

ISSN 1561-2430 (Print)
 ISSN 2524-2415 (Online)
 УДК 538.915
<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2022-58-4-424-430>

Поступила в редакцию 12.04.2022
 Received 12.04.2022

А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
 Минск, Республика Беларусь*

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2

Аннотация. Методом компьютерного моделирования в рамках приближений LDA, GGA и PBE определены электронные зонные структуры нитридных соединений MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2 и рассчитаны их оптические свойства. Установлено, что соединения с германием являются прямыми полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3,0 эВ (MgGeN_2) и 1,7 эВ (ZnGeN_2), тогда как соединения с кремнием оказываются непрямозонными с величиной энергетического зазора 4,6 эВ (MgSiN_2) и 3,7 эВ (ZnSiN_2). Анализ оптических свойств показал перспективы использования MgGeN_2 и ZnGeN_2 в оптоэлектронике.

Ключевые слова: зонная структура, ширина запрещенной зоны, диэлектрическая функция, нитридный полупроводник

Для цитирования. Кривошеева, А. В. Структура и оптические свойства нитридных полупроводников MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2 / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 424–430. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2022-58-4-424-430>

Anna V. Krivosheeva, Victor L. Shaposhnikov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR NITRIDES MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2

Abstract. Theoretical modeling within LDA, GGA, and PBE approximations was herein performed to determine the electronic band structures of MgGeN_2 , MgSiN_2 , ZnGeN_2 , and ZnSiN_2 nitride compounds and their optical properties. It is established that the compounds with germanium are direct-gap semiconductors with the band gap values of 3.0 eV (MgGeN_2) and 1.7 eV (ZnGeN_2), while the silicon-based compounds are indirect-gap semiconductors with the band gap values of 4.6 eV (MgSiN_2) and 3.7 eV (ZnSiN_2). Optical properties analysis showed the prospects of using MgGeN_2 and ZnGeN_2 in optoelectronics.

Keywords: band structure, band gap, dielectric function, semiconductor nitride

For citation. Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L. The structure and optical properties of semiconductor nitrides MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2 . *Vestsi Natsyianal'най akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 424–430 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2022-58-4-424-430>

Введение. Полупроводниковые соединения класса II-IV- V_2 , как показывают недавние исследования [1–5], представляют интерес для использования в качестве ферромагнитных полупроводников в спинтронных устройствах. Однако нитридные материалы из этой группы остаются наименее изученными, хотя и рассматриваются как потенциально перспективные для электроники и оптоэлектроники. До недавнего времени имелись только разрозненные сведения, относящиеся по большей части к 1960–1970-м гг., об экспериментальном получении отдельных представителей нитридных полупроводников, в частности, о синтезе небольшой группы тройных соединений II-IV- N_2 с орторомбической кристаллической решеткой [6–8]. Тем не менее, в связи с постоянным совершенствованием методик экспериментального синтеза и непрерывным поиском новых материалов и свойств, растет интерес к потенциальным возможностям ранее недостаточно изученных материалов [9]. Согласно экспериментальным данным, MgSiN_2 и MgGeN_2 являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 5,6 эВ [10] и 5,14 эВ [11] соответственно, в то время как ZnSiN_2 и ZnGeN_2 характеризуются значениями энергетического зазора в 3,64 эВ [12] и 2,67 эВ [13] соответственно. Теоретические расчеты зонных структур соедине-

ний ZnSiN_2 , ZnGeN_2 и ZnSnN_2 были представлены в [9, 14–16], однако сравнительные исследования оптических свойств целого класса нитридных полупроводников и оценка их применимости в оптоэлектронике не проводились.

В данной работе представлены сведения о кристаллической структуре, а также электронных и оптических свойствах тройных нитридных соединений MgGeN_2 , MgSiN_2 , ZnGeN_2 , ZnSiN_2 и проанализированы перспективы их дальнейшего применения.

Методика исследования. Согласно экспериментальным данным [17, 18], тройные соединения II-IV-N₂ могут образовывать несколько типов кристаллических решеток: гранцентрированную кубическую (ГЦК), как у цинковой обманки (пространственная группа $F\bar{4}3m$), объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ), как у халькопирита ($I\bar{4}2d$), и простую орторомбическую (ПО) ($Pna2_1$), представляющую собой модифицированную решетку вюрцита. В проведенном нами моделировании элементарные ячейки таких ГЦК-, ОЦТ- и ПО-фаз содержали по 8, 8 и 16 атомов соответственно [19]. Для каждого случая проводилась оптимизация постоянных решеток и соответствующих атомных позиций и были получены равновесные структурные параметры.

Полная оптимизация параметров кристаллических решеток соединений ZnGeN_2 , ZnSiN_2 , MgGeN_2 и MgSiN_2 осуществлялась в рамках теории функционала плотности с использованием первопринципного метода псевдопотенциала (код VASP [20]) с базисом на плоских волнах. Обменно-корреляционное взаимодействие описывали в рамках приближения локальной плотности (local-density approximation, LDA) [21], обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) [22] и приближения Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [23]. Энергия отсечки, определяемая параметром ENCUT, имела значение 520 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли линейным методом тетраэдров на сетке $9 \times 8 \times 10$ точек с центром в Г-точке. Изменение позиций атомов прекращали, когда силы, действующие на них, становились менее 1 мэВ/Å. В рамках метода присоединенных плоских волн с полным потенциалом (программный код WIEN2K [24]) с использованием приближения PBE [23] был проведен расчет фундаментальных электронных и оптических свойств названных материалов. Для оценки оптических свойств в соответствии с симметрией решетки вдоль трех основных кристаллографических направлений был выполнен расчет дипольного матричного элемента и комплексной диэлектрической функции на плотной сетке из $18 \times 15 \times 20$ точек. Межзонный вклад мнимой части диэлектрической функции (ϵ_2) был рассчитан в приближении случайных фаз, для определения соответствующей действительной части ϵ_1 было использовано соотношение Крамерса – Кронига.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что энергетически более выгодной по сравнению с ОЦТ- и ГЦК-фазами является ПО-фаза (рис. 1), для которой и проводили дальнейшие исследования. Были определены постоянные решеток и атомные позиции, при которых достигается минимум полной энергии системы. Рассчитанные величины параметров решеток и ширины запрещенной зоны по сравнению с экспериментальными данными [11] представлены в таблице (в скобках у E_g^{vasp} указан тип перехода: непр. – непрямой, пр. – прямой).

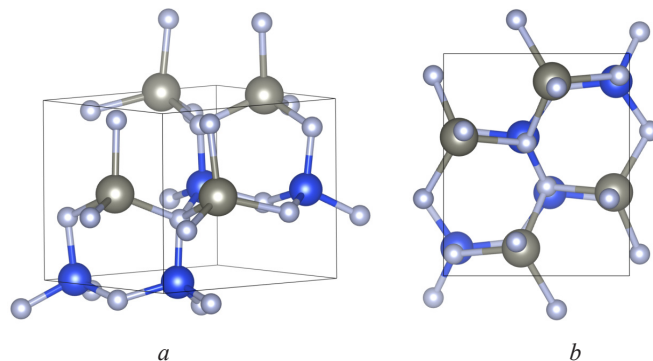


Рис. 1. Кристаллическая структура элементарной ячейки соединений MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 и ZnGeN_2 в ПО-фазе: *a* – вид сбоку; *b* – вид сверху. Большие сферы – атомы Mg(Zn), средние – атомы Si(Ge), маленькие – атомы N

Fig. 1. The crystal structure of MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , and ZnGeN_2 unit cells in a simple orthorhombic phase: *a* – side view; *b* – top view. Large spheres are Mg(Zn) atoms, medium ones are Si(Ge) atoms, small ones are N atoms

Постоянные решеток и ширина запрещенной зоны (эВ) MgSiN₂, MgGeN₂, ZnSiN₂ и ZnGeN₂, рассчитанные в рамках приближений GGA, LDA и PBE, в сравнении с экспериментальными данными

The lattice constants and band gap values (eV) of MgSiN₂, MgGeN₂, ZnSiN₂, and ZnGeN₂, calculated within the GGA, LDA, and PBE approximations, compared with the experimental data

Соединение	Приближение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> ^{эксп} , Å	<i>b</i> ^{эксп} , Å	<i>c</i> ^{эксп} , Å	<i>E_g^{vasp}</i> , эВ	<i>E_g^{wien}</i> , эВ	<i>E_g^{эксп}</i> , эВ
MgSiN ₂	LDA	5,238	6,405	4,952	5,31	6,47	4,97	4,58 (непр.)	4,03	5,6 [10]
	GGA	5,304	6,487	5,024				4,26 (непр.)		
	PBE	5,307	6,488	5,025				4,23 (непр.)		
MgGeN ₂	LDA	5,458	6,552	5,135	5,49	6,61	5,16	2,99 (пр.)	2,65	5,14 ^{теор} [11]
	GGA	5,546	6,654	5,224				2,66 (пр.)		
	PBE	5,545	6,655	5,223				2,65 (пр.)		
ZnSiN ₂	LDA	5,199	6,185	4,988	5,34	6,17	5,04	3,68 (непр.)	3,21	3,64 эВ [12]
	GGA	5,282	6,310	5,071				3,21 (непр.)		
	PBE	5,282	6,315	5,073				3,18 (непр.)		
ZnGeN ₂	LDA	5,400	6,353	5,144	5,57	6,43	5,19	2,05 (пр.)	1,67	2,67 эВ [13]
	GGA	5,506	6,490	5,245				1,69 (пр.)		
	PBE	5,511	6,497	5,249				1,69 (пр.)		

Примечание. Данные для постоянных решеток MgSiN₂ и MgGeN₂ взяты из работы [11], для ZnSiN₂ и ZnGeN₂ – из работы [19] и ссылок к ней.

Note. The data for MgSiN₂ and MgGeN₂ lattice constants are taken from [11], for ZnSiN₂ and ZnGeN₂ – from [19] and references therein.

Проведенная полная структурная оптимизация кристаллической решетки, расчет зонных диаграмм и плотностей электронных состояний соединений ZnGeN₂, ZnSiN₂, MgGeN₂, MgSiN₂ с использованием различных псевдопотенциалов показали, что наиболее близкие к экспериментальным данным параметры решеток могут быть получены с применением приближения PBE, тогда как наиболее близкие к экспериментальным значения ширины запрещенной зоны получены в рамках приближения LDA. Величины энергетических зазоров, рассчитанные с помощью WIEN2K (*E_g^{wien}*), показали хорошую корреляцию со значениями, полученными с помощью VASP в рамках приближения PBE (*E_g^{vasp}*).

Анализ зонных энергетических спектров показал, что ZnGeN₂ и MgGeN₂ являются прямо-зонными полупроводниками с переходом в точке Г, тогда как в соединениях ZnSiN₂ и MgSiN₂ непрямой переход является преобладающим. Сравнительный анализ электронных энергетических зонных диаграмм и плотностей электронных состояний исследуемых соединений, рассчитанных в рамках различных приближений, представлен на рис. 2. Очевидно, что полупроводниковый характер соединений, а также топология зон вблизи уровня Ферми при использовании различных приближений остаются неизменными.

У всех рассмотренных соединений имеется один хорошо выраженный минимум зоны проводимости (МЗП), расположенный в точке Г зоны Бриллюэна. В соединениях с германием максимум валентной зоны (МВЗ) также расположен в точке Г, что делает эти материалы прямозонными полупроводниками. У соединений с кремнием МЗП и МВЗ находятся в разных точках, кроме того, различные приближения по-разному описывают его положение в рамках одного материала в случае ZnSiN₂, при этом разница в энергетических значениях составляет десятки миллиэлектронвольт, что сопоставимо с погрешностью методов. В соответствии с результатами расчета, MgSiN₂ характеризуется наличием двух близких по энергиям МВЗ: 0,6 × Г – Z (основной минимум) и 0,25 × R – S, разница между которыми составляет 0,07 эВ. Такое поведение зонной структуры не меняется в зависимости от используемого приближения. У соединения ZnSiN₂ существуют два близких по значениям МВЗ: 0,2 × X – Г (LDA) и 0,75 × Г – Z (GGA, PBE), и разница между ними составляет 0,04 эВ (LDA) и 0,01 эВ (GGA, PBE). Дополнительно имеются два максимума, расположенных в точках 0,3 × R – S и 0,4 × S – Y, которые смещены вниз на 0,08 и 0,09 эВ соответственно.

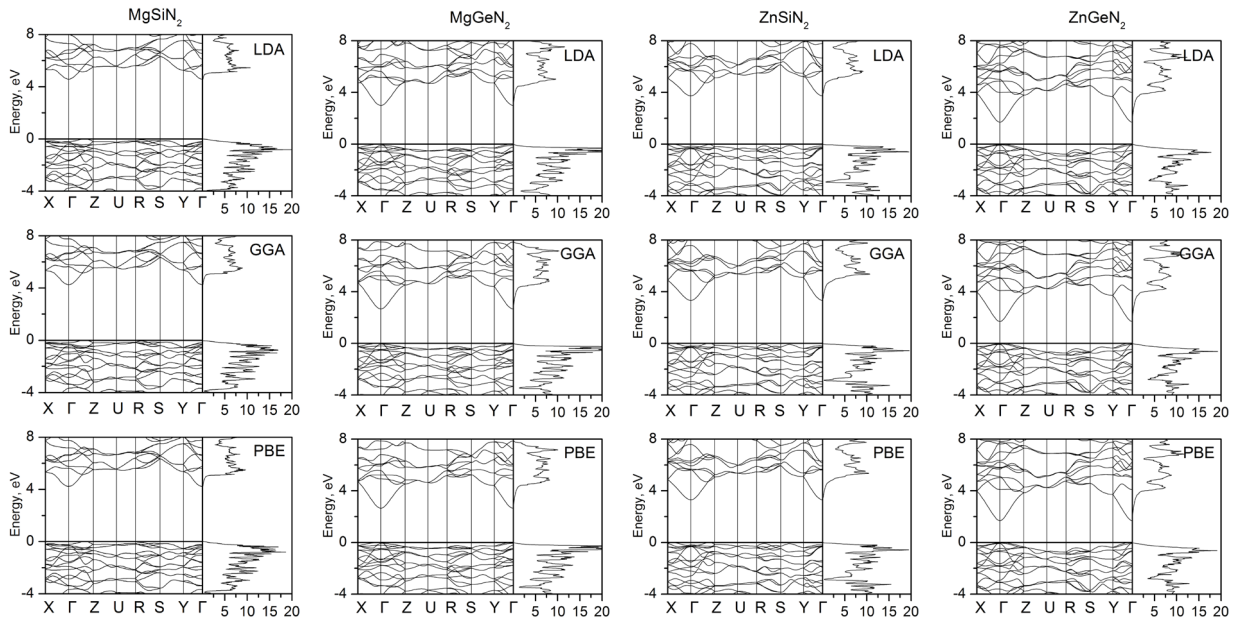


Рис. 2. Энергетическая структура электронных зон и плотности электронных состояний соединений MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2 , рассчитанные в рамках различных приближений; нуль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Fig. 2. The energy band structures and densities of electronic states of MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , and ZnGeN_2 compounds, calculated within different approximations; zero at the energy scale corresponds to the Fermi energy

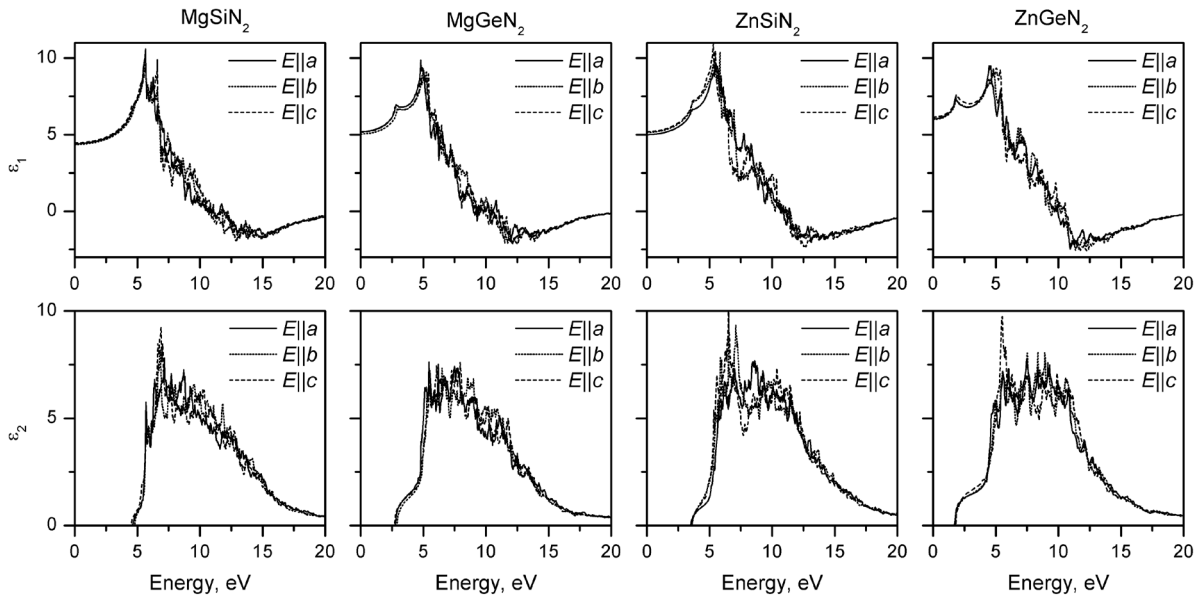


Рис. 3. Действительная (ϵ_1) и мнимая (ϵ_2) части диэлектрической функции соединений MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , ZnGeN_2 при различных направлениях поляризации света

Fig. 3. The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function of MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 , and ZnGeN_2 compounds at different directions of light polarization

Качественно вид зонных спектров, рассчитанных с помощью различных приближений, для каждого из четырех рассмотренных соединений меняется незначительно. Значения ширины запрещенной зоны ZnGeN_2 и ZnSiN_2 , полученные в рамках LDA, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными результатами [12, 13].

Оптические свойства в виде диэлектрической функции исследованных соединений представлены на рис. 3. Установлено, что для всех направлений поляризации света оптические спектры

характеризуются схожей формой кривых. Спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической функции MgGeN_2 имеют слабую анизотропию в рассмотренном диапазоне энергий фотонов, тогда как для остальных соединений наблюдаются более существенные различия в рассчитанных спектрах, особенно для ZnSiN_2 и ZnGeN_2 в направлении поляризации c . На оптических спектрах мнимой части диэлектрической функции MgGeN_2 и ZnGeN_2 фиксируется схожий старт и выраженный порог на графике функции ϵ_2 . Рост ϵ_2 в MgSiN_2 начинается с 4,5 эВ, MgGeN_2 – с 2,8 эВ, ZnSiN_2 – с 3,5 эВ и ZnGeN_2 – с 1,7 эВ, что коррелирует с тенденцией изменения значений ширины запрещенной зоны. Однако в исследованных материалах значения первых пиков в спектрах ϵ_2 расположены существенно выше по шкале энергии относительно значений первых прямых переходов, что свидетельствует об их слабой осцилляторной силе. Значения статической диэлектрической проницаемости (ϵ_0) для всех материалов оказались схожими: 4,4 (MgSiN_2); 5,1 (MgGeN_2); 5,0 (ZnSiN_2); 6,1 (ZnGeN_2).

Заключение. Методами из первых принципов проведены расчеты электронных и оптических свойств соединений MgSiN_2 , MgGeN_2 , ZnSiN_2 и ZnGeN_2 . Показано, что соединения с магнием являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 4,6 эВ для MgSiN_2 до 3,0 эВ для MgGeN_2 , в то время как ширина запрещенной зоны у соединений с цинком примерно на 1 эВ меньше и составляет от 3,7 эВ (ZnSiN_2) до 1,7 эВ (ZnGeN_2). Все рассмотренные соединения характеризуются одним ярко выраженным минимумом зоны проводимости в точке Γ , тогда как положение максимума валентной зоны варьируется в зависимости от элемента IV группы. В случае соединений с Ge он также расположен в точке Γ , что делает соединения MgGeN_2 и ZnGeN_2 прямозонными, тогда как содержащие кремний соединения являются непрямозонными полупроводниками. Анализ оптических свойств соединений позволяет сделать вывод о перспективности использования соединений на основе германия в оптоэлектронных приложениях.

Благодарности. Работа выполнена в рамках задания Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии». Авторы выражают признательность профессору В. Е. Борисенко за ценные советы и обсуждение полученных результатов.

Acknowledgments. This work was supported by the State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus “Materials science, novel materials and technologies”. The authors are grateful to Prof. V. E. Borisenko for valuable advices and fruitful discussions.

Список использованных источников

1. Wide-Gap Chalcopyrites / eds.: S. Siebentritt, U. Rau. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. – 260 p. <https://doi.org/10.1007/b105644>
2. Erwin, S. C. Tailoring ferromagnetic chalcopyrites / S. C. Erwin, I. Žutić // *Nat. Mater.* – 2004. – Vol. 3, № 6. – P. 410–414. <https://doi.org/10.1038/nmat1127>
3. Picozzi, S. Engineering ferromagnetism / S. Picozzi // *Nat. Mater.* – 2004. – Vol. 3, № 6. – P. 349–350. <https://doi.org/10.1038/nmat1137>
4. Room-Temperature Ferromagnetism in $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{GeP}_2$ Semiconductors / S. Cho [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, № 25. – P. 257203 (1–4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257203>
5. A new high- T_C ferromagnet: Manganese-doped CdGeAs_2 chalcopyrite / R. V. Demin [et al.] // *Tech. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 30, № 11. – P. 924–926. <https://doi.org/10.1134/1.1829344>
6. Eckerlin, P. Zur Kenntnis des Systems $\text{Be}_3\text{N}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$, IV. Die Kristallstruktur von BeSiN_2 / P. Eckerlin // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1967. – Vol. 353, № 5–6. – P. 225–235. <https://doi.org/10.1002/zaac.19673530502>
7. Wintenberger, M. Groupe spatial et ordre des atomes de zinc et de germanium dans ZnGeN_2 / M. Wintenberger, M. Maunay, Y. Laurent // *Mater. Res. Bull.* – 1973. – Vol. 8, № 9. – P. 1049–1053. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90109-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90109-8)
8. Cloitre, T. Epitaxial growth of ZnSiN_2 single-crystalline films on sapphire substrates / T. Cloitre, A. Sere, R. L. Aulombard // *Superlattices Microstruct.* – 2004. – Vol. 36, № 4–6. – P. 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2004.09.056>
9. Skachkov, D. Candidates for p-type doping of ZnGeN_2 / D. Skachkov, W. R. L. Lambrecht // *J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 127, № 7. – P. 075707 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.5132338>
10. Band gap and electronic structure of MgSiN_2 determined using soft X-ray spectroscopy and density functional theory / T. de Boer [et al.] // *Phys. Status Solidi (RRL)*. – 2015. – Vol. 9, № 4. – P. 250–254. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510043>
11. Structure and lattice dynamics of the wide band gap semiconductors MgSiN_2 and MgGeN_2 / M. Räsander [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 122, № 8. – P. 085705 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.4985775>
12. High-pressure synthesis of new compounds, ZnSiN_2 and ZnGeN_2 with distorted wurtzite structure / T. Endo [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1992. – Vol. 11, № 7. – P. 424–426. <https://doi.org/10.1007/BF00728730>

13. Larson, W. L. Synthesis and properties of ZnGeN₂ / W. L. Larson, H. P. Maruska, A. Stevenson // *J. Electrochem. Soc.* – 1974. – Vol. 121, № 12. – P. 1673–1674. <https://doi.org/10.1149/1.2401769>
14. Punya, A. Quasiparticle band structure of Zn-IV-N₂ compounds / A. Punya, W. R. L. Lambrecht, M. van Schilfgaarde // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84, № 16. – P. 165204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165204>
15. Lambrecht, W. R. L. Structure and phonons of ZnGeN₂ / W. R. L. Lambrecht, E. Allredge, K. Kim // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72, № 15. – P. 155202 (1–6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155202>
16. Limpijumnong, S. Electronic structure and optical properties of ZnGeN₂ / S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht // *MRS Proc.* – 1998. – Vol. 537. – P. G6.11 (1–6). <https://doi.org/10.1557/PROC-537-G6.11>
17. Maunaye, M. Preparation et proprietes de ZnGeN₂ / M. Maunaye, J. Lang // *Mater. Res. Bull.* – 1970. – Vol. 5, № 9. – P. 793–796. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90029-2)
18. Epitaxial growth and structural characterization of single crystalline ZnGeN₂ / L. D. Zhu [et al.] // *MRS Proc.* – 1998. – Vol. 537. – P. G3.8. <https://doi.org/10.1557/PROC-537-G3.8>
19. Structural, electronic and optical properties of II-IV-N₂ compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge) / V. L. Shaposhnikov [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2008. – Vol. 245, № 1. – P. 142–148. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743400>
20. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Ceperly, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperly, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45, № 7. – P. 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
22. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 46, № 11. – P. 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
23. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
24. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha [et al.]. – Vienna: Vienna University of Technology, 2018.

References

1. Siebentritt S., Rau U. (eds.) *Wide-Gap Chalcopyrites*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2006. 260 p. <https://doi.org/10.1007/b105644>
2. Erwin S. C., Žutić I. Tailoring ferromagnetic chalcopyrites. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, no. 6, pp. 410–414. <https://doi.org/10.1038/nmat1127>
3. Picozzi S. Engineering ferromagnetism. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, no. 6, pp. 349–350. <https://doi.org/10.1038/nmat1137>
4. Cho S., Choi S., Cha G.-B., Hong S. C., Kim Y., Zhao Y.-J. [et al.]. Room-Temperature Ferromagnetism in (Zn_{1-x}Mn_x)GeP₂ Semiconductors. *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, no. 25, pp. 257203 (1–4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257203>
5. Demin R. V., Koroleva L. I., Marenkin S. F., Mikhailov S. G., Novotortsev V. M., Kalinnikov V. T. [et al.]. A new high-T_C ferromagnet: Manganese-doped CdGeAs₂ chalcopyrite. *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, no. 11, pp. 924–926. <https://doi.org/10.1134/1.1829344>
6. Eckerlin P. Zur Kenntnis des Systems Be₃N₂–Si₃N₄, IV. Die Kristallstruktur von BeSiN₂. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (ZAAC)*, 1967, vol. 353, no. 5–6, pp. 225–235 (in German). <https://doi.org/10.1002/zaac.19673530502>
7. Wintenberger M., Maunaye M., Laurent Y. Groupe spatial et ordre des atomes de zinc et de germanium dans ZnGeN₂. *Materials Research Bulletin*, 1973, vol. 8, no. 9, pp. 1049–1053. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90109-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90109-8)
8. Cloitre T., Sere A., Aulombard R. L. Epitaxial growth of ZnSiN₂ single-crystalline films on sapphire substrates. *Superlattices and Microstructures*, 2004, vol. 36, no. 4–6, pp. 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2004.09.056>
9. Skachkov D., Lambrecht W. R. L. Candidates for p-type doping of ZnGeN₂. *Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 127, no. 7, pp. 075707 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.5132338>
10. Boer T. de, Boyko T. D., Braun C., Schnick W., Moewes A. Band gap and electronic structure of MgSiN₂ determined using soft X-ray spectroscopy and density functional theory. *Physica Status Solidi (RRL)*, 2015, vol. 9, no. 4, pp. 250–254. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510043>
11. Räsander M., Quirk J. B., Wang T., Mathew S., Davies R., Palgrave R. G., Moram M. A. Structure and lattice dynamics of the wide band gap semiconductors MgSiN₂ and MgGeN₂. *Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 122, no. 8, pp. 085705 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.4985775>
12. Endo T., Sato Y., Takizawa H., Shimada M. High-pressure synthesis of new compounds, ZnSiN₂ and ZnGeN₂ with distorted wurtzite structure. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, vol. 11, no. 7, pp. 424–426. <https://doi.org/10.1007/BF00728730>
13. Larson W. L., Maruska H. P., Stevenson A. Synthesis and properties of ZnGeN₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 1974, vol. 121, no. 12, pp. 1673–1674. <https://doi.org/10.1149/1.2401769>
14. Punya A., Lambrecht W. R. L., Schilfgaarde M. van. Quasiparticle band structure of Zn-IV-N₂ compounds. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, no. 16, pp. 165204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165204>
15. Lambrecht W. R. L., Allredge E., Kim K. Structure and phonons of ZnGeN₂. *Physical Review B*, 2005, vol. 72, no. 15, pp. 155202 (1–6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155202>

16. Limpijumnong S., Rashkeev S. N., Lambrecht W. R. L. Electronic structure and optical properties of ZnGeN₂. *MRS Proceedings*, 1998, vol. 537, pp. G6.11 (1–6). <https://doi.org/10.1557/PROC-537-G6.11>
17. Maunay M., Lang J. Preparation et proprietes de ZnGeN₂. *Materials Research Bulletin*, 1970, vol. 5, no. 9, pp. 793–796. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90029-2)
18. Zhu L. D., Maruska P. H., Norris P. E., Yip P. W., Bouthillette L. O. Epitaxial growth and structural characterization of single crystalline ZnGeN₂. *MRS Proceedings*, 1998, vol. 537, pp. G3.8. <https://doi.org/10.1557/PROC-537-G3.8>
19. Shaposhnikov V. L., Krivosheeva A. V., Arnaud D'Avitaya F., Lazzari J.-L., Borisenko V. E. Structural, electronic and optical properties of II-IV-N₂ compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge). *Physica Status Solidi B*, 2008, vol. 245, no. 1, pp. 142–148. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743400>
20. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Ceperly D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 1980, vol. 45, no. 7, pp. 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
22. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
23. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
24. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K., Kvasnicka D., Luitz J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna, Vienna University of Technology, 2018.

Информация об авторах

Кривошеева Анна Владимировна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krivosheeva@bsuir.by. <https://orcid.org/0000-0003-2364-3431>

Шапошников Виктор Львович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shaposhnikov@bsuir.by. <https://orcid.org/0000-0003-1498-7259>

Information about the authors

Anna V. Krivosheeva – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krivosheeva@bsuir.by. <https://orcid.org/0000-0003-2364-3431>

Victor L. Shaposhnikov – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shaposhnikov@bsuir.by. <https://orcid.org/0000-0003-1498-7259>