

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.225.2

ГЕНЕЗИС ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ИЗ ПОДРЕШЕТОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ MgSiN_2 И MgGeN_2

© 2010 Ю.М. Басалаев*, П.В. Демушин

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 17 декабря 2009 г.*

На основе метода функционала плотности с использованием метода подрешеток исследовано электронное строение орторомбических кристаллов MgSiN_2 , MgGeN_2 и их подрешеток. Зонную структуру орторомбических кристаллов сравнивали со структурой их гипотетических аналогов с решеткой халькопирита. Установлено происхождение особенностей структуры валентных зон исследуемых кристаллов из подрешеточных состояний, изменение которых в основном обусловлено взаимодействием атомов в катионных тетраэдрах SiN_4 и GeN_4 .

Ключевые слова: функционал плотности, метод подрешеток, тройные нитриды.

В последние годы бинарные (III—N) и тройные (II—IV—N₂) нитриды стали объектами многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Это обусловлено практическим интересом, поскольку кристаллы тройных нитридов II—IV—N₂ могут использоваться, например, как материалы для интегральных схем в оптоэлектронике, а керамические материалы (в частности, MgSiN_2 и MgGeN_2) благодаря их высокой теплопроводности перспективны в качестве теплопоглощающих элементов.

Первопринципные исследования зонной структуры кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 были проведены разными авторами [1—5] с использованием различных программных кодов, основанных на теории функционала плотности (DFT). Авторы [1] исследовали четыре тройных нитрида с решеткой халькопирита, в числе которых был рассмотрен гипотетический кристалл MgSiN_2 . Они установили, что структура валентных зон MgSiN_2 имеет типичный вид для большинства соединений семейства халькопирита. В работе [2] были получены и проанализированы зонные спектры вблизи краев зон для группы тройных орторомбических нитридов, включая кристаллы MgSiN_2 и MgGeN_2 . Авторы [2] установили, что оба кристалла являются непрямозонными со значениями прямой (E_g^d) и непрямой (E_g^{in}) запрещенных зон, равными 4,71, 4,31 и 3,55, 3,48 эВ для MgSiN_2 и MgGeN_2 соответственно. Сопоставление зонных структур для кристаллов MgSiN_2 и Mg_3N_2 выполнено в [3], где проведен детальный анализ строения верхней связки валентных зон и дна зоны проводимости, на основе которого установлено, что кристалл является прямозонным с экстремумами в точке Γ , отделенными $E_g^d = 4,35$ эВ. Теоретический анализ структурных и оптических свойств шести тройных орторомбических нитридов позволил авторам [4] изучить строение верхней связки валентных зон и дна зоны проводимости. Вычисленные значения оптической ширины запрещенной зоны для MgSiN_2 и MgGeN_2 равны 4,15 и 3,97 эВ соответственно. В работе [4] установлено, что вершина валентной зоны MgSiN_2 расположена в точке $U(0,5, 0, 0,5)$ зоны Бриллюэна, что характеризует его как непрямозонный кристалл. Расчеты электронного строения и химической связи изоэлектронного ряда соединений MgBX_2 ($B = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{P, As, Sb}$) с решеткой халькопирита, а также исследование орто-

* E-mail: ymbas@kemsu.ru

ромбических кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 реализованы в нашей работе [5], где были установлены признаки подобия и отличия в строении зон тетраэдрических и орторомбических кристаллов.

Целью настоящей работы является исследование из первых принципов в рамках теории функционала плотности (DFT-LDA) с использованием метода подрешеток электронного строения орторомбических кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 и их гипотетических аналогов со структурой халькопирита.

Методы расчета. Электронное строение кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 вычисляли в рамках теории функционала плотности (DFT-LDA), составляющей основу программного кода PWscf [6] с использованием сохраняющих норму атомных псевдопотенциалов, генерированных этой программой. Кинетическую энергию для тетраэдрической и орторомбической модификации кристаллов обрывали на 40 и 70 Ry соответственно, что обеспечивало в обоих случаях сходимость по полной энергии на уровне 5 мэВ/атом. Электронную плотность вычисляли по методу специальных точек Монкхорста—Пака [7] на сетке $4 \times 4 \times 4$, дающей 11 специальных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для нахождения плотности состояний $N(E)$ использовали 110 специальных точек, генерированных на сетке $10 \times 10 \times 10$.

Идея метода подрешеток и принципы его реализации применительно к кристаллам с решеткой халькопирита изложены в работе [8]. Согласно методу подрешеток кристалл ABX_2 может быть представлен как совокупность отдельных подрешеток (A, B, X) или подрешеточных систем (AX_4 , BX_4), определяющих ближний порядок в кристалле.

Структурные параметры для гипотетических кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 с решеткой халькопирита вычисляли по формулам из работы [9], а параметры кристаллической решетки и координаты атомов орторомбических кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 брали из эксперимента [10]. На основе этих параметров проводили процедуру оптимизации геометрии кристаллов, которая показала, что оптимизированные параметры отличаются от исходных не более чем на 1—2 %.

Энергетическая структура кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 . Расчеты зон, аналогичные [5], но с использованием метода подрешеток, позволили нам установить происхождение особенностей энергетического зонного спектра кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 из подрешеток катионов (Mg, Si, Ge) и анионов N, а также подрешеточных систем типа катионных тетраэдров MgN_4 и SiN_4 (GeN_4). На рис. 1 представлены результаты такого расчета для кристалла MgSiN_2 .

Установлено, что взаимодействие между подрешетками катионов и анионов, реализуемое посредством обменного и донорно-акцепторного механизма при образовании связей Mg—N и Si(Ge)—N , проявляется в зонных спектрах катионных тетраэдров MgN_4 и SiN_4 по-разному. Основным эффектом состоит в уширении s -орбиталей атомов азота (на рис. 1, связка зон ниже -12 эВ) и имеет более сильное проявление в тетраэдрах с преимущественно ковалентной связью — SiN_4 и GeN_4 . Аналогичный эффект уширения s -орбиталей атомов Si (или Ge) имеет место для связки зон в интервале от -4 до -8 эВ (см. рис. 1). При образовании связей Mg—N в тетраэдрах MgN_4 обменный и донорно-акцепторный механизмы задействованы в одинаковых пропорциях (по 50 %). Такое ослабление связи существенно сказывается на изменении зонной структуры, что особенно заметно при сопоставлении с гипотетическим кристаллом GeSiC_2 [11], у которого все атомы образуют тетраэдрические связи только обменным путем, а подрешетки "катионов" Ge и Si фактически одинаково взаимодействуют с "анионами" C в тетраэдрах GeC_4 и SiC_4 . Поэтому соответствующие изменения зонной структуры при образовании связей между подрешеточными системами также фактически совпадают.

Для сопоставления электронного строения нитридов MgSiN_2 и MgGeN_2 , имеющих одинаковый химический состав, но разную кристаллическую структуру, был выполнен расчет зонной структуры и плотности состояний обоих соединений. На рис. 2 в качестве примера представлены результаты расчетов для MgGeN_2 .

Из сопоставления зонных спектров кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 со структурой халькопирита (CH) и β -феррита натрия (W) видно, что энергетическая структура орторомбических кри-

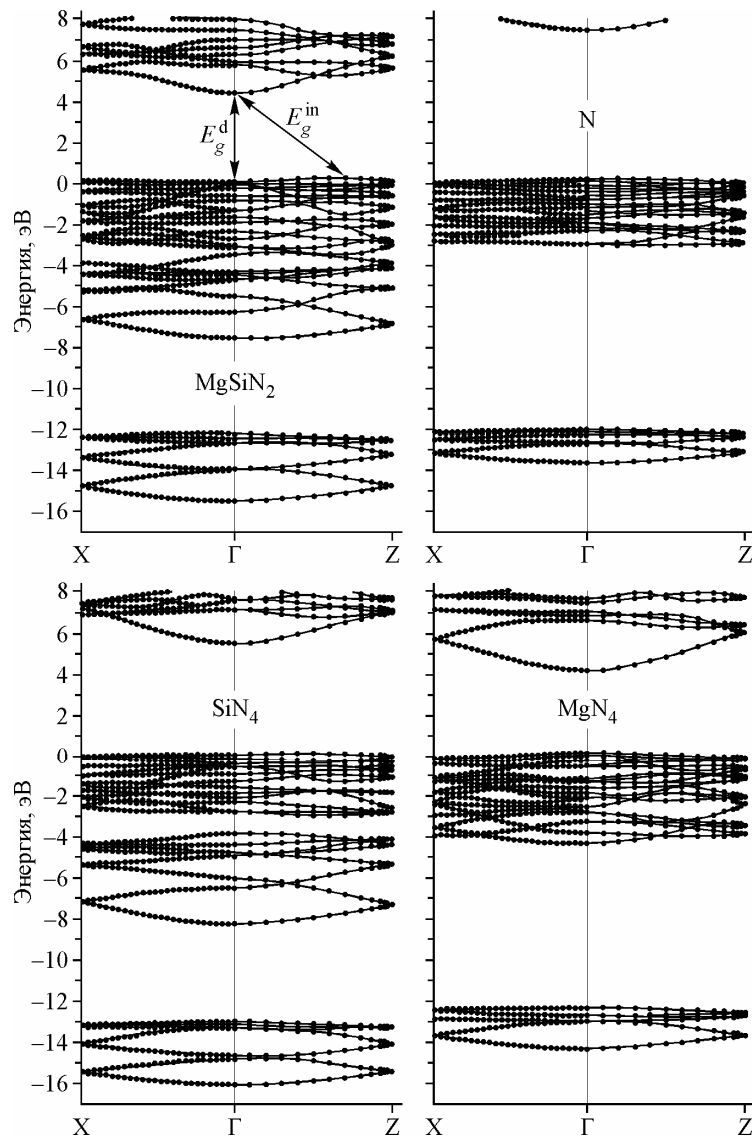


Рис. 1. Зонная структура орторомбического кристалла MgSiN_2 , его подрешетки N и катионных тетраэдров SiN_4 и MgN_4

сталлов гораздо сложнее, что обусловлено наличием в их элементарной ячейке 16 атомов, против 8 в ячейке халькопирита. Родственность структур прослеживается и в строении энергетических зон, которые в орторомбических MgSiN_2 и MgGeN_2 как бы "удваиваются" по сравнению с их тетрагональными аналогами.

Согласно нашим расчетам кристалл MgSiN_2 является непрямозонным, поскольку абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке Γ , а вершина валентной зоны реализуется на линии Γ —Z в точке с координатами $(0, 0, 0,7)$, где расположен абсолютный максимум. Для кристаллов MgGeN_2 абсолютный минимум зоны проводимости и абсолютный максимум валентной зоны реализуются в точке Γ . Вычисленные значения ширины запрещенной зоны MgSiN_2 равны $E_g^d = 4,32$ эВ, а $E_g^{\text{in}} = 4,56$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (4,7 эВ [9]) и результатами других расчетов, представленных выше. Установлено, что кристалл MgGeN_2 является прямозонным с шириной запрещенной зоны $E_g^d = 3,01$ эВ.

Характерной особенностью строения вершины валентной зоны MgSiN_2 и MgGeN_2 является наличие большого числа локальных максимумов в двух взаимно перпендикулярных направле-

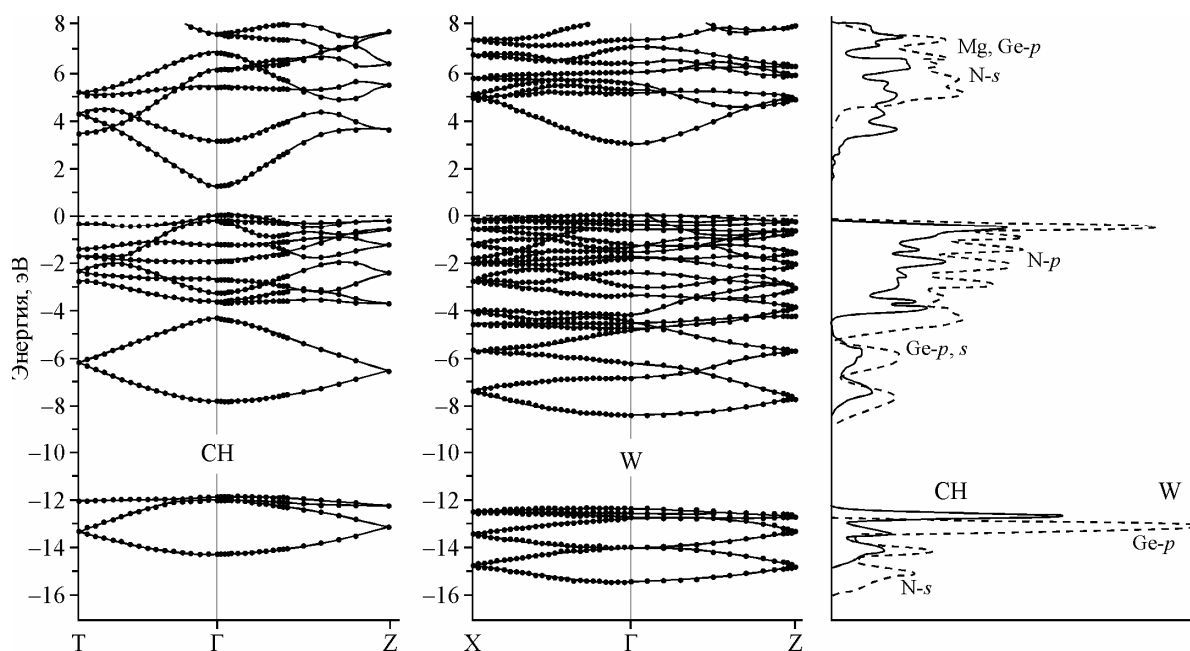


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний двух модификаций кристалла MgGeN_2 с решеткой: халькопирита (CH) и β -феррита натрия (W)

ниях Γ —Z и Γ —X, которые могут давать большое число прямых и непрямых переходов из валентной зоны в зону проводимости.

Анализ парциальных вкладов плотности состояний атомов для кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 показал, что нижняя связка валентных зон в интервале энергий от -12 до -16 эВ (см. рис. 2) образована преимущественно из s -состояний аниона (N), так же как в большинстве кристаллов семейства халькопирита. Наиболее интенсивный пик этой связки вблизи $-12,5$ эВ содержит вклады p -состояний катионов элементов IV группы (Si или Ge), что характеризует наличие sp^3 -гибридизации в рассматриваемых соединениях с тетраэдрической координацией атомов. Верхняя полоса валентной зоны от -8 эВ и выше является непрерывной и формируется в основном из p -состояний атомов азота. Уровни энергии, имеющие sp^3 -гибридизованные состояния атомов Si (Ge) и N, расположены в интервале от -8 до -6 эВ.

Дно зоны проводимости исследуемых кристаллов сформировано в основном из p -состояний катионов Si (Ge) и Mg, к которым примешиваются вклады s -состояний аниона N.

Расчеты из первых принципов в сочетании с методом подрешеток позволили установить генезис основных особенностей зонных спектров кристаллов MgSiN_2 и MgGeN_2 в структурных модификациях халькопирита и β -феррита натрия. Структура валентных зон орторомбических фаз соединений MgSiN_2 и MgGeN_2 почти идентична. Основные отличия сосредоточены вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости. Структура валентных зон в обеих модификациях содержит эффекты, обусловленные главным образом взаимодействием в тетраэдрах с преимущественно ковалентной связью — SiN_4 и GeN_4 . Понижение симметрии орторомбического кристалла по сравнению с его тетрагональным аналогом приводит к усложнению структуры валентных зон, которое заключается в "удвоении" зон халькопирита при сохранении энергетических интервалов соответствующих отдельным связкам зон. Эффект "удвоения" обусловлен наличием двух неэквивалентных атомов азота в кристаллах MgSiN_2 и MgGeN_2 со структурой β -феррита натрия.

Работа выполнена в рамках целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" 2009—2010 гг., регистрационный номер 2.1.1/1230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petukhov A.G., Lambrecht W.R.L., Segall B.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 7. – P. 4549 – 4558.
2. *Misaki T., Wu X., Wakahara A., Yoshida A.* // Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors IPAP Conf. – 2001. – Series 1. – P. 685 – 688.
3. *Fang C.M., de Groot R.A., Bruls R.J. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – **11**, N 25. – P. 4833 – 4842.
4. *Huang J.Y., Tang L-C., Lee M.H.* // J. Phys. Condens. Matter. – 2001. – **13**, N 46. – P. 10417 – 10431.
5. *Басалаев Ю.М., Демушин П.В., Рудь В.Ю.* // Изв. вузов. Физика. – Томск, 2008. – 46 с. – Деп. в ВИНТИ, 28.11.2008, № 914-В2008.
6. *Giannozzi P. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – **21**, N 39. – P. 395502 – 395521.
7. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188 – 5192.
8. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232 – 1235.
9. *Jaffe J.E., Zunger A.* // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**, N 4. – P. 1882 – 1906.
10. *Devid J., Laurent Y., Lang J.* // Bull. Soc.Fr. Minéral. Cristallogr. – 1970. – **93**. – P. 153 – 159.
11. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 9. – С. 93 – 94.