03,10

Выяснение особенностей зонной структуры нанопластин HgTe в ультратонком пределе

© В.Г. Кузнецов[1], А.А. Гавриков[2], А.В. Колобов[2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.kuznetsov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 26 октября 2025 г.
Принята к публикации 6 ноября 2025 г.

Методом функционала плотности в различных его вариантах с учетом спин-орбитального взаимодействия исследована зонная структура нанопластин теллурида ртути (HgTe) в пределе двух монослоев (2ML). Рассмотрены однослойная (1ML) и двуслойная (2ML) нанопластины HgTe в фазе сфалерита, а также объемный HgTe. Продемонстрировано, что сильное спин-орбитальное взаимодействие в сочетании с двумерным квантовым ограничением приводит к значительным изменениям в электронной зонной структуре ультратонких двумерных (2D) нанопластин HgTe и упорядоченности их пограничных зон по сравнению с трехмерным материалом. Расчеты зонной структуры 2D-нанопластин в ультратонком пределе выявили целый ряд особенностей: (i) характер зонной структуры 1ML-HgTe (инверсный/неинверсный порядок зон) зависит от вида используемого функционала плотности; (ii) правильная зонная структура 1ML-HgTe имеет неинверсный (нормальный) порядок зон, а сама нанопластина является прямозонным в точке Г полупроводником; (iii) в зонной структуре 2ML-HgTe отсутствует запрещенная зона и имеет место инверсный порядок зон; (iv) зонная структура 2ML-HgTe вблизи уровня Ферми обладает поведением, характерным для вейлевского полуметалла типа II.

Ключевые слова: теллурид ртути, 2D-нанопластины, инверсная зонная структура, вейлевский полуметалл типа II.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62130.255-25

1. Введение

Двумерные (2D) материалы представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для рационального проектирования микроэлектронных устройств с новыми функциональными возможностями в атомарно тонком пределе. Уменьшение толщины материала приводит, как правило, к изменению различных свойств и появлению новых интересных особенностей в электронной структуре. Открытие графена [1] вызвало взрывной интерес к поиску других 2D-материалов, важных для различных приложений в оптоэлектронике, спинтронике, солнечной энергетике [2,3] и т. д.

Большинство 2D-материалов, таких как гексагональный нитрид бора (h-BN), халькогениды металлов, дихалькогениды переходных металлов, получают из трехмерных (3D) слоистых структур посредством механического или химического расслоения отдельных слоев. Процесс расслоения облегчается тем, что отдельные слои, для которых характерна сильная ковалентная связь внутри слоя, удерживаются вместе слабыми ван-дерваальсовыми силами. Кроме того, помимо слоистых 3D-материалов, существует ряд таких, как, например, силицен и германен, которые имеют стабильные 2D-структуры и обладают широким спектром интересных свойств. Силицен был теоретически предсказан [4–9] как гофрированная (buckled) сотовая структура из атомов кремния (Si), имеющая электронную дисперсию, характерную для конуса Дирака. Силицен был успешно выращен на подложках Ag [10–13], Ir [14] и ZrB2 [15] и многими рассматривается как один из самых перспективных материалов для электронных устройств следующего поколения [7,9,12].

Халькогениды ртути HgX ($X = $ S, Se, Te) выделяются среди материалов группы A^{II}-B^{VI} своими необычными физическими свойствами, обусловленными бесщелевой зонной структурой и, как следствие, отсутствием энергетического порога рождения электрон-дырочных пар. Бесщелевой теллурид ртути (HgTe) можно рассматривать [16] одновременно и как полупроводник без запрещенной зоны, и как металл без свободных электронов при $T = 0$ K. С другой стороны, можно считать HgTe или полупроводником с пустой зоной проводимости и примыкающей к ней целиком заполненной валентной зоной, или же металлом с наполовину заполненной зоной, но с нулевой плотностью состояний на уровне Ферми [16].

В объемном HgTe состояния валентной 6-кратно вырожденной (с учетом спина) p-зоны, соответствующие неприводимому представлению (НП) Γ_{15}, при учете

спин-орбитального взаимодействия расщепляются на 4-кратно вырожденные зоны Γ_8 тяжелых и легких дырок и 2-кратно вырожденную спин-орбитально отщепленную зону Γ_7. При этом зона проводимости Γ_6, характерная для объемного теллурида кадмия (CdTe), имеющая симметрию s-типа, в кристалле HgTe оказывается ниже по энергии валентной зоны Γ_8, как показывают расчеты $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-методом [17]. Как следствие, ширина запрещенной зоны объемного HgTe при $T = 0\,\mathrm{K}$, определяемая как $E_g = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$, оказывается отрицательной ($-0.28\,\mathrm{eV}$) [17]. Эксперименты по фотоэмиссии с угловым разрешением показали, что E_g для HgTe имеет отрицательные значения, а именно, $-0.29 \pm 0.02\,\mathrm{eV}$ при температуре $40\,\mathrm{K}$ и $-0.32 \pm 0.03\,\mathrm{eV}$ при $300\,\mathrm{K}$ [18]. При этом величина спин-орбитального расщепления оказывается равной 0.91 eV, что существенно превышает соответствующую величину для CdTe [18]. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в кристалле HgTe обуславливает инверсный порядок зонной структуры ($\Gamma_7-\Gamma_6-\Gamma_8$), по сравнению с зонной структурой CdTe ($\Gamma_7-\Gamma_8-\Gamma_6$). Инверсная зонная структура объемного HgTe является уникальным свойством, важным для реализации квантового спинового эффекта Холла в квантовых 2D-ямах HgTe/CdTe, в которых слой HgTe находится между двумя слоями CdTe [19–21].

Важной особенностью HgTe и других материалов группы A^{II}-B^{VI} также является возможность синтеза 2D-структур, которые представляют собой нанопластины толщиной от одного до нескольких монослоев (monolayers, ML). При этом под монослоем понимается квазидвумерная пластина, состоящая из двух плоскостей, одна из которых образована атомами металла ($Me = \mathrm{Zn}$, Cd, Hg), а другая — атомами халькогена ($X = \mathrm{S}$, Se, Te). Синтез 2D-структур открывает возможности для управления физическими свойствами материала посредством изменения толщины [22–24]. В частности, известно, что уменьшение числа монослоев приводит к увеличению ширины запрещенной в полупроводниках вследствие квантово-размерных эффектов [25].

Целью настоящей работы является теоретическое исследование особенностей зонной структуры нанопластин HgTe в фазе сфалерита в пределе двух ML. Эти особенности обусловлены сильным спин-орбитальным взаимодействием в сочетании с двумерным квантовым ограничением, которое приводит к значительным изменениям в зонной структуре ультратонких 2D-нанопластин HgTe и упорядоченности их пограничных зон по сравнению с 3D-материалом, обладающим инверсной зонной структурой.

2. Методика расчетов

Расчеты проводились с учетом спин-орбитального взаимодействия методом функционала плотности (DFT) в приближениях GGA и GGA+U с GGA-функционалом в форме PBEsol [26] с помощью плосковолнового кода Quantum Espresso (QE) [27,28]. Хаббардовское отталкивание учитывалось двумя разными способами: (i) в формулировке Лихтенштейна $U-J$, которая включает не только поправку Хаббарда U, но и поправку Хунда J [29]; (ii) в упрощенной (вращательно-инвариантной) формулировке Дударева, в которой вместо U и J по отдельности рассматривается только один эффективный параметр: $U_{\mathrm{eff}} = U - J$ (нижний индекс eff часто опускается) [30]. Для описания электрон-ионных взаимодействий использовались полностью релятивистские (j-зависимые) потенциалы PAW (Projector Augmented-Wave) [31] из библиотеки псевдопотенциалов кода QE (psl 1.0.0) [32]. В качестве валентных рассматривались $6s^25d^{10}$-электроны атомов Hg и $5s^25p^4$-электроны атомов Te.

Полная релаксация всех структур проводилась с использованием т.н. алгоритма BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [33–36]. Атомные позиции и параметры ячейки оптимизировались до тех пор, пока разности энергий, гельман-фейнмановские силы на атомах и давление не уменьшались до значений $1 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{Ry}$, $1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Ry} \cdot \mathrm{r_B^{-1}}$ (где $\mathrm{r_B}$ — радиус Бора), $1 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{kbar}$ соответственно. Процесс самосогласования при каждой фиксированной геометрии прекращался, когда невязка по энергии принимала значение $1 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{Ry}$. В разложении по базису плоских волн использовалось значение энергии обрезания кинетической энергии $E_{\mathrm{cutoff}} = 80\,\mathrm{Ry}$. При интегрировании по зоне Бриллюэна для объемного HgTe использовалась $\mathbf{k}$-сетка Монкхорста–Пака [37] $9\times9\times9$ (35 $\mathbf{k}$-точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (IBZ)). Для нанопластин 1ML- и 2ML-HgTe в фазе сфалерита были выбраны $\mathbf{k}$-сетки $8\times8\times3$ (25 $\mathbf{k}$-точек в IBZ). Используемые сетки $\mathbf{k}$-точек для объемного HgTe и нанопластин HgTe были выбраны согласованным образом, чтобы соответствующие расстояния между $\mathbf{k}$-точками были примерно одинаковыми и не превышающими значения $0.03\,\mathrm{\AA}^{-1}$, что соответствует примерно одинаковой точности расчетов.

Столь жесткие значения толерансов и E_{cutoff} были выбраны с учетом того, что последующие расчеты дисперсии фононов требуют нахождения равновесной геометрии с очень высокой точностью. Расчеты колебательных состояний и дисперсии фононов ультратонких 2D-нанопластин с учетом спин-орбитального взаимодействия были выполнены нами для полностью оптимизированной геометрии двумя разными методами, обычно используемыми для расчетов фононов из первых принципов: приближения линейного отклика в рамках теории возмущений для функционала плотности DFPT (density functional perturbation theory) [38–46] и суперъячеечного подхода с конечными смещениями ионов (finite-displacement supercell approach, FDSA) [47]. При этом в расчетах фононов методом DFPT нами была использована реализация теории возмущений функционала плотности, адаптированная для 2D-структур, предложенная в работе [48] и имплементированная в плосковолновый код Quantum Espresso [27,28]. Данная реализация метода

DFPT для 2D-структур учитывает то обстоятельство, что традиционно используемые подходы с трехмерными периодическими граничными условиями не вполне подходят для моделирования двумерных материалов. Это обусловлено главным образом тем [48], что в ответ на длинноволновые возмущения возникает паразитное взаимодействие между системой и внеплоскостными периодическими образами, обусловленными поведением $\propto 1/q^2$ Фурье-образа трехмерного кулоновского потенциала. Для устранения данного артефакта предлагается [48] включение усеченного кулоновского взаимодействия в направлении, перпендикулярном пластине, что, как правило, позволяет избежать появления мнимых акустических частот вблизи точки Г.

Верифицирующие расчеты дисперсии фононов в рамках подхода FDSA [47] были выполнены нами с помощью кода Phono3py [49,50].

3. Результаты и обсуждение

Исследованию электронной структуры нанопластины 2ML-HgTe предшествовало рассмотрение нанопластины 1ML-HgTe с зигзагообразной структурой (low-buckled), представляющей собой монослой из двух атомных плоскостей Hg и Te, смещенных относительно друг друга на величину Δ (рис. 1). В результате полной структурной релаксации методом DFT зигзагообразной нанопластины 1ML-HgTe постоянная решетки оказалась равной 4.649 Å, а величина изгиба Δ — 0.465 Å, что хорошо согласуется со значениями 4.616 и 0.470 Å из работы [51] с учетом различий в используемых функционалах и псевдопотенциалах.

В настоящей работе, кроме нанопластины 1ML-HgTe, была также рассмотрена нанопластина 2ML-HgTe со структурой сфалерита. Обе нанопластины были построены сколом объемного HgTe (рис. 2, *a*) вдоль поверхности (111). Нанопластина 2ML-HgTe, состоящая из двух монослоев, имеет последовательность атомных плоскостей Te–Hg–Te–Hg, как показано на рис. 2, *b*.

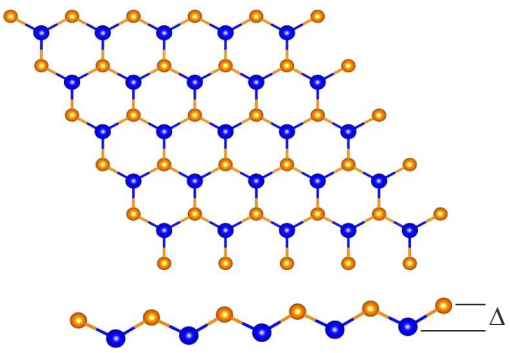

Рис. 1. Вид сверху и сбоку зигзагообразного монослоя 1ML-HgTe, где Δ — величина изгиба монослоя (расстояние между плоскостями атомов Te и Hg). Атомы Hg показаны синим цветом, атомы Te — оранжевым.

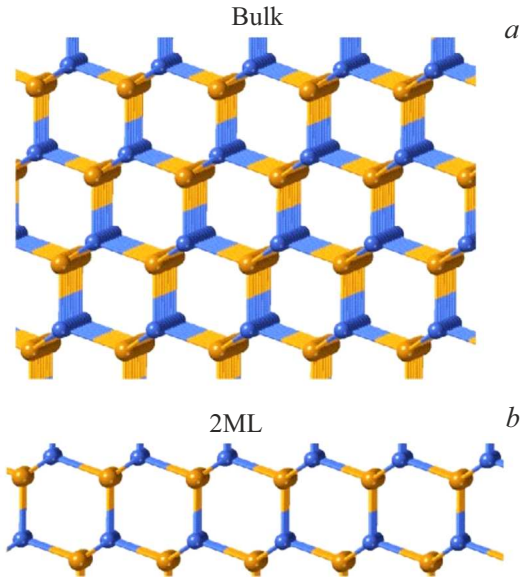

Рис. 2. *a*) объемный HgTe, *b*) 2ML-HgTe. Атомы Hg показаны синим цветом, атомы Te — оранжевым.

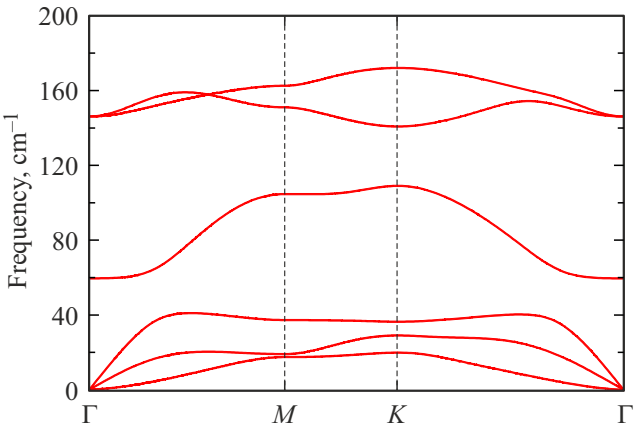

Рис. 3. Дисперсия фононных ветвей для нанопластины 1ML-HgTe.

Для постоянной решетки полностью отрелаксированной методом DFT нанопластины 2ML-HgTe было получено значение 4.636 Å.

Для обеих отрелаксированных ультратонких нанопластин HgTe с помощью кода QE [27,28] нами были проведены DFPT-расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия дисперсии фононов вдоль трех высокосимметричных направлений (рис. 3). Для гофрированной нанопластины 1ML-HgTe дисперсия фононов ранее была также рассчитана в работе [51]. Однако деталей расчета авторы работы [51] не приводят. Для верификации результатов наших DFPT-расчетов фононных дисперсионных кривых нами были также выполнены соответствующие расчеты в рамках суперъячеечного метода конечных смещений [47], реализованного в коде Phono3py [49,50]. При этом нами была исследована

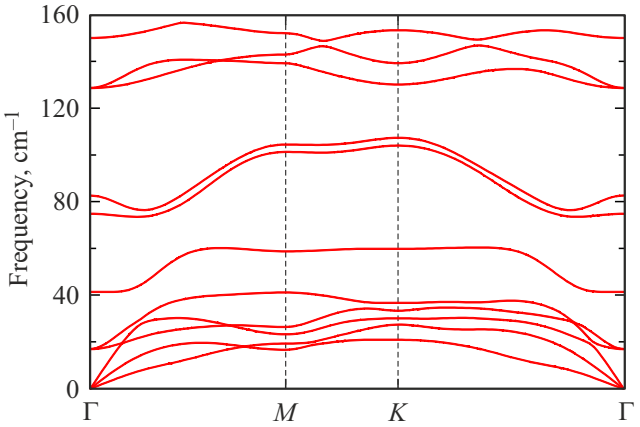

Рис. 4. Дисперсия фононных ветвей для нанопластины 2ML-HgTe.

сходимость результатов в зависимости от расширения суперъячейки для различных смещений ионов и числа **k**-точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оказалось, что результаты очень чувствительны к выбору этих параметров расчета, а мнимые частоты в дисперсии фононов исчезают лишь при достижении суперъячеечного расширения $5\times5\times1$ и использовании **k**-сетки $2\times2\times2$. Выполненные нами 2-мя разными методами расчеты дисперсии фононов зигзагообразной нанопластины 1ML-HgTe подтвердили картину дисперсии фононов, полученную в работе [51]. Что касается рассчитанной в настоящей работе картины дисперсионных фононных ветвей для нанопластины 2ML-HgTe, то она также не содержит мнимых частот (рис. 4). Таким образом, наши расчеты дисперсии фононов как методом DFPT, так и суперъячеечным методом конечных смещений продемонстрировали термодинамическую стабильность нанопластин 1ML- и 2ML-HgTe. Важно отметить, что проведенные нами расчеты фононных спектров нанопластин 1ML- и 2ML-HgTe, но без учета спин-орбитального взаимодействия, демонстрируют наличие мнимых частот. Это означает, что учет спин-орбитального взаимодействия в расчетах HgTe необходим не только для получения правильного порядка зон, но также и для термодинамической стабильности нанопластин HgTe.

Убедившись в термодинамической стабильности нанопластин 1ML- и 2ML-HgTe, затем мы выполнили DFT-расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия зонных структур обеих нанопластин, а также объемного HgTe. Классификация состояний проводилась по неприводимым представлениям двойной точечной группы C_{3v} (3m) для обеих нанопластин и двойной точечной группы T_d (-43m) для объемного HgTe со структурой цинковой обманки. Для объемного HgTe и зигзагообразного монослоя 1ML-HgTe расчеты методом DFT зонной структуры также были проведены в работе [51]. Однако при этом авторами цитируемой работы использовался обменно-корреляционный функционал в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA), а также модифицированный потенциал Бекке–Джонсона (modified Becke–Johnson, mBJ) [52]. Оказалось, что функционал LDA приводит к неправильному порядку зон Γ_6 и Γ_7 в объемном HgTe, который исправляется при использовании потенциала mBJ. Авторы утверждают, ссылаясь на работу [53], что основной причиной неправильного порядка зон Γ_6 и Γ_7 объемного HgTe в LDA-расчетах является плохое описание p–d-гибридизации между полуостовными 5d-состояниями Hg и валентными p-состояниями Te, что приводит к сдвигу 5p-состояний Te в сторону более высоких энергий. За рамками статьи [51] остался вопрос, может ли полулокальный функционал более простого вида, чем mBJ, приводить к правильному порядку зон. Для ответа на этот вопрос мы предприняли DFT-расчеты зонной структуры объемного HgTe с полулокальным GGA-функционалом в форме PBEsol [26]. Оказалось, что они, как и расчеты с локальным LDA-функционалом, также не воспроизводят правильный порядок зон в объемном HgTe (см. рис. 5, *a*). Представляет интерес поиск таких методов расчета, которые позволили бы воспроизвести порядок зон, полученный в DFT-расчетах зонной структуры объемного HgTe с функционалом mBJ, но более простых. Наше внимание привлекла работа [54], в которой показано, что правильный порядок зон *объемного* HgTe можно получить, учитывая одноузельное отталкивание 5d-электронов Hg в рамках метода GGA+U.

При этом в нашей работе для верификации результатов расчетов с учетом хаббардовского отталкивания в обеих формулировках было выбрано не минимальное значение параметра U, при котором появляется правильный порядок зон, а то, при котором двугорбая зона Γ_6 становится одногорбой, как в реперных расчетах с функционалом mBJ [30].

В нашей работе расчеты зонной структуры методом GGA+U были проведены не только для объемного HgTe, как в работе [54], но также и для нанопластин 1ML- и 2ML-HgTe.

На рис. 5, *a*–*c* представлены зонные структуры объемного HgTe, рассчитанные методом DFT с GGA обменно-корреляционным функционалом PBEsol и с учетом спин-орбитального взаимодействия. На зонной картинке объемного HgTe (рис. 5, *a*) s-зона Γ_6 находится ниже p-зоны Γ_7, что соответствует неправильному порядку, получаемому в DFT-расчетах в приближениях LDA и GGA. При включении в расчет хаббардовского одноузельного взаимодействия характер зонной картинки объемного HgTe меняется: с ростом U расстояние между зонами Γ_7 и Γ_6 в точке Γ уменьшается, что происходит вплоть до значений $U = 6.0$ eV в модели Лихтенштейна (с $J = 1.0$ eV) и $U = 5.0$ eV в модели Дударева. По достижении указанных „переломных“ значений U происходит „слипание“ и „переворот“ в точке Γ двух зон Γ_7 и Γ_6: зоны Γ_7 и Γ_6 меняются местами, воспроизводя, таким образом, характерный для инверсной зонной структуры объемного HgTe порядок зон (Γ_7–Γ_6–Γ_8), что показано на рис. 5, *b*. При дальнейшем увеличении U расстояние

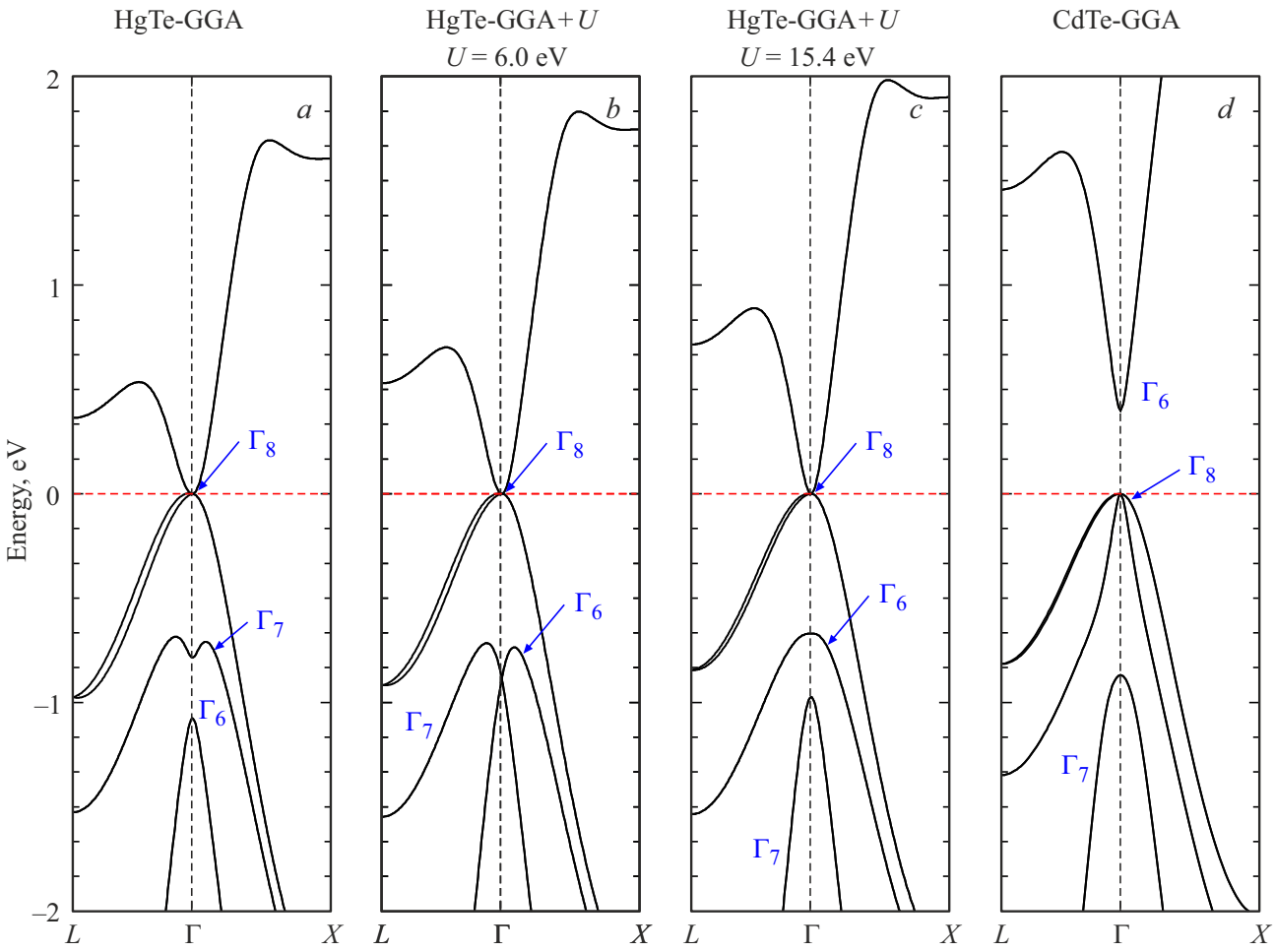

Рис. 5. Зонные структуры кристаллов со структурой цинковой обманки (сфалерита), рассчитанные в GGA-приближении с обменно-корреляционным функционалом PBEsol с учетом спин-орбитального взаимодействия: *a*) HgTe — GGA, *b*) HgTe — GGA+U при $U = 6.0$ eV, $J = 1.0$ eV, *c*) HgTe — GGA+U при $U = 15.4$ eV, $J = 1.0$ eV, *d*) CdTe — GGA.

между зонами Γ_7 и Γ_6 начинает увеличиваться, при этом порядок зон остается правильным (рис. 5, *c*). Различие в „переломных“ значениях хаббардовского параметра U в формулировке Лихтенштейна в настоящей работе и работе [54] обусловлено, на наш взгляд, тем, что используются разные GGA-функционалы (PBEsol — в нашей работе и предположительно PBE — в работе [54]). На рис. 5, *d* для сравнения приведена зонная структура объемного CdTe, рассчитанная в тех же приближениях, что и кристалл HgTe, но без включения хаббардовского взаимодействия. Из рис. 5, *d* видно, что зонная структура объемного CdTe имеет порядок зон $\Gamma_7-\Gamma_8-\Gamma_6$. При этом p-зона Γ_7 занимает на зонной картинке то же положение, что и на зонной картинке объемного HgTe с правильным инверсным порядком (рис. 5, *b* и *c*). Различие зонных структур кристаллов CdTe и HgTe состоит в инверсии зон Γ_6 и Γ_8 и в отсутствии энергетической щели у объемного HgTe.

Зонные структуры объемного HgTe, представленные на рис. 5, *b* и *c*, отвечают полуметаллу с инверсным порядком зон (p-зона Γ_8 оказывается выше s-зоны Γ_6). При этом p-зоны Γ_8 тяжелых и легких дырок вырождены в центре зоны Бриллюэна.

Помимо зонных структур объемного HgTe, нами были рассчитаны также зонные структуры нанопластин 1ML и 2ML. Классификация зонных состояний обеих нанопластин проводилась по неприводимым представлениям двойной точечной группы C_{3v} (3m) [55,56], которая имеет 3 НП, два одномерных Γ_5, Γ_6 и одно двумерное Γ_4. Дополнительное вырождение $\big(E(\Gamma_5) = E(\Gamma_6)\big)$ на рис. 6 и 7 обусловлено симметрией относительно обращения времени. Для монослоя 1ML-HgTe результаты расчетов оказались сходными с таковыми для объемного. Так, приближение GGA не воспроизводит правильный порядок зон в точке Γ: s-зона Γ_4 оказывается ниже по энергии p-зон $\Gamma_{5,6}$ (см. рис. 6, *a*). (Такой же порядок зон получается и в работе [51] для зигзагообразного 1ML-HgTe, рассчитанного в LDA-приближении). При этом в GGA-приближении валентная зона монослоя 1ML-HgTe имеет двугорбую структуру в окрестности точки Γ, и 1ML-HgTe является непрямозонным полупроводником. При включении хаббардовского взаимо-

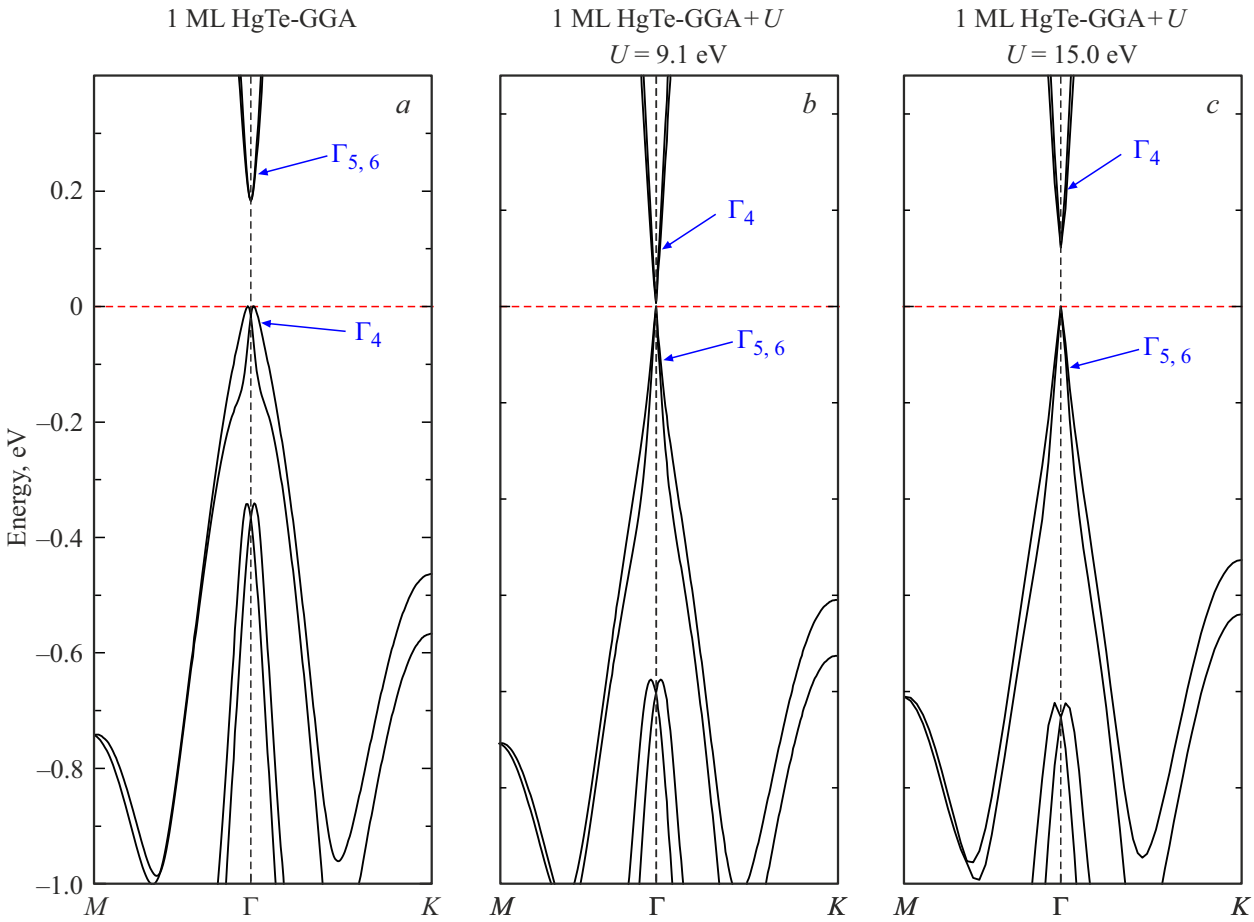

Рис. 6. Зонные структуры монослоя 1ML-HgTe, рассчитанные в приближениях *a*) GGA, *b*) GGA+U при $U = 9.1$ eV, $J = 1.0$ eV, *c*) GGA+U при $U = 15.0$ eV, $J = 1.0$ eV.

действия характер зонной картинки 1ML-HgTe меняется: с ростом U расстояние между зонами Γ_4 и $\Gamma_{5,6}$ уменьшается вплоть до значений $U = 9.1$ eV в модели Лихтенштейна ($J = 1.0$ eV). При „переломном“ значении $U = 9.1$ eV происходит „слипание“ и „переворот“ зон в точке Γ, как показано на рис. 6, *b*. При этом, порядок зон Γ_4 и $\Gamma_{5,6}$ становится правильным, характерным для зонной структуры, полученной в работе [51] в расчетах с функционалом mBJ. При дальнейшем росте U энергетическая щель между зонами Γ_4 и $\Gamma_{5,6}$ „раскрывается“ — 1ML-HgTe становится прямозонным полупроводником — медленно растет и достигает значения 0.1 eV при $U = 15.0$ eV (см. рис. 6, *c*).

Резюмируя, можно сказать, что в зависимости от метода расчета зонная структура нанопластины 1ML-HgTe имеет либо инверсный, либо нормальный порядок зон. Инверсный порядок зон получается в расчетах в LDA и GGA приближениях, а нормальный — в расчетах с функционалом mBJ, а также в приближении GGA+U, как показано в данной работе.

Зонные структуры нанопластины 2ML-HgTe в фазе сфалерита, рассчитанные с функционалами GGA и GGA+U, представлены на рис. 7. Видно, что оба приближения дают один и тот же порядок зон для 2ML-HgTe в точке Γ — s-зона Γ_4 оказывается ниже по энергии p-зон $\Gamma_{5,6}$. При включении хаббардовского взаимодействия GGA зонная структура 2ML-HgTe заметно не меняется (см. рис. 7, *b*, на котором приведена зонная картинка для $U = 15.0$ eV, $J = 1.0$ eV). Обращают на себя внимание существенные различия в GGA+U зонных структурах 1ML-HgTe и 2ML-HgTe (см. рис. 6, *b, c* и 7, *b*). В то время как 1ML-HgTe является прямозонным в точке Γ полупроводником, валентная зона 2ML-HgTe имеет в окрестности точки Γ два максимума, несимметричных относительно Γ: левый пик немного выше правого. Причем такой характер зонной структуры 2ML-HgTe имеет место как в GGA-приближении, так и в GGA+U. При этом, в отличие от зонной структуры 1ML-HgTe, имеющей порядок зон $\Gamma_4-\Gamma_{5,6}$, который в работе [51] был ассоциирован с тривиальным изолятором, зонная структура 2ML-HgTe имеет инверсный порядок зон $\Gamma_{5,6}-\Gamma_4$. Т. е. при увеличении толщины нанопластины HgTe от одного до двух монослоев порядок зон становится инверсным.

Вблизи уровня Ферми зонная структура пластины 2ML-HgTe, не обладающей центром инверсии, обнару-

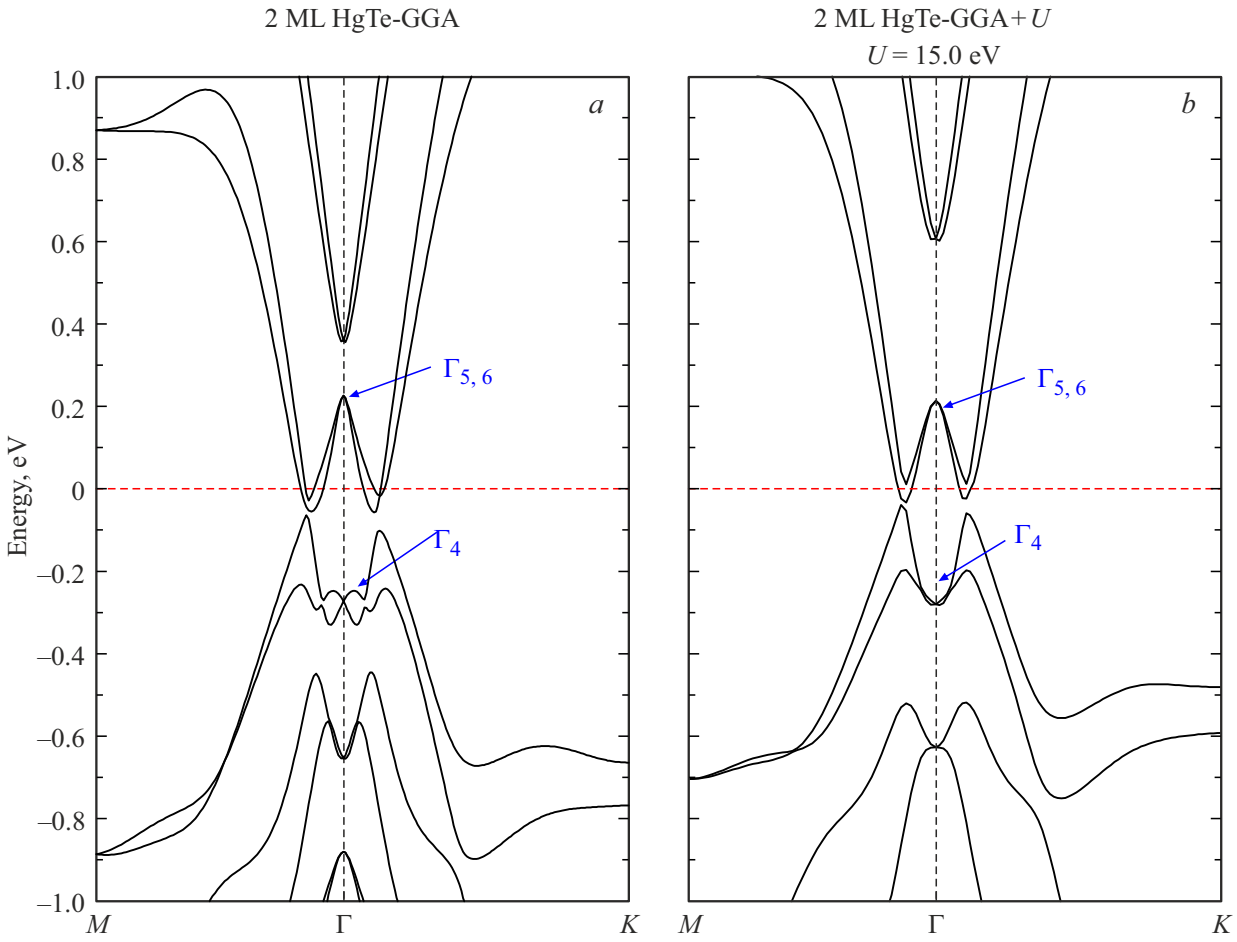

Рис. 7. Зонные структуры нанопластины 2ML-HgTe, рассчитанные в приближениях *a*) GGA, *b*) GGA+U при $U = 15.0$ eV, $J = 1.0$ eV.

живает сходство с зонной структурой, характерной для вейлевского полуметалла типа II [57]. В этом можно убедиться, обратившись к эскизу закона дисперсии $E(k)$ полуметалла Вейля типа II, представляющего собой две разнонаправленные параболы с осями симметрии, смещенными друг относительно друга [58]. На пересечении этих парабол (зоны проводимости и валентной зоны) образуются наклонные конусы, характерные для вейлевского полуметалла типа II, который можно рассматривать как полупроводник с отрицательной непрямой запрещенной зоной. Точки пересечения парабол принято называть вейлевскими узлами. Однако на рассчитанной нами зонной диаграмме пластины 2ML-HgTe (рис. 7) не наблюдается точек пересечения зоны проводимости и валентной зоны. Качественно это можно объяснить, если принять во внимание теорему Вигнера–Неймана [59], согласно которой пересечение термов одинаковой симметрии невозможно [60]. В нашем расчете состояния зоны проводимости и валентной зоны в точках общего положения соответствуют одному и тому же неприводимому представлению, а следовательно, валентная зона и зона проводимости расталкиваются в окрестности этих точек, что приводит к диаграмме, показанной на рис. 7.

4. Заключение

В настоящей работе плосковолновым методом DFT с учетом спин-орбитального взаимодействия в приближениях GGA и GGA+U с обменно-корреляционным функционалом в форме PBEsol исследована электронная структура теллурида ртути в фазе сфалерита, как объемного, так и ультратонких 2D пластин, а именно, 1ML-HgTe и 2ML-HgTe. Посредством расчетов дисперсии фононов установлена термодинамическая стабильность нанопластин HgTe толщиной 1ML и 2ML.

Продемонстрировано, что для халькогенида ртути, состоящего из тяжелых элементов, сильное спин-орбитальное взаимодействие в сочетании с двумерным квантовым ограничением приводит к значительным изменениям в электронной зонной структуре 2D-нанопластин в ультратонком пределе и упорядоченности их пограничных зон по сравнению с исходным 3D-материалом.

Показано, что объемный HgTe, как и следовало ожидать, является бесщелевым полупроводником, тогда как зигзагообразная нанопластина 1ML-HgTe — прямозонным в точке Γ полупроводником.

Обнаружен целый ряд интересных особенностей зонной структуры 2D-нанопластины 2ML-HgTe. При увеличении толщины нанопластины от одного до двух монослоев порядок зон становится инверсным, а энергетическая щель „схлопывается“. В окрестности уровня Ферми валентная зона имеет вблизи точки Γ два максимума, несимметричных относительно Γ, а зона проводимости, соответственно, два минимума. Выявлено сходство зонной структуры пластины 2ML-HgTe вблизи уровня Ферми с зонной структурой, характерной для вейлевского полуметалла типа II. Дано качественное объяснение данного эффекта, который связывается с расталкиванием состояний валентной зоны и зоны проводимости, обладающих одной и той же симметрией, в соответствии с теоремой Вигнера–Неймана.

Благодарности

АВК благодарен Герценовскому университету за поддержку данного исследования в рамках внутреннего гранта № 43-ВГ; ВГК выполнял работу в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема FFUG-2024-0042). Часть расчетов проводилась на суперкомпьютере ФТИ им. А.Ф. Иоффе. ВГК выражает признательность И.И. Тупицыну за обсуждение ряда вопросов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Sci. **306**, *5696*, 666 (2004).
[2] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen. Chem. Rev. **113**, *5*, 3766 (2013).
[3] А.Л. Ивановский. Успехи химии **81**, *7*, 571 (2012). [A.L. Ivanovskii. Russ. Chem. Rev. **81**, *7*, 571 (2012).]
[4] K. Takeda, K. Shiraish. Phys. Rev. B **50**, *20*, 14916 (1994).
[5] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stromer, P. Kim. Nature **438**, *7065*, 201 (2005).
[6] E. Durgun, S. Tongay, S. Ciraci. Phys. Rev. B **72**, *7*, 075420 (2005).
[7] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci. Phys. Rev. Lett. **102**, *23*, 236804 (2009).
[8] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci. Phys. Rev. B **80**, *15*, 155453 (2009).
[9] C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao. Phys. Rev. Lett. **107**, *7*, 076802 (2011).
[10] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, G. Le Lay. Appl. Phys. Lett. **96**, *18*, 183102 (2010).
[11] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray. Appl. Phys. Lett. **97**, *22*, 223109 (2010).
[12] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu. Nano Lett. **12**, *7,* 3507 (2012).
[13] J. Sone, T. Yamagami, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama. New J. Phys. **16**, *9*, 095004 (2014).
[14] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H.-J. Gao. Nano Lett. **13**, *2*, 685 (2013).
[15] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura. Phys. Rev. Lett. **108**, *24*, 245501 (2012).
[16] И.М. Цидильковский. Бесщелевые полупроводники — новый класс веществ. Наука, М. (1986). 240 с.
[17] S.H. Groves, R.N. Brown, C.R. Pidgeon. Phys. Rev. **161**, *3*, 779 (1967).
[18] N. Orlowski, J. Augustin, Z. Gołacki, C. Janowitz, R. Manzke. Phys. Rev. B **61**, *8*, R5058(R) (2000).
[19] S. Murakami, N. Nagaosa, S.-C. Zhang. Phys. Rev. Lett. **93**, *15*, 156804 (2004).
[20] X.-L. Qi, Y.-S. Wu, S.-C. Zhang. Phys. Rev. B **74**, *8*, 085308 (2006).
[21] B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.-C. Zhang. Sci. **314**, *5806*, 1757 (2006).
[22] B.T. Diroll, B. Guzelturk, H. Po, C. Dabard, N. Fu, L. Makke, E. Lhuillier, S. Ithurria. Chem. Rev. **123**, *7*, 3543 (2023).
[23] V.G. Kuznetsov, A.A. Gavrikov, A.V. Kolobov. Mater. **16**, *23*, 7494 (2023).
[24] A.A. Gavrikov, V.G. Kuznetsov, A.V. Kolobov. Semiconductors **58**, *2*, 120 (2024).
[25] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, A.A. Onushchenko. Solid State Commun. **56**, *11*, 921 (1985).
[26] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, *13*, 136406 (2008).
[27] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo. J. Phys.: Condens. Matter **21**, *39*, 395502 (2009).
[28] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. J. Phys.: Condens. Matter **29**, *46*, 465901 (2017).
[29] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen. Phys. Rev. B **52**, *8*, R5467(R) (1995).
[30] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, *3*, 1505 (1998).
[31] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, *24*, 17953 (1994).
[32] A. Dal Corso. Comput. Mater. Sci. **95**, 337 (2014).
[33] V. Eyert. J. Comput. Phys. **124**, *2*, 271 (1996).
[34] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. Numerical Recipes in C. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1992). 994p.
[35] D.F. Shanno. Math. Oper. Res.**3**, *3*, 244 (1978).
[36] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen. J. Comput. Phys **131**, *1*, 233 (1997).
[37] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, *12*, 5188 (1976).

[38] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa. Phys. Rev. Lett. **58**, *18*, 1861 (1987).
[39] X. Gonze, J.-P. Vigneron. Phys. Rev. B **39**, *18*, 13120 (1989).
[40] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, *9*, 7231 (1991).
[41] X. Gonze. Phys. Rev. A **52**, *2*, 1096 (1995).
[42] X. Gonze. Phys. Rev. A **54**, *5*, 4591 (E) (1996).
[43] X. Gonze. Phys. Rev. B **55**, *16*, 10337 (1997).
[44] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. B **54**, *23*, 16470 (1996).
[45] X. Gonze, C. Lee. Phys. Rev. B **55**, *16*, 10355 (1997).
[46] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, *2*, 515 (2001).
[47] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. Phys. Rev. Lett. **78**, *21*, 4063 (1997).
[48] T. Sohier, M. Calandra, F. Mauri. Phys. Rev. B **96**, *7*, 075448 (2017).
[49] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, I. Tanaka. J. Phys.: Condens. Matter **35**, *35*, 353001 (2023).
[50] A. Togo. J. Phys. Soc. Jpn. **92**, *1*, 012001 (2023).
[51] J. Li, C. He, L. Meng, H. Xiao, C. Tang, X. Wei, J. Kim, N. Kioussis, G.M. Stocks, J. Zhong. Sci. Rep. **5**, *1*, 14115 (2015).
[52] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **102**, *22*, 226401 (2009).
[53] S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B **37**, *15*, 8958 (1998).
[54] J. Anversa, P. Piquini, A. Fazzio, T.M. Schmidt. Phys. Rev. B **90**, *19*, 195311 (2014).
[55] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz. Properties of the Thirty-Two Point Groups. MIT Press, Cambridge, MA (1963). P. 55.
[56] В. Хейне. Теория групп в квантовой механике. ИЛ, М. (1963). С. 501. [V. Heine. Group Theory in Quantum Mechanics. Pergamon Press, London–Oxford–New York–Paris (1960).]
[57] A.A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q.S. Wu, M. Troyer, X. Dai, A. Bernevig. Nature **527**, *7579*, 495 (2015).
[58] H. Zheng, M. Zahid Hasan. Adv. Phys. X **3**, *1*, 1466661 (2018).
[59] J. von Neumann, E. Wigner. Physik. Z. **30**, 465 (1929).
[60] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматлит, М. (2004). С. 372.

Редактор Е.В. Толстякова