

УДК 538.9; 539.182

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В. КРИВОШЕЕВА, В.Л. ШАПОШНИКОВ, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроник, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 1 июня 2017*

**Аннотация.** Проведен анализ современных методов моделирования фундаментальных электронных свойств объемных полупроводников на основе теории функционала электронной плотности и предложена методика, учитывающая особенности полупроводниковых соединений. Описана последовательность действий по созданию модели исследуемого объекта и оценки ее адекватности. В качестве примера дано сравнение результатов расчетов электронных спектров и оптических функций  $\text{MoS}_2$ , полученных в рамках различных функционалов. Установлены параметры расчетов, дающие приемлемое описание свойств исследуемого материала в рамках представленной методики.

*Ключевые слова:* теория функционала электронной плотности, структурная оптимизация, запрещенная зона, диэлектрическая функция.

**Abstract.** An analysis of modern methods of modeling of the fundamental electronic properties of bulk semiconductors based on the electron density functional theory is performed and a technique taking into account the peculiarities of semiconductor compounds has been proposed. The procedure of creation of a model of the investigated object and an estimation of its adequacy is described. As an example the comparison of the results of calculations of electronic spectra and optical functions of  $\text{MoS}_2$  obtained in the framework of various functionals is given. The parameters which adequately describe the properties of investigated material in the framework of the presented technique are established.

*Keywords:* electron density functional theory, structural optimization, band gap, dielectric function.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 106, No. 4, pp. 70–76**  
**The methodology of modeling of electronic properties of bulk semiconductor compounds**  
**A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko**

### Введение

Для получения сведений об основном состоянии материала и его свойствах, не прибегая к дорогостоящим экспериментальным исследованиям, целесообразно проводить моделирование электронной структуры и оптических свойств объемных материалов с использованием первопринципных методов, которые исходят из известной информации о кристаллической структуре и типах атомов без введения каких-либо подгоночных параметров. Достоверные сведения о свойствах объемных и низкоразмерных структур позволяют получать методы, в основе которых лежит теория функционала электронной плотности (ФЭП).

Сочетание относительно невысоких требований к вычислительным мощностям с приемлемой точностью расчета делает теорию ФЭП универсальной основой для квантово-химического и физического моделирования свойств полупроводников. Основы ФЭП базируются на классической модели Томаса-Ферми для электронного газа [1, 2] и приближении Слэтера [3]. Во многих случаях при сопоставлении с экспериментальными данными ФЭП дает удовлетворительные результаты при относительно небольших затратах компьютерного

времени по сравнению с другими путями решения квантово-механических многочастичных задач [4].

Существенно облегчить вычисления электронной структуры исследуемого материала в рамках теории ФЭП помогает использование псевдопотенциалов (ПП) [5]. При конструировании ПП учитывается, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами, поэтому при построении моделей возможно разделение электронов на валентные, т. е. электроны внешних оболочек, и электроны внутренних оболочек, для описания которых вводится эффективный ПП, заменяющий кулоновский потенциал ядра.

Метод ПП позволяет наиболее эффективно осуществлять процедуру полной структурной оптимизации для элементарных ячеек, содержащих достаточно большое количество атомов (порядка 500) [5], однако расчет оптических свойств в рамках данного метода требует адекватного восстановления волновой функции и введения сложных поправок. Для этих целей более подходящим представляется метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с полным потенциалом [6], считающийся одним из самых точных при вычислении энергетического спектра соединений. Реализация метода ЛППВ требует больших вычислительных ресурсов, однако достаточно хорошо описывает состояния, лежащие выше уровня Ферми, что позволяет проводить расчеты диэлектрической функции. С учетом названных факторов авторами разработана методика моделирования фундаментальных электронных свойств объемных полупроводниковых соединений. Также показано, как на основе рассчитанных электронных свойств возможно моделировать оптические свойства таких материалов.

### Методика моделирования

Моделирование свойств объемного материала рассмотрено на примере расчета электронных и оптических свойств дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) с помощью первопринципного пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [7], реализующего метод ПП. В качестве входных параметров используются атомарная геометрия моделируемой системы (тип кристаллической решетки, координаты атомов, размер ячейки); параметр, задающий величину отсечки по энергии базиса плоских волн (в пакете VASP – параметр ENCUT); модели псевдопотенциала. Адекватность методики оценивается посредством сравнения расчетных данных с экспериментальными.

В качестве ПП выбран хорошо зарекомендовавший себя PAW (Projector-augmented wave) [8] потенциал. Расчет объемного  $\text{MoS}_2$  проводили с использованием различных функционалов [9] (табл.).

В начале моделирования для определения приемлемой для расчета величины энергии отсечки в базисе плоских волн (параметра ENCUT) выполняется тест, позволяющий определить, при каком значении полная энергия системы выходит в насыщение (рис. 1), то есть когда изменение параметра отсечки не приводит к резкому изменению энергии системы. С этой целью проводится расчет полной энергии при меняющихся с определенным шагом значениях ENCUT. Одновременно выполняется тест для определения достаточного количества точек в  $k$ -пространстве (рис. 2). Анализ полной энергии для объемного  $\text{MoS}_2$  свидетельствует о том, что расчет можно проводить уже при значении ENCUT = 380 эВ. Сравнение параметров, полученных при использовании ENCUT = 380 эВ и ENCUT = 410 эВ, не показало существенных различий в свойствах, поэтому можно сделать вывод, что использование большего значения данного параметра нецелесообразно, так как оно приводит к существенному увеличению дорогостоящего компьютерного времени. Из графика распределения энергии системы в зависимости от числа точек  $k$ -пространства (рис. 2) следует, что насыщение происходит при общем числе  $k$ -точек = 148, что в рассматриваемом случае соответствует распределению точек  $12 \times 12 \times 3$ .

После выбора функционала и входных параметров проводится полная структурная оптимизация системы. При расчете энергетического спектра объемных материалов применяются периодические граничные условия. Для описания ограниченных по одной

или нескольким координатам структур, таких как пленки (в данной работе не рассматриваются), необходимо построение «сверхъячейки», когда к заданной конфигурации материала добавляется «слой» вакуума, позволяющий ограничить влияние соседних слоев материала. При таком подходе удовлетворяются требования трехмерных периодических граничных условий и появляется возможность проводить расчет структур с пониженной размерностью.

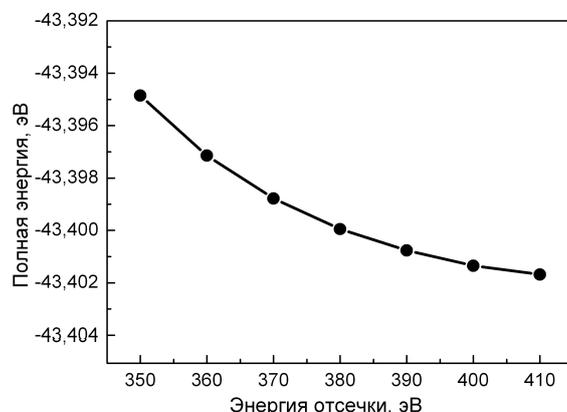


Рис. 1. Зависимости полной энергии системы объемного MoS<sub>2</sub> от энергии отсечки

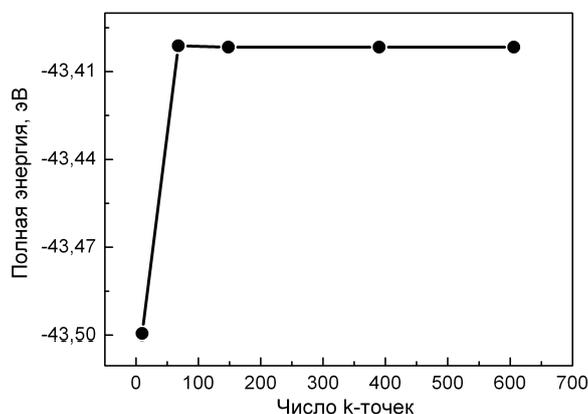


Рис. 2. Зависимость полной энергии системы объемного MoS<sub>2</sub> от выбранного количества точек в *k*-пространстве

### Результаты и их обсуждение

В таблице представлены параметры структуры, полученные в рамках различных функционалов, и их сравнение с имеющимися экспериментальными данными (приставка *pv* свидетельствует о том, что частично локализованные *p*-электроны рассматриваются как валентные). Очевидно, что наиболее близкие к эксперименту значения параметров решеток и величины энергетического зазора позволяют получить функционалы GGA PAW и PBE PAW. Электронные зонные структуры MoS<sub>2</sub>, рассчитанные с применением рассмотренных функционалов, представлены на рис. 3.

Таблица. Структурные параметры и значения ширины запрещенной зоны объемного MoS<sub>2</sub>, рассчитанные с применением различных функционалов

Функционал	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>d</i> <sub>Mo-S</sub> , Å	E <sub>g</sub> (Γ→К-Γ), эВ
GGA	3,189	14,389	4,511	2,416	1,374
LDA	3,124	12,064	3,861	2,383	0,725
PBE	3,183	14,138	4,441	2,413	1,396
GGA <i>pv</i>	3,197	14,028	4,387	2,420	1,336
LDA <i>pv</i>	3,131	12,062	3,853	2,387	0,517
PBE <i>pv</i>	3,191	14,112	4,423	2,417	1,367
Экспер.	3,16 [10, 11]	12,295 [10, 11]	3,89	2,383* [13], 2,42* [14]	1,29 [10, 12]

\*Данные других теоретических работ

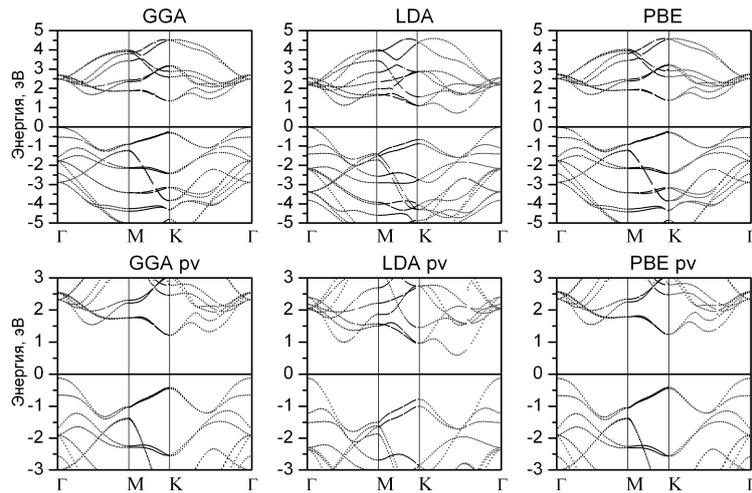


Рис. 3. Электронные зонные структуры объемного  $\text{MoS}_2$ , рассчитанные с применением различных функционалов. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

На рис. 4 приведены зависимости диэлектрической функции объемного  $\text{MoS}_2$ , рассчитанные в рамках PBE функционала с помощью методов ПП (*а, б*) и ЛППВ (*в*) вдоль двух направлений поляризации света.

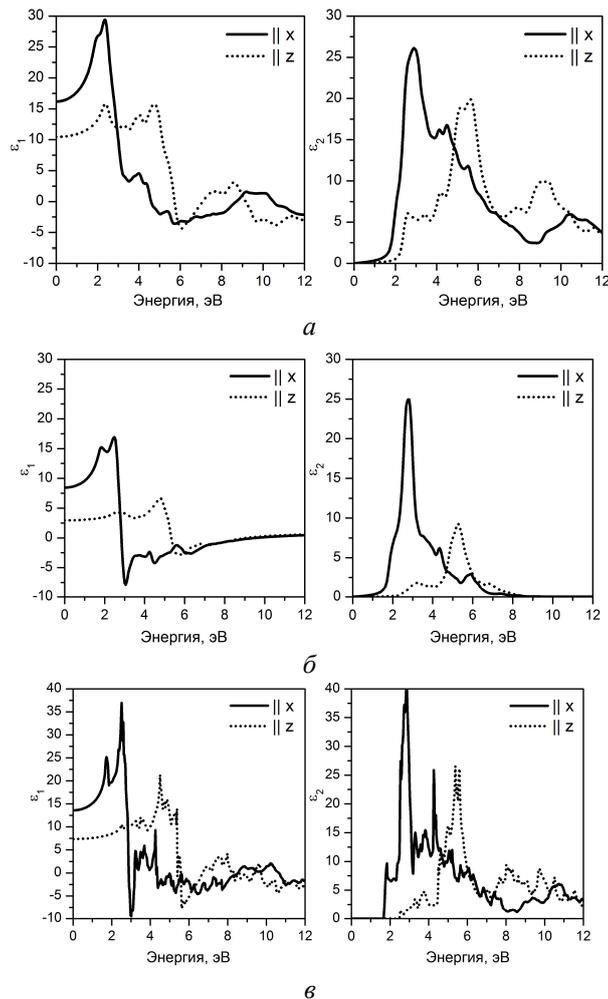


Рис. 4. Диэлектрическая функция объемного  $\text{MoS}_2$ , рассчитанная с помощью методов ПП (*а, б*) и ЛППВ (*в*) вдоль двух направлений поляризации света. *а* – расчет выполнен в рамках LDA приближения, *б, в* – расчет выполнен в рамках PBE приближения

При рассмотрении метода ПП расчеты, выполненные с использованием LDA (рис. 4, а) и PBE (рис. 4, б) функционалов, показали существенную разницу в форме пиков и в точке начала роста компонентов диэлектрической функции. Сравнение зависимостей, полученных при расчете методами как ПП, так и ЛППВ в рамках PBE и GGA приближений, не выявило сколько-нибудь существенных различий в характере и форме пиков, поэтому результаты для GGA приближения на рисунках не приведены. Очевидно, что наиболее детальное описание диэлектрической функции позволяет получить метод ЛППВ, тогда как использование метода ПП дает более схематичное представление об оптических свойствах материала.

Результаты, ранее представленные в работах [15–23] и полученные с использованием описанного алгоритма расчетов в рамках методов ПП и ЛППВ, показали качественное согласование с данными экспериментов и хорошее количественное совпадение при сопоставлении с результатами других теоретических расчетов.

### Заключение

Представлена методика моделирования из первых принципов в рамках теории функционала плотности атомной и электронной структуры, а также оптических свойств объемных полупроводниковых структур на примере дисульфида молибдена MoS<sub>2</sub>. Анализ методов, их особенностей и точности расчета зонных спектров и оптических свойств полупроводниковых соединений показал, что процедуру полной структурной оптимизации для полупроводниковых соединений эффективно проводить методом ПП, в то время как для расчета оптических свойств целесообразно использовать метод ЛППВ с полным потенциалом, достаточно хорошо описывающий состояния, лежащие выше уровня Ферми.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке совместного проекта БРФФИ-НЦНИ № Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов» и проекта БРФФИ № Ф17МС-017».*

### Список литературы

1. Thomas L.H. The calculation of atomic fields // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1927. Vol. 23, № 05. P. 542–548.
2. Fermi E. Statistical method of investigating electrons in atoms // Z. Phys. 1928. Vol. 48. P.73–79.
3. Slater J.C. A Generalized Self-Consistent Field Method // Phys. Rev. 1953. Vol. 91. P. 528–530.
4. Evarestov R.A. Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures: Symmetry and ab-initio Calculations of Nanolayers, Nanotubes and Nanowires. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015.
5. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 488 с.
6. Improving the efficiency of FP–LAPW calculations / M. Petersen [et al.] // Comp. Phys. Commun. 2000. Vol. 126, № 3. P. 294–309.
7. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
9. Van der Waals density functionals applied to solids / J. Klimeš [et al.] // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 195131 (1–13).
10. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy / R. Coehoorn [et al.] // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. P. 6195–6202.
11. Bromley R.A., Murray R.B., Yoffe A.D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials J. Phys. 1972. C 5. P. 759.
12. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1995. Vol. B7.
13. Kadantsev E.S., Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer // Sol. State Commun. 2012. Vol. 152. P. 909–913.
14. Adsorption and Diffusion of Lithium on MoS<sub>2</sub> Monolayer: The Role of Strain and Concentration / H.J. Chen [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 8. P. 2196–2203.
15. Ab initio modeling of the structural, electronic and optical properties of A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub> semiconductors V.L. Shaposhnikov [et al.] // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 205201 (1–9).
16. Structural, electronic and optical properties of II–IV–N<sub>2</sub> compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge) V.L. Shaposhnikov [et al.] // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. Vol. 245. № 1. P. 142–148.
17. Полупроводниковые свойства CrSi<sub>2</sub> с деформированной решеткой / А.В. Кривошеева [и др.] //

- Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 4. С. 402–407.
18. Electronic and magnetic properties of Mn-doped BeSiAs<sub>2</sub> and BeGeAs<sub>2</sub> compounds / A.V. Krivosheeva [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. P. 045507 (6 pp).
  19. Magnetic properties of semiconducting chalcopyrites / A.V. Krivosheeva [et al.] // *Physica Status Solidi (b)*. 2014. № 251 (5). P. 1007–1019.
  20. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // Доклады БГУИР. 2014. № 5 (83). С. 34–37.
  21. Krivosheeva A.V. Possibilities of band gap engineering in two-dimensional hexagonal dichalcogenides // *Proceedings of International Conference Nanomeeting-2015*. In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. Singapore, 2015. P. 161–168.
  22. Band gap modifications of two-dimensional defected MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // *Int. J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 12, № 8–9. P. 654–662.
  23. Theoretical study of defect impact on two-dimensional MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // *J. Semiconductors*. 2015. Vol. 36 (12). P. 122002 (6 pp).

### References

1. Thomas L.H. The calculation of atomic fields // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Vol. 23, № 05. P. 542–548.
2. Fermi E. Statistical method of investigating electrons in atoms // *Z. Phys.* 1928. Vol. 48. P.73–79.
3. Slater J.C. A Generalized Self-Consistent Field Method // *Phys. Rev.* 1953. Vol. 91. P. 528–530.
4. Evarestov R.A. *Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures: Symmetry and ab-initio Calculations of Nanolayers, Nanotubes and Nanowires*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015.
5. Behshedt F., Jenderlajn R. *Poverhnosti i granicy razdela poluprovodnikov*. M.: Mir, 1990. 488 s. (in Russ.)
6. Improving the efficiency of FP–LAPW calculations / M. Petersen [et al.] // *Comp. Phys. Commun.* 2000. Vol. 126, № 3. P. 294–309.
7. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
9. Van der Waals density functionals applied to solids / J. Klimeš [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 83. P. 195131 (1–13).
10. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy / R. Coehoorn [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. 35. P. 6195–6202.
11. Bromley R.A., Murray R.B., Yoffe A.D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials *J. Phys.* 1972. C 5. P. 759.
12. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1995. Vol. B7.
13. Kadantsev E.S., Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer // *Sol. State Commun.* 2012. Vol. 152. P. 909–913.
14. Adsorption and Diffusion of Lithium on MoS<sub>2</sub> Monolayer: The Role of Strain and Concentration / H.J. Chen [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 2196–2203.
15. Ab initio modeling of the structural, electronic and optical properties of AIBIVCV<sub>2</sub> semiconductors V.L. Shaposhnikov [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 205201 (1–9).
16. Structural, electronic and optical properties of II–IV–N<sub>2</sub> compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge) V.L. Shaposhnikov [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2008. Vol. 245. № 1. P. 142–148.
17. Poluprovodnikovye svojstva CrSi<sub>2</sub> c deformirovannoj reshetkoj / A.V. Krivosheeva [i dr.] // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2003. Т. 37, № 4. С. 402–407. (in Russ.)
18. Electronic and magnetic properties of Mn-doped BeSiAs<sub>2</sub> and BeGeAs<sub>2</sub> compounds / A.V. Krivosheeva [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. P. 045507 (6 pp).
19. Magnetic properties of semiconducting chalcopyrites / A.V. Krivosheeva [et al.] // *Physica Status Solidi (b)*. 2014. № 251 (5). P. 1007–1019.
20. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // Доклады БГУИР. 2014. № 5 (83). С. 34–37. (in Russ.)
21. Krivosheeva A.V. Possibilities of band gap engineering in two dimensional hexagonal dichalcogenides // *Proceedings of International Conference Nanomeeting-2015*. In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. Singapore, 2015. P. 161–168.
22. Band gap modifications of two-dimensional defected MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // *Int. J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 12, № 8–9. P. 654–662.
24. Theoretical study of defect impact on two-dimensional MoS<sub>2</sub> / A.V. Krivosheeva [et al.] // *J. Semiconductors*. 2015. Vol. 36 (12). P. 122002 (6 pp).

### **Сведения об авторах**

Кривошеева А.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Шапошников В.Л., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Борисенко В.Е., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

### **Адрес для корреспонденции**

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-88-69;  
e-mail: [anna@nano.bsuir.edu.by](mailto:anna@nano.bsuir.edu.by)  
Кривошеева Анна Владимировна

### **Information about the authors**

Krivosheeva A.V., candidate of physical and mathematical sciences, senior scientific researcher of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Shaposhnikov V.L., candidate of physical and mathematical sciences, senior scientific researcher of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Borisenko V.E., doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of the department of micro- and nanoelectronics, Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

### **Address for correspondence**

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university  
of informatics and radioelectronics  
tel. +375-17-293-88-69  
e-mail: [anna@nano.bsuir.edu.by](mailto:anna@nano.bsuir.edu.by)  
Krivosheeva Anna Vladimirovna