

03,09

Расчет из первых принципов фотопорога слоистого кристалла β -GaS

© З.А. Джахангирли^{1,2}, Ф.М. Гашимзаде¹, Д.А. Гусейнова¹, Б.Г. Мехтиев¹, Н.Б. Мустафаев¹¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан² Азербайджанский технический университет,
Баку, Азербайджан

E-mail: zakircahangirli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 1 марта 2016 г.)

Из первых принципов на основе метода функционала плотности рассчитан фотопорог слоистого кристалла β -GaS в зависимости от его толщины. Для моделирования конечной толщины кристалла использовался метод периодических пластин. Две соседние кристаллические пластины, состоящие из нескольких слоев, разделялись вакуумом толщиной в два слоя, что соответствует размеру элементарной ячейки объемного кристалла. Показано, что при толщине кристалла более 10 слоев фотопорог практически перестает зависеть от толщины кристалла.

1. Введение

Кристалл GaS принадлежит к группе моноклинных (GaS, GaSe, InSe) со сложной слоистой структурой, в которой каждый слой состоит из четырех чередующихся атомных плоскостей $X-M-M-X$, где $M = \text{Ga, In}$, а $X = \text{S, Se}$. Элементарная ячейка β -политипа указанных кристаллов содержит два слоя. Пространственная группа симметрии кристалла $R\bar{6}_3/mmc$ (D_{6h}^4). Все атомы находятся в кристаллографическом положении $4(f)$: $\pm(1/3, 2/3, z)$ и $\pm(1/3, 2/3, 1/2, -z)$. Для кристалла GaS: $z(\text{Ga}) = 0.1710$, $z(\text{S}) = 0.6016$. Параметры гексагональной решетки $a = 3.587 \text{ \AA}$, $c = 15.492 \text{ \AA}$ [1].

Как показано в работах [2,3], ультратонкие кристаллы GaS на различного рода подложках могут быть использованы в качестве высокочувствительных фотодетекторов. Кроме того, указанные выше моноклинные оказались перспективными для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Под фотопорогом подразумевается минимальная энергия, необходимая для перехода электрона из вершины валентной зоны в вакуум. Знание величины фотопорога необходимо для определения контактной разности потенциалов в гетероструктурах, применяемых в качестве преобразователей солнечной энергии. Нам известна всего одна работа, в которой рассчитан из первых принципов фотопорог только для монослойной толщины GaS [4]. Настоящая работа посвящена расчету фотопорога для различных толщин полупроводникового кристалла GaS. Для сравнения с результатами работы [4] рассчитан также фотопорог для монослоя GaS.

2. Метод расчета

Конечные толщины кристаллов моделировались сверхрешеткой из супер-ячеек кристаллов GaS, состоящих из нескольких слоев кристалла с вакуумом между ними. Наши оценки показали, что толщина вакуума приблизительно 18 \AA достаточна для пренебрежения

взаимодействием соседних супер-ячеек. Реально мы строили сверхрешетку из одной, двух и более элементарных ячеек кристалла GaS, а вакуум брали толщиной в одну элементарную ячейку. В результате получали вакуумный промежуток около $18.2\text{--}18.4 \text{ \AA}$, с учетом межслоевого промежутка. Для монослоя вакуумный промежуток при этом оказывается равным 25.7 \AA .

Расчет проведен в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн, реализованного в пакете программ ABINIT [5]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [6]. Численное интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с помощью разбиения $12 \times 12 \times 1$ со сдвигом $(0, 0, 0.5)$ от начала координат согласно схеме Монкхорста–Пака [7]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы Хартвигсена–Гоэдккера–Хаттера [8]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с максимальной кинетической энергией до 1350 eV , которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Равновесные значения параметров определены путем минимизации полной энергии с точностью 10^{-6} eV на элементарную ячейку. При этом равновесные положения атомов внутри элементарной ячейки кристалла определялись минимизацией сил Гелманна–Фейнмана, действующих на атомы. Процедура минимизации проводилась до тех пор, пока не достигалось значение модуля сил, меньшее 10^{-5} eV/\AA .

3. Обсуждение результатов

Анализ рассчитанных равновесных положений атомов (табл. 1) показывает, что структурное изменение для сверхрешеток из супер-ячеек, состоящих из нескольких слоев кристалла GaS с вакуумом между ними, незначительно, что и следовало ожидать, так как межслоевое взаимодействие в этих кристаллах слабое и удаленные слои мало влияют на геометрию ближайшего окружения

Таблица 1. Равновесные значения параметров структуры кристаллов GaS различной толщины

Число слоев	Межатомные расстояния, Å			Толщина слоя, Å	Толщина кристалла, Å	Межслоевое расстояние, Å	Толщина вакуума, Å
	<i>a</i>	<i>d</i> _{Ga-Ga}	<i>d</i> _{Ga-S}				
1*	3.58	2.45	2.33			–	18
1	3.487	2.36	2.27	4.47	4.47	–	25.74
2	3.489	2.36	2.27	4.47	12.04	3.096	18.30
4	3.49	2.36	2.27	4.47	27.18	3.096	18.44
6	3.49	2.36	2.275	4.47	42.32	3.096	18.22
8	3.49	2.36	2.275	4.47	52.99	3.096	18.41
10	3.49	2.36	2.275	4.47	72.60	3.097	18.24

Примечание. 1* — данные работы [4].

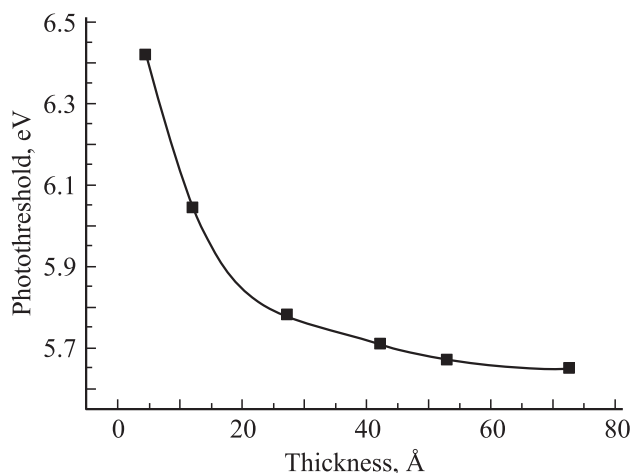
Таблица 2. Рассчитанные значения величины фотопорога монослойных GaS, GaSe и InSe

Монослой кристалла	Фотопорог, eV	Энергия максимума валентной зоны, eV[4]
GaS	6.42	–6.77
GaSe	6.03	–6.36
InSe	6.17	–6.51

атомов. В таблице также приведены толщина вакуума и значения параметров для монослоя из работы [4].

На рисунке показана зависимость величины фотопорога от толщины кристалла GaS. Величина фотопорога определяется разностью положений вакуума и уровня Ферми кристалла, положение которого в данном случае совпадает с потолком валентной зоны.

В работе [4] положение максимума валентной зоны монослоя GaS рассчитано более совершенным методом гибридного функционала [9], позволяющим получить абсолютные величины положений зон точнее, чем обычным методом приближения локальной плотности, который мы здесь используем. Тем не менее мы установили (табл. 2), что разности энергий максимумов валентных зон различных соединений из данной группы моно-



Зависимость величины фотопорога от толщины кристалла GaS.

халькогенидов довольно близки к результатам более совершенного метода расчета, использованного в [4]. Как видно из табл. 2, разность рассчитанных нами фотопорогов монослойных халькогенидов GaS и GaSe отличается от данных расчета [4] всего на 0.02 eV. Такое же малое отличие от данных расчета [4] наблюдается и для разности фотопорогов других монослойных халькогенидов. Мы полагаем, что это имеет место и для произвольных толщин кристаллов монохалькогенидов галлия и индия. Таким образом, результаты наших расчетов могут быть применены для расчета контактной разности потенциалов этих кристаллов. В частности, мы нашли, что разность максимумов валентных зон массивных кристаллов селенидов галлия и индия составляет 0.2 eV, что довольно близко к оценке, найденной из экспериментов по дифракции электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [10] и электролюминесценции [11].

Список литературы

- [1] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. Acta Cryst. **32**, 983 (1976).
- [2] P.A. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J.C. Idrobo, Y. Miyamoto, D.B. Geohegan, K. Xiao. Nano Lett. **13**, 1649 (2013).
- [3] J. Martínez-Pastor, A. Segura, J. Valdes, A. Chevy. J. Appl. Phys. **62**, 1477 (1987).
- [4] H.L. Zhuang, R.G. Hennig. Chem. Mater. **25**, 3232 (2013).
- [5] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. Comput. Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
- [6] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter. Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [8] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [9] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [10] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, A. Chevy. J. Appl. Phys. **80**, 3817 (1996).
- [11] N. Balakrishnan, Z.R. Kudrynskiy, M.W. Fay, G.W. Mudd, S.A. Svatek, O. Makarovskiy, Z.D. Kovalyuk, L. Eaves, P.H. Beton, A. Patane. Adv. Opt. Mater. **2**, 1064 (2014).