

03,12

## Влияние размерных эффектов на электронную структуру гексагонального теллурида галлия

© А.В. Кособуцкий<sup>1</sup>, С.Ю. Саркисов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: kosobutsky@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2018 г.)

С использованием методов теории функционала плотности выполнены расчеты электронной зонной структуры слоистого полупроводника GaTe гексагональной модификации. Структурные параметры объемного кристалла с симметрией  $\beta$ -политипа определены с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий и согласуются с экспериментальными данными для поликристаллических пленок в пределах 2%. Получены оценки положения экстремумов верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости относительно уровня вакуума для объемного  $\beta$ -GaTe и для ультратонких пластин с числом элементарных слоев от 1 до 10, что соответствует диапазону толщины 0.5–8 nm. Расчеты показывают, что гексагональный GaTe является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, варьирующейся от 0.8 eV в объемном материале до 2.3 eV в монослое.

Работа поддержана грантом № 8.2.18.2017 в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46378.052

### 1. Введение

Теллурид галлия (GaTe) относится к семейству слоистых кристаллов  $A^{III}B^{VI}$ , перспективных для использования в нелинейной оптике и оптоэлектронике. В отличие от слоистых сульфида и селенида галлия, имеющих гексагональную симметрию (наиболее общими политипами являются  $\beta$ -GaS и  $\epsilon$ -GaSe с идентичными по своей структуре слоями), объемные кристаллы теллурида галлия кристаллизуются преимущественно в моноклинной сингонии ( $m$ -GaTe с пространственной группой  $B2/m$ ). По своим электронным свойствам соединение  $m$ -GaTe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1.7 eV при комнатной температуре [1]. Намеренно легированные образцы GaTe, а также GaSe и их твердые растворы как правило демонстрируют проводимость  $p$ -типа [2], что можно связать с положением уровня зарядовой нейтральности в нижней половине запрещенной щели [3,4].

Выполненные в последние годы исследования нанослоев GaTe показали их высокую фоточувствительность и перспективность использования в качестве компонентов квазидвумерных (2D) ван-дер-ваальсовых гетероструктур [5,6], в которых различные по своему составу 2D слои располагаются друг над другом в требуемой последовательности с целью управления физическими свойствами и повышения производительности электронных устройств [7].

Возможность получения тонких пленок GaTe в гексагональной фазе ( $\beta$ -GaTe) была впервые показана в [8], где был также обнаружен переход  $\beta$ -GaTe  $\rightarrow$   $m$ -GaTe при

отжиге образца, позднее наблюдавшийся в [9]. В работе [10] методом вертикальной зонной плавки под высоким давлением инертного газа были выращены крупные монокристаллы  $\beta$ -GaTe и дана оценка их механических и оптических свойств. В работе [11] показано, что ультратонкие пластинки GaTe с числом слоев от 1 до 3, полученные методом микромеханического расслоения объемного кристалла  $m$ -GaTe, испытывают спонтанный переход в гексагональную фазу. Использование подложки GaAs (001) позволило в [12] вырастить методом молекулярно-пучковой эпитаксии гексагональные слои GaTe толщиной до  $\sim 90$  nm.

Опубликованные в литературе теоретические исследования гексагонального GaTe преимущественно фокусируются на рассмотрении характеристик единичного тетраэдра этого соединения (например, [13]). Целью настоящей работы является изучение влияния квантово-размерных эффектов на электронные свойства  $\beta$ -GaTe с различным числом элементарных слоев.

### 2. Метод расчета

Расчеты электронной структуры выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием приближения проективных присоединенных волн для учета электрон-ионного взаимодействия. Электронные волновые функции раскладывались в ряд по плоским волнам с максимальной энергией 50 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетках  $12 \times 12 \times 2$  для объемного кристалла и  $12 \times 12 \times 1$  для нанослоев. Моделирование квазидвумерных структур в

рамках подхода с использованием периодических граничных условий подразумевает использование суперъячеек, включающих пластину кристалла и вакуумный слой достаточной толщины, который вводится для устранения взаимодействий между трансляционно повторяющимися элементами. В настоящей работе использовались суперъячейки с количеством атомов от 4 до 40 и толщиной вакуумного промежутка не менее 15 Å.

Результаты расчетов структурных параметров слоистых кристаллов  $A^{III}B^{VI}$  существенно зависят от выбора обменно-корреляционного функционала [14]. Для получения более близких к эксперименту результатов требуется учитывать влияние сил Ван-дер-Ваальса, играющих важную роль в слоистых материалах. Функционал vdW-DF2-C09 показал высокую производительность в предыдущих исследованиях соединений  $A^{III}B^{VI}$  [3,14,15] и поэтому был выбран для расчетов параметров решетки  $\beta$ -GaTe в данной работе. Процесс оптимизации структуры останавливался, когда действующие на атомы силы понижались до значений менее 0.01 eV/Å. Все численные расчеты проводились в программном пакете Quantum ESPRESSO [16].

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура гексагонального GaTe. Слоистые полупроводники семейства  $A^{III}B^{VI}$ , такие как GaS, GaSe и InSe, демонстрируют многообразие кристаллических модификаций, обусловленное возможностью различного расположения элементарных слоев относительно друг друга. При этом все слои имеют одинаковое внутреннее устройство, характеризуются гексагональной симметрией, и представляют собой пакеты из четырех параллельных атомных плоскостей, в которых атомы VI и III групп чередуются в последовательности VI–III–III–VI. Кристаллическая структура объемного  $\beta$ -GaTe показана на рис. 1. Симметрия  $\beta$ -политипа описывается центросимметричной

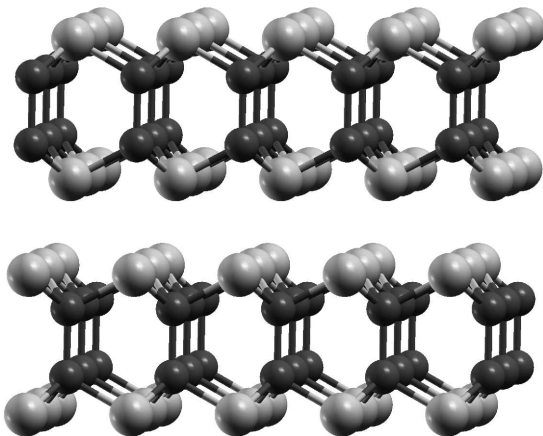


Рис. 1. Структура и расположение слоев в  $\beta$ -GaTe. Атомы металла обозначены шарами меньшего размера.

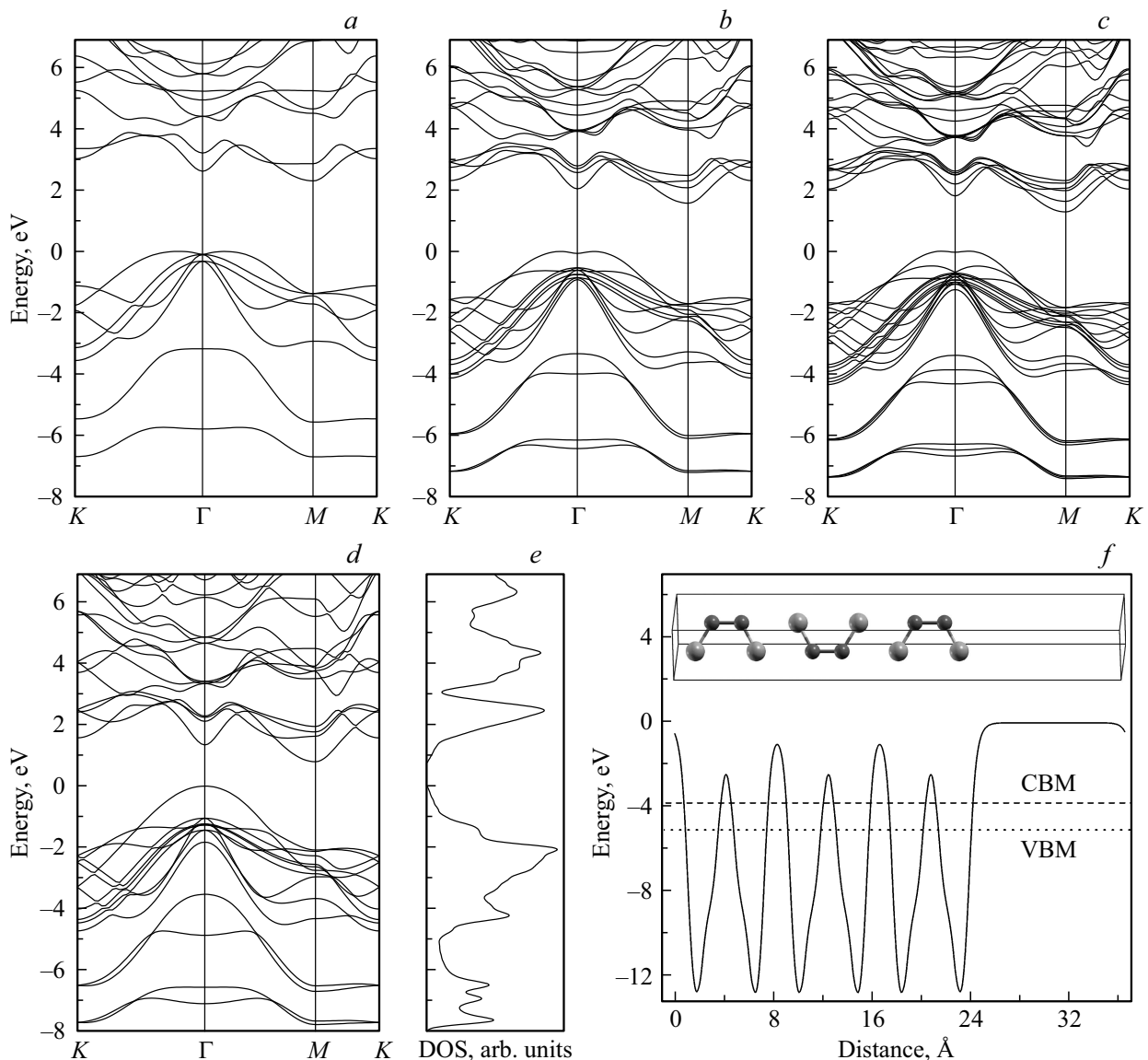
Таблица 1. Постоянные решетки  $a$  и  $c$ , толщина элементарного слоя  $d_{\text{intra}}$  и межслоевое расстояние  $d_{\text{inter}}$  кристалла  $\beta$ -GaTe (Å)

Метод	$a$	$c$	$d_{\text{intra}}$	$d_{\text{inter}}$
Теория	4.06	16.63	4.97	3.35
Эксперимент [8,11]	4.06	16.96		
Эксперимент [9]	4.1	16.38		

пространственной группой  $P6_3/mmc$ , в элементарной ячейке находятся 8 атомов из двух соседних слоев. Каждый атом теллура связан с тремя соседними атомами галлия, тогда как каждый атом галлия находится в тетраэдрическом окружении из трех атомов теллура и одного атома галлия. Отметим, что структура моноклинного GaTe является более сложной по сравнению с гексагональным кристаллом: в отличие от гексагональной модификации, в слоях  $m$ -GaTe присутствуют связи Ga–Ga, ориентированные как перпендикулярно слоям, так и вдоль слоев.

В табл. 1 приведены оптимизированные с использованием ван-дер-ваальсова функционала vdW-DF2-C09 постоянные решетки  $a$  и  $c$  соединения  $\beta$ -GaTe в сопоставлении с экспериментальными данными [8,9,11]. Теоретические данные согласуются с результатами измерений для поликристаллических образцов в пределах 2%. Сравнение рассчитанных межатомных расстояний в GaSe [14] и GaTe показывает, что длина связи Ga–Ga почти не меняется при замене атома Se на Te (2.43 и 2.42 Å соответственно), тогда как длина катион-анионной связи возрастает с 2.47 до 2.67 Å вследствие большего радиуса атома Te (1.37 Å) по сравнению с Se (1.18 Å). Это приводит к росту постоянных решетки и толщины элементарного слоя  $d_{\text{intra}}$  в  $\beta$ -GaTe на 4–8%. Интересно, что при переходе от  $\epsilon$ -GaSe к  $\beta$ -GaTe ширина ван-дер-ваальсовой щели  $d_{\text{inter}}$  также возрастает на ~5%, тогда как в  $\beta$ -GaS и  $\epsilon$ -GaSe величины  $d_{\text{inter}}$  являются довольно близкими [3].

3.2. Электронные свойства. Структурные параметры, полученные на этапе оптимизации решетки с использованием функционала vdW-DF2-C09, использовались при расчетах электронных зонных спектров объемного кристалла  $\beta$ -GaTe и нанослойных структур с числом элементарных слоев  $n = 1-10$ . При моделировании нанослоев брались структурные параметры объемного  $\beta$ -GaTe, поскольку слабые межслоевые взаимодействия практически не влияют на строение отдельного слоя. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Для удобства сопоставления зонных спектров на рис. 2,  $a-d$  отсчет энергий ведется от энергии последнего занятого уровня. Вычисления проводились в рамках стандартного приближения PBE-GGA, так как полученная с использованием ван-дер-ваальсового функционала дисперсионная зависимость  $E(k)$  не показывает принципиальных отличий [14].



**Рис. 2.** Зонные структуры пластинок гексагонального GaTe с числом слоев  $n$  от 1 до 3 соответственно (a-c), зонный спектр и плотность состояний объемного  $\beta$ -GaTe (d,e) и усредненный в плоскости (001) электростатический потенциал GaTe при  $n = 3$  (f) вдоль оси  $c$  ячейки, показанной на вставке.

Хорошо известно, что расчеты в рамках DFT приводят к заниженным значениям ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупроводников и изоляторов. Так, наши предыдущие расчеты для моноклинного  $m$ -GaTe в [3] дали  $E_g$  около 0.94 eV, тогда как типичным результатом измерений спектров фотолюминесценции и оптического поглощения для  $m$ -GaTe при комнатной температуре является  $E_g = 1.65\text{--}1.66$  eV [1,5]. С целью получения более близких значений  $E_g$  к результатам измерений оптической ширины запрещенной зоны, в настоящей работе использовалась систематическая поправка 0.72 eV к энергиям межзонных переходов нанослоев GaTe из расчетов в рамках DFT. Стоит отметить, что аналогичный способ коррекции величин межзонных переходов использовался в [17] для InSe и позволил получить очень хорошее

согласие с экспериментом при описании оптических свойств нанослоев селенида индия различной толщины.

В пренебрежении спин-орбитальными эффектами зонные спектры монослоя и объемного кристалла  $\beta$ -GaTe содержат соответственно 7 и 14 ветвей в интервале энергий от  $-8$  до  $0$  eV, соответствующем занятым состояниям. Анализ парциальных вкладов в полную плотность состояний  $\beta$ -GaTe показывает, что состояния в диапазоне от  $-13$  до  $-11$  eV имеют Te  $5s$ -характер. Энергетические уровни в диапазоне от  $-5$  до  $0$  eV сформированы путем гибридизации  $p$ -орбиталей галлия и теллура, с преимущественным вкладом последних. Состояния в окрестности вершины валентной зоны образованы из  $5p_z$ -орбиталей Te, которые ориентированы вдоль оси  $c$  гексагонального политапа и расположены вдоль

границ слоев. Нижние зоны проводимости (от  $\sim 0.8$  до  $3\text{ eV}$ ) имеют преимущественные вклады  $5p$ -орбиталей Te и  $4s$ -,  $4p$ -орбиталей Ga.  $4s$ -орбитали галлия также имеют значительный вклад в интервале от  $-8$  до  $-5\text{ eV}$ , где расположены связывающие и антисвязывающие состояния димера Ga–Ga.

Зонная структура монослойного GaTe имеет типичную форму для соединений  $A^{III}B^{VI}$  [13,18]. Вершина валентной зоны находится на линии  $\Gamma$ – $K$  двумерной зоны Бриллюэна, при этом на линии  $\Gamma$ – $M$  присутствует близкий по энергии локальный максимум, обеспечивающий дисперсионной зависимости в окрестности т.  $\Gamma$  симметричный вид (рис. 2, *a*). В отличие от GaS и GaSe [18], в монослой GaTe локальный минимум верхней валентной зоны в т.  $\Gamma$  лежит очень близко к более глубоким уровням, обусловленным  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями аниона. Переход от монослоя к структурам с большим количеством слоев сопровождается расщеплением энергетических зон, постепенным приближением максимума валентной зоны к т.  $\Gamma$  и сдвигом вниз находящегося в т.  $M$  дна зоны проводимости (рис. 2, *a–d*).

В табл. 2 представлены рассчитанные значения ширины неперямой и прямой (переход  $\Gamma_v$ – $\Gamma_c$ ) запрещенной щели гексагонального GaTe в зависимости от числа  $n$  элементарных слоев, а также энергетическое положение центра запрещенной щели ( $E_{BGC}$ ), максимума валентной зоны ( $E_{VBM}$ ) и минимума нижней зоны проводимости ( $E_{CBM}$ ) относительно уровня электрона в вакууме. Энергии  $E_{VBM}$  и  $E_{CBM}$  нанослоев определялись согласно выражениям

$$E_{VBM} = (\varepsilon_{VBM} - \Delta) - V_{vac}, \quad (1)$$

$$E_{CBM} = (\varepsilon_{CBM} + \Delta) - V_{vac}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{VBM}$ ,  $\varepsilon_{CBM}$  — энергетические уровни, определенные из решения уравнений Кона–Шэма,  $V_{vac}$  — электростатический потенциал в центре вакуумного слоя,  $\Delta = 0.36\text{ eV}$  — поправка, устраняющая занижение  $E_g$  как описано выше. Результаты расчетов электростатического потенциала на примере трехслойного  $\beta$ -GaTe показаны на рис. 2, *f*.

Стоит отметить, что использованный в (1), (2) способ коррекции валентных зон и зон проводимости не затрагивает положение центра запрещенной щели относительно уровня вакуума, который в точной DFT имеет конкретный физический смысл:  $E_{BGC} = -(I + A)/2$ , где  $I$  — потенциал ионизации,  $A$  — электронное сродство [19]. Сопоставление полученных результатов для монослоя GaTe с данными расчетов [13] с использованием ресурсозатратного метода гибридного функционала (табл. 2) показывает хорошее согласие — отличие наших расчетов от вычислений [13] не превышает  $0.12\text{ eV}$ . Это говорит о переносимости введенной в (1), (2) поправки для энергий зонной структуры на слои GaTe различной толщины, что позволяет получать оценки для нанослоев с большим числом  $n$ , где применение более сложных методов расчетов чрезвычайно затруднительно.

**Таблица 2.** Параметры зонной структуры  $\beta$ -GaTe в зависимости от числа слоев  $n$  ( $E_{g,i}$  — неперямая ширина запрещенной зоны,  $E_{g,d}$  — прямая ширина в т.  $\Gamma$ ;  $E_{BGC}$ ,  $E_{VBM}$ ,  $E_{CBM}$  — положение центра запрещенной щели и экстремумов валентной зоны и зоны проводимости (в eV). Для монослойного GaTe ( $n = 1$ ) в скобках приведены результаты расчетов с гибридным функционалом HSE06 [13])

$n$	$E_{g,i}$	$E_{g,d}$ ( $\Gamma$ )	$E_{BGC}$	$E_{VBM}$	$E_{CBM}$
1	2.30 (2.22)	2.71 ( $\sim 2.63$ )	−4.56 (−4.64)	−5.71 (−5.75)	−3.41 (−3.53)
2	1.58	2.11	−4.48	−5.27	−3.69
3	1.28	1.84	−4.44	−5.08	−3.80
4	1.13	1.69	−4.42	−4.98	−3.85
5	1.04	1.60	−4.40	−4.92	−3.88
10	0.88	1.44	−4.36	−4.80	−3.92
Объемный материал	0.79	1.34	−4.33	−4.73	−3.94

Как видно из табл. 2, с ростом  $n$  уровни  $E_{VBM}$  и  $E_{CBM}$  смещаются соответственно вверх и вниз по энергетической шкале, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на  $1.51\text{ eV}$  при переходе от изолированного монослоя к объемному материалу. Возрастание  $E_{VBM}$  означает понижение потенциала ионизации при увеличении толщины кристаллической пластинки  $\beta$ -GaTe. Согласно полученным нами данным,  $\Delta I = -0.79\text{ eV}$  при увеличении числа слоев от 1 до 5. Близкие результаты демонстрируют также расчеты для гексагонального сульфида галлия в [20]. Напротив, выполненные в [21] расчеты для моноклинной модификации GaTe не показывают заметной зависимости  $E_{VBM}$  от числа слоев и дают  $I = 5.09$ – $5.21\text{ eV}$  при  $n = 1$ – $5$ . В соответствии с оценками [21], изменение  $E_g$  соединения  $m$ -GaTe относительно мало (в пределах  $0.42\text{ eV}$  в интервале  $n = 1$ – $5$ ) и происходит преимущественно за счет изменения  $E_{CBM}$ . Таким образом, гексагональная модификация предоставляет больше возможностей по управлению шириной запрещенной щели.

Согласно полученным данным, величина  $E_g$  объемного  $\beta$ -GaTe составляет около  $0.8\text{ eV}$ , тогда как для слоистых сульфида и селенида галлия эксперимент дает соответственно  $2.5\text{ eV}$  и  $2.0\text{ eV}$  ( $T = 300\text{ K}$ ) [3]. Уменьшение  $E_g$  в ряду соединений  $GaX$  ( $X = S, Se, Te$ ) с увеличением массы аниона обусловлено понижением степени ионности связи Ga– $X$ . Следует отметить, что представленные в литературе экспериментальные данные для  $E_g$  гексагонального GaTe демонстрируют большой разброс. Так, из оптических спектров пропускания поликристаллических пленок  $\beta$ -GaTe в [9] определено значение ширины запрещенной щели в диапазоне  $1.75$ – $1.9\text{ eV}$ , тогда как для пластинок теллурида галлия, отщепленных от

слитка  $\beta$ -GaTe, в [10] получено  $E_g = 1.65$  eV. Последнее значение совпадает с измерениями для  $m$ -GaTe, что может говорить о присутствии моноклинной фазы в образце.

Фотолюминесцентные исследования гексагональных кристаллов  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , выращенных на подложке GaSe, в [22] обнаружили эмиссионный пик при 1.44 eV в спектре разбавленных твердых растворов ( $x \leq 0.05$ ). Этот результат неплохо согласуется с рассчитанным нами значением ширины прямой запрещенной щели 1.34 eV объемного  $\beta$ -GaTe. Приведенные в [22] теоретические оценки с обменным потенциалом mBJ (TB09), который в значительной степени компенсирует ошибку локального приближения DFT при описании положения зон проводимости полупроводников [23,24], также подтверждают понижение  $E_g$  в  $\beta$ -GaTe по сравнению с  $m$ -GaTe.

#### 4. Заключение

В представленной работе выполнены расчеты параметров зонной структуры слоистых кристаллов теллурида галлия гексагональной модификации. Рассмотрена кристаллическая упаковка  $\beta$ -политипа с числом элементарных слоев от 1 до 10. Получены оценки энергетического положения краев валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня вакуума. Результаты показывают непрямозонный характер запрещенной щели всех рассмотренных нанослоев и объемного кристалла. Энергия непрямого перехода принимает наибольшее значение в монослое ( $E_{g,i} = 2.3$  eV) и уменьшается при добавлении новых слоев вследствие сдвига вверх максимума валентной зоны и одновременного понижения минимума зоны проводимости. Рассчитанные энергии непрямого и прямого переходов для объемного  $\beta$ -GaTe соответственно составляют 0.79 и 1.34 eV. Полученные данные показывают, что гексагональная модификация дает больше возможностей по управлению шириной запрещенной щели по сравнению с моноклинным GaTe.

#### Список литературы

- [1] J.F. Sánchez-Royo, A. Segura, V. Muñoz. Phys. Status Solidi A **151**, 257 (1995).
- [2] Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев. ФТТ **59**, 1060 (2017).
- [3] V.N. Brudnyi, S.Yu. Sarkisov, A.V. Kosobutsky. Semicond. Sci. Technol. **30**, 115019 (2015).
- [4] A.V. Kosobutsky, S.Yu. Sarkisov, V.N. Brudnyi. J. Phys. Chem. Solids **74**, 1240 (2013).
- [5] P. Hu, J. Zhang, M. Yoon, X.-F. Qiao, X. Zhang, W. Feng, P. Tan, W. Zheng, J. Liu, X. Wang, J.C. Idrobo, D.B. Geohegan, K. Xiao. Nano Res. **7**, 694 (2014).
- [6] F. Wang, Z. Wang, K. Xu, F. Wang, Q. Wang, Y. Huang, L. Yin, J. He. Nano Lett. **15**, 7558 (2015).
- [7] И.В. Антонова. ФТП **50**, 67 (2016).
- [8] С.А. Семилетов, В.А. Власов. Кристаллография **8**, 877 (1963). [S.A. Semiletov, V.A. Vlasov. Sov. Phys.-Crystallogr. **8**, 704 (1964)].
- [9] E.G. Gillan, A.R. Barron. Chem. Mater. **9**, 3037 (1997).
- [10] N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, A.V. Timonina. J. Cryst. Growth **365**, 59 (2013).
- [11] Q. Zhao, T. Wang, Y. Miao, F. Ma, Y. Xie, X. Ma, Y. Gu, J. Li, J. He, B. Chen, S. Xi, L. Xu, H. Zhen, Z. Yin, J. Li, J. Rena, W. Jie. Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 18719 (2016).
- [12] C.J. Bae, J. McMahon, H. Detz, G. Strasser, J. Park, E. Einarsson, D.B. Eason. AIP Adv. **7**, 035113 (2017).
- [13] H.L. Zhuang, R.G. Hennig. Chem. Mater. **25**, 3232 (2013).
- [14] S.Y. Sarkisov, A.V. Kosobutsky, S.D. Shandakov. J. Solid State Chem. **232**, 67 (2015).
- [15] С.Ю. Саркисов, А.В. Кособуцкий, В.Н. Брудный, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **57**, 1693 (2015).
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [17] D.A. Bandurin, A.V. Tyurmina, G.L. Yu, A. Mishchenko, V. Zolyomi, S.V. Morozov, R.K. Kumar, R.V. Gorbachev, Z.R. Kudrynskiy, S. Pezzini, Z.D. Kovalyuk, U. Zeitler, K.S. Novoselov, A. Patané, L. Eaves, I.V. Grigorieva, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, Y. Cao. Nature Nanotechnol. **12**, 223 (2017).
- [18] D.V. Rybkovskiy, A.V. Osadchy, E.D. Obratsova. Phys. Rev. B **90**, 235302 (2014).
- [19] J.P. Perdew, M. Levy. Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [20] З.А. Джахангирли, Ф.М. Гашимзаде, Д.А. Гусейнова, Б.Г. Мехтиев, Н.Б. Мустафаев. ФТТ **58**, 1707 (2016).
- [21] J.A. Olmos-Asar, C.R. Leão, A. Fazzio. RSC Adv. **7**, 32383 (2017).
- [22] J.J. Fonseca Vega. Bandgap engineering of gallium telluride. PhD Thesis. University of California, Berkeley (2017). P. 53.
- [23] А.В. Кособуцкий, А.Б. Гордиенко. ФТТ **57**, 1922 (2015).
- [24] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalae. Solid State Commun. **199**, 17 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская