

## Варизонность 2D слоев CdTe в фазе сфалерита и в фазе с граничными атомами халькогена

© А.А. Гавриков<sup>1</sup>, В.Г. Кузнецов<sup>2,1</sup>, А.В. Колобов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: agavrikov@herzen.spb.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2023 г.

В окончательной редакции 5 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Уменьшение толщины полупроводников до предела в несколько монослоев часто приводит к появлению новых свойств материала. Для пластин теллурида кадмия как в фазе сфалерита, так и в инвертированной фазе методом теории функционала плотности исследована зависимость ширины запрещенной зоны от их толщины. Для фазы сфалерита характерно чередование слоев Cd–Te–Cd–Te, тогда как в инвертированной фазе порядок следования слоев Te–Cd–Cd–Te. Показано, что при использовании пластин толщиной от одного до нескольких монослоев можно получать варизонные структуры.

**Ключевые слова:** теллурид кадмия, 2D материалы, варизонность, монослой.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56958.5153C

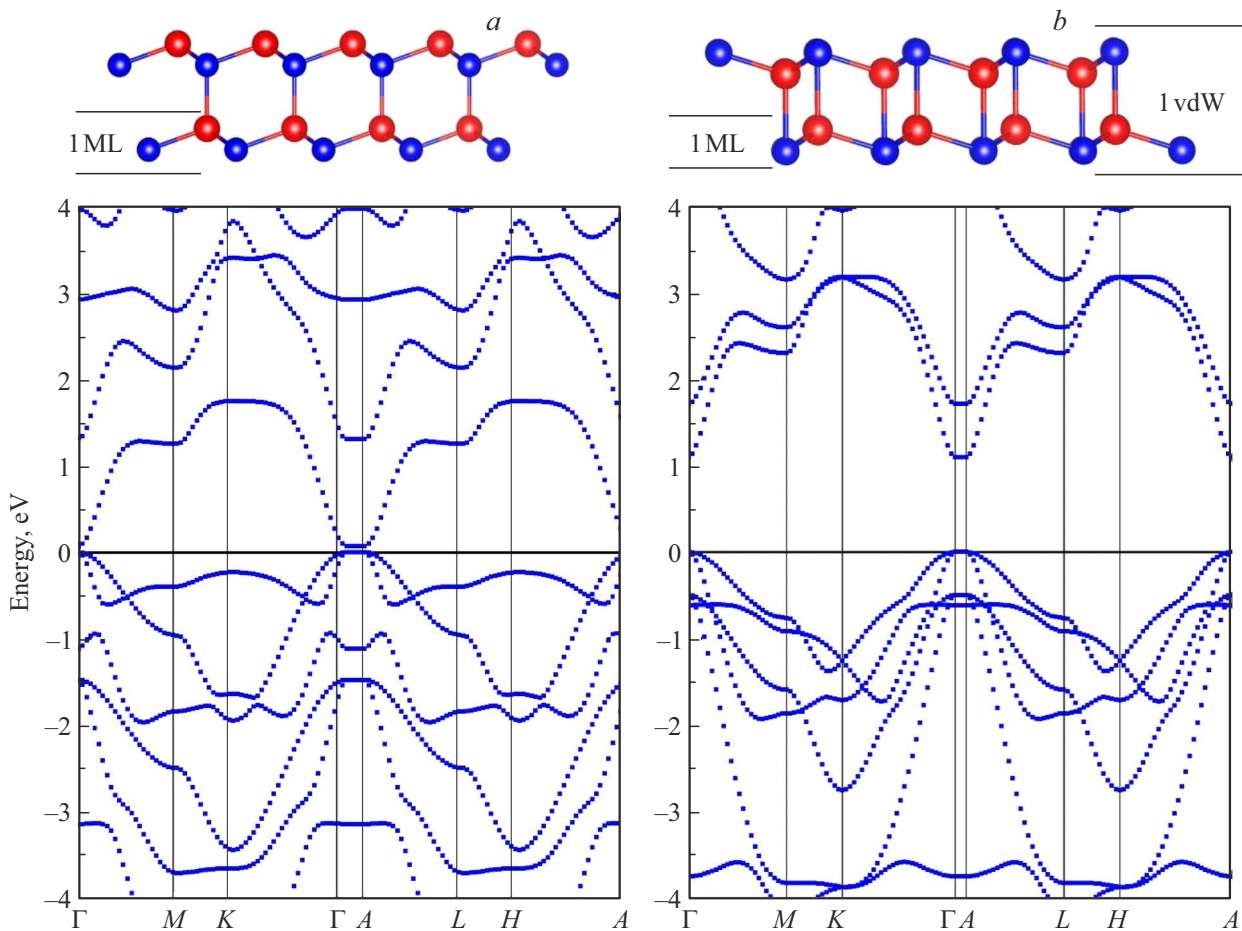
После открытия уникальных электронных свойств графена усилился интерес к поиску новых 2D материалов, особенно с полупроводниковыми свойствами, что привело к интенсивным исследованиям дихалькогенидов переходных металлов [1,2], полупроводников класса A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> [3], а также топологических изоляторов, таких как Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [4]. Во всех этих материалах ковалентно связанные слои удерживаются вместе слабыми силами ван-дер-Ваальса (вдВ), что объясняет их альтернативное название „вдВ-кристаллы“. Особый интерес представляет тот факт, что в большинстве таких материалов вдВ-щель образуется между атомными плоскостями из тяжелых атомов халькогена (Se, Te). Уменьшение толщины полупроводников до нескольких монослоев часто приводит к структурной релаксации и появлению новых свойств [5–8]. Это послужило стимулом для исследования электронной структуры 2D теллурида кадмия (CdTe) как в фазе сфалерита (цинковой обманки) толщиной 1–4 монослоя (ML), так и в фазе, сформированной инвертированными блоками inv-2ML (1 вдВ = inv-2ML) толщиной 1–3 блока. Для фазы сфалерита характерно чередование слоев Cd–Te–Cd–Te (рис. 1, *a*), в то время как вдВ-кристалл состоит из блоков 1 вдВ толщиной два монослоя, внешние плоскости которых образованы атомами халькогена, а атомы металла находятся внутри блока (рис. 1, *b*). Так как между структурой пластины 2ML в фазе сфалерита и инвертированной структурой пластины inv-2ML может существовать энергетический барьер, препятствующий структурной релаксации фазы сфалерита, инвертированная структура была сконструирована вручную посредством взаимной перестановки атомов Cd и Te в верхнем монослое. Под монослоем ML мы подразумеваем

рельефный слой Cd–Te (см. рис. 1). Ранее обе пластины 2ML и inv-2ML были полностью релаксированы методом теории функционала плотности (DFT) [5]. Оказалось, что inv-2ML энергетически более выгодна, чем 2ML (выигрыш в энергии на одну формульную единицу составил 271 мэВ).

В настоящей работе для полученных нами ранее релаксированных структур были выполнены расчеты энергетических зон, плотностей состояний (DOS) и парциальных плотностей состояний (PDOS) с помощью плосковолнового кода CASTEP [9,10] методом DFT в обобщенном градиентном приближении (GGA) с обменно-корреляционным функционалом в форме PBE [11] и вдВ поправками Grimme-D2 [12], как без учета спин-орбитального взаимодействия (SOC), так и с его учетом. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом были использованы скалярно-релятивистские псевдопотенциалы в расчетах без учета SOC и полностью релятивистские (*J*-зависимые) псевдопотенциалы — в расчетах с учетом SOC.

На рис. 1 приведены рассчитанные DFT-методом зонные структуры пластины 2ML CdTe в фазе сфалерита (рис. 1, *a*) и пластины inv-2ML (рис. 1, *b*). Ширина запрещенной зоны для 2ML пластины оказалась близкой к нулю, в то время как пластина inv-2ML является прямозонным в точке Г полупроводником с минимальным значением величины запрещенной зоны ~ 1 эВ.

На рис. 2 представлены графики изменения ширины запрещенной зоны для пластин и объемных кристаллов обеих фаз как с учетом SOC (красная линия), так и без учета SOC (синяя пунктирная линия). При этом надо иметь в виду, что приводимые на графиках значения ширины запрещенных зон недооценены на 50–60%, что



**Рис. 1.** Зонная структура CdTe в фазе сфалерита толщиной 2ML (*a*) и в инвертированной фазе толщиной 1 вdB-блок (inv-2ML) (*b*). Структуры 2ML и inv-2ML представлены в верхней части рисунка. Cd — красный цвет, Te — синий цвет. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

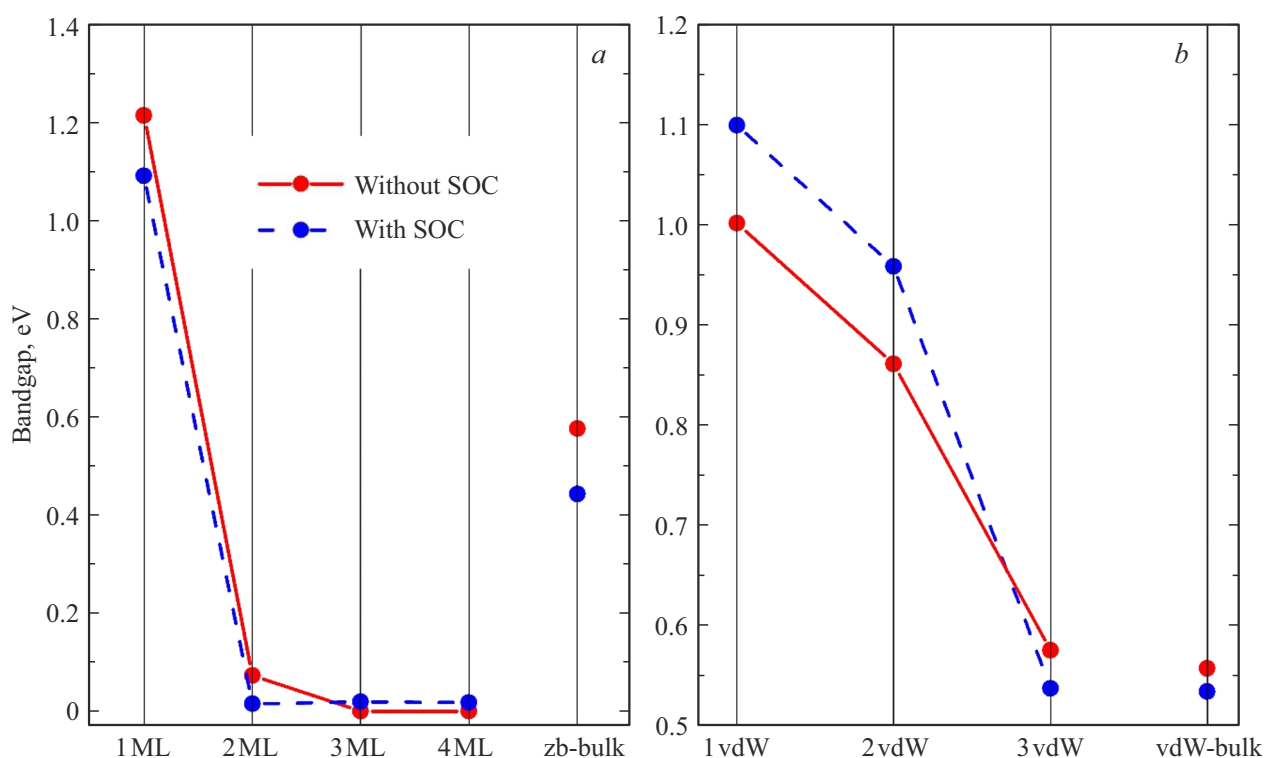
присуще методу DFT в приближении GGA для обменно-корреляционного функционала вследствие неполного исключения самодействия электрона [13,14]. Из рис. 2, *a* видно, что ширина запрещенной зоны мало изменяется при переходе от объемного CdTe в фазе сфалерита к пластине 2ML и имеет значение, близкое к нулю. При дальнейшем уменьшении толщины пластины до одного монослоя наблюдается резкое увеличение значения запрещенной зоны до 1.2 эВ. Также из рис. 2, *a* видно, что учет SOC приводит к значительному увеличению ширины запрещенной зоны только в случае объемного материала. Для пластины толщиной 1–4 монослоя CdTe учет SOC не приводит к существенному изменению ширины запрещенной зоны. На рис. 2, *b* представлен характер ее изменения для CdTe в инвертированной фазе. Видно, что при переходе от пластины толщиной 1 вdB-блок к пластине толщиной 3 вdB-блока и далее к объемному вdB-кристаллу происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Таким образом, на основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что для изготовления варизонных структур оптимальным будет использование пластины толщиной от одного до несколь-

ких монослоев CdTe в фазе сфалерита и одного или нескольких вdB-блоков в инвертированной фазе CdTe.

Сравнение полученной в данной работе теоретической зависимости ширины запрещенной зоны пластины CdTe от их толщины с опубликованными экспериментальными данными [7,8] показало непротиворечивость теоретических и экспериментальных результатов.

Расчитанные PDOS позволили определить, что верх валентной зоны CdTe как для объемного материала, так и для пластины толщиной 1–4 монослоя сформирован из *p*-состояний теллура, причем для тонких пластины имеются четко выраженные пики, число которых равно числу монослоев. Дно зоны проводимости включает в себя в равной степени *p*- и *s*-состояния Cd, а также *s*-состояния Te, при этом последние расположены выше по энергии.

В инвертированной фазе CdTe материал является прямым для всех толщин пластины, причем ширина запрещенной зоны уменьшается по мере увеличения количества вdB-блоков: от 1.1 эВ для пластины толщиной 1 вdB-блок до 0.6 эВ как для пластины толщиной 3 вdB-блока, так и для объемного вdB-кристалла



**Рис. 2.** Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от числа слоев CdTe в фазе сфалерита (a) и в инвертированной фазе (b). Красная прямая линия — с учетом спин-орбитального взаимодействия, синяя пунктирная линия — без учета спин-орбитального взаимодействия. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

(см. рис. 2, b). Учет SOC приводит к уменьшению запрещенной зоны на 0.1 эВ для пластин толщиной 1 и 2 вДВ-блока, и к ее незначительному увеличению на несколько сотых эВ для пластины из 3 вДВ-блоков и объемного вДВ-кристалла.

Из расчетов PDOS инвертированной фазы CdTe следует, что, как и в случае фазы сфалерита толщиной 1–4 монослоя, верх валентной зоны сформирован из  $p$ -состояний Te, а дно зоны проводимости в равной степени включает в себя  $p$ - и  $s$ -состояния Cd. Интересно отметить, что в случае вДВ-кристалла число пиков PDOS  $p$ -состояний Te в валентной зоне на один больше в случае предельно тонких пластин толщиной 1 вДВ-блок, что может быть связано с числом внешних атомных плоскостей, сформированных атомами халькогена.

Таким образом, в работе методом DFT в обобщенном градиентном приближении с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и с учетом ван-дер-ваальсовых поправок D2 выполнены расчеты зонных структур, электронных плотностей состояний, как полных, так и парциальных, для CdTe в фазе сфалерита для пластин толщиной 1–4 монослоя и для CdTe в инвертированной фазе для пластин толщиной 1–3 вДВ-блока. Исследован характер изменения величины запрещенной зоны этих материалов при изменении толщины пластин. Выполненные расчеты позволили сделать вывод о том, что для получения варизонных структур оптимальным

является использование толщин от одного до нескольких монослоев для CdTe в фазе сфалерита и от одного до нескольких вДВ-блоков для CdTe в инвертированной фазе.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00766).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 136805 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805
- [2] A. Kolobov, J. Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides* (Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2016) p. 355.
- [3] D.A. Bandurin, A.V. Tyurnina, G.L. Yu, A. Mishchenko, V. Zólyomi, S.V. Morozov, R.K. Kumar, R.V. Gorbachev, Z.R. Kudrynskiy, S. Pezzini, Z.D. Kovalyuk, U. Zeitler, K.S. Novoselov, A. Patanè, L. Eaves, I.V. Grigorieva, V.I. Faiko, A.K. Geim, Y. Cao. *Nature Nanotechnol.*, **12**, 223 (2017). DOI: 10.1038/nnano.2016.242
- [4] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang. *Physics*, **5**, 438 (2009). DOI: 10.1038/nphys1270

- [5] A.V. Kolobov, V.G. Kuznetsov, P. Fons, Y. Saito, D.I. Elets, B. Hyot. *Phys. Status Solidi RRL*, **15** (11), 2100358 (2021). DOI: 10.1002/pssr.202100358
- [6] B.T. Diroll, B. Guzelturk, H. Po, C. Dabard, N. Fu, L. Makke, E. Lhuillier, S. Ithurria. *Chem. Rev.*, **123** (7), 3543 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00436
- [7] R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva, D.A. Karlova, A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda. *Chem. Mater.*, **30** (5), 1710 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05324
- [8] R.B. Vasiliev, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yao, K. Sakoda. *Phys. Rev. B*, **95**, 165414 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.165414
- [9] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 2717 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/301
- [10] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. *Z. Krist. Cryst. Mater.*, **220**, 567 (2005). DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [12] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006). DOI: 10.1002/jcc.20495
- [13] J.P. Perdew. *Int. J. Quant. Chem.*, **28**, 497 (2009). DOI: 10.1002/qua.560280846
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048

Редактор А.Н. Смирнов

## Band gap variation of 2D CdTe slabs in the sphalerite phase and in the phase with boundary chalcogen atoms

A.A. Gavrikov<sup>1</sup>, V.G. Kuznetsov<sup>2,1</sup>, A.V. Kolobov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Reducing the thickness of semiconductors to the limit of a few monolayers often leads to emergence of new properties. In this work, the thickness dependence of the band gap of cadmium telluride slabs in both the sphalerite phase and in the inverted phase is studied using the density functional theory method. The sphalerite phase is characterized by Cd–Te–Cd–Te alternating atomic planes, while in the inverted phase the order of planes is Te–Cd–Cd–Te. It is shown that using slabs with a thickness of one to several monolayers variable-gap structures can be fabricated.