

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИЦЕНА И ГЕРМАНЕНА В РАМКАХ *AB INITIO* МОДЕЛИРОВАНИЯ

Булавко К.И., Усенко Е.Е.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Гвоздовский Д.Ч. – научн. сотр. НИЛ 4.4 НИЧ БГУИР

Описаны результаты моделирования структурных свойств силицена и германена, а также объёмных кремния и германия в гексагональной фазе с использованием программного комплекса VASP. Моделирование выполнено с применением функционалов PBE (с дисперсионной поправкой и без неё) и LDA. Проведен сравнительный анализ расчётных данных с экспериментальными результатами и теоретическими оценками других авторов. Установлено, что при переходе от объёмной к двумерной фазе уменьшаются межатомные расстояния при сохранении постоянной решётки.

Двумерные (2D) материалы привлекают внимание благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам, отличным от свойств их объёмных аналогов [1, 2]. Среди них особое место занимают силицен и германен – двумерные аллотропы кремния и германия соответственно, обладающие гофрированной сотовой решёткой [1, 2].

Силицен представляет интерес благодаря совместимости с существующей кремниевой технологией. В отличие от графена, обладающего планарной sp^2 -гибридизацией, силицен характеризуется смешанной sp^2/sp^3 -гибридизацией с высотой гофрировки порядка 0,44 Å [2]. Экспериментальный синтез силицена продемонстрирован на подложках Ag(111) ($a \approx 3,85$ Å) [3] и ZrB₂(0001) ($a \approx 3,65$ Å) [4]. Германен обладает сильным спин-орбитальным взаимодействием (≈ 24 мэВ), значительно превышающим аналогичную величину в графене ($<0,05$ мэВ) и силицене (1,55 мэВ), что делает его перспективным кандидатом для наблюдения квантового спинового эффекта Холла [5]. Синтез германена выполнен на подложках золота, серебра и платины [6, 7].

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию структурных параметров силицена и германена методом *ab initio* моделирования в программном комплексе VASP с предварительной верификацией методологии на объёмных кремнии и германии в гексагональной алмазоподобной фазе.

Расчёты полной энергии и структурных характеристик исследуемых материалов выполнены с использованием программного пакета VASP [8]. Моделирование проводилось с использованием трёх вариантов обменно-корреляционного функционала: LDA, PBE с дисперсионной поправкой (PBE + IVDW) и PBE без дисперсионной поправки. Для каждого функционала использовался соответствующий файл «POTCAR», в котором содержатся данные о псевдопотенциалах валентных электронов. Расчёт проводился без учёта спиновой поляризации.

Исследование проводилось для четырёх систем: объёмного кремния (лонсдейлит, mp-165 [9]) и германия (4H-Ge, mp-1091415 [10]) в структуре P6₃/mmc, а также силицена и германена. Элементарные ячейки силицена и германена содержат по два атома с параметрами решётки $a = 3,849$ Å (Si) и $a = 4,050$ Å (Ge). Вакуумный промежуток порядка 12 Å вдоль оси z обеспечивает отсутствие межслоевого взаимодействия.

Оптимизация расчётных параметров выполнена в два этапа. Сходимость по k -сетке достигнута при $9 \times 9 \times 1$ для 2D-структур (NSW = 0, IBRION = -1, ISIF = 3, ENCUT = 400 эВ). Сходимость по энергии обрезания достигнута при ENCUT = 400 эВ. Структурная релаксация: ENCUT = 400 эВ, k -сетка $9 \times 9 \times 1$, NSW = 60, IBRION = 2, ISIF = 3, $c = 12$ Å (для 2D). Для объёмных материалов – k -сетка $9 \times 9 \times 5$ с полной релаксацией.

Верификация расчётной методологии проведена на объёмных кремнии в структуре лонсдейлита (P6₃/mmc) и германии в структуре 4H-Ge (P6₃/mmc). Справочные параметры кремния: $a = 3,83$ Å, $c = 6,33$ Å, плотность 2,32 г/см³, ширина запрещённой зоны 0,44 эВ [9]. Справочные параметры германия: $a = 4,00$ Å, $c = 13,16$ Å, плотность 5,28 г/см³, Ge–Ge = 2,45 Å [10]. Результаты релаксации обеих систем представлены в таблице 1.

Установлено, что для объёмного кремния наилучшее согласие со справочными данными демонстрирует LDA ($a = 3,831$ Å, отклонение 0,03 %). Для германия – PBE + IVDW ($a = 4,040$ Å, отклонение 1,0 %). Межатомные расстояния Ge–Ge для всех функционалов (2,434 - 2,502 Å) находятся вблизи справочного значения 2,45 Å. PBE без дисперсионной поправки даёт аномальное межатомное расстояние Si–Si (3,182 Å вместо 2,35 - 2,37 Å), что указывает на необходимость учёта ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Выполнена полная структурная оптимизация свободностоящих силицена и германена. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными для силицена [3, 4] и теоретическими расчётами для германена [5 - 7]. Структурные параметры обеих двумерных систем представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Структурные параметры исследуемых материалов

Материал	Параметр	Обменно-корреляционный функционал			Справ. данные
		PBE + IVDW	LDA	PBE	
Объёмный кремний	Постоянная решётки a , Å	3,815	3,831	3,850	3,83 [9]
	Полная энергия, эВ/атом	-5,725	-6,084	-5,413	–
	Межатомное расстояние, Å	2,359	2,370	3,182	2,35 / 2,37[9]
Объёмный германий	Постоянная решётки a , Å	4,040	3,970	4,082	4,00 [10]
	Полная энергия, эВ/атом	-4,766	-5,263	-4,483	–
	Межатомное расстояние, Å	2,475	2,434	2,502	2,45 [10]
Силицен	Постоянная решётки a , Å	3,847	3,818	3,865	3,65 - 3,89 [3, 4]
	Полная энергия, эВ/атом	-4,976	-5,287	-4,782	–
	Межатомное расстояние, Å	2,271	2,249	2,277	2,24 - 2,28 [3, 4]
Германен	Постоянная решётки a , Å	4,036	3,970	4,058	3,97 - 4,06 [5 - 7]
	Полная энергия, эВ/атом	-4,163	-4,554	-4,009	–
	Межатомное расстояние, Å	2,433	2,381	2,443	2,38 - 2,44 [5 - 7]

Расчётные значения постоянной решётки силицена (3,818 - 3,865 Å) хорошо согласуются с экспериментальными данными (3,65 - 3,89 Å) [3, 4]. Для германена постоянная решётки (3,970 - 4,058 Å) и высота гофрировки (0,649 - 0,697 Å) согласуются с теоретическими данными [5 - 7]. Германен характеризуется большими значениями всех структурных параметров по сравнению с силицином, что обусловлено большим ковалентным радиусом германия.

Анализ полученных результатов расчетов по всем четырём системам позволяет выделить ряд закономерностей. Постоянная решётки a при переходе от объёмной к двумерной фазе изменяется менее чем на 1 % для обоих элементов (Si: 3,815 → 3,847 Å; Ge: 4,040 → 4,036 Å для PBE + IVDW), тогда как межатомные расстояния сокращаются: для Si–Si с 2,36 до 2,27 Å (на 4 %), Ge–Ge с 2,47 до 2,43 Å (на 2 %). Это объясняется усилением sp^2 -компоненты связей в гофрированной двумерной решётке. Установлено, что объёмные фазы материалов энергетически стабильнее: -5,725 эВ/атом (*bulk Si*) против -4,976 эВ/атом (силицен) и -4,766 эВ/атом (*bulk Ge*) против -4,2 эВ/атом (германен) для PBE + IVDW.

Из трёх функционалов LDA и PBE + IVDW дают согласованные результаты для всех четырёх систем. Чистый PBE без дисперсионной поправки приводит к аномальным межатомным расстояниям в объёмном кремнии (3,18 Å вместо 2,35–2,37 Å), что делает учёт ван-дер-ваальсового взаимодействия обязательным при моделировании структурных свойств элементов IV группы таблицы Менделеева.

Полученные результаты создают методологическую базу для ряда дальнейших исследований. Верифицированная методология (PBE + IVDW, ENCUT = 400 эВ) может быть непосредственно применена к расчёту электронных свойств – зонной структуры и плотности состояний силицена и германена, включая оценку ширины запрещённой зоны, открываемой внешним электрическим полем [11]. Наличие данных по двум элементам IV группы позволяет распространить исследование на станен (Sn) и плюмбен (Pb), формируя полный ряд двумерных аллотропов группы IV с нарастающим спин-орбитальным взаимодействием.

Список использованных источников:

1. Spencer, M. J. S. *Silicene: Structure, Properties and Applications* / M. J. S. Spencer, T. Morishita // *Springer Series in Materials Science*. – 2016. – Vol. 235.
2. Cahangirov, S. *Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium* / S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 236804.
3. Vogt, P. *Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon* / P. Vogt [u др.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 155501.
4. Fleurence, A. *Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films* / A. Fleurence [u др.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 245501.
5. Ye, X.-S. *Tunable Electronic, Optical, and Thermal Properties of two-dimensional Germanene via an external electric field* / X.-S. Ye [u др.] // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – P. 2757.
6. Cahangirov, S. *Germanene, Stanene and Other 2D Materials* / S. Cahangirov // *Измирский технологический институт*.
7. Davila, M. E. *Germanene: The germanium analogue of graphene* / M. E. Davila [u др.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 072001.
8. Kresse, G. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set* / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.
9. *Materials Project. Silicon (mp-165), $P6_3/mmc$ [Электронный ресурс]*. – Режим доступа : <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-165>.
10. *Materials Project. Germanium (mp-1091415), $P6_3/mmc$ [Электронный ресурс]*. – Режим доступа : <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1091415>.
11. Drummond, N. D. *Electrically tunable band gap in silicene* / N. D. Drummond, V. Zolyomi, V. I. Fal'ko // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 075423.