

03,09

Электронная структура кристаллов Be-IV-P₂ с решеткой халькопирита

© Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: ymbas@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 июня 2020 г.

В окончательной редакции 20 июня 2020 г.

Принята к публикации 27 июня 2020 г.

Методами теории функционала плотности изучена группа кристаллических соединений типа Be-IV-P₂, (IV = C, Si, Ge, Sn) со структурой халькопирита. Вычислены и получены равновесные параметры кристаллической решетки зонные структуры спектры полной и парциальной плотности состояний, карты распределения заряда валентных электронов, тензоры диэлектрической проницаемости и эффективных зарядов, а также спектры оптического поглощения.

Ключевые слова: структура халькопирита, зонная структура, химическая связь.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50107.136

1. Введение

Благодаря развитию компьютерных технологий в настоящее время появилась уникальная возможность комплексного изучения перспективных, но еще не синтезированных соединений, с целью прогноза их свойств и определения области возможных практических применений. Наличие различных компьютерных программ и хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными обеспечивают высокую надежность и достоверность, полученных таким путем результатов. Достаточно актуальным это является для тройных алмазоподобных соединений состава A^{II}B^{IV}X₂^V (где A^{II} = Zn, Cd; B^{IV} = Si, Ge, Sn и X = As, P), которые были предсказаны Ч. Гудменом в 1957 г. [1], как изоэлектронные аналоги соединений A^IB^{III}X₂^{VI} со структурой халькопирита (D_{2d}^{12}). В работе [2] были рассмотрены критерии прогнозирования полупроводниковых свойств в сложных соединениях, по аналогии с алмазоподобными бинарными соединениями A^{III}X^V и A^{II}X^{VI} со структурой цинковой обманки (сфалерита или вюрцита). Как следствие этих работ, была предпринята попытка получить новое соединение BeSiN₂ [3], для которого типичной оказалась структура, описываемая пространственной группой C_{2v}⁹ (Pna2₁), которая является подгруппой пространственной группы вюрцита C_{6v}⁴ (P6₃mc).

До настоящего времени какие-либо сведения о синтезе соединений Be-IV-V₂ (IV = C, Si, Ge, Sn; V = N, P, As, Sb) со структурой халькопирита в литературе отсутствовали, поэтому все они являются гипотетическими и исследуются в рамках теоретических моделей и методов, с привлечением различных компьютерных программ и методик. На сегодняшний день наиболее изученным из них является кристалл BeCN₂, сведения о халькопиритоподобной структуре которого были впервые представлены в работе [4], где помимо параметров кристаллической решетки для него были предсказаны большая ширина

запрещенной зоны (8.2 eV) и ее псевдопрямозонный характер. В теоретических работах [5,6] методом LMTO (Linear Muffin-Tin-Orbital) из первых принципов была детально изучена электронная структура гипотетического кристалла BeCN₂, как аналога кубической модификации c-BN, и впервые получены энергетическая зонная структура, полная и парциальные плотности состояний этого кристалла [5]. Авторы [6] расширили область исследования, включив, помимо BeCN₂, в рассмотрение кристаллы, MgCN₂, BeSiN₂, MgSiN₂ и MgSiP₂, для трех из которых (BeSiN₂, MgSiN₂ и MgSiP₂) к этому времени были экспериментально получены некоторые кристаллохимические сведения: длины связей d_{IV-V} и d_{II-V} (BeSiN₂ [7], MgSiN₂ [8]), а для MgSiP₂ [9] помимо структурных параметров еще и ширина запрещенной зоны ($E_g \cong 2.2-2.5$ eV). Хорошее согласие теоретических результатов с экспериментальными данными, полученное в работе [6], стимулировало продолжение подобных расчетов для других Be-содержащих тройных соединений с химической формулой Be-IV-V₂, но поскольку они оставались гипотетическими их исследование угасти. Интерес к этим кристаллам возобновился после публикации статьи [10], где авторы рассмотрели перспективы изготовления кристаллов с ферромагнитными свойствами на основе 64 тройных соединений со структурой халькопирита. В работе изучены рядовые зависимости, обусловленные химическим составом соединений II-IV-V₂ и установлены условия устойчивости, в том числе кристаллов Be-IV-V₂, для которых вычислены энтальпия образования соединения, ширина запрещенной зоны, спин-орбитальное расщепление, параметры кристаллической решетки и энергии образования связей. Изучены особенности замещения элементов I или IV групп атомами Mn. Отрицательная энтальпия определяет стабильность соединения и среди кристаллов Be-IV-V₂ только три являются нестабильными [10]: BeCaAs₂, BeCSb₂ и BeSiSb₂.

В [11] впервые представлены параметры кристаллической решетки и ширины запрещенной зоны почти 200 новых, еще не синтезированных полупроводников со структурой халькопирита, с использованием методов комбинаторики вместе с относительно небольшим объемом экспериментальных и теоретических данных. Эта статья продемонстрировала априорный подход к разработке комбинаторных библиотек, которые могут служить эффективным инструментом прогнозирования свойств материалов, а также служить способом разработки экспериментальной стратегии при проектировании и разработке новых материалов.

Анализ публикаций за последние 10 лет показывает, что по-прежнему сохраняется интерес к соединениям II-IV-V₂ (II = Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg; IV = C, Si, Ge, Sn; V = N, P, As, Sb) с решеткой халькопирита [12–23], в том числе к гипотетическим кристаллам Be-IV-V₂. В работе [12] рассмотрены электронные и магнитные свойства двух гипотетических арсенидов BeSiAs₂ и BeGeAs₂ со структурой халькопирита, легированных переходными металлами (Mn, Cr) и далее в [13] структурные, электронные и оптические свойства для 24 халькопиритоподобных соединений: II-IV-V₂ (II = Be, Mg, Zn, Cd; IV = Si, Ge, Sn; V = P, As). На основе расчетов в приближениях GGA, mBJ и GW₀ было установлено [13], что все соединения обладают полупроводниковыми свойствами, а также прямой или квазипрямой запрещенной зоной в диапазоне от 0.2 до 2.2 eV. Четыре (BeGeP₂, BeSnP₂, BeGeAs₂, BeSnAs₂) из шести рассмотренных Be-содержащих материалов оказались не прямозонными. Результаты расчетов авторы [13] сопоставили с данными работ [10,11], позиционируя их как „экспериментальные“.

Пять изоструктурных соединений XSiP₂ (X = Be, Mg, Cd, Zn и Hg) семейства халькопирита, из которых два (BeSiP₂ и HgSiP₂) до сих пор не синтезированы, были исследованы в [14] с учетом внешнего давления и возможного фазового перехода в металлическую фазу со структурой типа NaCl. Расчет показал, что исследуемые соединения в фазе NaCl обладают меньшей сжимаемостью, чем в фазе халькопирита, и, что наиболее чувствительной к гидростатическому давлению оказывается подрешетка из атомов фосфора.

Теоретическое исследование свойств и вычисление коэффициентов генерации второй гармоники в кристаллах BeSiP₂, BeGeP₂, BeSnP₂, BeSiAs₂, BeGeAs₂, BeSnAs₂ было впервые выполнено в работе [15], где в качестве эталонных были выбраны хорошо изученные экспериментальными и теоретическими методами реальные кристаллы на основе Zn и Cd.

В работе [16] были изучены структурные, электронные и оптические свойства, а также химическая связь в кристаллах BeAZ₂ (A = Si, Ge, Sn; Z = P, As).

Всестороннее теоретическое исследование структурных, электронных и оптических свойств фосфида кремния и бериллия (BeSiP₂) со структурой халькопирита

было выполнено в работе [17], где были получены постоянная решетки, объемный модуль и его производная по давлению, зонная структура, плотность состояний, действительная и мнимая части диэлектрической функции, коэффициент отражения и поглощения, характеризующие оптические свойства кристалла BeSiP₂.

Модельные расчеты электронной структуры кристаллов BeMN₂ (M = C, Si, Ge, Sn) были выполнены в работе [18], где были получены равновесные параметры кристаллической решетки, зонные спектры, плотности состояний и плотности распределения заряда этих соединений. Расчет показал, что BeCN₂ сильно сжат вдоль тетрагональной оси ($\gamma = 1.868$) и является псевдопрямоугольным кристаллом, тогда как BeSiN₂, BeGeN₂ и BeSnN₂ являются растянутыми ($\gamma > 2$) и прямоzonными с шириной запрещенной зоны, равной соответственно 7.34, 5.71, 5.07 и 3.24 eV.

Исследованию термоэлектрических свойств кристаллов A^{II}B^{IV}C₂^V (II = Be, Mg, Zn, Cd; IV = Si, Ge, Sn; V = P, As) со структурой халькопирита посвящена работа [19], где рассмотрены вопросы улучшения их электронных свойств.

В работах [20,21] был использован метод линеаризованных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW). В [20] были изучены оптические свойства двух новых тетрагональных фосфидов CaSiP₂ и SrSiP₂ с решеткой халькопирита, а в [21] изучались электронные свойства еще двух гипотетических пниктидов BeSiPn₂ (Pn = P, As). Были вычислены параметры кристаллической структуры *a* и *c*, их отношение *c/a* и зонные спектры. Расчет показал, что BeSiP₂ и BeSiAs₂ являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной (1.84 и 1.64 eV соответственно). Установлено, что материалы BeSiPn₂ (Pn = P, As) могут быть перспективными кандидатами для высокотемпературных термоэлектрических применений.

В работах [22,23] для изучения электронного строения гипотетических кристаллов BeCN₂, BeSiN₂, BeCP₂ и BeSiP₂ со структурой халькопирита использовалось локальное приближение теории функционала плотности (DFT-LDA), вследствие чего этого значения ширины запрещенной зоны оказались заниженными по сравнению с ожидаемыми экспериментальными значениями.

Обзор литературы показал, что кристаллы Be-IV-V₂ со структурой халькопирита представляют практический и научный интерес, но являются гипотетическими, поэтому они изучались разными авторами с помощью разных программ и приближений. Не все кристаллы Be-IV-V₂ изучены одинаково хорошо и полно, наиболее исследованными являются нитриды, фосфиды и арсениды, содержащие Si, Ge и Sn, кристаллы BeC-V₂ (V = N, P, As, Sb) в изоэлектронных рядах обычно отсутствуют.

Целью настоящей работы является моделирование кристаллической структуры и изучение электронных свойств группы гипотетических соединений Be-IV-P₂ (IV = C, Si, Ge, Sn) с решеткой халькопирита.

2. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры кристаллов Be-IV-P_2 выполнялись в рамках теории функционала плотности [24,25] с использованием двух типов обменно-корреляционных потенциалов: локального (LDA) [26,27] и градиентного (ТВ-mBJ) [28], а также базиса локализованных, псевдоатомных орбиталей [29] в форме *triple- ξ* функций (TZ-PAO), построенных на основе схемы расщепления одинарных PAO, предложенной в [30]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использованы *ab initio*, сохраняющие норму, сепарабельные HGH-псевдопотенциалы [31]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось методом специальных точек [32] на \mathbf{k} -сетке размерностью $4 \times 4 \times 4$, которая, как показали дополнительные проверочные расчеты с более плотными сетками (до $12 \times 12 \times 12$), соответствует хорошему уровню сходимости. Полная оптимизация кристаллической структуры, включая параметры решетки и положения атомов в элементарной ячейке, выполнялась методом BFGS [33] и на данном этапе, с целью оценки точности и вариационной гибкости TZ-PAO базиса, также выполнялись независимые расчеты с использованием пакета Quantum ESPRESSO (QE) [34] с аналогичными вычислительными параметрами. Вычисление отклика на однородное электрическое поле, включая тензоры диэлектрической проницаемости и эффективных динамических зарядов Борна выполнялось в рамках теории возмущений для функционала плотности (DFPT) с использованием реализации для базиса PAO, представленной в работе [35].

3. Кристаллическая структура

Соединения со структурой халькопирита (пространственная группа симметрии D_{2d}^{12} или $I\bar{4}2d$) имеют объемно-центрированную тетрагональную решетку с параметрами (a, c), степень сжатия которой определяется величиной $\gamma = c/a$. Минимальная ячейка кристаллов Be-IV-P_2 содержит 8 атомов в типичных для структуры халькопирита позициях: Be — (0, 0, 0), (0, $-1/2$, $1/4$); IV — ($1/2$, $1/2$, 0), ($1/2$, 0, $1/4$); P — (x , $1/4$, $1/8$), ($-x$, $-1/4$, $1/8$), ($-1/4$, x , $-1/4$), ($1/4$, $-x$, $-1/8$), где координата x определяет положение анионов, смещенных относительно их идеальных позиций в структуре сфалерита ($x = 1/4$).

Оптимизированные параметры кристаллической структуры соединений Be-IV-P_2 приведены в табл. 1. Как видно, все вычисления приводят к достаточно близким значениям для параметров решетки, координат атомов фосфора и его длин связей с другими типами атомов. При этом значения постоянных решетки для TZ-PAO базиса оказываются в основном несколько выше тех, которые дает расчет с базисом плоских волн (QE), хотя значения тетрагонального сжатия γ , координат x , а также длин связей Be-P и IV-P оказываются более

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Be-IV-P_2

Be-IV-P ₂	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>x</i>	Be-P, Å	IV-P, Å
BeCP ₂						
PAO	4.585	8.838	1.927	0.281	2.0465	1.8834
QE	4.569	8.805	1.927	0.281	2.0404	1.8757
BeSiP ₂						
PAO	5.048	10.077	1.996	0.231	2.1303	2.2413
QE	5.031	10.045	1.997	0.231	2.1241	2.2327
BeGeP ₂						
PAO	5.066	10.140	2.001	0.226	2.1272	2.2661
QE	5.089	10.214	2.007	0.220	2.1219	2.2980
BeSnP ₂						
PAO	5.318	10.695	2.011	0.194	2.1492	2.4909
QE	5.301	10.664	2.012	0.202	2.1434	2.4815

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны Be-IV-P_2 (E_g , эВ)

Be-IV-P ₂	LDA		ТВ-mBJ	
	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - T$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - T$
BeCP ₂	1.40	1.20	2.10	2.00
BeSiP ₂	0.97	0.97	1.78	1.79
BeGeP ₂	1.00	0.88	1.83	1.55
BeSnP ₂	0.92	0.78	1.47	1.30

устойчивыми к выбору базиса. Отмеченное завышение является характерным для локализованного базиса, однако в данном случае разница для a и c составляет порядка 0.02 и 0.03 Å соответственно, что указывает на его достаточно хорошее качество в отношении применения к исследуемым соединениям.

4. Зонная структура

Энергетическая зонная структура (LDA), полная и проектированная плотность состояний кристаллов Be-IV-P_2 представлена на рис. 1, где за начало отсчета энергий принята вершина валентной зоны. Зонная структура для случая meta-GGA (ТВ-mBJ) не показана, так как для рассматриваемой группы соединений изменения по сравнению с LDA-расчетом состоят в практически однородном сдвиге зон, а основной эффект выражается в увеличении значений ширины запрещенной зоны, которые приведены для двух вариантов в табл. 2.

Как видно из рис. 1, по характеру расположения зон заполненных состояний все рассматриваемые соединения можно разделить на две группы: в первую входит BeCP₂, а вторую образуют Be[Si, Ge, Sn]P₂. Зонная структура второй группы имеет вид, характерный для полупроводниковых соединений со структурой халькопирита [22,23,36] и, как следует из структуры спектра

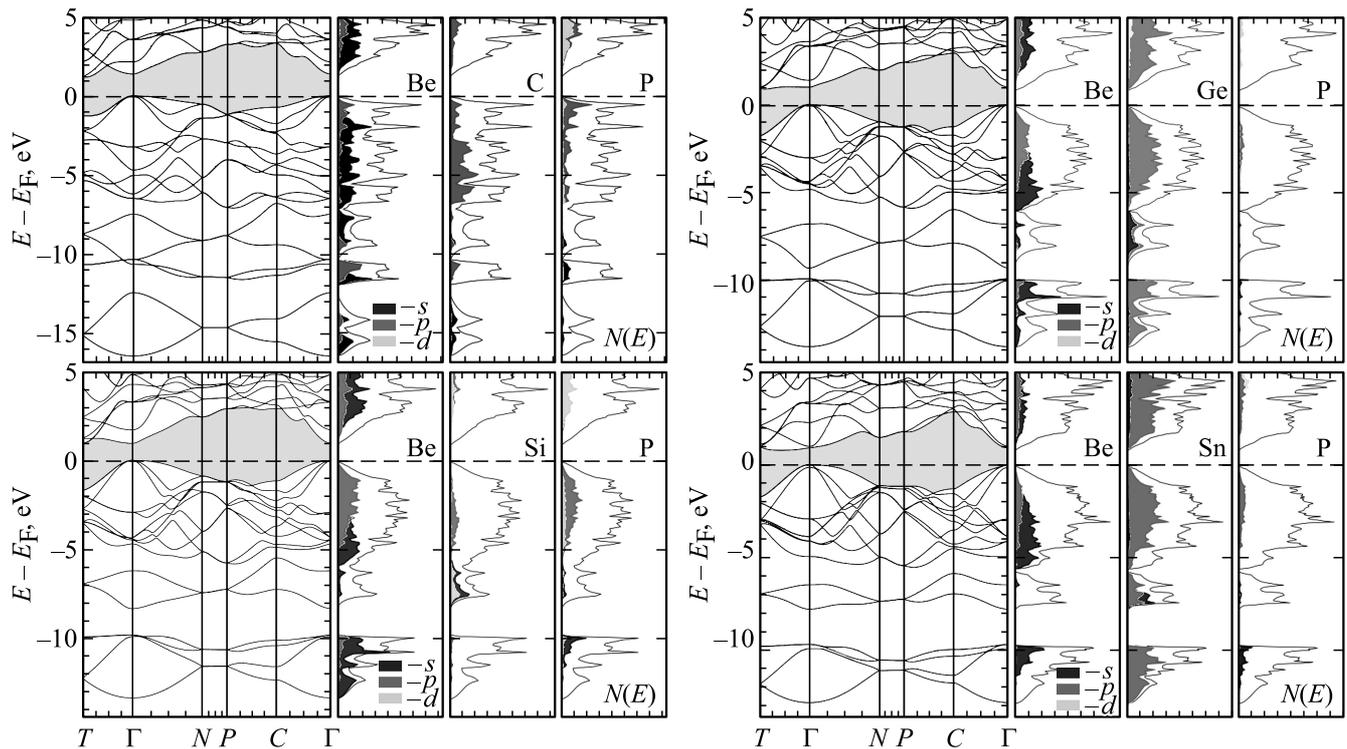


Рис. 1. Зонная структура, полная и проектированная плотность состояний Be-IV-P₂.

плотности состояний, в валентной области содержит три хорошо выраженные группы зон, при этом в BeSiP₂ наблюдается небольшое перекрытие центральной полосы энергий с верхней валентной зоной. Согласно структуре проектированной плотности состояний, все группы зон имеют смешанный характер, при этом можно отметить некоторое уменьшение вкладов состояний атомов Be, а также перераспределение вкладов атомов IV и P при переходе по ряду от BeSiP₂ к BeSnP₂. Наиболее заметное отличие валентной области зонной структуры BeCP₂ от остальных соединений состоит в том, что самая нижняя валентная полоса энергий расщепляется на две, разделенные запрещенным участком энергий, имеющим ширину порядка 1.0 eV, что приводит к появлению полосы в области энергий от -12.0 до -10.5 eV. Такое изменение нижних связей коррелирует с изменением роли атомов в кристалле BeCP₂, где атом Be остается катионом по отношению к атому P (аниону), тогда как атом C играет роль аниона по отношению к четырем окружающим его атомам P, что обусловлено большей электроотрицательностью углерода C (2.55) по сравнению с фосфором P (2.19). Верхняя валентная зона BeCP₂ по составу электронных состояний, как видно из рис. 1, в целом подобна Be[Si, Ge, Sn]P₂, но их распределение менее однородно и спектр $N(E)$ имеет резко выраженную многозонную структуру.

Абсолютный максимум валентной зоны всех соединений Be-IV-P₂ соответствует двукратно вырожденному уровню энергии в точке Γ , имеющему симметрию Γ_{5V}

и расположенному выше однократного уровня Γ_{4V} , разность между которыми $\Delta_C = E(\Gamma_{4V}) - E(\Gamma_{5V})$ характеризует кристаллическое расщепление, обусловленное наличием в составе кристаллов Be-IV-P₂ катионов разного сорта (Be и IV). Согласно расчетам $\Delta_C < 0$ и имеет малую величину, что коррелирует с величиной тетрагонального сжатия кристаллов, которая близка к идеальному значению $\gamma = 2.0$.

Нижняя часть зоны проводимости, как видно из рис. 1, во всех соединениях имеет качественно подобное строение, с абсолютными минимумами в точке T (симметрия T_5 или $T_{1+2} \cong T_1 + T_2$): BeCP₂ (T_5), BeSiP₂ (T_{1+2}), BeGeP₂ (T_5 и T_{1+2}). Локальный минимум этих соединений расположен в точке Γ , имеет симметрию Γ_{3C} и отличается от абсолютного минимума не более чем на 0.2 eV. Что касается BeSnP₂, то абсолютный минимум зоны проводимости этого кристалла асположен на линии $\Gamma-T$, на которой также расположено множество конкурирующих минимумов с практически не различимыми значениями. Локальные минимумы зоны проводимости в точках T (T_5 и T_{1+2}) и Γ (Γ_{3C}), удалены от абсолютного минимума на 0.3 eV. Вклады состояний атомов Be распределены практически одинаково, а для остальных атомов при движении по ряду Be[C, Si, Ge, Sn]P₂ происходит постепенное уменьшение весовой доли состояний атомов фосфора и увеличение доли атомов IV группы.

Как следует из данных для ширины запрещенной зоны (табл. 2), соединения Be-IV-P₂ являются непрямозонными полупроводниками с минимальным переходом из

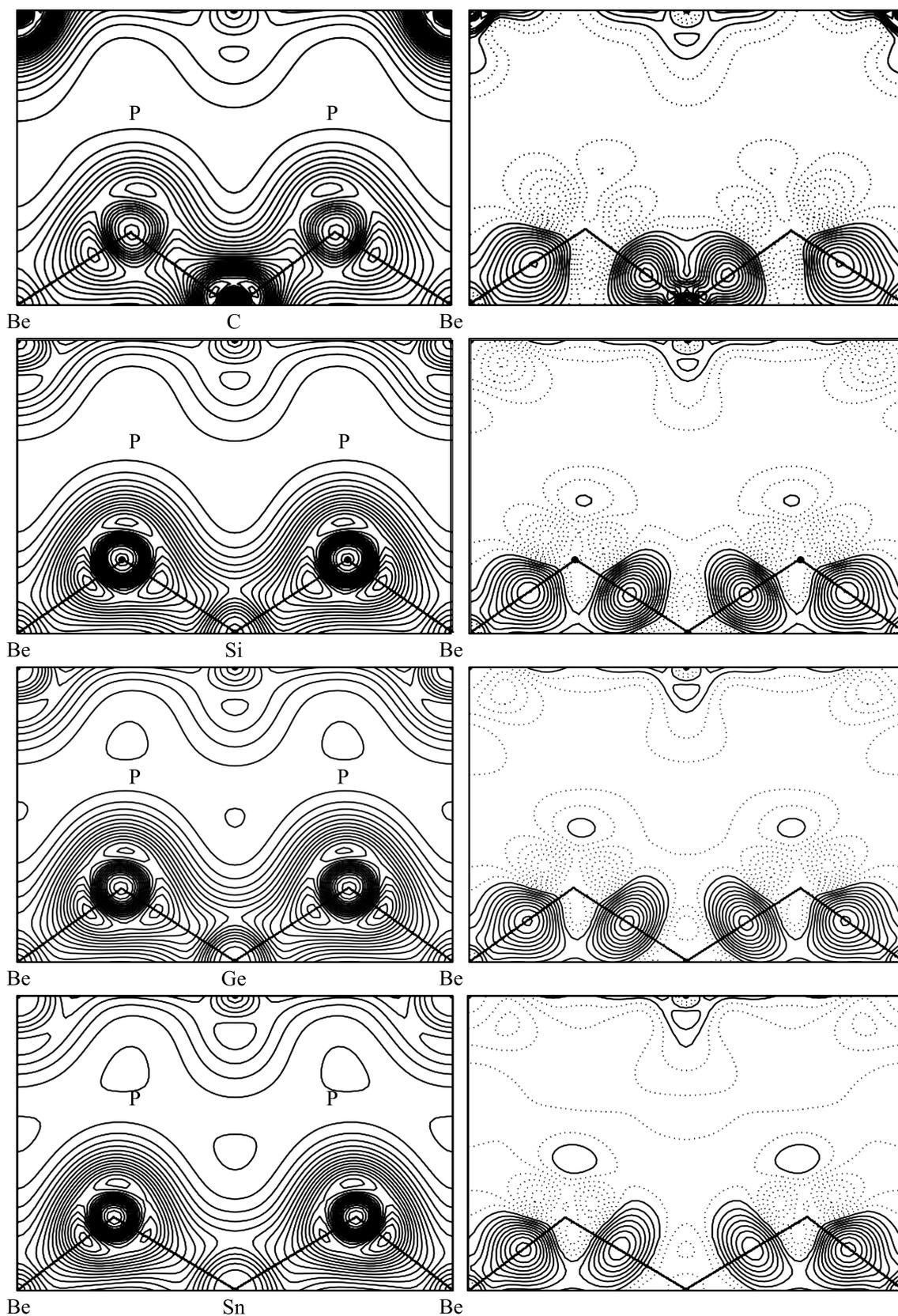


Рис. 2. Валентная (ρ) и деформационная ($\delta\rho$) плотность $Ve-IV-P_2$ (отрицательные значения $\delta\rho$ показаны пунктирной линией).

Таблица 3. Тензоры высокочастотной диэлектрической проницаемости (ϵ^∞) и эффективных динамических зарядов Z^* и изотропная часть (Z^*) (в ед. е) BeCP_2 и BeSiP_2

	BeCP_2	BeSiP_2
$\epsilon_{\perp}^\infty, \epsilon_{\parallel}^\infty$	10.63, 10.82	9.92, 9.59
Z_{Be}^*	$\begin{pmatrix} 0.0945 & 0.1010 & 0.0000 \\ -0.1010 & 0.0945 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0715 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8223 & -0.1814 & 0.0000 \\ 0.1814 & 0.8223 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.8245 \end{pmatrix}$
$\langle Z_{\text{Be}}^* \rangle$	0.0392	0.8230
Z_{IV}^*	$\begin{pmatrix} -1.6474 & -0.1674 & 0.0000 \\ 0.1674 & -1.6474 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.2642 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.8612 & 0.2529 & 0.0000 \\ -0.2529 & 1.8629 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 2.0614 \end{pmatrix}$
$\langle Z_{\text{IV}}^* \rangle$	-1.5197	1.9285
Z_{P}^*	$\begin{pmatrix} 0.8489 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.6383 & -0.8007 \\ 0.0000 & 0.8190 & 0.6654 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.2960 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -1.4816 & -0.1343 \\ 0.0000 & -0.0110 & -1.4212 \end{pmatrix}$
$\langle Z_{\text{P}}^* \rangle$	0.7175	-1.3996

точки Γ в точку T или точку на линии $\Gamma-T$ (BeSnP_2) зоны Бриллюэна, величина которого в ряду Be-IV-P_2 имеет общую тенденцию к уменьшению. Использование ТВ-mBJ потенциала [28], как известно, позволяет получать более реалистичные оценки E_g и в данном случае эта величина в среднем увеличивается на 0.70 eV, а ее вариации по ряду Be-IV-P_2 становятся более выраженными.

5. Химическая связь

На рис. 2 представлены карты распределения полной валентной и деформационной электронной плотности для Be-IV-P_2 в плоскости $(1\bar{1}0)$, содержащей атомы разного сорта. Следует отметить, что разделение всей группы кристаллов на две подгруппы, включающих, соответственно, BeCP_2 и Be[Si, Ge, Sn]P_2 , отмеченное выше на основе анализа зонной структуры, становится еще более отчетливым при исследовании деталей распределения заряда. Разделение на указанные две группы, как и ранее, можно связать с соотношением электроотрицательностей атомов Be и IV с атомами P в соответствующих катионных тетраэдрах Be-P_4 и IV-P_4 : Be (1.57), Si (1.90), Ge (2.01), Sn (1.96) < P (2.19); а для C (2.55) наоборот. Поэтому, для BeCP_2 наблюдается значительная концентрация заряда на атоме углерода, который имеет практически сферическую форму. Связи IV-P являются преимущественно ковалентными, при этом максимумы электронной плотности на связи смещаются в сторону анионов (P). Максимальное значение деформационной плотности $\delta\rho(r)$ на линии связи C-P наоборот сильно смещено ($\sim 20\%$) в сторону C . Связи Be-P являются донорно-акцепторными по механизму образования (две связи в тетраэдрах BeP_4 содержат спаренные электроны атомов P) и ионно-ковалентными по своей природе: для них характерно обобществление

зарядовой плотности между атомами Be и P . Сделанные выводы об особенностях кристалла BeCP_2 подтверждаются значениями эффективных зарядов, приведенных в табл. 3. Как видно, атом бериллия является практически нейтральным, углерод несет отрицательный заряд, среднее значение которого составляет $\langle Z_{\text{C}}^* \rangle = -1.5197$, а атом фосфора, наоборот, положительный, $\langle Z_{\text{P}}^* \rangle = 0.7175$. Отметим также, что структура тензоров эффективных зарядов указывает на то, что в BeCP_2 атом углерода имеет наименьшую степень анизотропии по сравнению с остальными. В группе Be[Si, Ge, Sn]P_2 распределение заряда заметно отличается от BeCP_2 , рис. 2. Основной заряд сосредоточен на атомах фосфора, с относительно небольшой деформацией в направлении ближайших атомов Be и IV при этом максимальные значения $\delta\rho(r)$ имеют небольшое смещение в сторону атомов фосфора для связей Be-P и расположены практически в центре связей IV-P . Отмеченные особенности отражаются также и на величинах зарядов, табл. 3, что, проявляется в смене знака зарядов атомов IV , P на противоположные, $\langle Z_{\text{Si}}^* \rangle = 1.9285$, $\langle Z_{\text{P}}^* \rangle = -1.3996$. Несмотря на различающиеся детали распределения зарядов в Be-IV-P_2 , достаточно большие значения диэлектрической проницаемости, табл. 3, указывают, что ковалентный характер связи является в этой группе преобладающим.

6. Оптические свойства

На рис. 3 приведены поляризованные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости, ϵ_2 . Во всех случаях заметное поглощение начинается в области порядка 2.0 eV (LDA), что выше приведенных в табл. 2 энергий минимальных переходов, почти неразличимый вклад которых объясняется очень малыми амплитудами, либо полным запретом по симметрии, что является

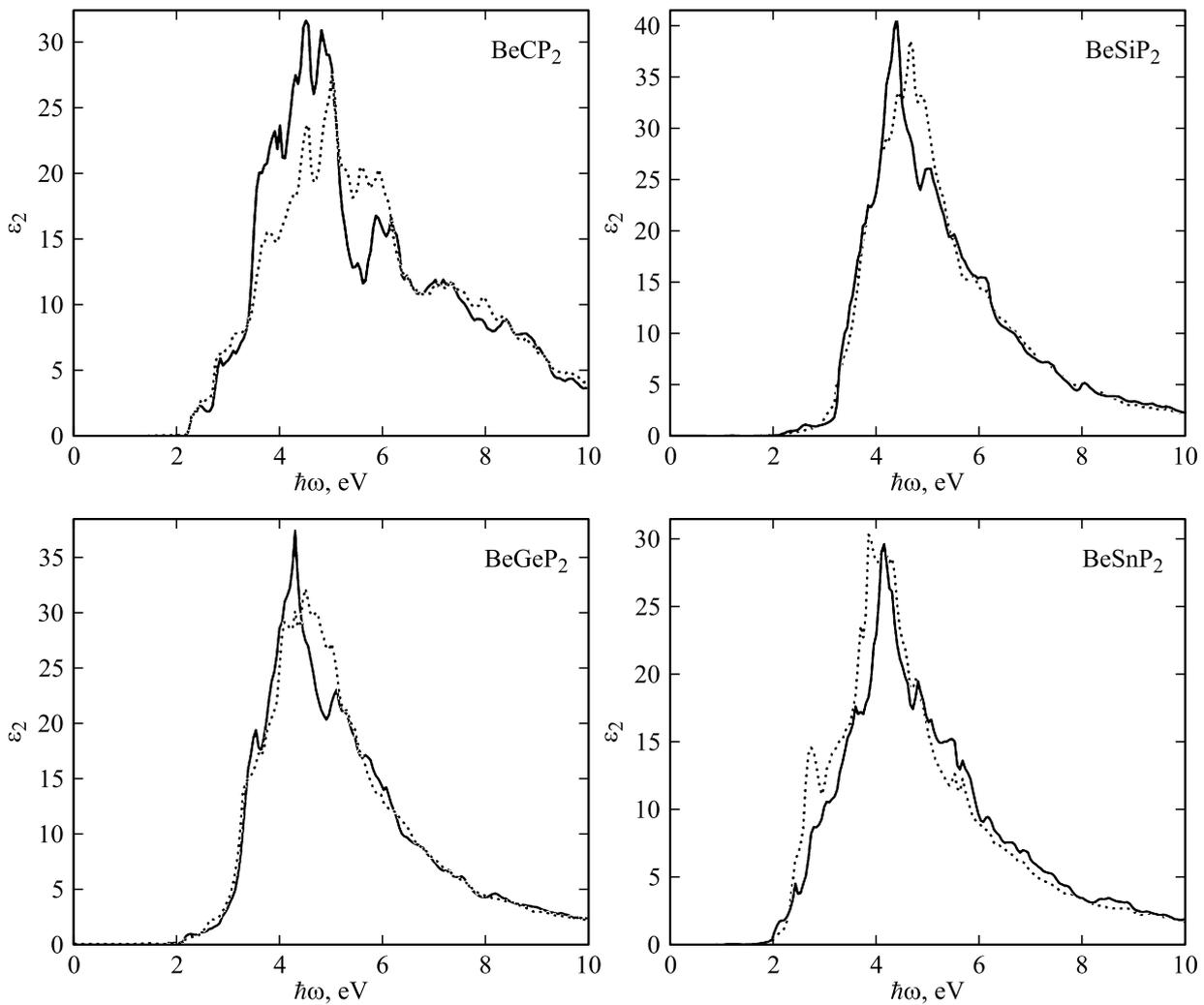


Рис. 3. Мнимая часть диэлектрической проницаемости Be-IV-P₂: $\epsilon_{2,\parallel}$ — сплошная линия, $\epsilon_{2,\perp}$ — пунктирная линия.

характерной особенностью структуры оптических переходов в соединениях со структурой халькопирита [22,37]. Отметим заметное отличие спектров поглощения BeCP₂ и Be[Si, Ge, Sn]P₂: для первого случая ϵ_2 имеет заметно анизотропный характер, а также хорошо выраженные структуры, обусловленные, как уже отмечено выше, многозонным характером энергетического спектра; во втором случае спектры ϵ_2 являются похожими, имеют „сглаженную“ форму со слабыми особенностями и зависимостью от поляризации. Структура краев зон, положение экстремумов и ограничения, связанные с симметрией исследуемых кристаллов, позволяют провести анализ графиков диэлектрической функции ϵ_2 , из которого, например, следует, что уровни энергии Γ_{4v} и Γ_{5v} вблизи вершины валентной зоны характеризуют оптические свойства кристаллов и начало интенсивных переходов из валентной зоны (v) в зону проводимости (c) при соответствующей поляризации (\parallel, \perp). В целом результаты наших расчетов ϵ_2 для кристалла BeSiP₂ хорошо согласуются с данными расчетов из

работы [17]. Наиболее заметные особенности ϵ_2 (край и пики) формируются в основном за счет прямых разрешенных переходов в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$, Γ_{2c} , Γ_{3c} , Γ_{4c} (\perp) и $\Gamma_{4v} \rightarrow \Gamma_{1c}$, $\Gamma_{2v} \rightarrow \Gamma_{3c}$, $\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{5c}$ (\parallel). Прямые интенсивные переходы в точках T и N также проявляются в виде пиков. Менее интенсивные непрямые переходы участвуют в формировании пиков и плеч на графиках ϵ_2 .

7. Заключение

Результаты *ab initio* вычислений, выполненных для ряда гипотетических соединений Be-IV-P₂ со структурой халькопирита показывают, что данные кристаллы являются непрямозонными полупроводниками, с шириной запрещенной зоны $E_g(\Gamma - T)$, убывающей в ряду от 1.20 до 0.78 eV (LDA) и от 2.0 до 1.30 eV (ТВ-mBJ). Для состояний, формирующих вершину валентной зоны, наблюдается инверсия уровней энергии Γ_{4v} и Γ_{5v} , что влияет на оптические свойства кристаллов и может иметь

важное значение при выборе материалов, обладающих определенными поляризационными характеристиками. Преимущественно ковалентный характер химической связи в исследуемых кристаллах типичен для алмазоподобных соединений II-IV-V₂. Заметное отличие электрохимических характеристик атома углерода от других атомов IV группы (Si, Ge, Sn) и фосфора проявляется в изменении структуры валентной зоны, распределении заряда и спектрах оптического поглощения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.H.L. Goodman. *Nature* **179**, 828 (1957).
- [2] C.H.L. Goodman. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 305 (1958).
- [3] A. Rabenau, P. Eckerlin. *Naturwissenschaften* **46**, 106 (1959).
- [4] J.E. Jaffe, A. Zunger. *J. Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
- [5] W.R.L. Lambrecht, B. Segall. *Phys. Rev. B* **45**, 1485 (1992).
- [6] A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. *Phys. Rev. B* **49**, 4549, (1994).
- [7] Von P. Eckerlin. *Z. Anorg. All. Chem.* **353**, 225 (1967).
- [8] M. Wintenberger, F. Tcheou, J. David. *Zeitschrift für Naturforschung B* **35**, 604 (1980).
- [9] Р. Трикозко, Н.А. Горюнова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **4**, 2101 (1968).
- [10] S.C. Erwin, I. Žutic. *Nature Mater.* **3**, 410 (2004).
- [11] C. Suh, K. Rajan. *Appl. Surf. Sci.* **223**, 148 (2004).
- [12] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, F.A. d'Avitaya, J.-L. Lazzari. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 045507 (2009).
- [13] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, F.A. d'Avitaya. *Phys. Rev. B* **85**, 205201 (2012).
- [14] T. Ouahrani. *Eur. Phys. J. B* **86**, 369 (2013).
- [15] V. Kumar, S.K. Tripathy, V. Jha, B.P. Singh. *Phys. Lett. A* **378**, 519 (2014).
- [16] S. Fahad, G. Murtaza, T. Ouahrani, R. Khenata, M. Yousaf, S. Bin Omran, S. Mohammad. *J. Alloys Compd.* **646**, 211 (2015).
N. Si Ziani, H. Bouhani-Benziane, M. Baira, M. Sahnoun, A.E.K. Belfedal, A. Bekhti-Siad. *Ab initio* calculations of the structural, electronic and optical properties of BeSiP₂ ternary chalcopyrite (2017). *5th Int. Conf. on Electrical Engineering — Boumerdes (ICEE-B)*, Boumerdes (2017). P. 1–3.
- [17] Ю.М. Басалаев, Н.И. Гордиенко. *Изв. вузов. Физика* **60**, 140 (2017).
- [18] M. Mukherjee, G. Yumnam, A.K. Singh. *J. Phys. Chem. C* **122**, 29150 (2018).
- [19] S.R. Thahirunnisa, I.B. Shameem Banu. *Appl. Phys. A* **124**, 801 (2018).
- [20] N. Si Ziani, T. Seddik, H. Bouhani-Benziane, K. Betine, A. Belfedal, M. Sahnoun. *Solid State Commun.* **302**, 113731 (2019).
- [21] Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. ИИТ, Кемерово (2009). 226 с.
- [22] Yu.M. Basalaev, A.S. Poplavnoi. Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. In: *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses* / Ed. Deborah Cronin. Nova Science, Publishers, N.Y. (2014). P. 115–173. ISBN: 978-1-63321-188-9
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [24] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [26] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [27] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [28] A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B* **202**, 941 (1997).
- [29] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [30] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [31] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [32] J. Nocedal, S.J. Wright. *Numerical Optimization*. Springer Series in Operations Research. Springer (1999). 634 p.
- [33] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. BuongiornoNardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Rozza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 46, 465901 (2017).
- [34] А.Б. Гордиенко, Д.И. Филиппов. *ФТТ* **61**, 6, 1065 (2019).
- [35] Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, С.И. Филиппов. *ФТТ* **54**, 9, 655 (2012).
- [36] Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *ФТП* **37**, 9, 1040 (2005).

Редактор Ю.Э. Кутяев