления выполнялись для суперячеек  $2 \times 2 \times 2$  при содержании атомов брома  $x = 0.25, 0.50, 0.75$ . Оптимизированные значения параметра решетки в пересчете на элементарную ячейку сфалерита показаны на рис. 1, где для



**Рис. 1.** Параметр решетки смешанного кристалла  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  в зависимости от содержания Br. Результаты расчетов отмечены квадратами. Прямая линия соединяет расчетные значения для бинарных соединений.

удобства расчетные значения для  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  соединены прямой линией. Видно, что теоретические данные хорошо укладываются на проведенную прямую (закон Вегарда), что находится в согласии с рентгеноструктурными исследованиями [24]. Отклонение параметров решетки от линейной зависимости в наших расчетах не превышает 0.06%.

На рис. 2, 3 приведены результаты расчетов зонной структуры бинарных соединений и смешанного кристалла  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ , полученные с использованием обменно-корреляционных потенциалов LDA и TB09. Начало отсчета энергии во всех случаях совпадает с вершиной валентной зоны, которая реализуется в центре зоны Бриллюэна.

Начнем обсуждение с расчетов LDA. Как видно из рис. 2, зонные структуры  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  демонстрируют качественную и количественную близость и включают три полосы занятых состояний (всего девять зон), ширина которых не превышает 2.4 eV. Анализ атомных вкладов в состав кристаллических орбиталей  $\text{CuCl}$  ( $\text{CuBr}$ ) показывает, что нижняя зона образована из  $3s$ -состояний атомов Cl ( $4s$ -состояний Br), энергетические уровни в интервале от  $-7.1$  до  $-4.4$  eV происходят из  $3p$ -состояний Cl ( $4p$ -состояний Br), а полоса в интервале  $-2.4$ – $0$  eV преимущественно сформирована  $3d$ -состояниями Cu. Вклад  $3d$ -орбиталей Cu в верхнюю связку зон составляет около 70%, тогда как оставшиеся  $\sim 30\%$  обусловлены вкладом  $p$ -орбиталей аниона. Псевдопотенциальные расчеты электронной структуры галогенидов меди с использованием базиса PAO хорошо согласуются с ранее выполненными вычислениями в полнопотенциальном приближении FP-LAPW [8], а также с результатами недавних экспериментальных исследований методами рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [25].

Электронное строение твердых растворов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ранее практически не обсуждалось. Для определенности рассмотрим смешанный кристалл с равным содержанием хлора и брома. Результаты выполненных расчетов показывают, что зонный спектр  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  подобен спектрам  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$ , но включает в себя не три, а пять связок валентных зон, расположенных в тех же энергетических интервалах, что и в случае бинарных материалов (рис. 2). В отличие от исходных  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  нижняя валентная полоса смешанного кристалла состоит из двух подзон, разделенных промежутком 0.5 eV. Данную особенность можно объяснить отсутствием общих связей между анионами разного сорта в кристалле  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ , что резко уменьшает возможную степень гибридизации их валентных орбиталей. Величина щели (0.5 eV), между двумя нижними связками зон обусловлена различием в энергиях  $3s$ - и  $4s$ -электронов атомов Cl и Br, которое составляет  $\sim 0.9$  eV. Аналогично за счет разницы в энергиях  $p$ -электронов Cl и Br, вклады анионных  $p$ -состояний в интервале  $-(7-4)$  eV распределены довольно неравномерно: в нижней половине интервала преимущественный вклад имеют  $3p$ -орбитали Cl, тогда как  $4p$ -орбитали Br играют заметную роль в состояниях, расположенных выше  $-5.3$  eV. Сопоставление этой картины с вкладами  $3d$ -орбиталей Cu показывает, что „центр тяжести“ распределения последних также смещен в область  $-(5.3-4)$  eV рассматриваемой полосы. Следовательно, степень  $p$ - $d$ -гибридизации меди и брома более высока, что можно связать с более диффузным характером  $4p$ -орбиталей Br по сравнению с  $p$ -орбиталями Cl.

Выполненный анализ природы кристаллических орбиталей остается справедливым и для результатов расчетов на уровне TB09 (рис. 3). Однако в этом случае происходит некоторая модификация зонной структуры. Как видно из сравнения рис. 2 и 3, использование обменного потенциала в форме (1) приводит к поджатию валентных полос с одновременным сдвигом их верхних границ в пределах 0.4 eV вниз (анионные  $s$ -состояния)

Энергии межзонных переходов в кристаллах  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  (eV)

Метод расчета	$\Gamma_v - \Gamma_c$	$\Gamma_v - L_c$	$\Gamma_v - X_c$
CuCl			
TB09	3.01	5.43	5.67
LDA	1.14	3.43	4.19
GGA [8]	0.51	2.85	3.47
GGA [9]	0.54	2.85	3.40
Эксперимент [22]	3.40	8.1	7.8
CuBr			
TB09	3.06	4.73	4.62
LDA	1.21	2.80	3.11
GGA [8]	0.42	2.42	3.16
GGA [9]	0.39	2.4	3.1
Эксперимент [22]	3.07		

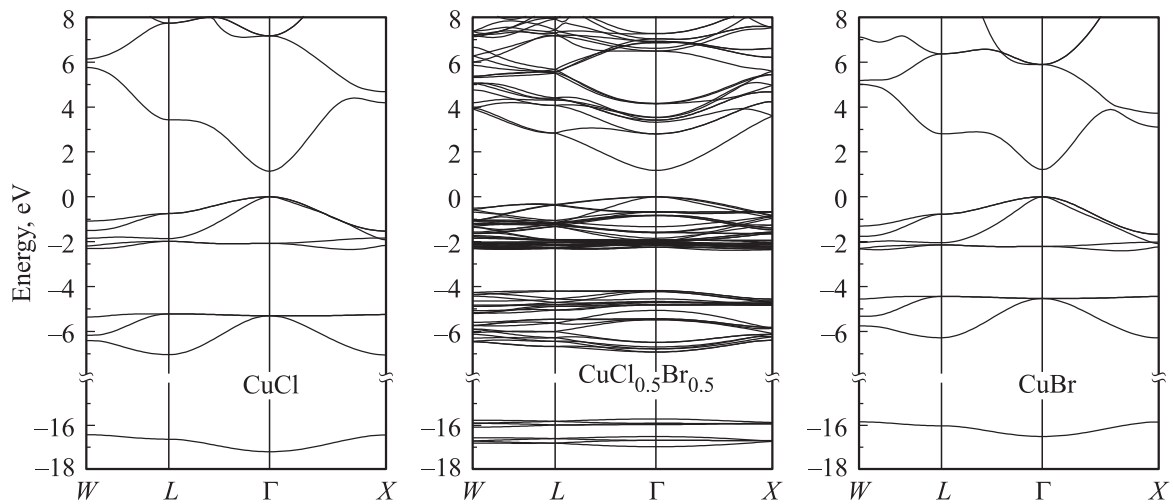


Рис. 2. Зонная структура  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ ,  $\text{CuBr}$ , вычисленная в рамках LDA.

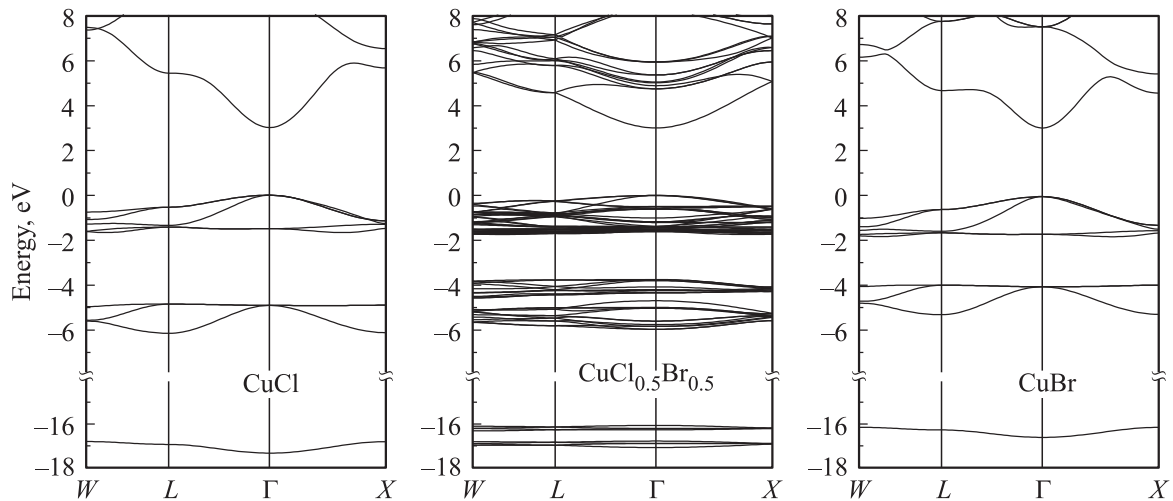


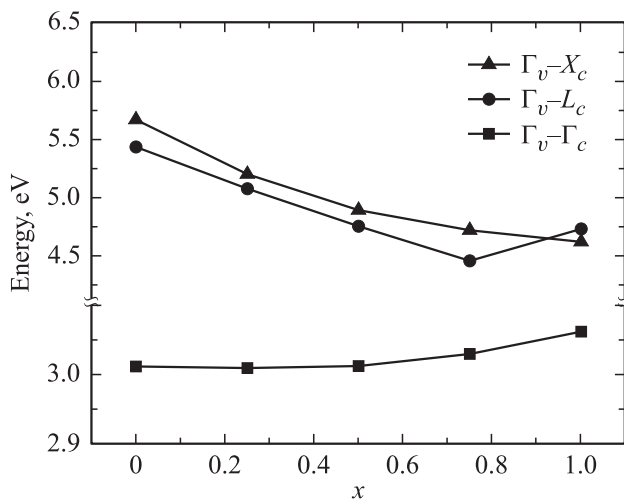
Рис. 3. Зонная структура  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ ,  $\text{CuBr}$ , вычисленная с использованием потенциала TB09.

или вверх (средняя полоса) по шкале энергий. Следует отметить, что эффект сжатия зон является характерной особенностью TB09 [17] и связан с более высокой степенью локализации электронов при расчетах с использованием потенциала Беке–Джонсона.

Наибольший интерес представляет сравнение межзонных переходов из вершины валентной зоны в нижние уровни зоны проводимости, рассчитанных с использованием различных приближений. В таблице приведены энергии переходов  $\Gamma_v - \Gamma_c$ ,  $\Gamma_v - L_c$ ,  $\Gamma_v - X_c$ . Видно, что вычисления  $E_g$  (переход  $\Gamma_v - \Gamma_c$ ) хлорида и бромида меди при использовании одного и того же метода дают близкие результаты. Эта близость обусловлена особенностями строения вершины валентной зоны и дна зоны проводимости  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$ , которые имеют преимущественные вклады соответственно  $3d$ - и  $4s$ -состояний Cu. Поскольку анионные  $p$ -зоны расположены энергетически ниже  $d$ -зон металла, замена аниона в ряду

Cu-содержащих соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$  не приводит к столь существенному изменению  $E_g$ , которое наблюдается в ряду полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Наши расчеты в рамках LDA предсказывают  $E_g$  рассматриваемых кристаллов на уровне 1.1–1.2 eV. Таким образом, полученные с использованием LDA оценки  $E_g$  занижены на 61–66% по сравнению с экспериментом. Тем не менее даже эти величины заметно выше результатов соответствующих вычислений в ранее выполненных работах [8,9]. Наблюдаемые отклонения связаны с различиями в деталях вычислительной процедуры, а также, что более важно, с использованием локализованного базиса PAO, который зачастую приводит к более высоким значениям  $E_g$  по сравнению с базисом плоских волн. Расчеты зонных структур с потенциалом TB09 показывают существенный подъем энергий незанятых состояний относительно верхних заполненных уровней (ср. рис. 2 и 3). В целом можно сделать вывод, что имеет



**Рис. 4.** Зависимости энергий межзонных переходов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  от содержания Br, рассчитанные с потенциалом ТВ09.

место почти однородный сдвиг, не меняющий общего характера дисперсионной зависимости энергетических ветвей зоны проводимости. В результате этого сдвига теоретическая величина  $E_g$  соединения  $\text{CuBr}$  практически сравнивается с экспериментальным значением 3.07 eV (при  $T = 1.6$  K [22]), а разница между расчетным (3.01 eV) и измеренным (3.40 eV при  $T = 2$  K [22]) значениями  $E_g$  для  $\text{CuCl}$  уменьшается до 0.4 eV. Увеличение  $E_g$  галогенидов меди при вычислениях с потенциалом ТВ09 было также продемонстрировано в недавних работах [16,26]. Однако, несмотря на использование одного и того же метода расчета (FP-LAPW) и программного кода, представленные в [16,26] результаты существенно различаются. Действительно, согласно [16],  $E_g = 2.0$  eV для  $\text{CuCl}$  и 1.8 eV для  $\text{CuBr}$ , что в 1.7 раза меньше приведенных в [26] значений 3.4 и 3.0 eV соответственно. Следует отметить, что определение в работе [26] таких величин, как постоянные решетки и объемные модули, в рамках вычислительной схемы с потенциалом ТВ09 вызывает сомнения ввиду невозможности вариационно-согласованного расчета этих характеристик, поскольку выражение для обменно-корреляционной энергии типа ТВ09 не существует. По этой причине более справедливыми для метода FP-LAPW следует признать данные [16].

На рис. 4 показаны композиционные зависимости энергий межзонных переходов  $\Gamma_v-\Gamma_c$ ,  $\Gamma_v-L_c$ ,  $\Gamma_v-X_c$  смешанного кристалла  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ , рассчитанные с использованием ТВ09. При переходе к суперъячейке происходит складывание ветвей спектра вследствие кратного уменьшения объема зоны Бриллюэна. Это учтено на рис. 4, где не прямые переходы  $\Gamma_v-L_c$ ,  $\Gamma_v-X_c$  твердых растворов приведены в пересчете на зону Бриллюэна сферита. На основе представленных данных можно сделать вывод о практически монотонном характере приведенных зависимостей, который несколько нарушается

только для перехода  $\Gamma_v-L_c$  при больших концентрациях брома. Изменение  $E_g$  при варьировании состава твердого раствора можно описать с помощью выражения

$$E_g(x) = xE_g^{\text{CuBr}} + (1-x)E_g^{\text{CuCl}} - bx(1-x), \quad (3)$$

где  $b$  — коэффициент прогиба, который определяет степень отклонения зависимости  $E_g(x)$  от линейного закона. Согласно нашим расчетам, кривая  $E_g(x)$  испытывает слабый прогиб вниз, величина параметра  $b$  составляет 0.094 eV, что согласуется с экспериментальными данными по экситонному поглощению [27]. Сравнение результатов расчетов  $b$  с использованием суперъячек с ранее выполненными вычислениями в рамках VCA показывает более высокую производительность метода суперъячек для твердых растворов галогенидов. Действительно, как следует из ранее выполненных работ, независимо от уровня точности метода (полностью *ab initio* вычисления [9] либо полуэмпирический метод сильной связи [23]) приближение VCA демонстрирует качественно неверный характер зависимости  $E_g(x)$  для  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  (прогиб вверх), а также приводит к завышенному значению  $|b|$ . Как показано в [23], этот эффект может быть устранен путем введения специальных поправок к гамильтониану сильной связи, однако такой подход играет чисто описательную роль, так как для определения поправок требуется знание композиционной зависимости  $E_g(x)$ .

## 4. Заключение

Исследованы электронные свойства  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и смешанных кристаллов  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  с использованием метода суперъячек и приближения *meta-GGA*. Сравнительный анализ электронных спектров показывает подобие зонных структур  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$ , валентная область которых включает три полосы состояний, разделенные промежутками от 2 до 10 eV. Нижняя зона имеет  $\text{Cl } 3s$ -либо  $\text{Br } 4s$ -характер, а средняя и верхняя связки зон преимущественно обусловлены вкладами  $p$ -орбиталей аниона и  $d$ -орбиталей меди соответственно. Данное строение валентной зоны наблюдается также и в смешанных кристаллах  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ . Однако вследствие разницы в энергиях  $s$ - и  $p$ -орбиталей атомов Cl и Br нижняя полоса состояний в  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$  расщеплена на две близко расположенные части, а вклады  $p$ -орбиталей анионов двух сортов в энергетическом диапазоне средней полосы распределены неравномерно.

Обнаружено, что предложенный Траном и Блаха потенциал ТВ09 позволяет получить энергии межзонных переходов и ширину запрещенной щели галогенидов меди в лучшем согласии с экспериментом, чем в случае общепринятых LDA- и GGA-функционалов. Показано, что метод суперъячек даже при использовании сравнительно малых ячеек является эффективным инструментом моделирования свойств твердого раствора  $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ .

## Список литературы

- [1] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Bontgen, J. Lenzner, H. von Wenckstern. *Phys. Status Solidi A* **210**, 1671 (2013).
- [2] D. Ahn, S.L. Chuang. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 121 114 (2013).
- [3] A.A. Eliseev, L.V. Yashina, N.I. Verbitskiy, M.M. Brzhzinskaya, M.V. Kharlamova, M.V. Chernysheva, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, B. Freitag, A.V. Generalov, A.S. Vinogradov, Y.V. Zubavichus, E. Kleimenov, M. Nachtegaal. *Carbon* **50**, 4021 (2012).
- [4] F.O. Lucas, A. Mitra, P.J. McNally, S. Daniels, A.L. Bradley, D.M. Taylor, Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, D.C. Cameron. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3461 (2007).
- [5] K.V. Rajani, S. Daniels, M. Rahman, A. Cowley, P.J. McNally. *Mater. Lett.* **111**, 63 (2013).
- [6] M. Ferhat, B. Bouhafs, H. Aourag, A. Zaoui, M. Certier. *Comp. Mater. Sci.* **20**, 267 (2001).
- [7] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal. *Mater. Sci. Eng. B* **87**, 40 (2001).
- [8] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache. *Physica B* **381**, 179 (2006).
- [9] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, T. Chihi, Z. Heiba, S. Boucetta. *Chinese J. Phys.* **51**, 738 (2013).
- [10] F. El Haj Hassan, A. Zaoui. *Superlattice Microstruct.* **30**, 75 (2001).
- [11] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G.I. Csonka. *J. Chem. Phys.* **123**, 062 201 (2005).
- [12] Y. Zhao, D.G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **125**, 194 101 (2006).
- [13] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226 401 (2009).
- [14] A.D. Becke, E.R. Johnson. *J. Chem. Phys.* **124**, 221 101 (2006).
- [15] A.D. Becke, M.R. Roussel. *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [16] J.A. Camargo-Martinez, R. Baquero. *Phys. Rev. B* **86**, 195 106 (2012).
- [17] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalaev. *Solid State Commun.* **199**, 17 (2014).
- [18] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [19] A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B* **202**, 941 (1997).
- [20] Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, С.И. Филиппов. *ФТТ* **54**, 1655 (2012).
- [21] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samon, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21** 395 502 (2009).
- [22] O. Madelung. *Semiconductors: data handbook*. 3rd ed. Springer, Berlin (2004). 691 p.
- [23] H. Heireche, B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier. *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 997 (1998).
- [24] K. Endo, K. Yamamoto, K. Deguchi. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 357 (1993).
- [25] А.В. Генералов, А.С. Виноградов. *ФТТ* **55**, 1052 (2013).
- [26] H. Ullah, A.H. Reshak, K. Inayat, R. Ali, G. Murtaza, S. She-raz, S.A. Khan, H.U. Din, Z.A. Alahmed. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **16**, 1493 (2014).
- [27] M. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).