

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской академии наук

---

На правах рукописи

РЫБКОВСКИЙ Дмитрий Владимирович

«ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДВУМЕРНЫХ И НУЛЬМЕРНЫХ  
НАНООБЪЕКТОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ»

**01.04.07** - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Осадчий А. В.

Москва - 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 2   |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 9   |
| 1.1. Кристаллическая структура селенида галлия.....  | 9   |
| 1.2. Электронная структура селенида галлия.....  | 15  |
| 1.3. Наноматериалы селенида галлия.....  | 27  |
| ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ.....  | 35  |
| 2.1. Общая характеристика методов расчета электронной структуры.....   | 35  |
| 2.2. Метод функционала электронной плотности.....  | 39  |
| 2.3. Спектр квазичастиц и GW-приближение.....  | 45  |
| 2.4. Метод эмпирического псевдопотенциала.....   | 50  |
| ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ<br>ДВУМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ.....                           | 54  |
| 3.1. Выбор обменно-корреляционного функционала,<br>псевдопотенциалов, и определение параметров численных расчетов..... | 54  |
| 3.2. Электронная структура отдельного тетраслоя GaSe.....  | 60  |
| 3.3. Зависимость электронной структуры GaSe от числа тетраслоев.....   | 68  |
| ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ<br>ДВУМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ.....                        | 81  |
| 4.1. Расчет методом эмпирического псевдопотенциала.....  | 81  |
| 4.2. Расчет в GW-приближении.....  | 90  |
| ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОТ ГЕОМЕТРИИ<br>КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ.....                             | 97  |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....  | 103 |
| Библиографический список использованной литературы.....  | 104 |

## ВВЕДЕНИЕ

Селенид галлия является слоистым полупроводником группы  $A^{III}B^{VI}$ , обладающим, в наиболее распространенной модификации, не прямой запрещенной зоной в 2.065 эВ, и прямой в 2.120 эВ при  $T = 77$  К. Это соединение характеризуется ярко выраженной структурной анизотропией, проявление которой активно исследовалось во второй половине XX века. Каждый слой этого вещества имеет толщину в 4 атомных плоскости, соединенных в последовательности Se-Ga-Ga-Se, и часто называется тетраслоем. В зависимости от геометрии стыковки таких слоев между собой различают несколько политипов селенида галлия. Межатомные связи внутри слоев носят ковалентный характер с небольшой ионной составляющей, тогда как связь между соседними тетраслоями определяется, преимущественно, силами Ван-дер-Ваальса.

В настоящее время особенный интерес у исследователей и технологов вызывают полупроводниковые наноматериалы. Свойства таких веществ можно варьировать в широком диапазоне путем изменения их геометрических параметров при постоянном химическом составе. Вследствие своей слоистой природы, селенид галлия естественным образом подходит для получения низкоразмерных материалов. При этом сильная структурная анизотропия проявляется и в наночастицах этого вещества. На сегодняшний день были успешно синтезированы нульмерные (квантовые точки) [1; 2; 3], одномерные (нанотрубки и нанопроволоки) [4; 5] и двумерные (отдельные слои) [6; 7] нанобъекты GaSe. Исследования этих наноматериалов свидетельствуют об уникальных свойствах низкоразмерных структур селенида галлия. Квантовые точки этого соединения имеют форму дисков толщиной в один тетраслой, обладают хорошей фотостабильностью и высоким квантовым выходом люминесценции. В отличие от сферических квантовых точек изотропных полупроводников, такие цилиндрические наночастицы GaSe могут сильно

взаимодействовать между собой, что позволяет увеличивать их эмиссионные свойства [8] и создавать на их основе гетероструктуры [9] и сверхструктуры [10]. Фотодетекторы на основе ультратонких слоев селенида галлия демонстрируют быстрый отклик, высокую чувствительность и квантовую эффективность [7].

Таким образом, уникальные свойства позволяют говорить о нанобъектах GaSe как о перспективном материале для создания приборов электроники и оптоэлектроники. При этом применимость тех или иных частиц для практических приложений определяется особенностями их электронного строения. В то же время, существует крайне мало теоретических работ, посвященных вычислениям электронной структуры наноматериалов GaSe.

В настоящей работе теоретически исследовалось влияние эффектов пространственного ограничения на электронную структуру селенида галлия. Для этих целей применялись различные подходы. Влияние толщины двумерных систем на энергетические полосы валентной зоны изучалось из первых принципов на основе метода функционала электронной плотности. В диапазоне толщин, при которых микроскопические расчеты оказывались слишком ресурсоемкими, была проведена экстраполяция на основе модельных представлений. Для определения энергий электронов зоны проводимости у структур с малым числом тетраслоев использовались методы эмпирического псевдопотенциала и приближение квазичастиц (GW приближение).

Электронные спектры квантовых точек селенида галлия вычислялись на основе макроскопического подхода, при котором энергии электронов определялись из дисперсионных кривых двумерных структур GaSe.

### **Цель работы:**

Целью работы является теоретическое исследование влияния размерных эффектов на электронную структуру двумерных и нульмерных нанобъектов селенида галлия путем проведения расчетов из первых принципов и на основе полуэмпирических подходов.

В работе решались следующие задачи:

1. Расчет электронной структуры отдельного тетраэдра селенида галлия из первых принципов методом функционала электронной плотности.
2. Исследование зависимости формы электронных валентных зон от числа тетраэдров в двумерном кристалле селенида галлия. Изучение влияния толщины кристалла на величину эффективных масс носителей заряда.
3. Расчет энергий электронов зоны проводимости для макроскопического кристалла GaSe, а также для кристаллов с малым числом слоев методом эмпирического псевдопотенциала и из первых принципов в GW-приближении.
4. Исследование зависимости ширины запрещенной зоны от геометрии квантовых точек GaSe.

### **Научная новизна:**

1. Впервые из первых принципов рассчитана электронная зонная структура отдельного тетраэдра селенида галлия. Показано, что форма верхних валентных зон в такой низкоразмерной структуре качественно отличается от таковой в макроскопическом кристалле.
2. Впервые проведено исследование зависимости формы валентных зон от числа слоев кристалла GaSe. Показано, что при толщине в 5.6 нм происходит переход от кольцевидного максимума валентной зоны к параболическому

максимуму. Определены значения эффективных масс носителей заряда центра зоны Бриллюэна.

3. Определены эмпирические атомные формфакторы для галлия и селена, воспроизводящие как ширину валентных полос, так и величину запрещенной зоны макроскопического GaSe.
4. Впервые вычислены энергии электронов зоны проводимости как для макроскопического кристалла GaSe, так и для двумерных структур с числом слоев от 1 до 4.
5. Исследована зависимость электронной структуры от геометрии квантовых точек GaSe на основе зонной структуры макроскопического вещества.

#### **Практическая ценность:**

1. Полученные графики зависимости эффективных масс носителей заряда от толщины кристаллов GaSe говорят о том, что величинами масс дырок валентной зоны можно управлять в широком диапазоне путем изменения толщины кристалла. Эти результаты могут лечь в основу приборов наноэлектроники на основе селенида галлия.
2. Вычисленные энергии электронов зоны проводимости, отдельных тетраслоев селенида галлия могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и проектирования приборов электроники на основе GaSe.
3. Разработанная компьютерная программа для расчета электронной структуры методом эмпирического псевдопотенциала написана в общем виде и может применяться для исследования электронной системы широкого спектра материалов.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Вычисленная из первых принципов электронная зонная структура двумерных кристаллов селенида галлия с малым числом слоев, а также макроскопического кристалла GaSe.
2. Зависимость величин эффективных масс носителей заряда от толщины кристалла GaSe. Значение критической толщины кристалла GaSe, при котором происходит переход от параболического максимума валентной зоны к кольцевидному.
3. Энергии электронов зоны проводимости двумерных кристаллов GaSe с числом слоев от 1 до 4, а также макроскопического кристалла GaSe.

### **Апробация работы:**

Основные результаты докладывались на следующих международных конференциях:

1. Junior Euromat 2010, July 26-30, 2010, Lausanne, Switzerland
2. International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics NPO 2010”, August 1-6, 2010, Koli, Finland
3. Intermatic 2010, November 23-27, 2010, Moscow, Russia
4. International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics NPO 2012”, July 29 – August 4, 2012, Finland
5. CECAM-Workshop “Novel 2D materials: Tuning electronic properties on the atomic scale”, June 10-14, Bremen, Germany
6. Intermatic 2013, December 02-06, 2013, Moscow, Russia

## Публикации

Основные результаты опубликованы в 9-и научных работах. Из них 1 публикация в иностранном реферируемом журнале, 2 – в иностранных реферируемых трудах конференций, 6 тезисов международных конференций.

Список публикаций в научных журналах:

1. Rybkovskiy D. V., Arutyunyan N. R., Orekhov A. S., Gromchenko I. A., Vorobjev I. V., Osadchy A. V., Salaev E. Yu., Baykara T. K., Allakhverdiev K. R., and Obraztsova E. D. Size-induced effects in gallium selenide electronic structure: The influence of interlayer interactions // Phys. Rev. B, № 84, 2011, с. 085314-085320.

Список публикаций в реферируемых трудах конференций:

- 1 Rybkovskiy D. V, Vorobyev I. V., Osadchy A. V, and Obraztsova E. D. Ab Initio Electronic Band Structure Calculation of Two-Dimensional Nanoparticles of Gallium Selenide // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, № 7, 2012, с. 65-67.
- 2 Rybkovskiy D. V, Osadchy A. V, and Obraztsova E. D. Electronic Structure of GaSe Quantum Dots // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, № 8, 2013, с. 110-113

Список тезисов международных конференций:

1. Рыбковский Д. В., Воробьев И. В. Компьютерное моделирование электронных структур двумерных наночастиц селенида галлия // Intermatic 2010, 37-39
2. Rybkovskiy D. V, Vorobyev I. V., Osadchy A. V, and Obraztsova E. D. Ab Initio Electronic Band Structure Calculation of Two-Dimensional Nanoparticles of

- Gallium Selenide // International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” NPO 2010, с. 39
3. Rybkovskiy D. V, Osadchy A. V, and Obraztsova E. D. Electronic Structure of cylindrical GaSe quantum dots // International Workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” NPO 2012, с. 41
  4. Rybkovskiy D. V, Osadchy A. V, and Obraztsova E. D. Ring-shaped valence band maximum in few-layer AIII BVI compounds // CECAM-Workshop “Novel 2D materials: Tuning electronic properties on the atomic scale”, с. P22
  5. Рыбковский Д. В., Осадчий А. В., Образцова Е. Д. Зависимость формы потолка валентной зоны от толщины двумерных структур слоистых полупроводников группы  $A^{III}B^{VI}$  // Конференция молодых ученых ИОФ РАН, с. 11
  6. Рыбковский Д. В., Осадчий А. В. Управление эффективными массами дырок путем изменения толщины слоистого соединения GaSe // Intermatic 2013, часть 3, с. 95-98

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Кристаллическая структура селенида галлия.

Селенид галлия (GaSe) относится к слоистым полупроводникам группы  $A^{III}B^{VI}$ . Часть этих соединений (GaS, GaSe и InSe) обладает схожими свойствами и кристаллическим строением, поэтому исторически исследования этих материалов находятся в тесной связи между собой.

Первые упоминания о GaSe содержатся в статье немецких химиков В. Клемма и Х. У. фон Фогеля [11], которые в 1934 году опубликовали результаты своих работ по синтезу халькогенидов галлия и индия. Авторам удалось получить соединения GaSe и  $Ga_2Se_3$  путем сплавления элементов. Получившееся вещество GaSe представляло собой темные красно-коричневые, с маслянистым блеском листки, температура плавления которых составляла  $960 \pm 10^\circ C$ . Были определены плотность и молекулярный объем материала.

Следующие публикации, посвященные селениду галлия, увидели свет лишь в 1953 году. В короткой заметке Х. Хан сообщил [12], что GaSe имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = 3.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.95 \text{ \AA}$ , а немецкие исследователи К. Шуберт и Е. Дорре предложили 3 возможные модели атомного строения этого кристалла [13]. В 1955 году ими же была опубликована развернутая статья [14], освещающая работы по изучению кристаллической структуры GaSe и InTe методом вращающегося кристалла. Авторы синтезировали пластины селенида галлия способом, описанным Клеммом [11], и обратили внимание на их особые механические свойства. Пластины легко расщеплялись и сгибались, подобно книге. При нажатии на край кристалла происходило его расслоение на очень тонкие, подобные целлофану, пленки. Подробное рентгеновское изучение пластин показало, что образцы с меньшим содержанием селена имеют гексагональную решетку с параметрами  $a = 3.735 \text{ kX}$ ,  $c = 15.887 \text{ kX}$ , в то время как образцы с большим

содержанием селена – ромбоэдрическую, с параметрами  $a = 3.739$  кХ и  $c = 23.862$  кХ. Структура же тонких пленок была всегда гексагональной. На основе данных о плотности селенида галлия были установлено, что у гексагональной модификации на ячейку приходится 8 атомов, а у ромбоэдрической – 12. Авторы заключили, что кристалл состоит из двойных атомных слоев, попарно соединенных между собой, определили позиции атомов внутри ячейки и выдвинули предположения о возможном распределении сортов атомов (Ga и Se) по этим позициям. Легкость расщепления кристалла объяснялась тем, что внутри слоя из четырех атомных плоскостей связь гораздо сильнее, чем между такими слоями. В конце статьи была проведена аналогия между структурами GaSe и GaS и указывались возможные сходства в атомном строении.

В это же время к изучению свойств селенида галлия подключились советские ученые. В 1956 году в журнале «Кристаллография» вышла статья Л. И. Татариновой, Ю. К. Аулейтнера и З. Г. Пинскера, посвященная электронографическому исследованию пленок GaSe [15], полученных испарением в вакууме на целлулоидную подложку с последующим отжигом. Параметры гексагональной решетки были определены как  $a = 3.74$  кХ и  $c = 15.89$  кХ, а пространственная группа -  $D_{6h}^1$  -  $C6mm$ . На основе анализа полученных экспериментальных данных была предложена модель атомного строения отдельного структурного слоя, в которой слой состоял из пирамид, обращенных друг к другу вершинами. Практически одинаковая рассеивающая способность атомов Ga и Se затрудняла распределение сортов атомов по вершинам пирамиды, поэтому авторы выдвинули ошибочное предположение о том, что ближе к центру четырехатомного слоя находятся атомы Se, а на границах – атомы Ga. Такое расположение было обусловлено схожестью расстояния между атомами на вершинах пирамид (2,325 Å) с таковым в кристаллической решетке Se (2,32 Å).

Эта модель критиковалась в публикации С. А. Семилетова, в которой проводилось электронографическое определение структуры InSe [16]. Сравнивая атомное строение InSe, GaS и GaSe, автор указывал, что в структуре,

предложенной для GaSe в статье Татариновой [15], атомы Ga и Se следует поменять местами. В соответствии с этим порядок атомов внутри отдельного слоя был Se-Ga-Ga-Se.

В 1961 была опубликована работа, в которой изучалась связь между структурой и дислокациями в кристаллах GaS и GaSe [17]. Суммируя существовавшие на тот момент данные, авторы заключили, что отдельные слои этих веществ имеют одинаковое атомное строение (рис. 1.1), а отличия между макроскопическими образцами обусловлены различной геометрией стыковки таких слоев. В статье были приведены 3 типа укладки слоев, отвечающих гексагональной и ромбоэдрической модификациям GaSe, а также структуре GaS. На основе результатов электронной микроскопии и представлений о взаимном расположении атомов авторы сделали вывод, что энергия, связанная с нарушением типа стыковки в GaS больше, чем таковая в GaSe.

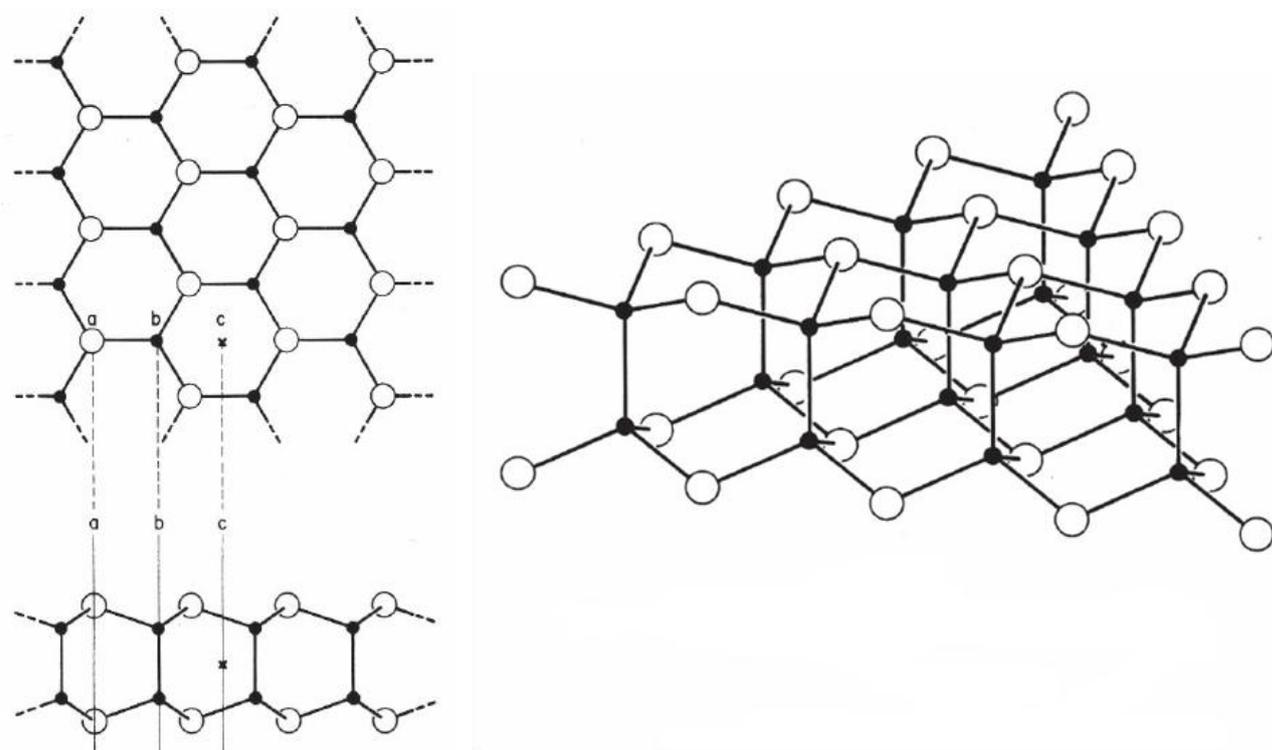


Рис. 1.1 Атомное строение отдельного четырехатомного слоя [17]. Черным отмечены атомы галлия, а белым – атомы селена. Слева – виды на слой сверху и сбоку. Справа – изометрическое изображение.

Было высказано предположение, что, за счет низкой энергии нарушения геометрии стыковки в GaSe, возможно получение других модификаций этого вещества с более сложными типами укладки слоев.

В том же году было определено, что существование различных решеток кристалла GaSe является проявлением политипизма [18]. По аналогии с классификацией, принятой для MoS<sub>2</sub>, гексагональная модификация GaSe стала носить название  $\epsilon$ -политипа, а ромбоэдрическая –  $\gamma$ -политипа. Упаковка слоев в кристаллах GaS соответствовала  $\beta$ -политипу.

Кристаллическая структура твердых растворов GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, полученных в результате газотранспортного процесса с йодом в качестве транспортирующего реагента, была исследована методом дифракции рентгеновских лучей [19]. Было выявлено, что при значениях  $x > 0.25$  происходит переход от политипов, характерных для GaSe, к  $\beta$ -политипу.

В 1975 году группа французских исследователей опубликовала данные, свидетельствовавшие о существовании  $\delta$ -политипа GaSe, обладающего более сложной, чем  $\beta$ ,  $\epsilon$  или  $\gamma$ , структурой [20]. Гексагональная ячейка такого кристалла включает в себя атомы четырех структурных слоев, что равно, в общей сложности, 20-ти атомам. Эти же авторы в другой статье [21] сообщили геометрические параметры GaSe, полученные с высокой точностью, и провели сравнение имевшихся на тот момент данных о кристаллической структуре и межатомных расстояниях известных политипов селенида галлия (взаимное расположение слоев для этих политипов приведено на рис. 1.2). Различные геометрии стыковки слоев приводили к отличиям в межслоевых взаимодействиях. Так, взаимодействие между ближайшими атомами Se двух соседних слоев определяется силами Ван-дер-Ваальса, в то время как взаимодействие между атомами Ga одного слоя и Se другого слоя относится к «кулоновскому типу». На наличие ионной или кулоновской составляющей в межслоевых связях указывали результаты ряда экспериментальных и теоретических работ. Анализируя зависимость кристаллической структуры GaSe от способа получения этого соединения, а также опираясь на данные

предыдущих исследований, авторы предположили, что селенид галлия в чистом виде не кристаллизуется в  $\beta$ -политип. Эта модификация возможна только в твердых растворах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  [19], а предыдущие сообщения о синтезе порошков  $\beta$ -GaSe исследователи сочли ошибочными.

Данные о кристаллической структуре, приведенные в работе [21], стали впоследствии наиболее используемыми в экспериментальных и теоретических работах. Следует также упомянуть, что в 1991 году, в результате повторной обработки экспериментальных результатов одной из первых работ по рентгеноскопическому исследованию  $\varepsilon$ -GaSe [14], были получены уточненные значения параметров решетки этого кристалла [22].

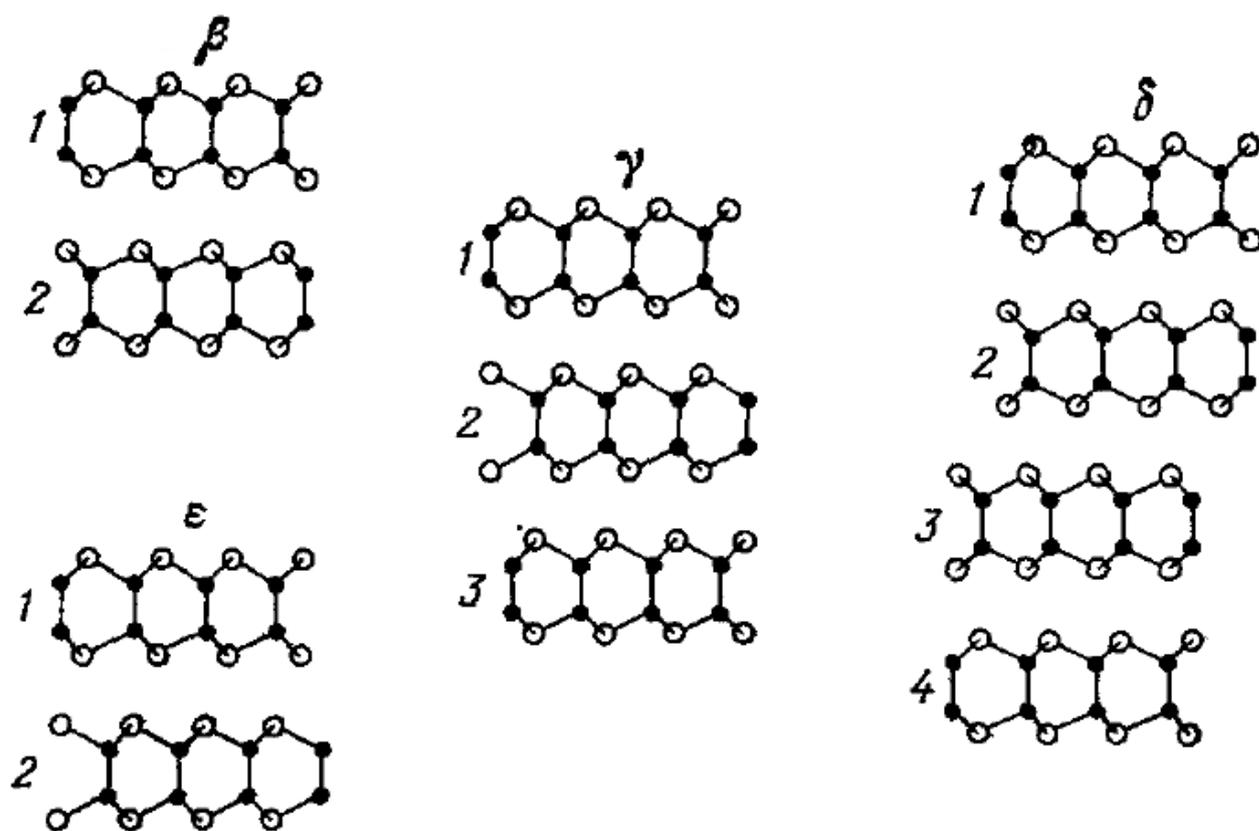


Рис. 1.2 Геометрии стыковок различных политипов GaSe [23]. Черным цветом обозначены атомы галлия, белым – атомы селена.

Подводя итоги истории исследования атомного строения селенида галлия приведем сложившиеся в настоящее время представления о кристаллической структуре этого вещества:

- GaSe является слоистым кристаллом, каждый слой которого имеет гексагональную решетку толщиной в 4 атома, расположенных в порядке Se-Ga-Ga-Se. Связь внутри такого тетра слоя носит преимущественно ковалентный характер с небольшой ионной составляющей.

- В зависимости от геометрии стыковки тетра слоев между собой различают 4 основных политипа:  $\beta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ . Кристаллы, полученные путем сплавления элементов относятся к  $\varepsilon$ -, или  $\gamma$ -политипу.  $\delta$ -модификация была обнаружена в игольчатых кристаллах выращенных методом вакуумной сублимации. В тоже время  $\beta$ -структуры встречаются редко и наблюдались в твердых растворах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  при  $x > 0.25$ .

- Связь между слоями определяется силами Ван-дер-Ваальса и ионными взаимодействиями.

В таблице 1.1 приведены параметры кристаллической решетки и значения межатомных расстояний, измеренные для различных политипов. В таблице  $\check{c}$  – «толщина тетра слоя», равна частному параметра решетки  $c$  и числа слоев в элементарной ячейке. Указанное расстояние Se-Se соответствует расстоянию между атомами селена соседних слоев.

Таблица 1.1. Параметры решетки различных политипов GaSe

| Политип       | Источник | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $\check{c}$ (Å) | Ga-Ga(Å) | Ga-Se(Å) | Se-Se(Å) |
|---------------|----------|---------|---------|-----------------|----------|----------|----------|
| $\beta^*$     | [18]     | 3.755   | 15.95   | 7.97            | 2.391    | 2.515    | 4.199    |
| $\varepsilon$ | [14]     | 3.735   | 15.887  | 7.944           | 2.383    | 2.485    | 3.840    |
| $\varepsilon$ | [22]     | 3.743   | 15.919  | 7.96            | 2.388    | 4.776    | 3.848    |
| $\varepsilon$ | [19]     | 3.755   | 15.946  | 7.973           | -        | -        | -        |
| $\gamma$      | [14]     | 3.739   | 23.862  | 7.954           | 2.386    | 2.467    | 3.847    |
| $\delta$      | [20]     | 3.755   | 31.99   | 7.99            | 2.457    | 2.463    | 3.880    |

\* В работе [21] авторы утверждали, что результаты статьи [18] соответствуют не  $\beta$ -, а  $\varepsilon$ -политипу.

## 1.2. Электронная структура селенида галлия.

Практически одновременно с началом изучения кристаллического строения селенида галлия стали проводиться опыты по исследованию электронных свойства этого соединения. В 1955 году советскими учеными были опубликованы результаты измерений фотопроводимости поликристаллических образцов GaSe и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [24], согласно которым GaSe обладал шириной запрещенной зоны, равной 1.95 эВ. Годом позже Рывкин С. М. и Ханзеваров Р. Ю сообщили об исследовании температурной зависимости спектрального распределения фотопроводимости этого кристалла [25]. В 1959 году появились экспериментальные данные в зарубежных журналах. Так, П. Филдинг и др. провели исследования оптического поглощения, фотоотклика, сопротивления и коэффициентов Холла для полупроводников группы A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> [26]. Полученный ими образец GaSe обладал *p*-типом проводимости с энергией ионизации акцепторов в 0.2 эВ, подвижностью дырок 20 см<sup>3</sup>/Вс при 500° К и шириной запрещенной зоны, равной 2.01 эВ при 300° К и 2.09 эВ при 78° К. В том же году увидела свет статья Р. Х. Бубе и У. Л. Линда, посвященная исследованию фотопроводимости кристаллов селенида галлия [27].

Интерпретация экспериментальных данных осложнялась отсутствием информации об электронной структуре GaSe. Назревала необходимость в проведении теоретических расчетов энергетических диаграмм. Здесь следует отметить, что развитие методов вычисления электронных структур твердых тел шло достаточно медленно. В отличие от атомов, для которых дискретные значения энергий электронов могли быть относительно просто вычислены, кристаллические тела характеризуются большим числом сильно взаимодействующих частиц, что затрудняло расчет энергетических спектров сложных соединений в виду отсутствия мощной вычислительной техники. Поэтому формирование представлений об электронной зонной структуре селенида галлия шло бок о бок с развитием расчетных методов твердого тела, постоянно уточняясь с течением времени.

Первая попытка получения электронного закона дисперсии GaSe была сделана в 1963 году в статье Г. Фишера «Спекуляция о зонной структуре слоистых соединений GaS и GaSe» [28]. Для получения дисперсионного соотношения автор использовал два упрощающих приближения. Первым из них было приближение почти свободных электронов, основанное на том, что в значительной части пространства волновых векторов зависимость энергии электрона от волнового вектора почти идентична таковой для свободного электрона. Отклонения от такой зависимости происходят на границе зоны Бриллюэна. Ингредиентами приближения почти свободных электронов являются геометрия кристаллической решетки, которая определяет параметры обратной решетки, и число валентных электронов в элементарной ячейке. Второе упрощение следовало из особенностей атомного строения исследуемых кристаллов. Автор предположил, что взаимодействие между электронами соседних слоев мало по сравнению с таковым внутри одного слоя, и таким образом понизил размерность системы от трех измерений до двух. На основе этих приближений автор построил эскиз зонной структуры GaSe и GaS (рис. 1.3)

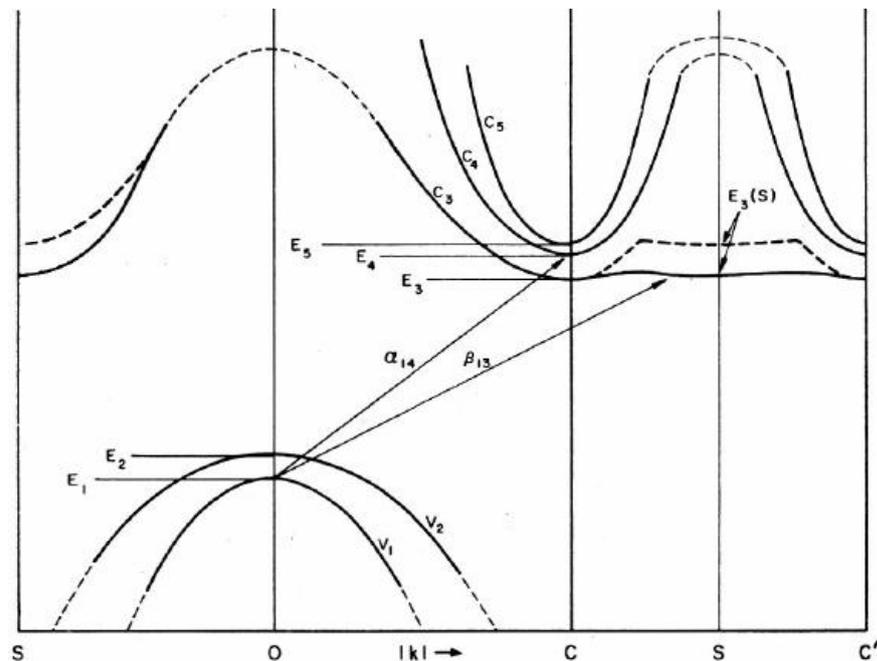


Рис. 1.3 Эскиз электронной зонной структуры GaS и GaSe, полученный в приближении почти свободных электронов [28].

Согласно полученной диаграмме энергетических полос эти слоистые кристаллы обладали непрямой запрещенной зоной с потолком валентной зоны в центре зоны Бриллюэна и дном зоны проводимости, находящимся на её границах. Также Фишером были исследованы статистики электронов и дырок краев зон, проведено сравнение с имевшимися экспериментальными данными. Были выдвинуты предположения о поведении экситонов в этих слоистых кристаллах.

Такая схематическая зонная структура, хоть и давала некоторые представления о поведении электронов в селениде галлия, но была основана на грубых приближениях и имела неколичественный характер. Тем временем появляется множество экспериментальных статей, посвященных исследованию оптических свойств GaSe. В 1964 году Бребнер опубликовал данные об исследовании края оптического поглощения слоистых структур. Он изучал оптические свойства систем  $\text{GaSe}_x\text{S}_{1-x}$  в диапазоне  $0 \leq x \leq 1$  [29], при этом обратил внимание на анизотропию поглощения. Так, интенсивность поглощения возрастала при увеличении компоненты электрического поля вдоль оси  $c$ , на основании чего был сделан вывод, что оно максимально для  $E \parallel c$ . Ниже края поглощения у образцов с низким содержанием серы наблюдался высокий пик, который объяснялся формированием экситона. Несколько позже были представлены экспериментальные данные об оптическом отражении и дисперсии [30], а также о поляризационных эффектах в спектрах ультрафиолетового диапазона [31]. Были измерены инфракрасное поглощение и диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_0 = 7.6$  для  $E \parallel c$  и  $\epsilon_0 = 10.2$  для  $E \perp c$ ) [32].

В это время появляется вторая теоретическая работа, посвященная расчету электронной структуры GaSe [33], в которой использовалось приближение сильной связи. В отличие от приближения почти свободных электронов, данный метод основан на предположении о том, что электроны в твердом теле сильно связаны с ядрами атомов, а взаимодействие с ближайшими соседями рассматривается как возмущение, приводящее к расщеплению дискретных атомных уровней в непрерывные энергетические зоны. Такое

приближение по своей идее лучше подходит для полупроводников, в которых электроны, за счет сильной связи с ядрами, должны получить энергию извне для того, чтобы преодолеть энергетическую щель и участвовать в проводимости. Авторы также воспользовались двумерным приближением, рассматривая электронную структуру отдельных тетраслоев для описания свойств объемных кристаллов GaS и GaSe. На основе теоретико-группового анализа были определены оптические правила отбора для прямых электронных переходов и составлены симметризованные комбинации атомных орбиталей для точек высокой симметрии гексагональной зоны Бриллюэна. В частности, было показано, что для поляризации  $E \parallel c$  разрешен переход между состояниями с противоположной четностью относительно отражения в плоскости  $(x, y)$  (в обозначениях авторов – операция симметрии  $\sigma_h$ ), тогда как для поляризации  $E \perp c$  возможен переход между состояниями с одинаковой четностью относительно  $\sigma_h$ . Анализ орбитального состава показал, что состояния потолка валентной зоны образованы  $s$  и  $p_z$  орбиталями атомов галлия и селена, тогда как лежащие ниже по энергии вырожденные состояния сформированы из  $p_x$  и  $p_y$  орбиталей этих атомов. Энергетические интегралы и интегралы перекрывания вычислялись на основе волновых функций свободных атомов, а затем корректировались для воспроизведения известных экспериментальных данных. Получившаяся в результате расчета электронная структура приведена на рис. 1.4. Из полученной зонной структуры следовало, что GaSe является прямозонным полупроводником, что противоречило результатам Г. Фишера. Авторы также обсудили возможное влияние отброшенного ими межслоевого взаимодействия и отметили, что оно может быть сильным для состояний, сформированных из  $p_z$  орбиталей за счет их сильного перекрывания в пространстве между слоями. Данная теоретическая работа пролила свет на порядок расположения энергетических валентных зон и их орбитальный состав. Тем не менее, как выяснилось позже, дисперсионные кривые зоны проводимости имели качественно неверный характер, что затрудняло интерпретацию экспериментальных данных. Это было обусловлено

тем, что метод сильной связи, вследствие используемых в нем приближений, имеет слабую предсказательную силу для полос зоны проводимости, в которых электроны уже не могут считаться сильно локализованными вблизи атомных ядер.

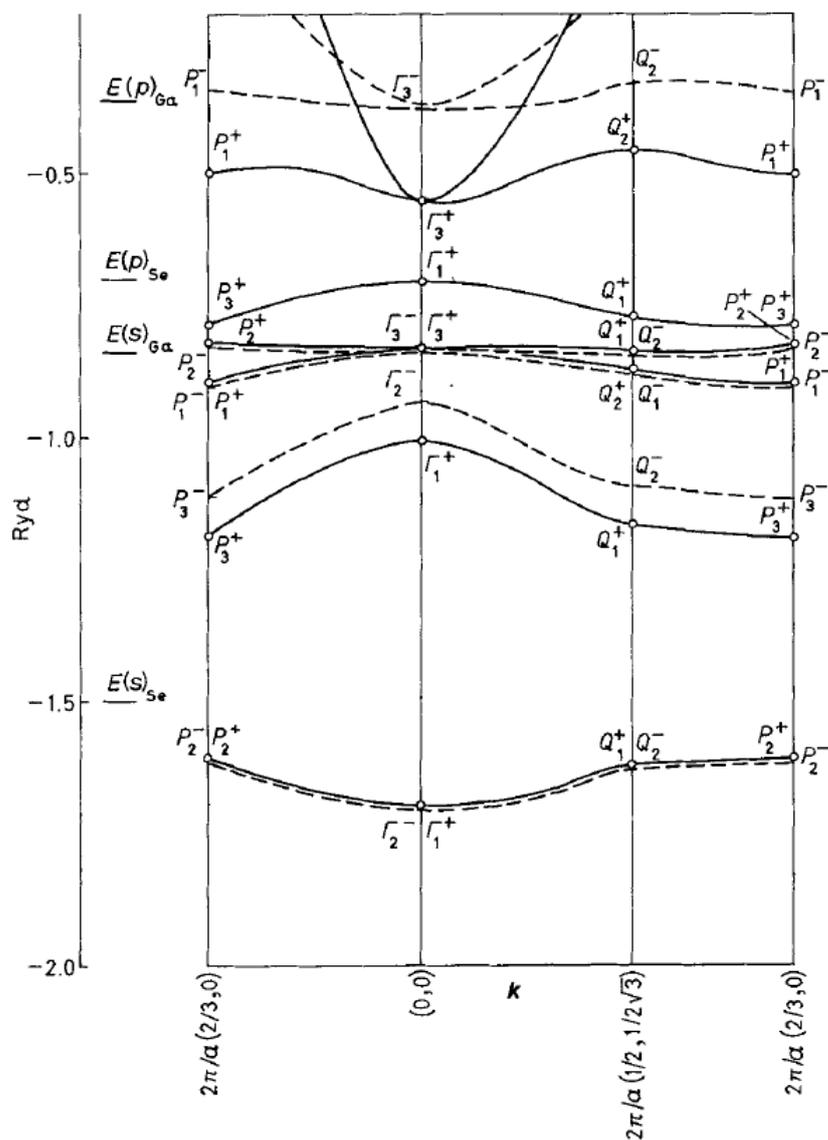


Рис. 1.4 Электронная структура слоя GaSe, полученная методом сильной связи в двумерном приближении. Сплошными линиями обозначены энергетические полосы, четные по отношению к операции  $\sigma_h$ , а штриховыми – нечетные. Энергетические состояния в точках высокой симметрии проименованы согласно неприводимым представлениям. Слева приведены орбитальные энергии свободных атомов.

Годом позже появилась другая теоретическая работа, посвященная электронной структуре GaSe [34]. Японские исследователи также воспользовались двумерным приближением и методом сильной связи, однако работали в значительно упрощенной модели, в рамках которой они разделили волновые функции на орбитали  $\pi$ - и  $\sigma$ -типа, подобно тому, как это делалось в случае графита. Таким образом, авторы пренебрегли смешиванием  $p_z$  орбиталей с  $p_x$  и  $p_y$  орбиталями, и решали модельную задачу с 4-мя базисными функциями. В такой простой схеме зонная структура определялась лишь 3-мя энергетическими параметрами, которые выбирались из условия согласия с экспериментальными пиками в спектрах отражения. Из полученных дисперсионных соотношений, опираясь на данные о приведенных массах экситонов, были вычислены эффективные массы электронов зоны проводимости и дырок потолка валентной зоны.

Между тем удается вырастить достаточно толстые образцы GaSe методом Бриджмена и снять с них спектры поглощения с поляризацией света, параллельной оси  $c$ . Результаты таких измерений показали [35], что, вопреки предыдущим сообщениям [29], селенид галлия является непрямозонным полупроводником, с разницей между энергиями прямого и непрямого переходов в 53 мэВ. Энергия ионизации экситона составляла 20 мэВ. Для  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -модификаций непрямая щель была измерена как  $E_i = 2.065$  эВ, а прямая – как  $E_d = 2.120 \pm 0.002$  эВ при  $T = 77$  К.

Для исследования оптических свойств селенида галлия начали привлекаться и другие методы. Стали появляться данные о спектрах электроотражения, которые позволили получить новую информацию об энергиях экситонов [36] и интерпретировать некоторые пики выше края оптического поглощения [37]. Удалось обнаружить вынужденное излучение в кристаллах  $\varepsilon$ -GaSe [38], что вновь породило споры о том, является ли оптическая щель в этом кристалле прямой или не прямой. Впоследствии было предложено несколько механизмов для объяснения наличия вынужденного излучения в GaSe [39; 40; 41]. В спектрах фотолюминесценции, помимо линий

свободных экситонов, были обнаружены пики излучения экситонов, связанных с нейтральными акцепторами, а также примесное излучение [42].

Обилие новых экспериментальных данных об оптических свойствах селенида галлия нуждалось в адекватном объяснении на языке электронных зонных структур, которое на тот момент отсутствовало. Отличия в спектрах разных политипов говорили о важности межслоевого взаимодействия, которое до сих пор отбрасывалось в теоретических работах. Методы присоединенных плоских волн и Корринги-Кона-Ростокера, позволяющие вычислять электронную структуру без эмпирических параметров, в то время было невозможно применить к сложным системам с большим числом атомов в элементарной ячейке. Кроме того, использующиеся в этих методах маффин-тин потенциалы покрывали бы лишь незначительную часть объема кристалла GaSe.

Эти сложности удалось обойти М. Шлютеру [43], который в 1973 году опубликовал электронную зонную структуру селенида галлия, рассчитанную методом эмпирического псевдопотенциала (МЭП). МЭП был предложен в работе Филлипса и Кляйнмана [44] и успешно применен к ряду полупроводниковых материалов. Данный метод основан на замене сильного кристаллического потенциала слабым эффективным потенциалом, который дает правильный энергетический спектр валентных электронов. В эмпирическом варианте метода параметры псевдопотенциала определяются из сравнения с экспериментом. Однако даже такой подход по меркам того времени был чрезвычайно сложен. Большой объем элементарной ячейки GaSe приводил к необходимости учета значительного числа плоских волн, входящих в разложение волновой функции, что, в свою очередь, отражалось на размерах матрицы гамильтониана. К тому же, за счет плотного расположения узлов обратной решетки и большого числа валентных электронов, количество эмпирических значений, подлежащих определению, было порядка 180. Для сравнения, в случае кристаллов со структурой цинковой обманки, число таких параметров равно 6-ти. Для преодоления первой сложности автор использовал алгоритм симметризации базисных функций, что сокращало размерности



Поскольку трехмерная ячейка кристалла  $\beta$ -GaSe включает в себя атомы двух тетраслоев, число кривых на графике в два раза больше, чем в случае двумерного приближения, использовавшегося ранее. Величина расщепления этих кривых является мерой межслоевого взаимодействия, зависящая от степени перекрывания электронных волновых функций соседних слоев. Так, расстояние между двумя расщепленными электронными состояниями потолка валентной зоны, в состав которых входят  $p_z$  орбитали атомов селена, равно 0.8 эВ. Энергетические полосы зоны проводимости сильно отличались от тех, что были получены ранее методом сильной связи [33]. Дно зоны проводимости приходилось на точку М гексагональной зоны Бриллюэна, что характеризовало полупроводник как непрямозонный. Дно зоны в точке  $\Gamma$  находилось несколько выше, что соответствовало данным эксперимента. Данные о положении и симметрии электронных состояний позволили интерпретировать оптические спектры на языке одноэлектронных переходов. Так, прямой переход между потолком валентной зоны  $\Gamma_4^-$  и дном зоны проводимости  $\Gamma_3^+$ , при условии пренебрежения спин-орбитальным взаимодействием, был разрешен только для света, поляризованного вдоль оси  $c$  кристалла. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к малой, но отличной от нуля вероятности такого перехода и для  $E \perp c$ . Основной же вклад в коэффициент поглощения для поляризации  $E \perp c$  вносит возбуждение электронов с полосы  $\Gamma_5^-$ , лежащей немного ниже потолка валентной зоны и сформированной из орбиталей селена  $p_x$  и  $p_y$  типа. Для непрямого перехода из  $\Gamma_4^-$  в  $M_3^+$  необходимо участие фонона с симметрией  $M_1^+$ .

На основе полученной зонной структуры, автор рассчитал величины эффективных масс носителей заряда. В направлении плоскости слоев их значения составили  $m_{e\perp}^\Gamma = 0.58$ ,  $m_{e\perp}^M = 0.6$  и  $m_{h\perp}^\Gamma = 1.05$  в единицах массы свободного электрона. При этом эффективные массы поперек слоев, вдоль оси  $c$ , оказались значительно меньше, что шло вразрез с представлениями того времени об электронной структуре GaSe. Ожидалось, что большое межслоевое

расстояние будет препятствовать движению носителей заряда, и массы электронов и дырок в этом направлении должны были быть большими. Шлютер счел этот результат неточностью, связанной с использованием сферически-симметричных псевдопотенциалов, которые призваны были описывать ковалентные связи внутри слоев, но не могли адекватно воспроизвести слабые взаимодействия Ван-дер-Ваальса, имевшее место между слоями. Для того чтобы обойти эту сложность, автор ввел искусственный межслоевой потенциальный барьер в исходный гамильтониан.

В работе также впервые было теоретически исследовано пространственное распределение зарядовой плотности в селениде галлия. Для этого использовались псевдоволновые функции, полученные в результате диагонализации матрицы гамильтониана. Зарядовая плотность верхней пары валентных зон  $\Gamma_4^-$  и  $\Gamma_1^+$  приведена на левой части рисунка 1.6.

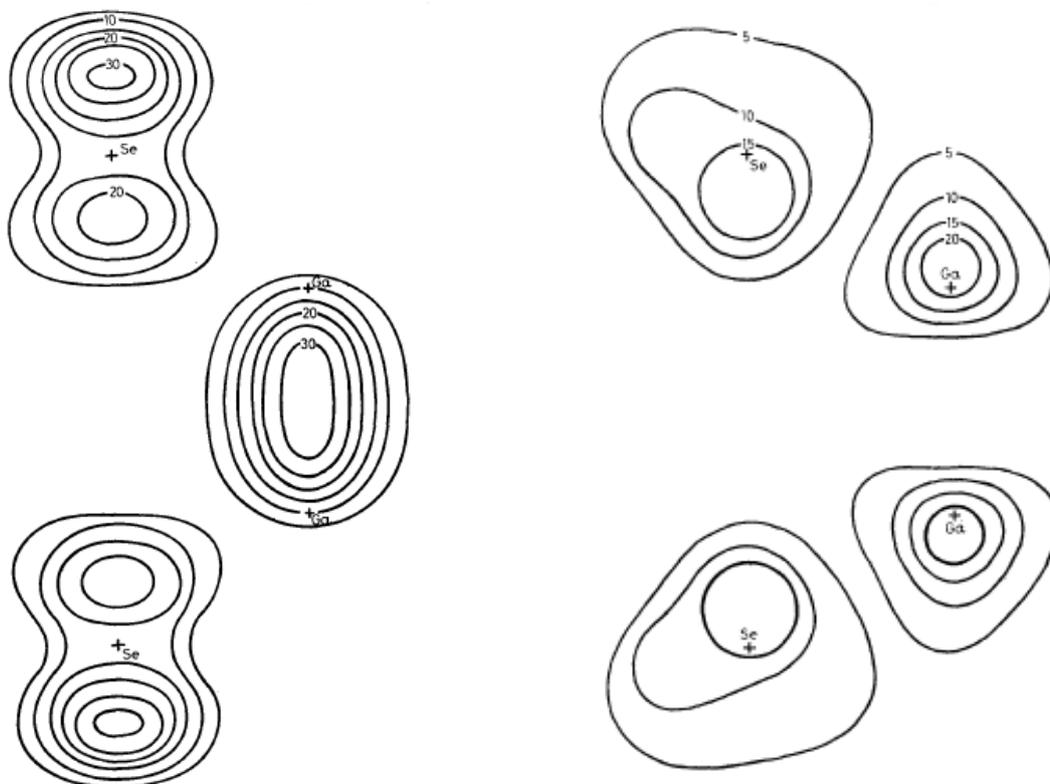


Рис. 1.6 Пространственное распределение зарядовой плотности GaSe для верхней пары валентных зон (слева), и для нижней пары зоны проводимости (справа)

Отчетливо различим орбитальный состав этих кривых. Преобладают  $p_z$  орбитали атомов селена, и  $s$  орбитали атомов галлия, проявляющие связывающий характер. В тоже время пара полос дна зоны проводимости  $\Gamma_3^+$  и  $\Gamma_2^-$  (рис. 1.6 справа) определяются антисвязывающей комбинацией орбиталей атомов Ga с примесью  $p_z$  компонент Se. Таким образом, прямой оптический переход происходит между связывающим и антисвязывающим состояниями. Характер химической связи внутри слоя был определен как ковалентный, при этом было обнаружено наличие дипольного момента для Ga-Se связи. Эффективный заряд составил  $e^* \approx 0.4e$ .

Было выявлено наличие двух типов энергетических полос – двумерных, обладающих слабой дисперсией в направлении  $k_z$ , и трехмерных, с слабо выраженной анизотропией и малыми эффективными массами вдоль оси  $c$ . Это объяснялось тем, что в состав таких кривых входят  $p_z$  орбитали, которые сильно перекрываются в пространстве между слоями. Таким образом, было выявлено, что слоистые структуры могут обладать почти изотропными энергетическими полосами.

Электронная зонная структура, полученная М. Шлютером, стала наиболее используемой при интерпретации экспериментальных данных и эталоном, с которым впоследствии сравнивались другие теоретические работы. Можно сказать, что работа этого автора в значительной степени определила и современные представления о поведении электронов в GaSe. В этом же году Е. Музер и М. Шлютер опубликовали результаты теоретических исследований, в которых на основе данной зонной структуры давалось трактование экситонных спектров поглощения и отражения GaSe [47]. Авторы показали, что экситоны в селениде галлия могут перемещаться в направлении, перпендикулярном слоям.

Эти предположения вскоре подтвердились при измерении магнето-Штарк эффекта и транспортных свойств GaSe [48]. Более того, эксперимент показал, что полосы потолка валентной зоны проявляют аномальную анизотропию: эффективные массы дырок в плоскости слоев больше, чем в направлении нормали к слоям. Таким образом, было продемонстрировано, что наличие ярко

выраженной структурной анизотропии не всегда приводит к анизотропии электронной подсистемы.

Электронные и оптические свойства GaSe продолжали исследоваться в экспериментальных и теоретических работах, количество которых постоянно увеличивалось. Среди них следует выделить эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Данная методика на практике была впервые применена в 1974 году, и объектами исследования тогда были как раз слоистые материалы ( $TaS_2$  и  $TaSe_2$ ) [49]. В 1976 году британские ученые применили этот метод для изучения валентных зон GaSe [50]. Позже появился ряд статей, посвященных ФЭСУР селенида галлия [51; 52; 53]. Полученные данные позволяли производить прямое сравнение между вычисленными электронными структурами и измеренными. Поэтому в некоторых последующих расчетных статьях [54; 55] эмпирические параметры подгонялись именно к этим экспериментальным кривым. Для изучения энергетических полос зоны проводимости был применен метод обращенной фотоэмиссии [56; 57].

Среди теоретических работ можно выделить те, которые были посвящены определению влияния геометрии стыковки слоев на электронную структуру различных политипов GaSe. Для этих целей применялись методы эмпирического псевдопотенциала [58] и сильной связи [59]. В первом случае, автор пришел к выводу, что определить зависимость величины оптической щели от политипа возможно лишь при самосогласованном решении задачи. Во втором случае расчеты показывали, что наибольшая разница в энергетических уровнях различных политипов составляет 0.3 эВ.

В конце XX-го века, с развитием вычислительной техники, появилась возможность проводить моделирование сложных кристаллических систем из первых принципов, без использования эмпирических параметров. В 2003 году была опубликована статья, в которой проводился расчет электронной структуры методом функционала электронной плотности и ФЭСУР исследование кристаллов GaSe [60]. Теоретические и экспериментальные

кривые валентной зоны находились в хорошем согласии между собой. Сравнивая эти результаты с данными, полученными Шлютером в 1973, можно отметить, что в расчетах из первых принципов энергетические полосы имеют большую ширину и кривизну, что является следствием более сильного взаимодействия. Это объясняется тем, что параметры эмпирического псевдопотенциала, определенные Шлютером, были призваны воспроизводить значения энергетических щелей, тогда как информации о ширине валентных зон в них не закладывалось.

В тоже время, даже расчеты из первых принципов не всегда в состоянии дать корректное описание таких систем, как GaSe. Еще в 70-х годах обращалось внимание на то, что электронная структура этого соединения сильно зависит от межатомных расстояний. При этом межатомные и межслоевые связи в селениде галлия определяются комбинацией ковалентных, ионных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Более того, для определения энергий возбужденных состояний часто приходится выходить за рамки одночастичных приближений и использовать ресурсоемкие расчетные схемы. Адекватный учет всех вышеперечисленных факторов остается сложной задачей до сих пор.

### 1.3. Наноматериалы селенида галлия

В конце XX века особый интерес для исследователей и технологов стали представлять наноматериалы. Свойства таких веществ можно варьировать путем изменения их размеров при постоянном химическом составе. При этом кристаллы со слоистой структурой естественным образом подходят для получения частиц нанометрового размера – слабая связь между слоями приводит к легкости их отщепления. За счет этого появляется возможность получать двумерные материалы толщиной всего в несколько атомов. Открытие графена в 2004-м году впервые показало практическую возможность синтеза такого вещества.

Известно несколько видов наноматериалов селенида галлия. Первые сообщения о синтезе наночастиц GaSe относятся к 1996 году. Американским исследователям удалось получить нанокристаллы методом газофазного осаждения [1]. На микрофотографиях, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, были обнаружены цепочки частиц сферической формы со средним диаметром в 42 нм.

Годом позже вышла статья, посвященная синтезу наночастиц селенида галлия методом ультразвукового дробления макроскопических и измельченных кристаллов GaSe в метаноле [2]. После фильтрации и центрифугирования были получены частицы с диаметром менее 30 нм. Синтезированные таким образом нанокристаллы были изучены методом оптического поглощения света, который показал сдвиг спектра поглощения в синюю область. Такое изменение свойств объяснялось влиянием размерных эффектов на электронную структуру соединения.

В 1998 году в теоретической работе М. Котэ, М. Л. Козна и Д. Ж. Чади обсуждалась возможность существования нанотрубок GaSe [61]. Эти объекты представляют собой свернутый в цилиндр тетраэдр селенида галлия (рис.1.7). Расчеты, выполненные в рамках метода функционала электронной плотности, показали, что энергия напряжений нанотрубок GaSe сопоставима с таковой в углеродных нанотрубках, существование которых было на тот момент экспериментально доказано. На основе энергетических соображений было выдвинуто предположение о возможности формирования нанотрубок селенида галлия с диаметрами в диапазоне 40 - 48 Å. Методом сильной связи авторы установили, что величина запрещенной зоны этих одномерных структур уменьшается с уменьшением их диаметра и оказывается меньше, чем в макроскопическом кристалле. Такое необычное поведение объясняется тем, что в свернутом тетраэдре межатомные расстояния внутренних атомных плоскостей становятся меньше, чем внешних. Эта деформация приводит к уменьшению запрещенной зоны, которое оказывается сильнее, чем её увеличение за счет размерного квантования.

Экспериментально нанотрубки селенида галлия удалось получить лишь спустя 7 лет [4]. Нагревание и лазерное облучение поликристаллических порошков GaSe привело к их расслоению и формированию луковичных структур и нанотрубок (рис.1.8). Внутренний диаметр трубок составлял 5 нм, а внешний – около 20 нм, а их кончики имели сферический или конусообразный вид.

Другим примером нитевидных структур селенида галлия могут служить нанопроволоки этого соединения, полученные при помощи механизма «пар-жидкость-кристалл» (vapor-liquid-solid) при испарении порошка GaSe [5]. Выращенные таким методом могут быть как прямыми, так и обладать зигзагообразной или пилообразной морфологией. При определенных условиях данным способом удается выращивать также и нанотрубки GaSe.

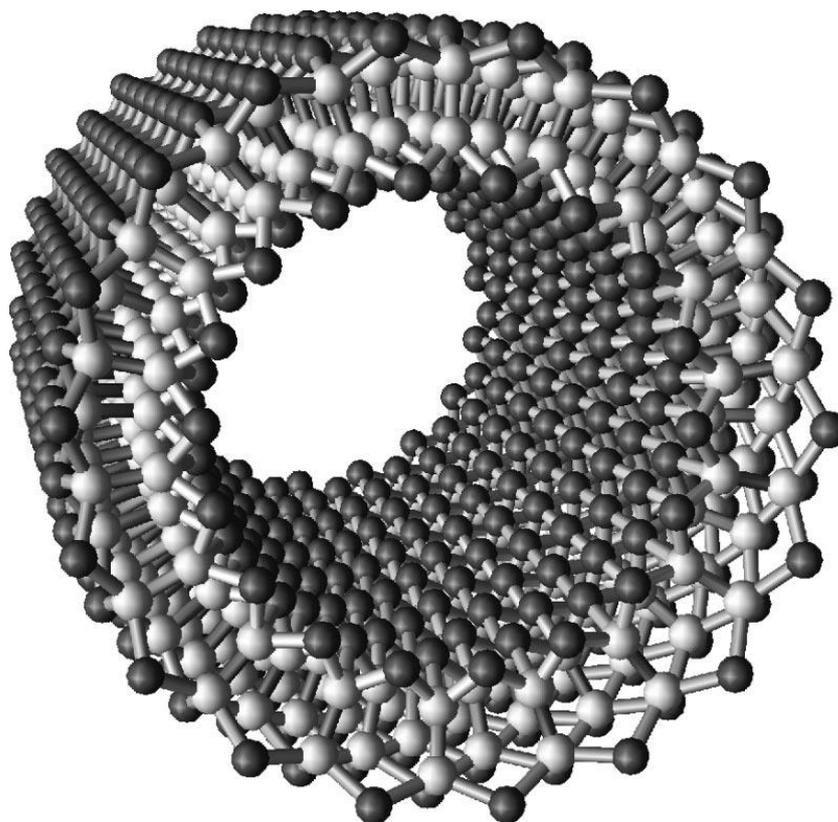


Рис. 1.7 Нанотрубка GaSe с геометрией (18,0) [61]. Светлым цветом обозначены атомы галлия, а темным – атомы селена.

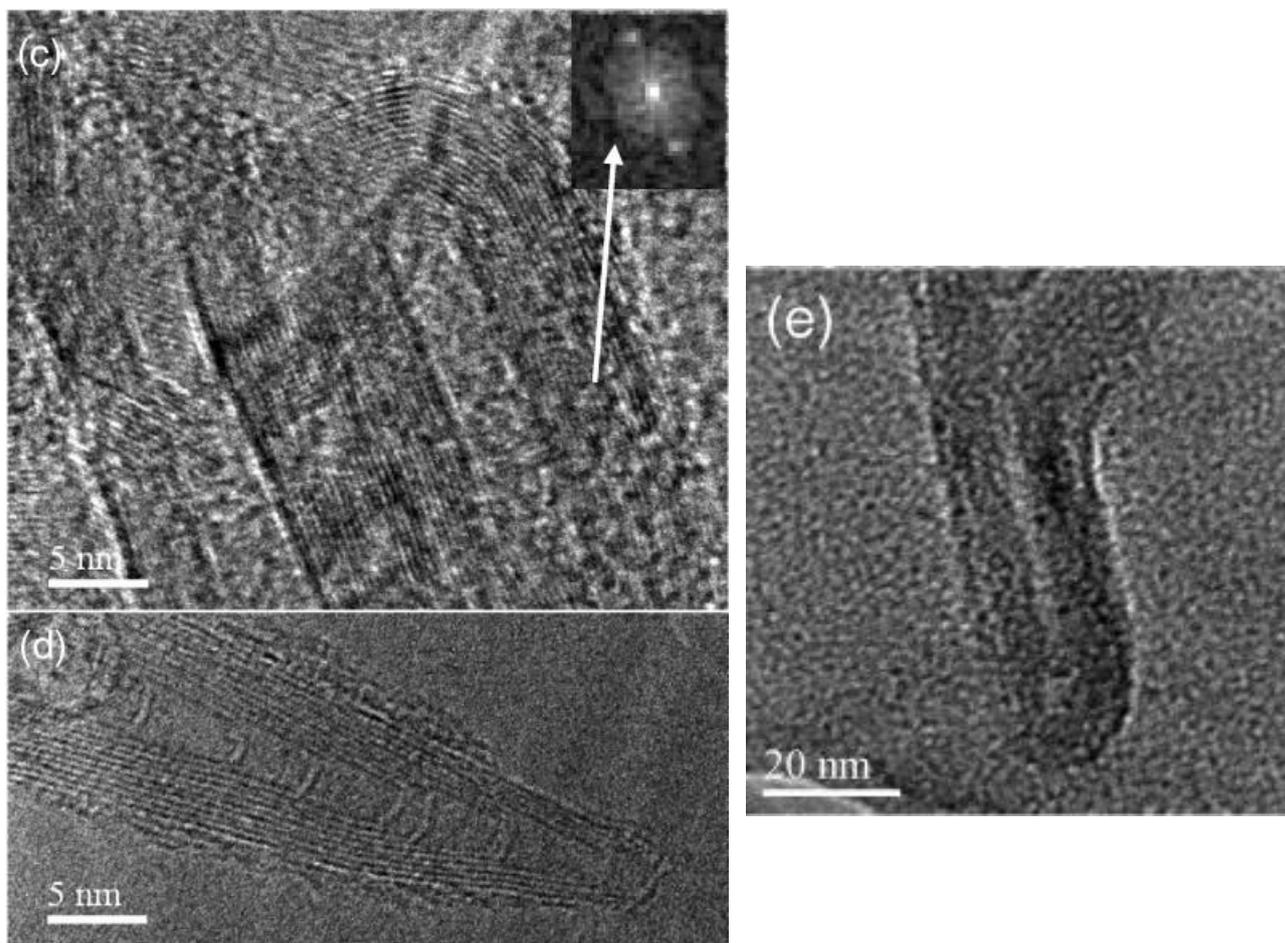


Рис. 1.8 Микрофотографии нанотрубок GaSe, полученные на просвечивающем электронном микроскопе [4].

В 2002 году в журнале *Nano Letters* вышла статья В. Чикана и Д. Ф. Келли [3], которые получили квантовые точки (КТ) селенида галлия методом высокотемпературного неорганического синтеза. При помощи просвечивающего электронного микроскопа, а также на основе данных электронной дифракции было установлено, что такие нанокристаллы имеют форму дисков, толщиной в один тетраслой и диаметром 2-6 нм (рис. 1.9). Разделение фракций частиц проводилось методом хроматографии. Изучение оптических свойств КТ GaSe показало их высокую эмиссионную способность - квантовый выход люминесценции составлял около 10%. Оптические спектры также показали зависимость энергий поглощения и испускания от диаметров наночастиц.

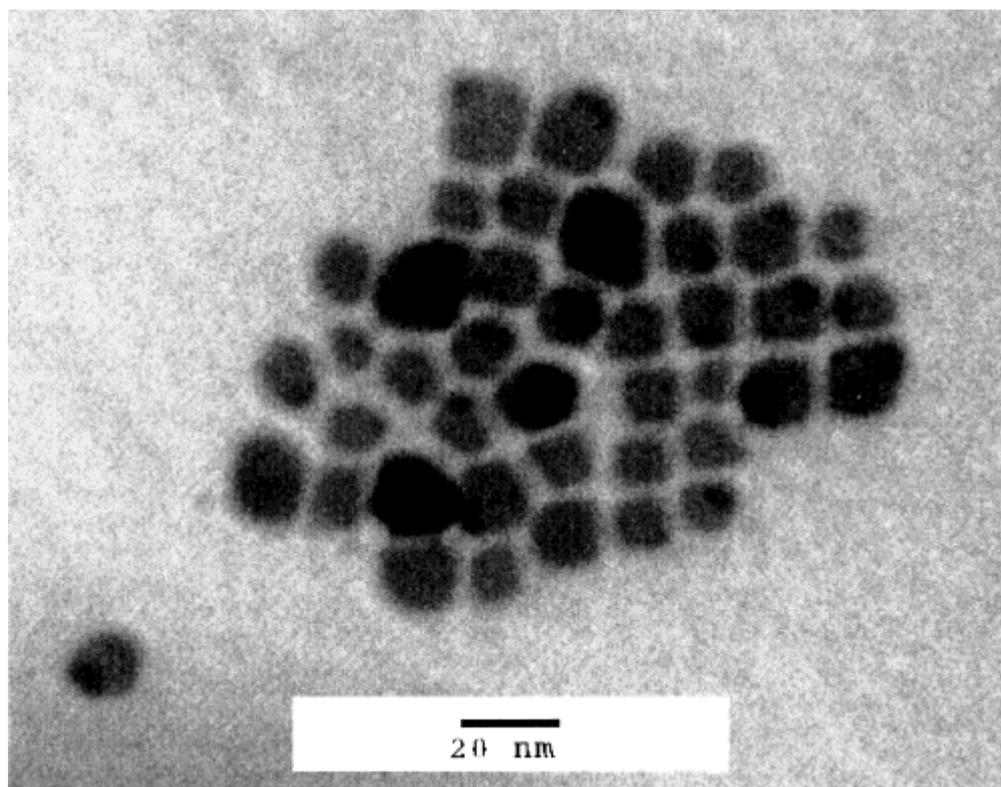


Рис. 1.9 Изображение наночастиц GaSe с диаметром 9 нм, полученное на просвечивающем электронном микроскопе [62].

В последующем цикле статей были подробно изучены свойства, связанные с электронной подсистемой таких КТ GaSe. Исследования оптического поглощения с временным разрешением, выполненные методом pump-probe [62; 63; 64], помогли составить представление о подуровнях размерного квантования в наночастицах селенида галлия. В частности, при длине волны нагревающего импульса в 387 нм наблюдалось сильное поглощение в области 500-700 нм, что объяснялось дырочными межподзонами переходами.

Был выявлен ряд преимуществ нанокристаллов GaSe перед известными аналогами. При оптическом возбуждении наночастиц селенида галлия происходит переход между связывающими и антисвязывающим состояниями атомов Ga, что практически не ослабляет связь Ga-Se. Это приводит к тому, что возбужденные состояния КТ GaSe имеют низкую реакционную способность и, следовательно, такие частицы обладают хорошей фотостабильностью. Помимо

этого, поверхность сферических КТ изотропных полупроводников обычно покрыта лигандами, что уменьшает взаимодействие отдельных КТ между собой. Напротив, у цилиндрических КТ слоистых соединений закрытыми оказываются лишь края, а поверхность остается свободной от посторонних атомов. В результате такие КТ могут сильно взаимодействовать между собой, что позволяет модифицировать их свойства и создавать на их основе приборы с переносом заряда.

Это явление было подробно исследовано в ряде работ. Так, было обнаружено, что в концентрированных растворах формируются сильновзаимодействующие агрегаты наночастиц GaSe [65]. Оптические исследования показали, что в этом случае нижняя полоса поглощения сдвигается в красную область и становится более острой. В этом смысле спектры агрегатов КТ GaSe схожи со спектрами J-агрегатов органических красителей. Более подробное изучение агрегатов КТ селенида галлия [8; 66] показало, что сильное дипольное взаимодействие между отдельными наночастицами приводит к появлению делокализованного синглетного экситона, энергия которого ниже, чем у триплетного. Другими словами, происходит смена последовательности синглетного и триплетного экситонных состояний. Также было обнаружено, что в агрегатах квантовый выход люминесценции возрастает с 4.7% (значение для мономеров) до 61%. Излучательное время жизни при этом уменьшается с 82 нс до 12 нс. Эти явления объясняются тем, что вся заселенность приходится на синглетные состояния. В том же году была продемонстрирована возможность использования анизотропных свойств КТ GaSe для создания сверхструктур [10].

Благодаря такому сильному взаимодействию между отдельными наночастицами удалось создать гетероструктуры на основе КТ GaSe и InSe [9]. В таких агрегатах была обнаружена сильная полоса поглощения, связанная с переносом электрона с КТ InSe на КТ GaSe. Возбуждение этой полосы приводит к появлению поляризованных спектров, характерных для дырок InSe

и электронов GaSe. Кинетика процессов свидетельствует о том, что разделенный заряд существует в течении нескольких сотен пикосекунд, и обратный перенос электрона происходит достаточно медленно.

В 2012 году впервые публикуются результаты успешного синтеза отдельных тетраслоев селенида галлия. Ультратонкие кристаллы GaSe с различным числом слоев были получены методом механического отщепления и характеризованы на основе оптического контраста, а также при помощи атомно-силового микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света [6]. Микроскопические изображения отдельного тетраслоя селенида галлия на подложке SiO<sub>2</sub>/Si приведены на рис. 1.10. Профиль высот, измеренный АСМ вдоль отрезка на границе образца, свидетельствует о том, что его высота действительно равна толщине отдельного тетраслоя.

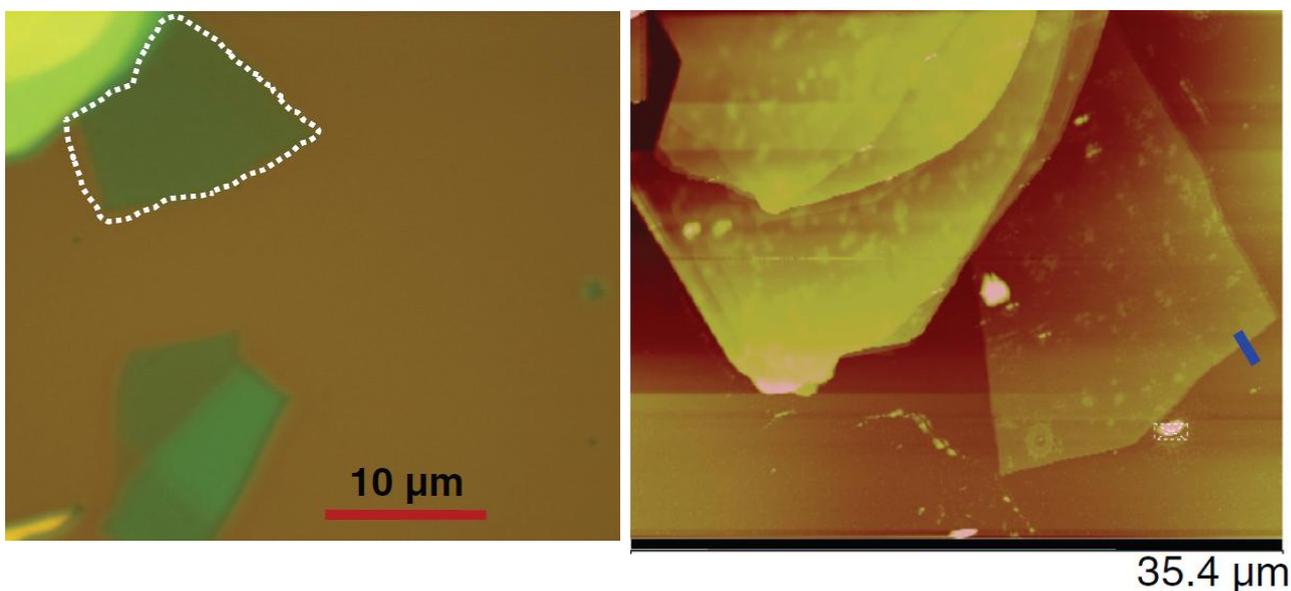


Рис. 1.10 Изображения отдельного тетраслоя селенида галлия, синтезированного методом механического отщепления. Слева приведено изображение оптического микроскопа, белой пунктирной линией выделена область отдельного тетраслоя. Справа приведено изображение того же участка, полученное на атомно-силовом микроскопе.

В этом же году были изготовлены фотодетекторы на основе ультратонких слоев GaSe [7]. Такие фотодетекторы демонстрируют быстрый отклик (0.02 с), высокую чувствительность (2.8 А/Вт) и высокую квантовую эффективность в 1367 % на длине волны 254 нм.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наноматериалы селенида галлия проявляют большое структурное разнообразие, что является следствием слоистой природы этого вещества. При этом многие из низкоразмерных структур GaSe представляют интерес не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и в качестве основы для создания приборов электроники и оптоэлектроники. Их применимость в этих областях во многом определяется особенностями электронной подсистемы. При этом в настоящий момент практически отсутствуют теоретические работы, посвященные исследованию электронной структуры наноматериалов GaSe.

## ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ

### 2.1. Общая характеристика методов расчета электронной структуры

Информация об электронной структуре является ключем для понимания свойств материалов и явлений, в них происходящих. Электроны не только служат «квантовым клеем», связывающим ядра в твердых телах, жидкостях и молекулах, но также отвечают за широкий спектр электрических, оптических и магнитных свойств веществ. Основное состояние электронной системы определяет такие характеристики, как энергия связи, равновесная атомная геометрия, упругие постоянные, зарядовая плотность, магнитный порядок, статические диэлектрические и магнитные восприимчивости, атомные колебания и др. Возбужденные электронные состояния, в свою очередь, определяют теплопроводность, электропроводность, оптические свойства, спектры добавления и уменьшения электронов и т.д. Таким образом, умение вычислять электронную структуру позволяет получать информацию о многих свойствах исследуемых систем.

Задача об электронной структуре состоит в нахождении энергий и волновых функций системы из огромного числа ( $\sim 10^{23}$  для кристаллических тел) взаимодействующих фермионов. Очевидно, что для количественного описания подобной системы необходимо использовать упрощающие предположения, основным из которых является одноэлектронное приближение. В рамках данного приближения каждый электрон движется независимо от остальных, за исключением того, что электроны подчиняются принципу запрета Паули и каждый из них «чувствует» усредненный потенциал, создаваемый остальными электронами, и потенциал неподвижных (в рамках приближения Борна-Оппенгеймера, основывающемся на значительном различии в массах электронов и ядер) положительно заряженных ядер.

В итоге задача сводится к нахождению собственных функций и собственных значений одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) записано в атомных единицах энергии. Поле  $V$  обычно представляется как эффективный одноэлектронный потенциал, состоящий из электрического поля ядер и зарядовой плотности всех электронов плюс поправки для учета обмена и корреляции.  $V$  часто определяют самосогласованным путем, в ходе которого решения уравнения (2.1) используются для построения нового, уточненного потенциала  $V$ . Для этого одноэлектронные состояния, полученные из решения (2.1), заполняют в соответствии с принципом запрета Паули и получают электронную плотность:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2)$$

где  $N$  – число электронов в системе. Новое поле, создаваемое этим пространственным распределением зарядов, находят из решения уравнения Пуассона:

$$\Delta u(\mathbf{r}) = -8\pi n(\mathbf{r})$$

К нему добавляются поле точечных зарядов и поправки для учета обмена и корреляции.

Однако, даже несмотря на предпринятые упрощения, уравнение (2.1) не решается точно в случае исследования реальных материалов. Для поиска приближенных решений уравнения (2.1) было разработано множество методов.

Различия между ними сводятся к разным способам задания одноэлектронного потенциала  $V$  и видом электронных волновых функций  $\phi_j(\mathbf{r})$ .

Для структур, обладающих трансляционной симметрией, наиболее естественно разложить  $\phi_j(\mathbf{r})$  в ряд по плоским волнам. Достоинством такого базисного набора является возможность систематического улучшения точности расчета путем увеличения числа плоских волн. Оказывается, однако, что из-за сильных осцилляций электронной волновой функции вблизи атомных ядер, требуется очень большое количество плоских волн, что затрудняет непосредственное применение такого подхода. Чтобы обойти это ограничение, в рассмотрение берутся лишь состояния валентных электронов (которые и обуславливают химическую связь во многих материалах), для которых плоские волны ортогонализуются к волновым функциям основных электронов, локализованных вблизи атомных ядер. В таком виде метод носит название метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ). Ортогонализация может быть выражена в форме отталкивающего вклада в потенциал в области ядра, и тогда метод ОПВ преобразовывается в метод псевдопотенциала.

Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) или, как его называют в физике твердого тела, метод сильной связи, основывается на выборе базисных функций в виде волновых функций свободного атома. Достоинством метода сильной связи является наглядность используемого базиса и небольшое число необходимых базисных функций. К недостаткам метода относятся сложность систематического увеличения точности базисного набора и необходимость вычисления большого числа интегралов, включающих потенциалы и орбитали, центрированные на двух и трех различных узлах. Поэтому метод ЛКАО часто используют как эмпирический метод или как интерполяционную схему для воспроизведения зонных структур, вычисленных более трудоемкими методами. При этом, как правило, ограничиваются учетом лишь двухцентровых интегралов, которые напрямую параметризуются.

Другая группа методов основывается на разделении пространства исследуемой системы на сферические области, центрированные на ядрах

атомов (эти области называют muffin-tin- или просто МТ-сферы) и промежуточную область, к которой относится часть пространства, оказавшаяся вне МТ-сфер. Внутри МТ-сфер волновая функция представляется в виде сферических гармоник, а в промежуточном пространстве – в виде плоских волн (существуют модификации метода, предназначенные для расчета свойств наноматериалов, в которых волновая функция в промежуточной области принимает вид, свойственный для геометрии исследуемого нанообъекта). На границе МТ-сфер волновые функции сшиваются, образуя тем самым базисный набор, по которому происходит разложение одноэлектронных волновых функций. К данной группе расчетных схем относятся методы присоединенных плоских волн, линейной комбинации МТ-орбиталей, линеаризованные варианты этих методов, а также метод Корринги-Кона-Ростокера (или метод функций Грина).

До сих пор был приведена классификация методов по способу представления базисных функций. Теперь дадим краткую классификацию по виду одноэлектронного потенциала  $V$ . Наиболее реалистичный случай соответствует ситуации, когда  $V$  выбирается в виде истинного, или полного, потенциала системы (без учета поправок на обмен и корреляцию). Для упрощения вычислений часто  $V$  строится из некоторых модельных представлений. Например, кулоновский потенциал ядер может быть заменен на псевдопотенциал. Другим модельным вариантом  $V$  является МТ-потенциал. При его использовании внутри МТ-сфер потенциал считается сферически-симметричным, а вне этих сфер – постоянным.

Дальнейшее упрощение приводит к ряду эмпирических методов, у которых сам потенциал  $V$ , или его матричные элементы между базисными функциями напрямую параметризуются с тем, чтобы воспроизводить экспериментальные данные. К таким расчетным схемам относятся, например метод эмпирического псевдопотенциала или эмпирический метод сильной связи (аналогом которого в квантовой химии можно считать метод Хюккеля).

Следует также обратить внимание на выбор метода учета поправок, связанных с электронным обменом и корреляцией. Как уже было сказано, в рамках одноэлектронного приближения взаимодействие между электронами учитывается посредством усредненного поля. Электроны, таким образом, считаются «размазанными» по пространству с некоторой плотностью. В действительности же, электроны являются точечными объектами, и энергия многоэлектронной системы зависит от мгновенного положения всех точечных электронов. Поправки к энергии, возникающие за счет такого, более реалистичного рассмотрения задачи, называют энергией электронной корреляции. Другим явлением, влияющим на энергию электронов, является обменное взаимодействие, которое возникает вследствие неразличимости электронов. И если в эмпирических методах, обменно-корреляционные поправки могут быть неявно включены в подобранные эмпирические параметры, при вычислениях из первых принципов их нужно учитывать явным образом. В настоящее время задача электрон-электронного взаимодействия часто решается посредством применения теории функционала электронной плотности.

## 2.2. Метод функционала электронной плотности

Традиционные методы квантовой химии, призванные решать задачу о взаимодействии многих электронов, опираются на использование многоэлектронной волновой функции, зависящей от координат и спинов всех электронов системы. К таким методам можно отнести метод Хартри-Фока, учитывающий лишь обменную корреляцию между электронами, а также группу пост-Хартри-Фоковских методов, способных также описывать и кулоновскую корреляцию. Основным недостатком этих методов является высокая ресурсоемкость, которая быстро растет с увеличением числа электронов в системе. Альтернативой подходам, опирающимся на многоэлектронную волновую функцию, является использование метода функционала электронной

плотности (МФЭП), который стал особенно популярен в последние годы, хотя его основная идея – зависимость свойств атомов и молекул от распределения электронной плотности в этих системах – была высказана еще в конце 1920-х гг. в работах Л. Томаса и Э. Ферми.

Действительно, полная энергия системы содержит в качестве основного слагаемого электростатическое взаимодействие электронов между собой и ядрами. Оба этих вклада могут быть прямо выражены через электронную плотность  $n(\mathbf{r})$ , которая выражается через квадраты модулей одноэлектронных волновых функций  $\phi_j(\mathbf{r})$  всех занятых состояний (2.2).

Теоретическая база метода появилась в 1964 году, когда была опубликована теорема Хоэнберга-Кона [67]. Согласно этой теореме, электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале  $V$ , однозначно определяет этот потенциал. Поскольку электронная плотность определяет также число частиц в системе, она дает полный гамильтониан системы.

Таким образом, электронная плотность определяет все свойства, получаемые путем решения уравнения Шредингера, а ожидаемое значение любой физической величины  $L$  для системы в основном состоянии представляет собой функционал точной электронной плотности основного состояния:

$$\langle \Phi | \hat{L} | \Phi \rangle = L[n(\mathbf{r})]$$

Это утверждение относится и к гамильтониану системы, т.е. полная энергия может быть представлена как функционал электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ .

Источником внешнего потенциала в системе обычно являются атомные ядра, а создаваемый ими потенциал определяется их расположением. Из формулировки теоремы видно, что не только положение атомных ядер

обуславливает распределение электронной плотности в системе, но и само расположение атомных ядер может быть найдено исходя из функции  $n(\mathbf{r})$ .

Функционал полной энергии может быть записан в виде:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} ,$$

где  $F_{HK}[n]$  – универсальный функционал Хоэнберга-Кона, который равен:

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n]$$

Здесь  $T[n]$  - кинетическая энергия электронов, а  $V_{ee}[n]$  – потенциальная энергия кулоновского межэлектронного взаимодействия.

На теореме Хоэнберга-Кона базируется разработанная У. Коном и Л. Шэмом вычислительная схема, известная как уравнения Кона-Шэма [68]. Уравнение Кона-Шэма формально совпадает с уравнением невзаимодействующих частиц, движущихся в эффективном потенциале  $V_{ef}$  (2.1), который, однако, включает взаимодействие между частицами:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V_{ef} - \epsilon_j \right] \phi_j(\mathbf{r}) = 0 , \quad (2.3)$$

где

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})$$

Здесь  $V(\mathbf{r})$  - внешний потенциал, создаваемый, в частном случае, ионами молекулы или кристалла. Второе слагаемое представляет из себя потенциал Хартри.  $V_{xc}(\mathbf{r})$  - локальный обменно-корреляционный потенциал,

функционально зависящий от полного распределения плотности. Его можно записать через электронную плотность в виде:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$$

Оказывается возможным доказать, что обменно-корреляционный потенциал является уникальным функционалом, строгим для всех систем. Однако точный вид этого потенциала неизвестен. Различные методы функционала электронной плотности отличаются друг от друга в том числе выбором формы этого функционала, наличием различных наборов подгоночных параметров.

Обычным подходом является представление  $V_{xc}(\mathbf{r})$  в виде суммы обменного  $V_x$  и корреляционного  $V_c$  потенциалов, хотя строгость такого разделения не установлена.

Предложено несколько вариантов конкретного вида функционалов  $V_x$  и  $V_c$ . Наиболее простой, приближение локальной плотности (или более общий случай – локальной спиновой плотности), предполагает, что локально электронная плотность представляет собой однородный электронный газ, что эквивалентно медленно меняющейся функции плотности. Обменная энергия вычисляется по формуле Дирака:

$$\epsilon_x^{LSDA}[n] = -2^{1/3}C_x \left( n_\alpha^{1/3} + n_\beta^{1/3} \right), \quad (2.4)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  указывают на значение проекции спина, а  $C_x$  имеет вид:

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Уравнение (2.4) может быть записано в терминах общей плотности спиновой поляризации  $\zeta$ :

$$\epsilon_x^{LSDA}[n] = -2^{1/3} C_x n^{1/3} ((1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}), \quad \zeta = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta}$$

Корреляционную энергию однородного электронного газа рассчитывают по аналитической интерполяционной формуле Васко, Уилка и Нюсэ, содержащую неполяризованную ( $\zeta = 0$ ) и поляризованную ( $\zeta = 1$ ) составляющие:

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \epsilon(r_s, 0) + \epsilon_\alpha(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4,$$

где

$$\epsilon_c^{VWN} = -2\lambda n(1 + \alpha x^2) \ln \left( 1 + \frac{1}{2\lambda(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right),$$

где  $x = r_s^{1/2}$ ;  $\alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  – некоторые константы.

Для решения уравнений (2.4) используют процедуру самосогласования, которая заключается в итерационной минимизации полной энергии системы. Из определенных соображений задается начальное значение электронной плотности, после чего, решая уравнения Кона-Шэма, получают собственные значения и собственные функции, которые, в свою очередь, позволяют вычислить новую электронную плотность. Эта процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнута требуемая точность. Общая блок-схема вычислительного процесса метода функционала электронной плотности приведена на рис. 2.1.

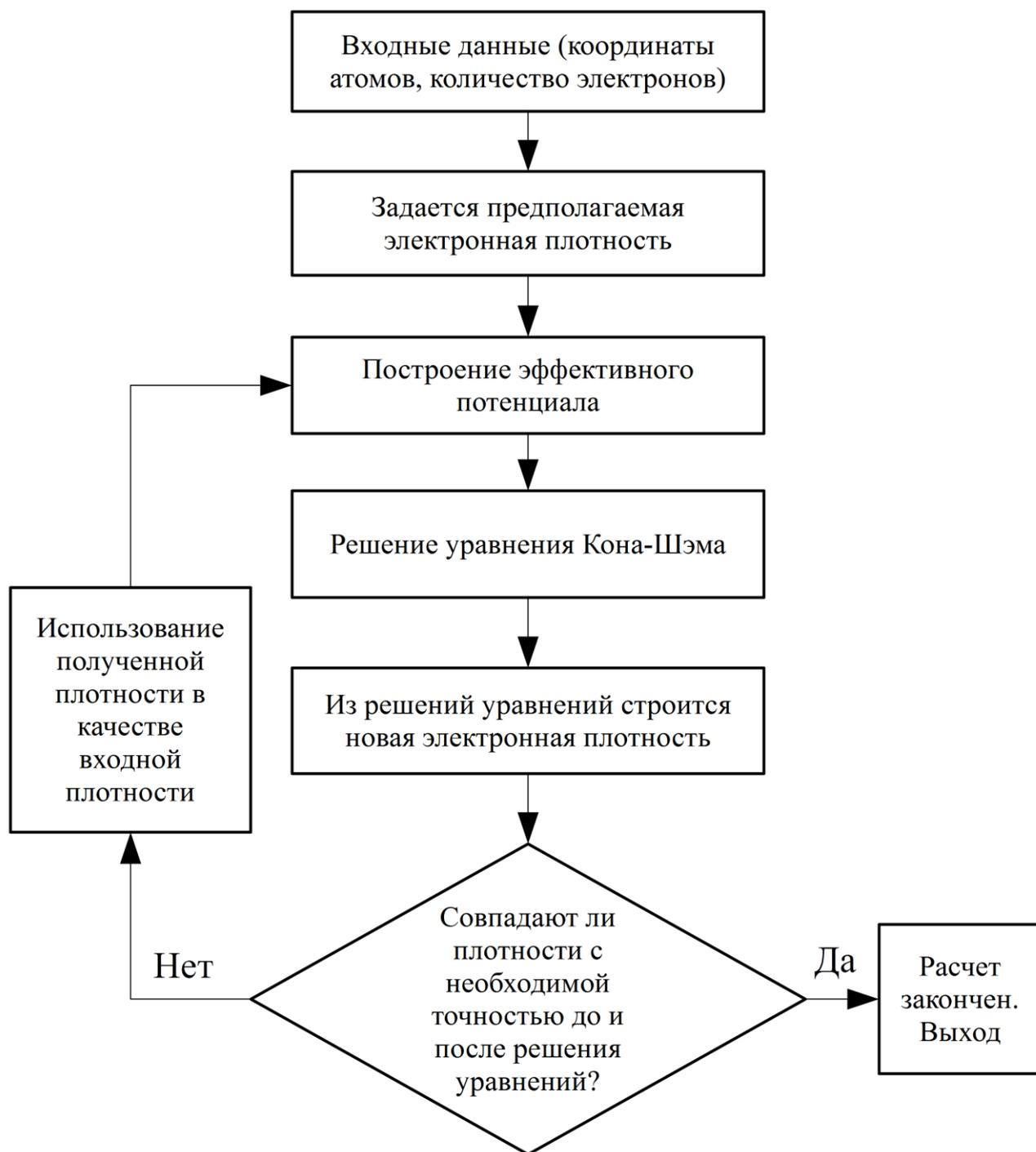


Рис. 2.1. Алгоритм расчета методом функционала электронной плотности

Следует отметить, что в случае расчета свойств конденсированных сред прямая подстановка результирующей электронной плотности в качестве стартовой для следующей итерации самосогласования не обеспечит сходимость алгоритма. Решение этой проблемы заключается в «смешивании» стартовой и

результатирующей плотности предыдущей итерации. Наиболее простой вариант смешивания:

$$n^{new} = \alpha n^{out} + (1 - \alpha)n^{in}$$

Такой подход гарантирует сходимость при малых  $\alpha$ . Более сложные алгоритмы используют для смешивания значения плотностей большего количества предыдущих итераций.

### 2.3 Спектр квазичастиц и GW-приближение

Метод функционала электронной плотности можно считать одним из лучших способов описания основного состояния многоэлектронных систем. Решение уравнения Кона-Шэма (2.3) дает полный спектр одночастичных состояний [68]. В то же время, собственные значения и собственные функции Кона-Шэма являются математическими объектами, и не могут быть наделены физическим смыслом. Единственным исключением является энергия высшего занятого состояния, которая равна потенциалу ионизации системы [69; 70]. Соответственно, МФЭП, давая, как правило, качественно верные результаты для зонной структуры, не способен количественно воспроизводить запрещенные зоны диэлектриков и полупроводников, занижая их на величину до 1.0 эВ. При этом кристаллический германий, согласно результатам МФЭП в приближении локальной плотности и вовсе является металлом с отрицательной запрещенной зоной, что находится в качественном разногласии с экспериментом. Таким образом, для воспроизведения энергий состояний зоны проводимости и величин запрещенных зон необходимо пользоваться методами, выходящими за рамки МФЭП.

Экспериментально запрещенные зоны измеряются при помощи фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) (Рис. 2.2). При прямой ФЭС фотон с энергией  $\hbar\omega$  выбивает из образца электрон, чья кинетическая энергия  $E_{kin}$

измеряется. Энергия связи электрона  $\varepsilon_i$  электрона дается разностью  $\varepsilon_i = E_{kin} - \hbar\omega$ . Строго говоря, такое определение является упрощенным, поскольку подразумевает независимость электронов друг от друга. В реальности же электроны скоррелированы посредством кулоновского взаимодействия, и удаление электрона из системы является многочастичным процессом. При таком, более общем подходе,  $\varepsilon_i$  равна разности между полной энергией системы, содержащей  $N$  частиц и полной энергией системы, содержащей  $N-1$  частиц:  $\varepsilon_i = E_0^N - E_i^{N-1}$ .

В обращенной ФЭС происходит комплементарный процесс: электроны инжектируются в образец, а измеряется энергия исходящих фотонов. Число электронов, таким образом, повышается с  $N$  до  $N+1$ , и мы можем сопоставить  $E_{kin} - \hbar\omega$  с разностью энергий  $\varepsilon_i = E_i^{N+1} - E_0^N$ .

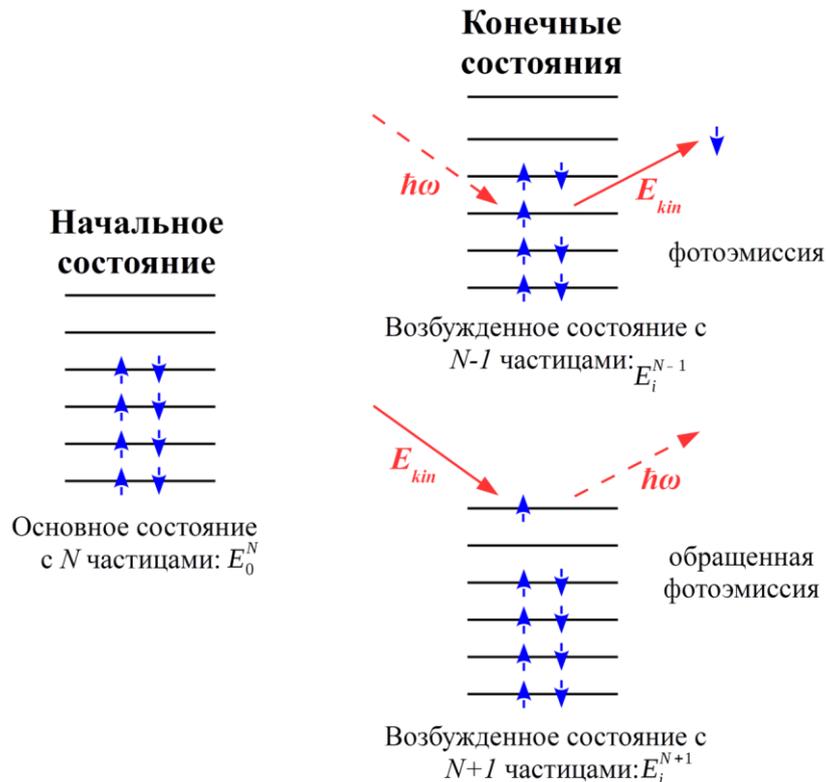


Рис. 2.2. Схематическая иллюстрация прямой и обращенной фотоэмиссий. В обоих процессах изменяется число частиц. Измеряемая разница  $E_{kin} - \hbar\omega$  соответствует  $\varepsilon_i = E_0^N - E_i^{N-1}$  в прямой, и  $\varepsilon_i = E_i^{N+1} - E_0^N$  - в обращенной ФЭС.

Несмотря на то, что сильное кулоновское взаимодействие ставит под вопрос справедливость одноэлектронного приближения (о котором шла речь в 2.1), оказывается возможным сохранить картину слабозаимодействующих частиц, если вместо электронов (дырок) рассматривать квазичастицы. При инжекции электронов в образец, за счет отталкивающего кулоновского взаимодействия вокруг дополнительного электрона создается кулоновская дырка. При удалении электрона эта кулоновская дырка также исчезает. Таким образом, относительно основного состояния с  $N$  электронами, добавление (удаление) электрона при обращенной (прямой) ФЭС создает (уничтожает) совокупность реальной частицы электрона и противоположно заряженной кулоновской дырки. Этот ансамбль ведет себя во многом как отдельная частица и называется квазичастицей. Поскольку кулоновская дырка уменьшает полный заряд квазичастицы, эффективное взаимодействие между квазичастицами оказывается экранированным и значительно менее сильным, чем чистое кулоновское взаимодействие. В результате система квазичастиц оказывается слабозаимодействующей, что объясняет успех теорий среднего поля.

Для теоретического описания процессов добавления и удаления электронов необходима схема, связывающая системы с  $N$  и  $N \pm 1$  электронами. На практике для нахождения спектра энергий квазичастиц решают уравнение:

$$\hat{h}_0(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i/\hbar)\psi_i(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

где  $\hat{h}_0$  – одночастичный гамильтониан:

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2m}\Delta + V(r) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d^3\mathbf{r}',$$

а нелокальная, зависящая от частоты функция  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  является неэрмитовым оператором собственной энергии, содержащим все многочастичные эффекты обмена и корреляции сверх электростатического потенциала Хартри. Несмотря

на то, что уравнение (2.5) схоже с одночастичными уравнениями, основанных на приближении среднего поля, такими как уравнения Хартри, Хартри-Фока и Кона-Шэма, оно выходит за рамки концепции среднего поля, поскольку собственная энергия учитывает все динамические многочастичные процессы.

В настоящее время, в качестве аппроксимации для собственной энергии часто используется  $GW$ -приближение [71], в рамках которого  $\Sigma$  представляется как произведение функции Грина  $G$  системы взаимодействующих электронов и экранированного потенциала  $W$ , создаваемого квазичастицами.

При решении уравнения 2.5 оказывается возможным использовать его формальное сходство с уравнением Кона-Шэма:

$$\hat{h}_0(\mathbf{r})\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

Во многих случаях, собственные значения Кона-Шэма уже дают приемлемую оценку для зонной структуры и находятся в качественном согласии с экспериментом, а собственные функции Кона-Шэма, как правило, оказываются примерно равными собственным функциям квазичастиц [72]. Это наблюдение говорит о том, что поправка  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i/\hbar) - V_{xc}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  мала, и позволяет использовать теорию возмущения первого порядка для получения приближенных значений энергии

$$\varepsilon_i \approx \varepsilon_i^{KS} + \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\varepsilon_i/\hbar) - V_{xc} | \psi_i^{KS} \rangle$$

Для описания частотной зависимости оператора собственной энергии пользуются линейным разложением:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i/\hbar) \approx \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i^{KS}/\hbar) + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_i^{KS}}{\hbar} \frac{\partial \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i^{KS}/\hbar)}{\partial \omega}$$

что в итоге приводит к:

$$\varepsilon_i \approx \varepsilon_i^{KS} + Z_i \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\varepsilon_i^{KS}/\hbar) - V_{xc} | \psi_i^{KS} \rangle \quad (2.6)$$

Фактор перенормировки  $Z_i$  имеет вид:

$$Z_i = \left( 1 - \left\langle \psi_i^{KS} \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \Sigma(\varepsilon_i^{KS}/\hbar)}{\partial \omega} \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \right)^{-1} \quad (2.7)$$

При разделении экранированного взаимодействия  $W$  на чистое кулоновское взаимодействие  $v$  и остаток  $W-v$ , собственная энергия в GW приближении распадается на обменную  $\Sigma_x^{GW}$  и корреляционную  $\Sigma_c^{GW}$  части. Обменная часть может быть вычислена аналитически и приводит к Хартри-Фоковскому обменному члену:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{KS} | \Sigma_x^{GW} | \psi_i^{KS} \rangle &= \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \int \frac{\psi_i^{KS*}(\mathbf{r}) \psi_j^{KS*}(\mathbf{r}) \psi_j^{KS}(\mathbf{r}') \psi_i^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (2.8)$$

Корреляционная часть  $\Sigma_c^{GW}$  должна, в общем случае, рассчитываться численно. В итоге алгоритм нахождения спектра квазичастиц в GW-приближении выглядит следующим образом:

1. Самосогласованный расчет МФЭП дает набор энергий и волновых функций Кона-Шэма. На этом этапе уже можно вычислить обменный член (2.8).
2. Вычисляется поляризационная матрица  $P_{\mu\nu}(\omega)$ .
3. Из  $\varepsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \sum_{\gamma} v_{\mu\gamma} P_{\gamma\nu}(\omega)$  получает диэлектрическую матрицу, которую затем обращают.

4. При помощи матричного произведения обратной диэлектрической матрицы и кулоновской матрицы вычисляется экранированное взаимодействие  $W_{\mu\nu}(\omega) = \sum_{\gamma} \varepsilon_{\mu\gamma}^{-1}(\omega) v_{\gamma\nu}$ .
5. Корреляционный член  $\langle \psi_i^{KS} | \Sigma_x^{GW} | \psi_i^{KS} \rangle$  рассчитывается путем численного интегрирования по контуру в комплексной плоскости.
6. Окончательно, приближенные значения энергий квазичастиц находят из (2.6) и (2.7)

Запрещенные зоны, вычисленные в GW-приближении находятся в значительно лучшем согласии с экспериментальными данными, нежели полученные при помощи МФЭП. В данной работе расчеты GW-методом проводились при помощи программного пакета ABINIT.

## 2.4 Метод эмпирического псевдопотенциала

Метод эмпирического псевдопотенциала (МЭП) относится к группе методов, в которых эффективный потенциал в одноэлектронном уравнении Шредингера частично параметризуется с тем, чтобы результирующие энергии и волновые функции одноэлектронных состояний воспроизводили экспериментально известные данные. Сама по себе концепция псевдопотенциала имеет в своей основе идею замены сильного кулоновского потенциала атомных ядер слабым псевдопотенциалом, для которого валентные электроны имеют те же собственные значения, что и для истинного потенциала (рис. 2.3). Такая замена позволяет сократить число плоских волн, участвующих в разложении волновой функции, а также уменьшает число состояний, для которых необходимо проводить решение волнового уравнения. Первой публикацией, связанной с теорией псевдопотенциала, считается работа Э. Ферми [73], который в 1934 году изучал фазовый сдвиг волновых функций высоко лежащих состояний щелочных металлов при возмущении других

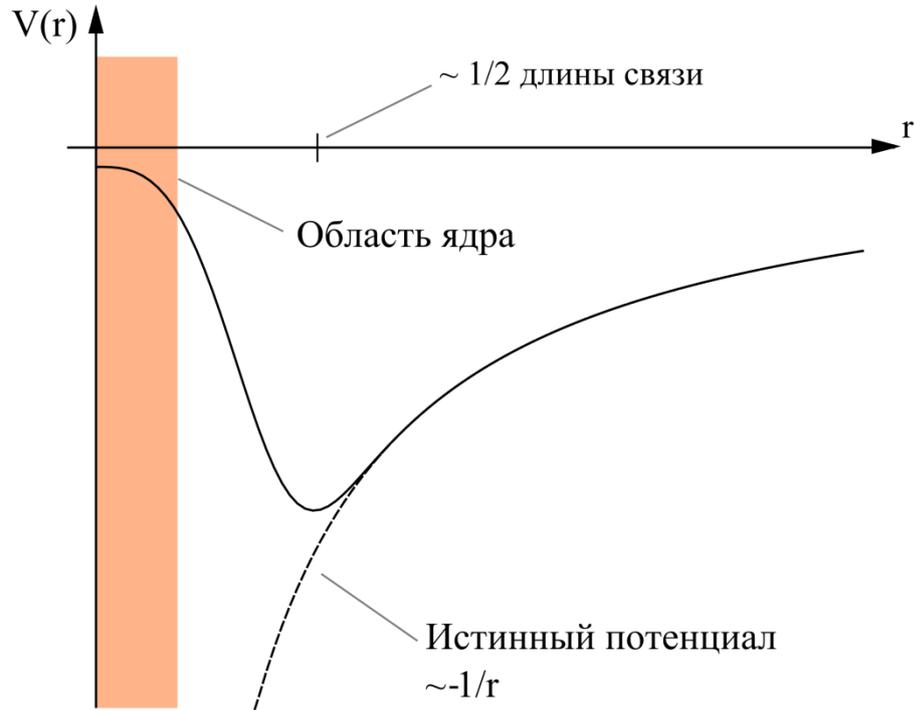


Рис. 2.3. Схематическая иллюстрация концепции псевдопотенциала в реальном пространстве. Пунктирной линией отмечен истинный кулоновский потенциал, сплошной линией – псевдопотенциал, имитирующий отталкивание валентных электронов от электронов ионного остова.

соседних атомов. Ферми показал, что необязательно знать подробности потенциала рассеивания. Любой потенциал, корректно воспроизводящий интересующий нас фазовый сдвиг, также будет обладать подобными рассеивающими свойствами.

В методе МЭП решается псевдоволновое уравнение Шредингера:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V_{PS}(\mathbf{r}) \right] \phi_{PS,j}(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_{PS,j}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Псевдоволновая функция представляется в виде суперпозиции плоских волн:

$$\phi_{PS}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{n=1}^M c_n e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)\mathbf{r}} \quad (2.10)$$

где  $\mathbf{k}$  - электронный волновой вектор,  $M$  – число плоских волн, участвующих в разложении, а  $c_n$ - коэффициенты разложения,  $\mathbf{G}_n$ -вектор обратной решетки. Подставляя 2.10 в 2.9 и умножая скалярно на  $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)\mathbf{r}}$ , получаем вековое уравнение:

$$\det\{[(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 - \epsilon(\mathbf{k})]\delta_{m,n} + V_{PS}^{m,n}\} = 0,$$

где  $V_{PS}^{m,n}$  – матричный элемент оператора псевдопотенциала:

$$V_{PS}^{m,n} \equiv V_{PS}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \equiv \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} V_{PS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Здесь  $\Omega$  - объем кристалла, а  $\mathbf{q} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n$ . Псевдопотенциал кристалла представляется в виде суперпозиции атомных псевдопотенциалов. Если элементарная ячейка объемом  $\Omega_0$  содержит  $L$  атомов, расположенных на позициях  $\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_i$ , полный псевдопотенциал кристалла в обратном пространстве дается как:

$$V_{PS}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^L V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} V_i(\mathbf{q}),$$

где сумма по экспонентам является структурным фактором, описывающим расположение атомов в элементарной ячейке, а Фурье-образ  $V_i(\mathbf{q})$  псевдопотенциала  $i$ -го атома  $V_i(\mathbf{r})$ , т.е. атомный форм-фактор:

$$V_i(\mathbf{q}) = \frac{L}{\Omega_0} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} V_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Атомный потенциал обычно считается сферически симметричным, так что  $q = |\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n|$ , а угловая зависимость  $V_{PS}(\mathbf{r})$  дается структурным фактором. В методе эмпирического потенциала атомные форм-факторы определяются подгонкой к экспериментальным данным.

Для проведения расчетов методом эмпирического псевдопотенциала была разработана программа EPM\_23. Данная программа написана в общем виде и может применяться для вычисления электронной структуры широкого спектра материалов.

## ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ДВУМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

### 3.1. Выбор обменно-корреляционного функционала, псевдопотенциалов, и определение параметров численных расчетов.

Изучение электронной структуры двумерных нанобъектов селенида галлия, состоящих из малого числа тетраслоев, выполнялось на основе метода функционала электронной плотности в базе плоских волн. Вычисления проводились с использованием программных пакетов ABINIT[74; 75] и Quantum-Espresso [76]. Описание воздействия электронов внутренних оболочек в этих программах осуществляется при помощи псевдопотенциалов, отличающихся между собой типом, числом включенных в состав ионного остова электронов и обменно-корреляционным функционалом. Для выбора подходящих псевдопотенциалов, способных адекватно воспроизводить свойства наноструктур селенида галлия, было проведено сравнение их применимости для макроскопического кристалла GaSe, электронная структура и атомное строение которого хорошо известны. Существует несколько различных политипов GaSe, в настоящей работе во всех случаях исследования проводились для  $\epsilon$ -GaSe, что обусловлено широкой распространенностью этой модификации. Данный политип обладает гексагональной кристаллической решеткой, имеет пространственную группу симметрии  $D_{3h}^1$  и содержит атомы двух тетраслоев в гексагональной ячейке. Векторы трансляции в декартовой системе координат имеют вид:

$$\mathbf{t}_1 = a (1, 0, 0), \quad \mathbf{t}_2 = a \left( -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{t}_3 = c (0, 0, 1)$$

Здесь  $a$  и  $c$  – параметры гексагональной решетки. Расположение восьми базисных атомов можно определить, как показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Координаты базисных атомов  $\varepsilon$ -GaSe, выраженные через параметры кристаллической решетки и внутрислоевые межатомные расстояния.

| Тип и № атома | x | y                     | z                              |
|---------------|---|-----------------------|--------------------------------|
| Ga1           | 0 | $-\frac{a}{\sqrt{3}}$ | $\frac{1}{4}(c - 2d_{Ga-Ga})$  |
| Ga2           | 0 | $-\frac{a}{\sqrt{3}}$ | $\frac{1}{4}(c + 2d_{Ga-Ga})$  |
| Ga3           | 0 | 0                     | $\frac{1}{4}(3c - 2d_{Ga-Ga})$ |
| Ga4           | 0 | 0                     | $\frac{1}{4}(3c + 2d_{Ga-Ga})$ |
| Se1           | 0 | 0                     | $\frac{1}{4}(c - 2d_{Se-Se})$  |
| Se2           | 0 | 0                     | $\frac{1}{4}(c + 2d_{Se-Se})$  |
| Se3           | 0 | $\frac{a}{\sqrt{3}}$  | $\frac{1}{4}(3c - 2d_{Se-Se})$ |
| Se4           | 0 | $\frac{a}{\sqrt{3}}$  | $\frac{1}{4}(3c + 2d_{Se-Se})$ |

В таблице 2  $d_{Ga-Ga}$  и  $d_{Se-Se}$  обозначают, соответственно, расстояния между соседними атомами галлия и селена внутри одного тетраэдра. Схематическое изображение атомной структуры элементарной ячейки  $\varepsilon$ -GaSe приведено на рис. 3.1. В литературе существуют различные данные относительно величин параметров кристаллической решетки и межатомных расстояний селенида галлия (см. таблицу 1). В теоретических работах наиболее часто используются значения, приведенные в работе Куна [21], согласно которым  $a = 3.755 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.94 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ga-Ga} = 2.457 \text{ \AA}$  и  $d_{Se-Se} = 4.784 \text{ \AA}$ . Эти данные и легли в основу исходной кристаллической геометрии, которая являлась начальным приближением при определении равновесных структурных параметров.

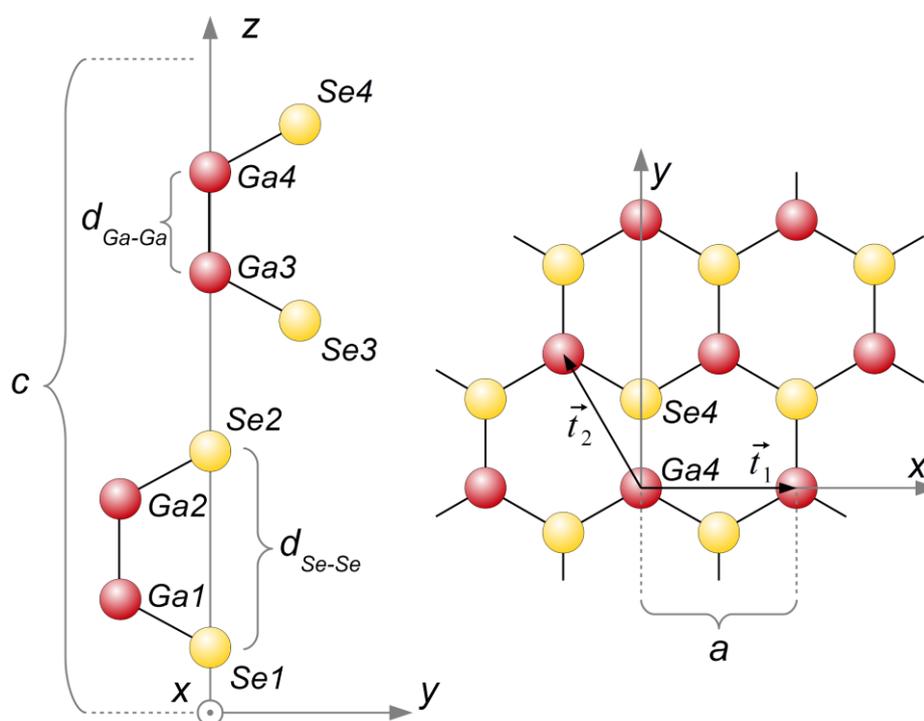


Рис. 3.1 Изображение расположения базисных атомов  $\epsilon$ -GaSe. Отмечены декартовы оси, межатомные расстояния и параметр решетки  $c$ . Атомы обозначены так же, как в таблице 3.1.

Здесь следует отметить, что геометрические размеры твердых тел при комнатной температуре отличаются от таковых при  $0^\circ \text{K}$ . Это связано с явлением теплового расширения, которое является следствием ангармонических эффектов. Поскольку в теоретических расчетах данные эффекты не учитывались, для корректного сравнения результатов вычислений с экспериментом необходимо экстраполировать измеренные параметры решетки и межатомные расстояния в область нулевых температур на основе данных о линейном тепловом расширении. Зависимость коэффициентов линейного теплового расширения селенида галлия от температуры в интервале  $13^\circ\text{--}400^\circ \text{K}$  была измерена Н. Г. Алиевым и др. [77]. Вследствие структурной анизотропии, с ростом температуры кристаллы GaSe сильнее расширяются в направлении оси  $c$ . Интегрируя экспериментальные кривые от  $300^\circ$  до  $0^\circ \text{K}$  получаем параметры решетки  $a' = 3.747 \text{ \AA}$  и  $c' = 15.90 \text{ \AA}$  для  $T = 0^\circ \text{K}$ . Считая, что

межатомные расстояния внутри слоя зависят от температуры таким же образом, имеем  $d'_{Ga-Ga} = 2.451 \text{ \AA}$  и  $d'_{Se-Se} = 4.773 \text{ \AA}$  для  $T = 0^\circ \text{ K}$ .

Поскольку расчеты электронных спектров и кристаллического строения выполняются численно, необходимо определить значения параметров, определяющих точность полученных результатов. Для метода функционала электронной плотности в базисе плоских волн основными параметрами являются энергия отсечения плоских волн и число  $k$ -точек. Энергия отсечения определяет максимальную кинетическую энергию плоских волн, участвующих в разложении волновой функции, иными словами, она определяет величину базисного набора. Число и расположение  $k$ -точек определяет точность интегрирования по зоне Бриллюэна. В случае, когда проводится моделирование структур, не являющихся периодическими в каких-либо направлениях, используют т.н. метод сверхъячейки, при котором длина вектора трансляции выбирается достаточно большой, чтобы исключить взаимодействия между соседними ячейками. В этом случае необходимо проводить также определение достаточной величины вектора трансляции. Поскольку основной интерес для данных исследований представляет электронная структура, то значения расчетных параметров выбирались таким образом, чтобы достигалась сходимость значений энергий одноэлектронных уровней, равновесных атомных координат и постоянных кристаллической решетки, которые, в свою очередь, влияют и на дисперсионные кривые. Так как разность полных энергии сходится значительно быстрее, чем сама полная энергия, проводились вычисления двух видов структур – одной с экспериментальными значениями постоянных решетки, а другой с несколько увеличенными значениями.

Такие тесты на сходимость выполнялись для всех использовавшихся приближений для макроскопического материала и отдельных тетраслоев. Полученные значения расчетных параметров будут приводиться в последующих пунктах. В таблице 3.2 представлены равновесные постоянные решетки и межатомные расстояния, вычисленные на основе различных приближений с разными псевдопотенциалами.

Таблица 3.2. Равновесные геометрические параметры, вычисленные для  $\epsilon$ -GaSe с использованием различных приближений (без учета спин-орбитального взаимодействия). Указаны программы, в которых проводились вычисления. Псевдопотенциалы (П/П) – сохраняющие норму (СН) и ультрамягкие (УМ). Все данные приведены в ангстремах.

|                                      | П/П | $Ga3d$ | XC     | $a$   | $c$   | $c/a$ | $d_{Ga-Ga}$ | $d_{Se-Se}$ |
|--------------------------------------|-----|--------|--------|-------|-------|-------|-------------|-------------|
| abinit                               | СН  | -      | LDA    | 3.663 | 15.59 | 4.256 | 2.359       | 4.639       |
| abinit                               | СН  | +      | LDA    | 3.742 | 15.63 | 4.177 | 2.416       | 4.746       |
| QE                                   | УМ  | +      | LDA    | 3.719 | 15.65 | 4.208 | 2.405       | 4.737       |
| QE                                   | УМ  | +      | PBE    | 3.819 | 18.17 | 4.758 | 2.470       | 4.819       |
| QE                                   | УМ  | +      | PBE-D  | 3.747 | 15.94 | 4.254 | 2.429       | 4.808       |
| QE                                   | УМ  | +      | PBEsol | 3.751 | 16.32 | 4.346 | 2.433       | 4.782       |
| Эксперимент [21] в $T = 0^\circ K$ * |     |        |        | 3.747 | 15.90 | 4.243 | 2.451       | 4.773       |

\* Экспериментальные данные экстраполированы в область  $T=0^\circ K$ , как описано в тексте.

Были испробованы сохраняющие норму (СН) и ультрамягкие (УМ) псевдопотенциалы. Исследовалось влияние включения электронов  $3d$  оболочек атомов галлия в состав валентных электронов. В качестве обменно-корреляционных функционалов использовались приближение локальной плотности и обобщенные градиентные приближения (PBE и PBEsol). Анализируя полученную таблицу можно сделать вывод, обобщенное градиентное приближение PBE в чистом виде дает сильно завышенные значения постоянных решетки и межатомных расстояний. Более того, не воспроизводится связь между отдельными слоями, поскольку таковая определяется силами Ван-дер-Ваальса, которые не учитываются в использованных функционалах. Приближение PBEsol, разработанное для применения к твердым телам, дает значительно лучше значения параметров решетки в плоскости слоев, и несколько улучшает ситуацию с межслоевыми расстояниями. Тем не менее, отношение  $c/a$  все же сильно отличается от экспериментального и в этом случае. Наиболее удачно геометрические характеристики GaSe воспроизводятся при совместном использовании PBE и полуэмпирических поправок методом DFT-D2 [78; 79], призванных вносить

корректировки в полную энергию системы для модельного учета взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Тем не менее было решено отказаться от этого варианта, поскольку использование DFT-D2 приводит не только к межслоевому притяжению, но и к сокращению векторов трансляций внутри отдельного слоя, которое не следует из его электронного строения. Это обстоятельство может сильно отразиться на электронных свойствах структур, содержащих небольшое число слоев. Например, в ходе вычислений было обнаружено, что в отдельном тетраэдрическом слое родственного материала InSe, при использовании метода DFT-D, происходит смена последовательности энергетических полос центра зоны Бриллюэна, что является неожиданным результатом. В результате было решено остановиться на наиболее простом приближении локальной плотности (LDA). Параметры решетки, полученные в рамках LDA, оказываются несколько ниже экспериментальных, однако отношений  $c/a$  находится в хорошем согласии с экспериментом. Данное обстоятельство объясняется тем, что LDA склонен переоценивать силу связи, и таким образом имитируется межслоевое притяжение [80; 81; 82]. Другими словами, адекватное описание кристаллической геометрии в данном случае не основано на корректном учете Ван-дер-Ваальсовых сил. Благодаря такой особенности LDA часто применяется для моделирования слоистых структур. В настоящем случае не ставилась задача исследования энергетических характеристик межслоевых связей, поэтому использование LDA можно считать оправданным и достаточным для получения приемлемых постоянных решетки и электронной структуры.

Следует отметить, что на результаты расчетов влияет также включение  $3d$  электронов атомов галлия в число валентных. Соответствующие псевдопотенциалы оказываются более «жесткими» и для достижения сходимости необходимо учитывать большее число плоских волн в разложении волновой функции. Расчеты с использованием таких псевдопотенциалов более требовательны к вычислительным ресурсам. Чтобы обойти эту проблему было решено использовать ультрамягкие псевдопотенциалы, которые нуждаются в меньшем числе плоских волн.

В итоге проведения тестов на сходимость и сравнения результатов различных приближений в окончательных вычислениях электронных структур двумерных систем GaSe с малым числом тетраслоев были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы,  $3d$  электроны атомов Ga включались в состав валентных, а для описания обменно-корреляционного функционала было использовано приближение локальной плотности. Энергия отсечения плоских волн для разложения волновой функции была выбрана равной 40 а.е.э, энергия отсечения для зарядовой плотности и потенциала – 240 а.е.э., сетка  $k$ -точек имела конфигурацию  $12 \times 12 \times 1$ . Величина вектора трансляции в направлении, перпендикулярном двумерным структурам выбиралась таким образом, чтобы расстояние между поверхностями соседних периодических изображений было равно 20 Å.

### 3.2. Электронная структура отдельного тетраслоя GaSe

После выбора приближений и определения значений параметров расчета было проведено вычисление равновесной кристаллической структуры и электронной зонной диаграммы отдельного тетраслоя GaSe. Оптимизация ионной геометрии выполнялась методом BFGS до тех пор, пока изменение полной энергии системы не стало меньше  $5 \cdot 10^{-7}$  а.е.э., а силы, действующие на атомы - меньше  $5 \cdot 10^{-5}$  а.е.э./а.е.д. Векторы трансляции релаксировались пока давление в ячейке не стало меньше, чем 0.5 Кбар. Постоянная гексагональной решетки  $a^{LDA} = 3.708$  Å для одного слоя оказалась несколько меньшей, чем у объемного кристалла (верхний индекс LDA показывает, что результат получен в приближении локальной плотности). Межатомные расстояния  $d_{Ga-Ga}^{LDA} = 2.403$  Å и  $d_{Se-Se}^{LDA} = 4.739$  Å незначительно отличаются от таковых в объемном веществе. После оптимизации геометрии были посчитаны энергии одноэлектронных состояний вдоль направлений высокой симметрии гексагональной зоны Бриллюэна, как с учетом спин-орбитального взаимодействия, так и без него (рис. 3.2).

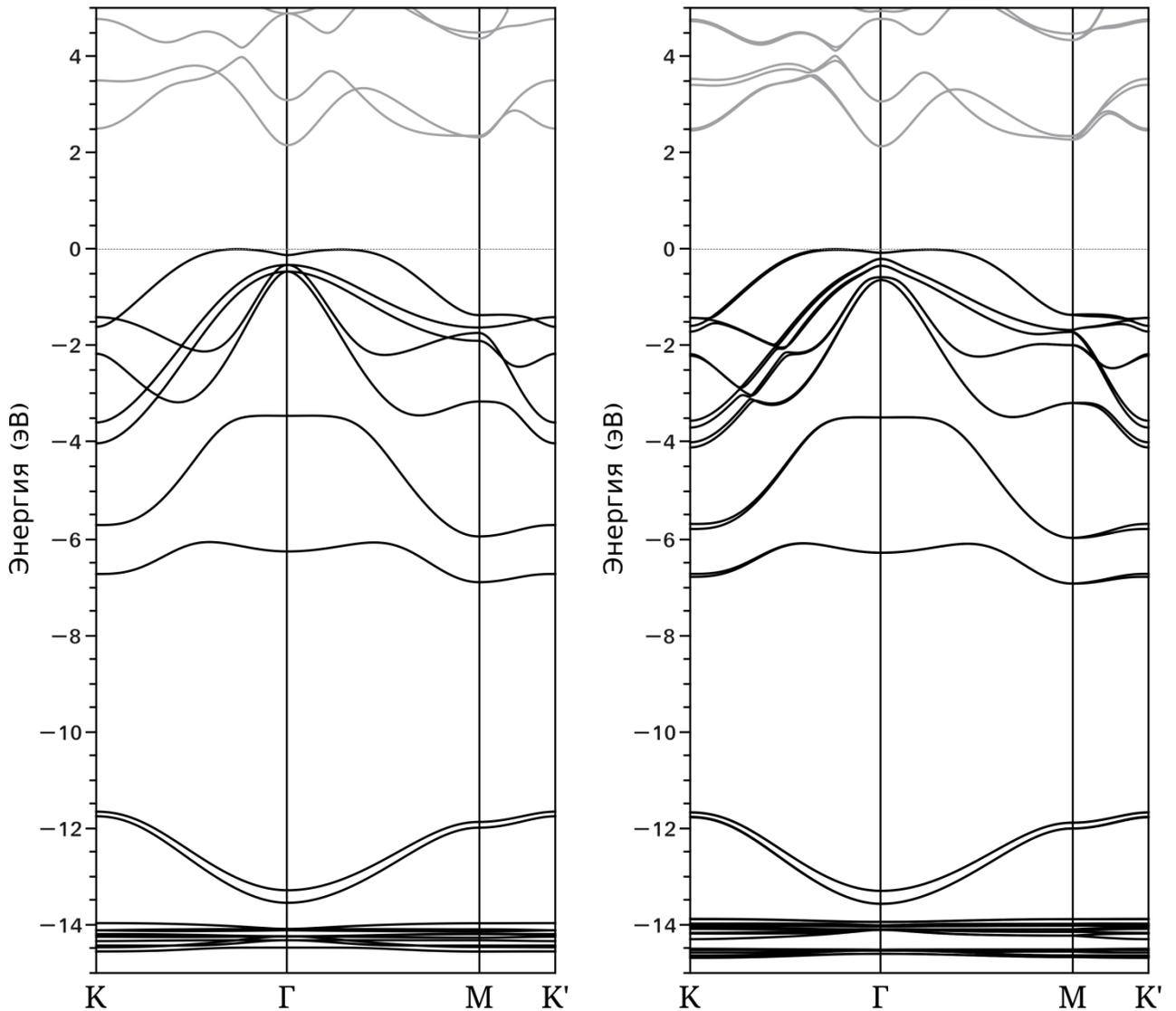


Рис. 3.2 Электронная зонная структура отдельного тетраэдра GaSe, вычисленная в рамках приближения локальной плотности без учета (слева) и с учетом (справа) спин-орбитального взаимодействия.

Начало отсчета энергии было принято равным потолку валентной зоны. Дисперсионные кривые зоны проводимости на рис. 3.2 отмечены серым цветом, поскольку метод функционала электронной плотности, в использовавшемся здесь виде, не в состоянии адекватно описать их энергии. Для определения величины запрещенной зоны необходимо выйти за рамки приближения локальной плотности и использовать более мощные расчетные методы, применение которых будет рассмотрено в последующих параграфах.

Поэтому пока мы остановимся на изучении электронных полос заполненных состояний, поведение которых может быть описано в рамках LDA.

Энергетические зоны  $3d$  орбиталей атомов Ga находятся, примерно, на 14 эВ ниже потолка валентной зоны в точке  $\Gamma$  и обладают лишь незначительной шириной вследствие слабого пространственного перекрывания соответствующих волновых функций. Следующие две энергетические полосы сформированы  $s$  орбиталями атомов селена. Они находятся на значительном расстоянии от лежащих выше электронных зон. Наибольший интерес представляют энергетические полосы, находящиеся в интервале  $-7-0$  эВ. Дадим характеристику этих кривых в порядке возрастания их энергии в центре зоны Бриллюэна. Нижняя из них в  $\Gamma$  включает в свой состав преимущественно  $s$  и  $p_z$  орбитали атомов Ga, комбинация которых носит связывающий характер. У находящейся выше кривой в точке  $\Gamma$  преобладают  $p_z$  состояния селена и  $s$  состояния галлия. Такое сочетание атомных орбиталей является антисвязывающим для Ga-Ga, и связывающим для Ga-Se. Две близкорасположенные пары двукратно вырожденных (без учета спин-орбитального взаимодействия) в центре зоны Бриллюэна полос сформированы  $p_x$  и  $p_y$  орбиталями Se. Их близкое расположение обусловлено тем, что соответствующие волновые функции атомов селена слабо перекрываются между собой (т.н.  $\pi$ -связь), и расщепление между этими уровнями мало. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение с данных зон. Верхняя энергетическая полоса валентной зоны в точке  $\Gamma$  имеет в своем составе, преимущественно,  $p_z$  орбитали Se и  $s$  орбитали Ga. Однако благодаря спин-орбитальному взаимодействию к этому состоянию подмешиваются  $p_x$  и  $p_y$  компоненты. В отличие от макроскопического селенида галлия, у которого потолок валентной зоны находится в точке  $\Gamma$ , у отдельного тетраэдра в этой точке находится локальный минимум закона дисперсии, а максимум сдвинут в направлении  $\Gamma$ -К. Разница энергий между минимумом в  $\Gamma$  и максимумом составляет 76 мэВ. Локальный максимум в направлении  $\Gamma$ -М находится на 9 мэВ ниже абсолютного.

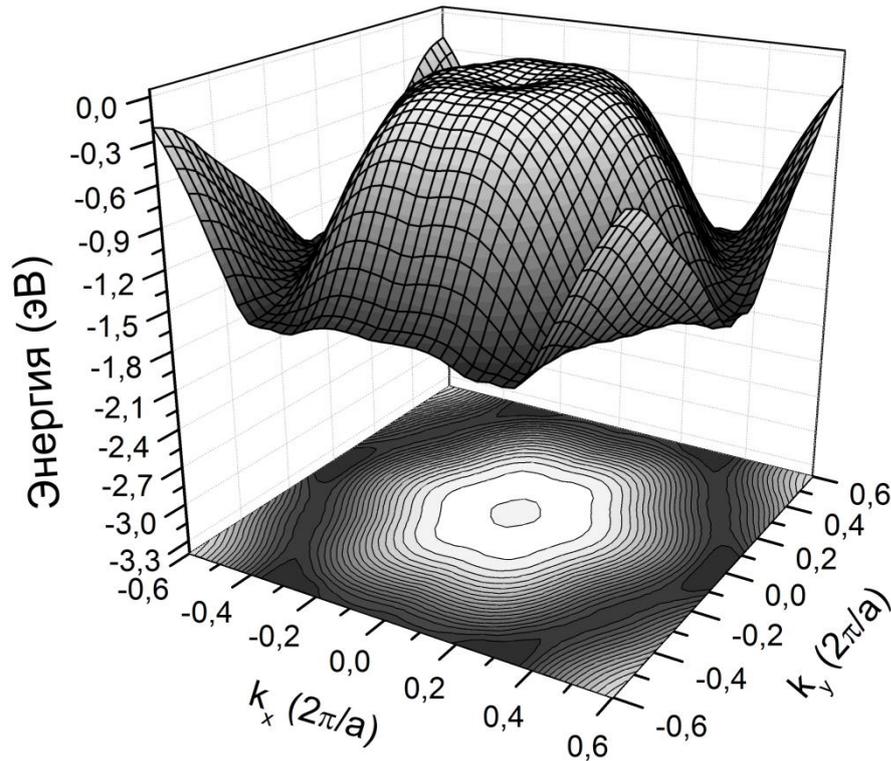


Рис. 3.3 Поверхность потолка валентной зоны и соответствующая контурная карта отдельного тетраэдра GaSe в окрестности первой зоны Бриллюэна. В отличие от объемного кристалла, в центре зоны находится локальный минимум закона дисперсии.

Для более подробного изучения поведения закона дисперсии вблизи потолка валентной зоны был проведен расчет энергий одночастичных состояний по всей площади двумерной гексагональной зоны Бриллюэна (рис. 3.3). Анализ полученной дисперсионной поверхности показывает сложную форму потолка валентной зоны. Пренебрегая небольшими отличиями между энергиями максимумов в направлении  $\Gamma$ -К и седловых точек в  $\Gamma$ -М можно аппроксимировать экстремум валентной зоны кольцом. Эта особенность имеет место при всех использованных приближениях. Подобный закон дисперсии наблюдался в макроскопических образцах InSe под давлением более 4 ГПа [83]. Авторы отмечали, что в результате перехода от параболического экстремума к кольцевидному происходит увеличение концентрации и подвижности дырок [84]. Другим примечательным моментом являлось то, что зависимость

плотности электронных состояний такой дисперсионной кривой от энергии имеет вид, характерный для двумерных систем. Полученная зонная структура отдельного тетраэдра GaSe свидетельствует о том, что такая необычная форма потолка валентной зоны может наблюдаться не только в InSe под давлением, но и в наноматериалах других соединений группы  $A^{III}B^{VI}$ , обладающих схожей кристаллическим строением.

Плотность одноэлектронных состояний отдельного тетраэдра GaSe, вычисленная на сетке  $46 \times 46 \times 1$  с общим числом k-точек, равным 1060, приведена на рис. 3.4. Примечательным является наличие острого пика на краю зоны. Такая форма особенностей Ван-Хофа обычно наблюдается в одномерных системах. Чтобы понять причину возникновения такой зависимости, обратимся к изучению модельной дисперсии, предложенной в работе [85] и способной качественно воспроизвести форму кольцевидного экстремума. В нашем случае отличие заключается в том, что модельная кривая используется не для трехмерной системы, а для двумерной:

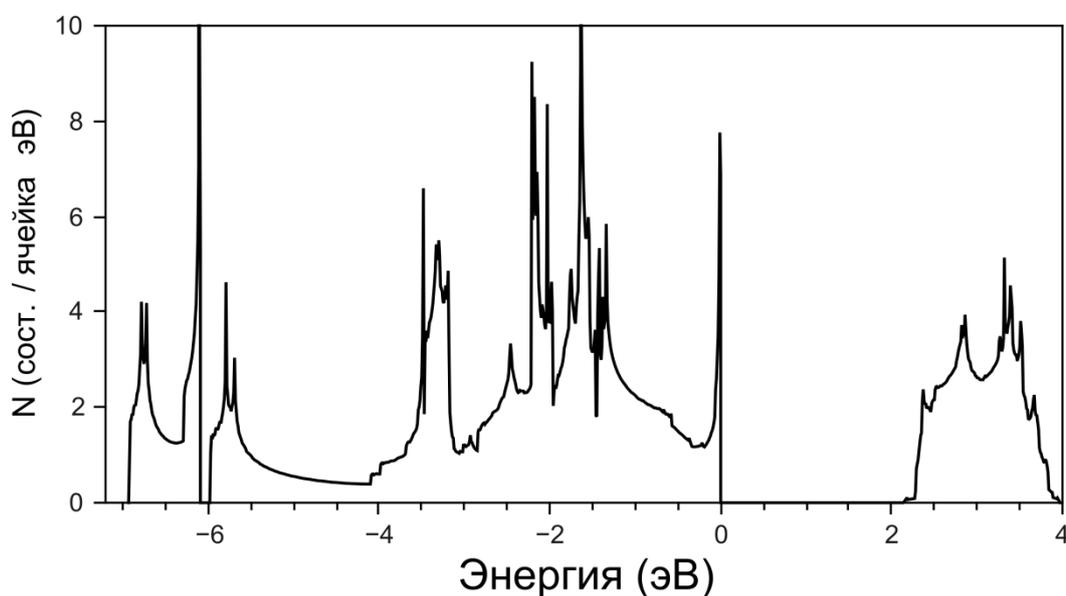


Рис. 3.4 Плотность одноэлектронных состояний отдельного тетраэдра GaSe, определенная как число состояний, приходящаяся на одну элементарную ячейку. В области потолка валентной зоны виден острый пик, характерный для одномерных структур.

$$E_v(\mathbf{k}) = E_{rs} - \frac{\hbar^2 (|\mathbf{k}| - k_{rs})^2}{2m_{rs}}$$

В этом выражении  $E_v$  – энергия верхней кривой валентной зоны,  $E_{rs}$  – энергия максимума валентной зоны (в приведенной на рис. 3.2 зонной структуре значение  $E_{rs}$  выбрано равным нулю),  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_{rs}$  – радиус кольца, на котором расположен экстремум, а  $m_{rs}$  – параметр, характеризующий кривизну электронной полосы. Следует отметить, что данная модельная кривая не способна количественно воспроизвести реальную энергетическую зону, однако она подходит для определения качественных соотношений. Для такой модельной дисперсии в интервале энергий  $E_{rs} \leq E_v \leq E_{rs} - \hbar^2 k_{rs}^2 / 2m_{rs}$  получаем выражение для плотности одноэлектронных состояний:

$$N(E_v) = \frac{k_{rs}}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m_{rs}}{E_{rs} - E_v}}$$

Полученная зависимость имеет вид, характерный для одномерных структур. Таким образом, можно сказать, что существование энергетических полос с кольцевидным экстремумом понижает размерность зависимости плотности одночастичных состояний от энергии. В данном же конкретном случае важным является тот факт, что острая особенность Ван-Хофа лежит на краю валентной зоны. Это означает, что дырки валентной зоны, сосредоточенные около её максимума, могут быть подвержены влиянию такой особенности.

Понять причину возникновения энергетической полосы с кольцевидным экстремумом можно на основе представлений  $k_p$  теории. В рамках этой модели форма дисперсионных кривых зависит от расстояния между ними, а также от

величины их взаимодействия между собой. Кривизна энергетических полос определяется эффективной массой  $m^*$ . Для невырожденного электронного уровня  $E_j$  величина  $m^*$  в  $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ , дается выражением:

$$\frac{m_0}{m^*} = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_{i \neq j} \frac{|\mathbf{p}_{ji}|^2}{E_j(\mathbf{k}_0) - E_i(\mathbf{k}_0)},$$

где  $m_0$  – масса свободного электрона,  $\mathbf{p}_{ij}$  – матричный элемент оператора импульса между состояниями  $j$  и  $i$ , а  $E_{i(j)}$  – энергии этих состояний. Как видно из этого выражения, взаимодействие данного уровня с нижележащими по энергии состояниями ( $E_i < E_j$ ) уменьшает эффективную массу носителя заряда, а взаимодействие с вышележащими ( $E_i > E_j$ ) – увеличивает. При этом вклад в эффективную массу вносят лишь те полосы, для которых величина  $\mathbf{p}_{ij}$  отлична от нуля. Данные правила отбора можно определить не производя непосредственных вычислений, а лишь на основе соображений симметрии при помощи теории групп.

Начнем с случая, когда спин-орбитальное взаимодействие отсутствует. Отдельный тетраэдр селенида галлия имеет пространственную группу  $D_{3h}^1$ . Интересующая нас дисперсионная кривая относится к неприводимому представлению  $\Gamma_1^+$  этой группы. Поскольку сильно удаленные по энергии электронные полосы дают лишь малый вклад в эффективную массу, мы ограничимся взаимодействием лишь с соседними зонами. Минимум зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна относится к представлению  $\Gamma_2^-$ , а лежащие ниже дисперсионные кривые  $p_x$  и  $p_y$  орбиталей атомов селена – к  $\Gamma_3^+$  и  $\Gamma_3^-$  представлениям. Воспользовавшись таблицей характеров неприводимых представлений, определяем, что матричный элемент оператора импульса для  $\Gamma_1^+$  и  $\Gamma_2^-$  отличен от нуля лишь для  $z$ -компоненты вектора  $\mathbf{p}$ , тогда как  $x$  и  $y$  компоненты равны нулю. Это означает, что взаимодействие этих уровней не влияет на эффективные массы в плоскости слоев. При этом взаимодействие с

нижележащим уровнем  $\Gamma_3^-$  для компонент  $x$  и  $y$  оказывается разрешенным, следовательно, кривизна  $\Gamma_1^+$  в окрестности центра зоны Бриллюэна определяется расстоянием между данными полосами и ветви дисперсии потолка валентной зоны в этой области направлены вверх.

Запрет на взаимодействие между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости имеет силу лишь в точке  $\Gamma$ . При движении от точки  $\Gamma$  в направлении границ гексагональной зоны Бриллюэна, величина соответствующего матричного элемента становится отличной от нуля. Это приводит к тому, что на определенном отдалении от  $\Gamma$  дисперсионная кривая потолка валентной зоны испытывает перегиб и оказывается направленной вниз. Точке перегиба соответствует абсолютный максимум валентной зоны, а в центре  $\Gamma$  находится локальный минимум.

Отметим, что эти же причины обуславливают «аномальную» анизотропию эффективных масс дырок, наблюдающуюся в макроскопическом селениде галлия [48], и лежат в основе зависимости спектров поглощения от поляризации падающего света относительно плоскости слоев.

Учет спин-орбитального взаимодействия качественно не влияет на описанную выше картину. Он приводит к подмешиванию  $p_x$  и  $p_y$  орбиталей в состояние потолка валентной зоны в  $\Gamma$ , что несколько уменьшает кривизну полосы в этой области.

Таким образом, теоретически было установлено, что форма поверхности потолка валентной зоны в отдельном тетраслое селенида галлия качественно отличается от таковой в объемном веществе. Отсюда сразу возникает вопрос о том, при какой толщине кристалла GaSe происходит переход от параболической дисперсии к кольцевидной. Для ответа на него необходимо провести вычисления диаграмм энергетических полос для структур, содержащих более одного тетраслоя GaSe.

### 3.3. Зависимость электронной структуры GaSe от числа тетраслоев.

Для изучения зависимости электронной структуры от числа тетраслоев в двумерном кристалле GaSe были проведены расчеты систем с числом слоев от 1 до 8. Во всех случаях проводилась полная оптимизация геометрических параметров. Сравнение энергетических диаграмм для 1-го, 2-х и 3-х тетраслоев представлено на рис. 3.5. Из приведенных зонных структур видно, что при добавлении очередного тетраслоя происходит расщепление энергетических полос, происходящее за счет взаимодействия между электронами соседних слоев. Наибольшему расщеплению подвергаются кривые, в состав которых входят орбитали, сильно перекрывающиеся в межслоевом пространстве. Так,  $p_z$  орбитали селена испытывают сильное взаимодействие  $\sigma$ -типа, что приводит к сильному расщеплению верхних полос потолка валентной зоны. С другой стороны,  $p_x$  и  $p_y$  орбитали Se ориентированы вдоль плоскости тетраслоя и их перекрывание носит  $\pi$ -тип. Такое взаимодействие приводит лишь к слабому расщеплению соответствующих кривых.

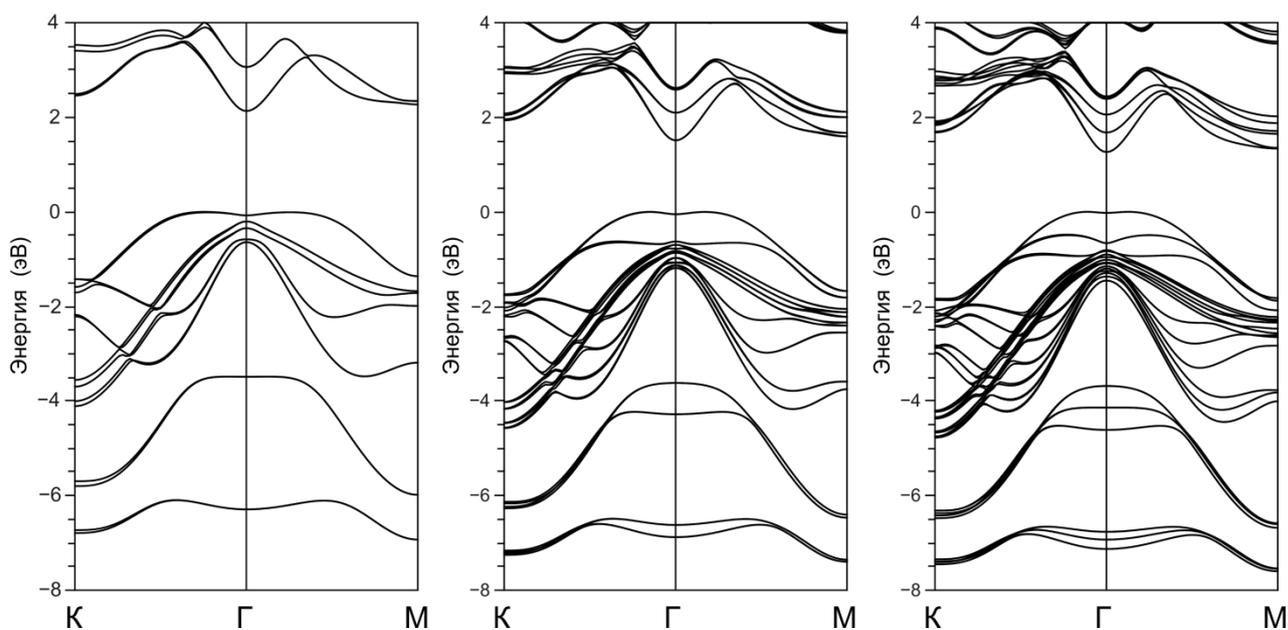


Рис. 3.5 Электронные зонные структуры для одного, двух и трех тетраслоев GaSe, вычисленные с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Поскольку наиболее сильное изменение происходит на потолке валентной зоны, такие величины как ширина запрещенной зоны, концентрация и подвижность дырок оказываются сильно зависящими от числа тетраслоев, т.е. от толщины материала. И если для определения ширины запрещенной зоны необходимо выходить за рамки приближения локальной плотности, свойства дырок определяются формой потолка валентной зоны, которая может быть вычислена и этим методом. Из рис. 3.5 видно, что при увеличении числа тетраслоев происходит «выталкивание» локального минимума закона дисперсии в точку  $\Gamma$  и смещению максимумов в направлениях  $K-\Gamma$  и  $M-\Gamma$  к центру зоны Бриллюэна. Путем вычисления зонных диаграмм для структур с различной толщиной было обнаружено, что максимум валентной зоны оказывается в  $\Gamma$  при количестве слоев, равном 8-ми, что соответствует толщине, примерно 6.4 нм. В кристалле с 7-ю слоями потолок валентной зоны в окрестности точки  $\Gamma$  становится практически плоским, изменение энергии на расстоянии до  $0.03 (2\pi/a)$  меньше 1 мэВ. Таким образом, при толщине GaSe около 5.6 нм происходит переход от параболической к кольцевидной дисперсии потолка валентной зоны. Для того, чтобы получить представление о поведении формы верхней дисперсионной кривой для GaSe с числом слоев большим, чем 8, был использован метод «складывания зон», применявшийся для получения зонных структур малослойного графена из закона дисперсии макроскопического графита [86]. Такой подход основан на вычислении зонных диаграмм для кристаллов с малым числом слоев на основе электронной структуры объемного материала лишь для разрешенных значений волнового вектора  $k_z$ , который определяется из геометрических соображений. Для слоистых кристаллов с атомами двух слоев в элементарной ячейке условие квантования принимает вид:

$$k_z = \frac{2\pi n}{(N + 1)c},$$

где  $c$  – параметр решетки,  $N$  – число слоев, а  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \text{int}[(N+1)/2]$ . Поскольку нас интересуют лишь полосы потолка валентной зоны,  $n = 1$ . Согласно этому подходу, критическая толщина GaSe, при которой наблюдается переход между двумя видами дисперсии, составляет 9 тетраслоев. Такое отличие от расчетов, явно учитывающих все слои, можно объяснить поверхностными эффектами и релаксацией кристаллической решетки. В целом же оба метода предсказывают наличие такого перехода. Энергетические кривые GaSe с различным числом слоев, вычисленные как с явным учетом всех атомов, так и методом складывания зон, представлены на рис. 3.6.

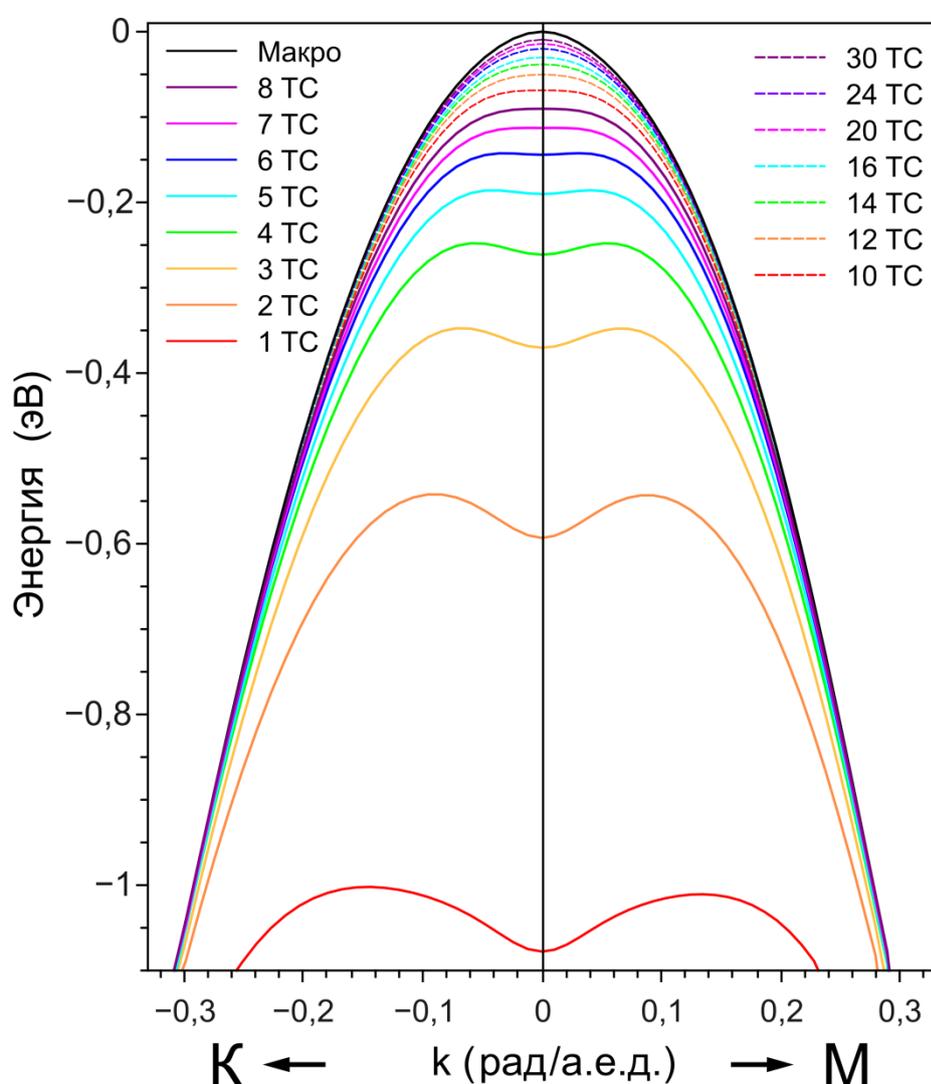


Рис. 3.6 Дисперсионные кривые потолка валентной зоны GaSe с разным числом тетраслоев. Пунктирные полосы получены методом складывания зон.

Высшая полоса соответствует макроскопическому  $\varepsilon$ -GaSe, и её максимум принят за начало отсчета энергии. Зонные диаграммы для кристаллов с разным числом слоев совмещены таким образом, чтобы совпадали значения  $3d$  орбиталей атомов Ga, поскольку их энергии наименьшим образом подвержены расщеплению за счет межслоевых взаимодействий. Из рис. 3.6 видно, как форма энергетической полосы потолка валентной зоны изменяется с увеличением толщины кристалла GaSe. Такое изменение должно отражаться на свойствах дырок валентной зоны. В частности, кривизна полосы влияет на концентрацию и эффективную массу. Путем двойного дифференцирования дисперсионных кривых были получены эффективные массы дырок валентной зоны. Зависимость обратных масс от волнового вектора в окрестности точки  $\Gamma$  приведена на рис. 3.7, из которого видно, что для тонких структур эффективные массы начинают сильно зависеть от  $k$ . В центре зоны Бриллюэна для пленки с 7-ю слоями эта величина близка к нулю, что соответствует большому значению массы дырок. По мере удаления от  $\Gamma$  увеличиваются и принимают схожие значения у структур с различным числом слоев.

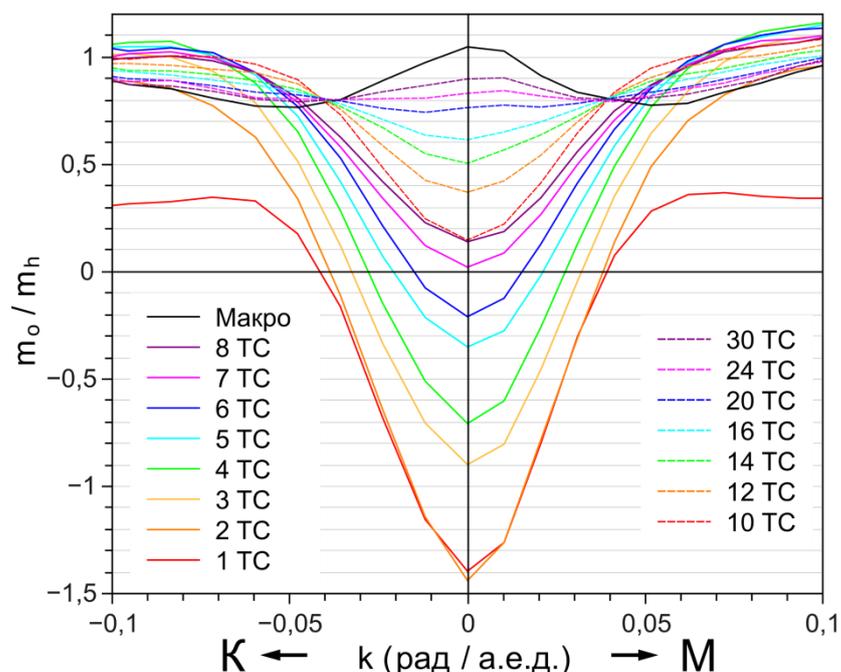


Рис. 3.7 Зависимость обратных эффективных масс дырок от  $k$  для разного числа слоев. Пунктирные кривые получены методом складывания зон.

Таким образом, в узком интервале волновых векторов вблизи центра зоны Бриллюэна для двумерных структур GaSe, содержащих 7 и более слоев появляется возможность управления величиной эффективных масс дырок валентной зоны. Зависимость этой величины в точке Г от числа тетраслоев приведена на рис. 3.8. Для пленок, содержащих менее 7 слоев, максимум валентной зоны находится не в Г и имеет непараболический вид, что затрудняет извлечение обладающих смыслом эффективных масс. Поэтому на графике приведены лишь массы центра зоны Бриллюэна, имеющие отрицательные значения вследствие того, что закон дисперсии у этих структур имеет локальный минимум в Г. Зеленым цветом обозначена область ожидаемых значений масс дырок абсолютного потолка валентной зоны для структур с 1-6 слоями. Красным цветом выделена область перехода от кольцевидной дисперсии к параболической.

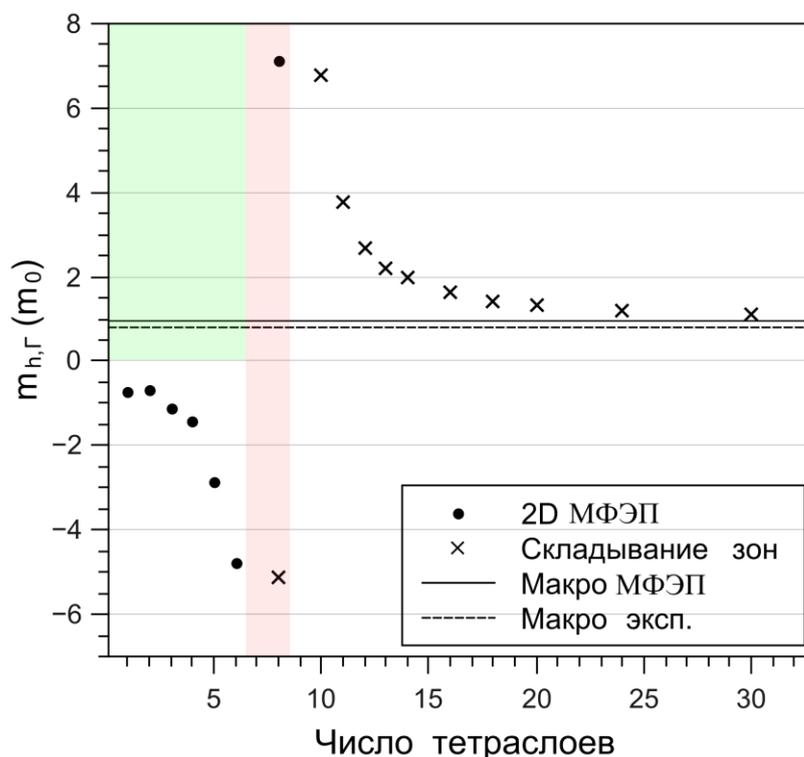


Рис. 3.8 Эффективные массы дырок центра зоны Бриллюэна для структур GaSe с различным числом тетраслоев. Красным цветом отмечена область перехода от кольцевидной дисперсии к параболической.

Сплошной линией обозначено теоретическое значение эффективной массы дырок для объемного GaSe ( $0.95 m_0$ ), а пунктирной – одно из экспериментально измеренных значений ( $0.8 m_0$ ), взятое из работы [48].

Понять причину такой зависимости формы потолка валентной зоны от толщины кристалла можно на основе следующих соображений. Межслоевое взаимодействие расщепляет энергетические полосы, причем величина этого расщепления зависит от волнового вектора, являясь наибольшей в центре зоны Бриллюэна и уменьшаясь по мере приближения к её границам. Такое неравномерное изменение энергии приводит к «выталкиванию» локального минимума в точке  $\Gamma$  и переходу от кольцевидной дисперсии к параболической при определенной критической толщине.

Чтобы качественно описать поведение эффективных масс дырок центра зоны Бриллюэна рассмотрим модельную задачу. Пусть  $\epsilon_{1L}(\mathbf{k})$  – закон дисперсии верхней полосы валентной зоны отдельного тетраэдра GaSe. При добавлении нового слоя в систему между такими дисперсиями возникает зависящее от  $\mathbf{k}$  взаимодействие  $\gamma(\mathbf{k})$ , которое снимает вырождение с энергетических кривых. Если считать, что взаимодействие между всеми слоями одинаково, то для системы, состоящей из  $N$  слоев, матрица гамильтониана  $H$  будет иметь размерность  $N \times N$  и примет вид:

$$H_N = \begin{pmatrix} \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \gamma_1(\mathbf{k}) & \gamma_2(\mathbf{k}) & \cdots & \gamma_{N-1}(\mathbf{k}) \\ \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \gamma_1(\mathbf{k}) & \cdots & \vdots \\ \gamma_2(\mathbf{k}) & \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \gamma_1(\mathbf{k}) \\ \gamma_{N-1}(\mathbf{k}) & \cdots & \cdots & \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$

где индекс  $i$  у  $\gamma_i(\mathbf{k})$  обозначает порядок соседей, между которыми происходит взаимодействие. Такая матрица называется симметрической матрицей Тейлица. Если ограничиться взаимодействием лишь между ближайшими соседями, то  $H$  примет трехдиагональный вид:

$$H_N = \begin{pmatrix} \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \gamma_1(\mathbf{k}) & 0 & \dots & 0 \\ \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \gamma_1(\mathbf{k}) & \dots & \vdots \\ 0 & \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \gamma_1(\mathbf{k}) \\ 0 & \dots & \dots & \gamma_1(\mathbf{k}) & \epsilon_{1L}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.$$

Собственные значения такой матрицы могут быть найдены аналитически:

$$\epsilon_{NL, N+1-n}(k) = \epsilon_{1L}(k) + 2\gamma_1(\mathbf{k}) \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad n = 1, \dots, N$$

Поскольку нас интересует лишь верхняя полоса валентной зоны, мы можем ограничиться случаем  $n = 1$ :

$$\epsilon_{NL}(k) = \epsilon_{1L}(k) + 2\gamma_1(\mathbf{k}) \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \quad (\text{x})$$

Чтобы двигаться дальше, необходимо задаться видом  $\epsilon_{1L}(\mathbf{k})$  и  $\gamma(\mathbf{k})$ . В окрестности центра зоны Бриллюэна воспользуемся приближением эффективных масс и аппроксимируем закон дисперсии параболой (в атомных единицах энергии):

$$\epsilon_{1L}(k) = \epsilon_{1L}(0) - \frac{k^2}{2m_{h,\Gamma}^{1L}},$$

где  $\epsilon_{1L}(0)$  - энергия полосы в точке  $\Gamma$ , а  $m_{h,\Gamma}^{1L}$  - эффективная масса дырок в этой точке (в единицах  $m_0$ ).

Получить представление о виде  $\gamma(\mathbf{k})$  можно на основе анализа орбитального состава дисперсионной кривой отдельного тетраэдра селенида галлия. В силу анизотропии системы, наибольший вклад во взаимодействие между соседними слоями будут вносить лишь те орбитали, которые сильно перерываются в межслоевом пространстве. Таковыми являются  $p_z$  орбитали

атомов селена за счет их расположения на границах тетраэдра и протяженности вдоль оси  $c$ . Как уже отмечалось ранее, доля этих орбиталей наибольшая в точке  $\Gamma$ . По мере удаления от  $\Gamma$  её замещают другие компоненты. Таким образом, зависимость орбитального состава энергетической полосы от  $k$  определяет величину расщепления дисперсионных кривых для данного значения волнового вектора. В работе [83], на основе анализа зависимости дипольного матричного элемента от энергии фотона было установлено, что доля  $x$  и  $y$  компонент растёт квадратично по мере удаления от центра зоны Бриллюэна. Чтобы более точно описать поведение орбитального состава, в настоящей работе была проведена постобработка собственных функций верхней энергетической полосы валентной зоны отдельного тетраэдра GaSe. Для простоты спин-орбитальное взаимодействие было исключено из рассмотрения. Волновые функции, полученные из расчета одноэлектронных состояний, и представленные в виде коэффициентов разложения по плоским волнам были спроецированы на базис атомных орбиталей:

$$\psi(r) = \sum_{i,j} C_{i,j} \chi_{i,j}(r - r_i)$$

Здесь индекс  $i$  пробегает по атомам элементарной ячейки, а  $j$  обозначает тип атомной орбитали.  $\chi_{i,j}(r - r_i)$  - атомная орбиталь  $j$ , центрированная на атоме  $i$ . Квадрат модуля коэффициента разложения  $C_{i,j}$  показывает долю данной орбитали в одночастичном состоянии. По условию нормировки сумма всех  $|C_{i,j}|^2$  равна единице. Зависимость  $2|C_{i',j}|^2$  от  $k$  (двойка возникает из суммирования по одинаковым атомным орбиталям, центрированным на симметричных атомах элементарной ячейки,  $i'$  соответствует Ga или Se), для энергетической полосы потолка валентной зоны приведена на рис. 3.9. Наибольший вклад в точке  $\Gamma$ , как уже отмечалось, вносят  $p_z$  орбитали атомов селена. Также присутствуют  $s$  и  $p_z$  компоненты Ga.

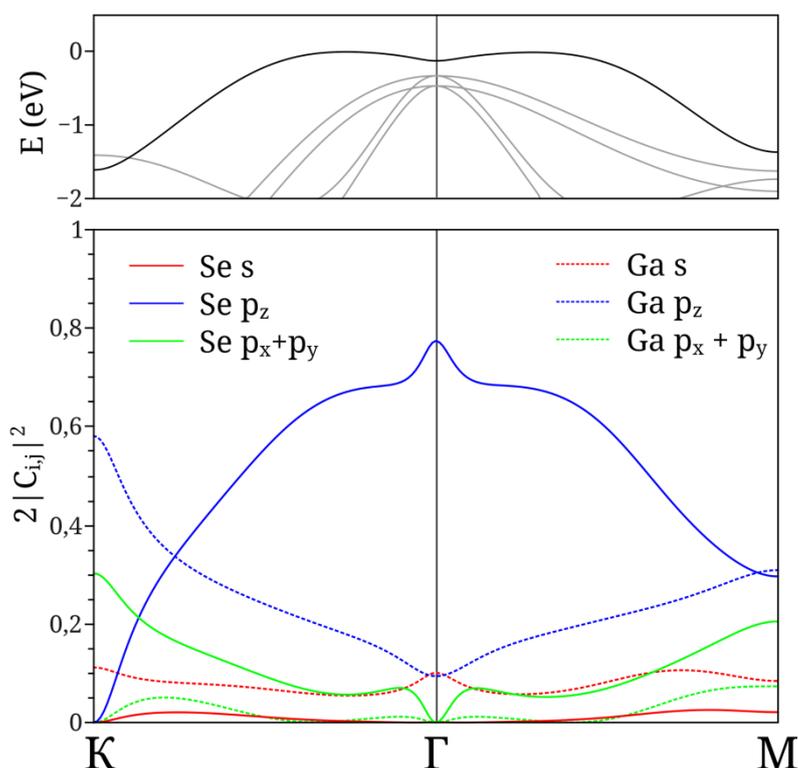


Рис. 3.9 Верхняя энергетическая полоса валентной зоны (сверху) и её орбитальный состав (снизу). На нижнем графике по оси ординат отложены удвоенные значения квадратов модулей коэффициентов разложения волновой функции по атомным орбиталям. Сплошными линиями обозначены компоненты, относящиеся к атомам селена, а пунктирными – к атомам галлия. Данные получены без учета спин-орбитального взаимодействия.

Из рис. 3.9 видно, что доля  $p_z$  орбиталей Se падает по мере удаления от  $\Gamma$ , в то время как  $2|C_{Ga,pz}|^2$  – увеличивается. Также происходит подмешивание  $p_x$  и  $p_y$  компонент. В узком интервале волновых векторов в окрестности центра зоны Бриллюэна зависимость  $2|C_{Se,pz}|^2$  имеет параболический вид. Таким образом, можно предположить, что величина взаимодействия также квадратично уменьшается с увеличением  $k$ :

$$\gamma(\mathbf{k}) = \gamma' - \gamma''k^2 ,$$

где  $\gamma'$  - величина межслоевого взаимодействия в  $\Gamma$ , а  $\gamma''$  определяет скорость изменения этого взаимодействия с волновым вектором. Подставляя  $\gamma(\mathbf{k})$  совместно с выражением для закона дисперсии  $\epsilon_{1L}(k)$  в (x) можно найти выражение для эффективной массы дырок центра зоны Бриллюэна системы с произвольным числом слоев:

$$m_{h,\Gamma}^{NL} = \frac{m_{h,\Gamma}^{1L}}{1 + 4\gamma'' m_{h,\Gamma}^{1L} \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)}$$

График данной функции для  $m_{h,\Gamma}^{1L} = -0.72$  и  $\gamma'' = 0.445$  приведен на рис. 3.10. Сравнивая его с рис. 3.8 можно обнаружить качественно верное поведение. Эффективные массы в структурах с малым числом слоев отрицательны и растут по модулю по мере увеличения толщины, что соответствует уменьшению кривизны энергетической полосы. После критической толщины локальный минимум оказывается «вытолкнут» и массы становятся положительными, уменьшаясь с последующим добавлением слоев.

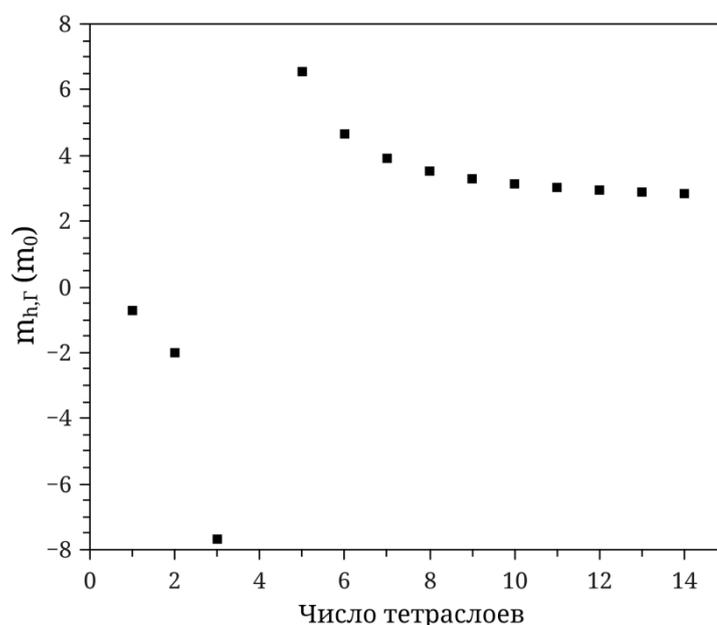


Рис.3.10 Зависимость эффективных масс дырок центра зоны Бриллюэна от числа тетраслоев, полученная из модельных представлений.

Тем не менее, такая простая модель неверно предсказывает критическую толщину, при которой происходит переход, и не подходит для количественного воспроизведения эффективных масс структур с произвольным числом слоев. Чтобы корректно количественно описать таким образом многослойную систему, необходимо учитывать взаимодействия между соседями более дальнего порядка, что лишает данный подход простоты и наглядности. Другой проблемой является то, что в реальных кристаллах атомы селена находятся не строго друг над другом, а смещены вдоль оси  $y$  (в принятой нами системе отсчета), что приводит к смешиванию  $p_z$  и  $p_x/p_y$  орбиталей. В то же время такой подход позволяет качественно связать зависимость  $m_{h,\Gamma}^{NL}$  от числа слоев с орбитальным составом отдельного тетраэдра и, таким образом, объяснить наличие перехода от кольцевидной дисперсии к параболической.

Следует обсудить наличие перехода от отрицательных масс дырок к положительным, которое сопровождается их значительным ростом в области критической толщины. В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о величине эффективных масс носителей заряда в малослойном GaSe. В то же время можно провести аналогию с макроскопическим селенидом индия, у которого подобный переход возникает под действием давления [83]. Согласно расчетам авторов, кривизна электронной дисперсии центра зоны Бриллюэна также меняют знак при определенном критическом давлении. В тоже время ими не было обнаружено экспериментальных подтверждений роста эффективных масс дырок в области перехода. Авторы объяснили данное обстоятельство тем, что их расчеты не учитывали спин-орбитальное взаимодействие, которое может быть причиной появления дополнительного максимума в центре зоны Бриллюэна, и, таким образом, не допускать плоской дисперсии на абсолютном максимуме валентной зоны. В настоящей работе расчеты выполнялись с учетом спин-орбитального взаимодействия, однако дополнительного максимума обнаружено не было. Это может означать, что в случае уменьшения толщины кристалла GaSe изменение формы

дисперсионных кривых носит иной характер, нежели чем при приложении давления в InSe. Так или иначе, необходимо проведение экспериментальных исследований, чтобы пролить свет на поведение носителей заряда в области критической толщины.

Что касается эффективных масс электронов зоны проводимости, то, согласно результатам LDA, они меньше подвержены размерным эффектам. У отдельного тетраэдра соответствующее значение для центра зоны Бриллюэна равно 0.15, тогда как в случае объемного материала расчеты дают величину, равную 0.1.

Следует отметить, что в литературе существуют разногласия относительно величин эффективных масс носителей заряда в селениде галлия. Наиболее часто используются данные, приведенные в работе [48], согласно которым  $m_{h,\perp} = 0.8$ ,  $m_{e,\perp}^d = 0.17$ . Сравнение теоретических и экспериментальных значений показывает, что в плоскости слоев массы дырок находятся в приемлемом согласии с экспериментом, в то время как массы электронов оказываются значительно заниженными. Это обстоятельство можно объяснить тем, что, как уже говорилось, энергии состояний зоны проводимости не могут быть адекватно воспроизведены в приближении локальной плотности. Такие вычисления могут занижать величину запрещенной зоны  $E_g$  на 1 эВ и более. В настоящих расчетах для макроскопического селенида галлия было получено значение прямой запрещенной зоны, равное 0.74 эВ. Экспериментально измеренная величина  $E_g^{dir}$  для  $\epsilon$ -GaSe составляет 2.12 эВ при  $T=77^\circ$  К. При этом эффективные массы, как уже было показано в п. 3.2, находятся в зависимости от расстояния между энергетическими уровнями. Это означает, что занижение запрещенной зоны приводит к недооценке эффективных масс. В то же время, за счет правил отбора по симметрии, матричные элементы оператора импульса между состояниями потолка валентной зоны и дном зоны проводимости оказываются малыми для поляризации в плоскости слоев (они равны нулю при пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием и принимают конечную величину с его учетом).

Таким образом, в окрестности точки  $\Gamma$ , кривизна верхней полосы валентной зоны вдоль направлений  $k_x$  и  $k_y$  оказывается зависящей, в основном, от энергетического расстояния между потолком валентной зоны и нижележащими дисперсионными кривыми. А это расстояние может быть корректно описано и в приближении локальной плотности. Этим объясняется сравнительно удачное воспроизведение эффективных масс дырок потолка валентной зоны в рамках настоящего LDA расчета.

Другим важным результатом является сильное изменение энергии потолка валентной зоны при уменьшении числа тетраслоев слоев в селениде галлия. Так, рассчитанная разница между энергиями верхних заполненных электронных состояний объемного GaSe и отдельного слоя составила 1.002 эВ. Отсюда можно сделать вывод, что наибольший вклад в размерное квантование при уменьшении толщины вносят дырки валентной зоны.

Таким образом, в данном параграфе показано, что с изменением толщины кристалла GaSe связано сильное изменение формы потолка валентной зоны, которое проявляется как количественно, так и качественно. Согласно результатам, полученным в рамках приближения локальной плотности, критическая толщина, при которой наблюдается переход между кольцевидной и параболической дисперсиями, составляет 8 тетраслоев, что соответствует, примерно, 6.4 нм (если использовать экспериментальную толщину отдельного тетраслоя, определенную, как величина параметра  $c$ , деленного на число тетраслоев в элементарной ячейки объемного кристалла GaSe). В тонких структурах с малым числом слоев эффективные массы дырок становятся сильно зависящими от  $k$ , и их значения в узком интервале волновых векторов в окрестности точки  $\Gamma$  могут превышать таковые в объемном веществе.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ ДВУМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТОВ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ.

### 4.1. Расчет методом эмпирического псевдопотенциала

Как было сказано в главе 3, метод DFT в приближении локальной плотности не способен воспроизводить энергии электронов зоны проводимости, значительно занижая ширину запрещенной зоны. В тоже время величина энергетической щели между заполненными и свободными состояниями является важнейшей характеристикой полупроводников, которая определяет их применимость в приложениях электроники и оптоэлектроники. В настоящее время существуют мощные и ресурсоемкие методы расчета запрещенных зон твердых тел из первых принципов, такие как GW-аппроксимация. К сожалению, подобного рода подходы зачастую оказываются неприменимы к наноматериалам. Данное обстоятельство связано с тем, что нанобъекты могут не обладать трансляционной симметрией и количество атомов, которые нужно учитывать в расчетах в явном виде, оказывается слишком большим для применения таких методов. В силу этого до сих пор часто применяются эмпирические и полуэмпирические методы расчета электронной структуры, которые являются менее ресурсоемкими и могут быть применены к системам с большим числом атомов. Идея использования эмпирических подходов заключается в том, чтобы определить параметры, воспроизводящие электронную структуру макроскопического вещества, и использовать их для вычисления энергии электронов в нанобъектах. В данном параграфе будет описано применение метода эмпирического псевдопотенциала для расчета электронных структур макроскопического и малослойного селенида галлия. Все вычисления производились с использованием программного кода EPM\_23 собственной разработки. Подробности

используемых в программе приближений освещены в главе 2. Единственным параметром, влияющим на точность расчета методом эмпирического псевдопотенциала (МЭП), является энергия отсечения, которая определяет максимальную кинетическую энергию плоских волн, участвующих в разложении волновой функции.

Основным условием успешного МЭП-расчета является определение форм-факторов псевдопотенциала. Для кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки необходима информация о значениях этих форм-факторов лишь для нескольких значений векторов обратной решетки. Иными словами электронная структура таких веществ может быть определена с использованием малого числа параметров. Примером может послужить классическая работа Коэна и Бергштрессера, в которой были найдены форм-факторы для 14-ти полупроводниковых материалов [46]. В случае применения МЭП к более сложным кристаллам с большим объемом элементарной ячейки возникает необходимость в определении большого числа эмпирических параметров. Кроме того, в отличие от *ab initio* вычислений, эмпирические форм-факторы, определенные для одного вещества, могут быть непреносимы на случай другого вещества, в котором те же атомы имеют другое пространственное расположение. Поэтому зачастую требуется корректировка параметров псевдопотенциала перед его применением к новому материалу.

Впервые метод эмпирического псевдопотенциала был применен к вычислению электронной структуры GaSe в 1973 году Шлютером [43]. Результаты этой работы подробно освещены в обзоре литературы. Полученная автором диаграмма энергетических полос стала впоследствии наиболее используемой при интерпретации экспериментальных данных и служила основой для сравнения последующих теоретических расчетов. Шлютер определил атомные форм-факторы галлия и селена при помощи аналитических кривых, заданных четырьмя параметрами  $a_i^1$ ,  $a_i^2$ ,  $a_i^3$  и  $a_i^4$ :

$$V_i(q) = a_i^1(q^2 - a_i^2) / \{ \exp[a_i^3(q^2 - a_i^4)] + 1 \} \quad (4.1)$$

Здесь  $q$  – модуль вектора обратной решетки, а индекс  $i$  обозначает сорт атома. Такая форма эмпирического атомного форм-фактора часто именуется атомным псевдопотенциалом Беркли. В качестве начального приближения Шлютер использовал данные о симметричных и антисимметричных форм-факторах, приведенных в работе Коэна [46]. Затем он варьировал коэффициенты  $\{a_i^j\}$  так, чтобы воспроизвести значения прямой и непервой запрещенной зоны. Полученный набор коэффициентов использовался для расчета зонной структуры по всей гексагональной зоне Бриллюэна.

Позже МЭП применялся к GaSe и в других работах [58; 87], однако параметры эмпирических форм-факторов в этих статьях не приводились. В силу этого для первых расчетов были использованы атомные псевдопотенциалы, полученные Шлютером.

Электронная структура, вычисленная программой EPM\_23 для  $\beta$ -GaSe с кристаллической геометрией, при которой  $a = 3.747 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.90 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ga-Ga} = 2.451 \text{ \AA}$ ,  $d_{Se-Se} = 4.773 \text{ \AA}$  (экспериментальные значения, экстраполированные в область  $T=0^\circ \text{ K}$  на основе коэффициентов термического расширения, как описано в п. 3.1.), приведена на рис. 4.1. Расчет проводился с энергией отсечения, равной 11 а.е.э. Отличия от оригинальной зонной структуры Шлютера (рис. 1.5) объясняются несколько разной атомной геометрией. Для сравнения с расчетами, выполненными из первых принципов с использованием приближений, описанных в главе 3, приведем зонную структуру, полученную в приближении локальной плотности (рис. 4.2) с той же атомной геометрией. Несмотря на то, что атомные формфакторы, предложенные Шлютером, хорошо воспроизводят значения запрещенных зон, они занижают ширину энергетических полос. На языке атомных орбиталей это эквивалентно недооценке взаимодействия между волновыми функциями соседних атомов. Такая неточность будет отражаться на величине размерных эффектов, которые будут исследоваться в дальнейшем. Это означает, что возникает необходимость заново определить эмпирические форм-факторы, которые должны адекватно

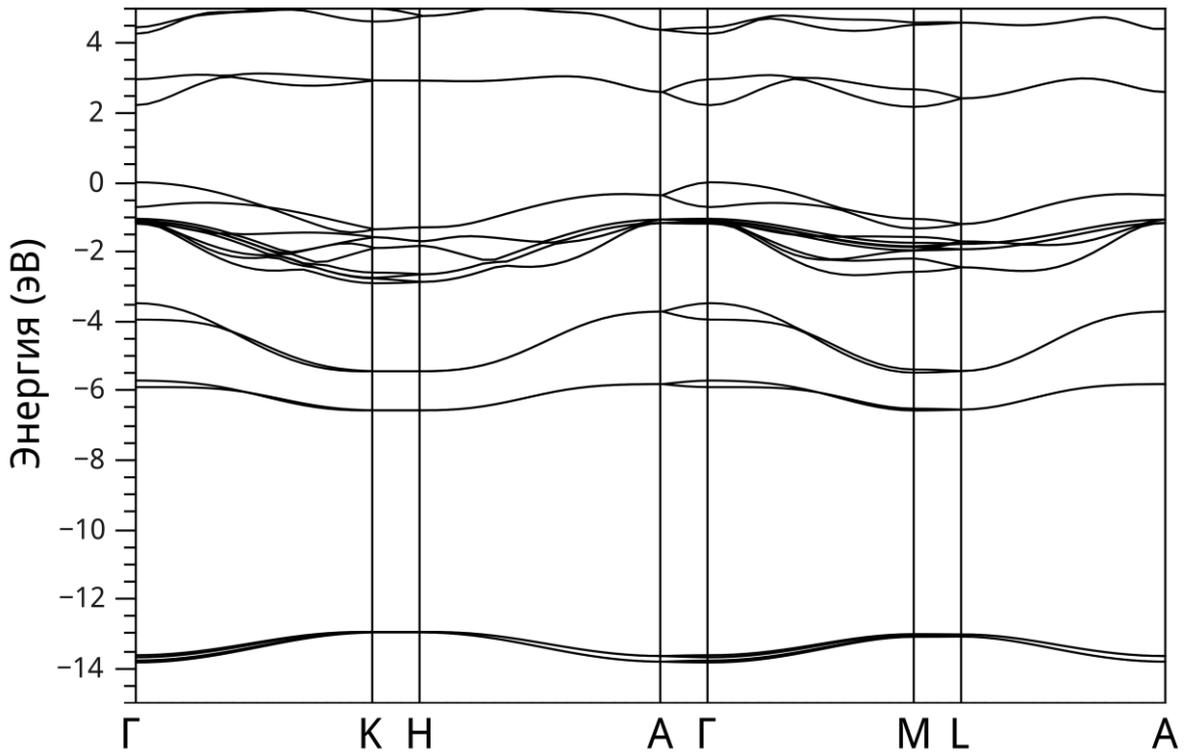


Рис. 4.1 Электронная структура  $\beta$ -GaSe, вычисленная программой EPM\_23 с использованием атомных формфакторов из работы Шлютера [43].

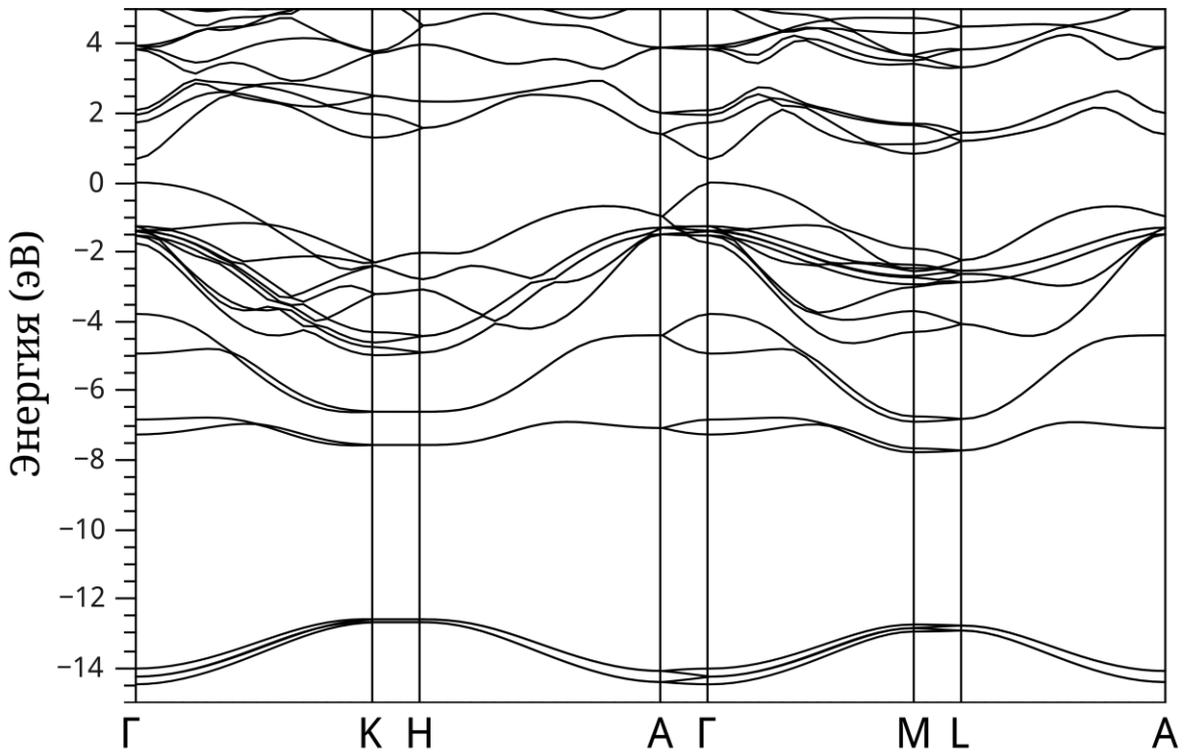


Рис. 4.2 Электронная структура  $\beta$ -GaSe, вычисленная методом функционала электронной плотности с использованием приближений, описанных в главе 3 (без учета спин-орбитального взаимодействия).

воспроизводить как величину запрещенной зоны, так и дисперсию энергетических полос. Для этого параметры атомных форм-факторов варьируются таким образом, чтобы полученные энергии одноэлектронных уровней как можно лучше воспроизводили результаты расчета методом функционала электронной плотности.

Математически задача определения набора подходящих параметров сводится к минимизации квадрата отклонения полученных собственных значений от требуемых:

$$\delta R = \delta \sum_K g_K [E_K(\mathbf{t}) - \epsilon_K]^2 = 0 \quad (4.2)$$

Здесь набор параметров обозначен вектором  $\mathbf{t}$ , а совокупность собственных значений, к которым происходит подгонка -  $\{\epsilon_K\}$ , где индекс  $K$  включает в себя электронный волновой вектор  $\mathbf{k}$  и номер энергетической полосы  $\alpha$ .  $\{E_K(\mathbf{t})\}$  – собственные значения МЭП, зависящие от параметров  $\mathbf{t}$ , а  $g_K$  - весовой коэффициент значения энергии  $\epsilon_K$ , к которому производится подгонка.

На практике минимизация (4.2) проводится итерационно:

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_0 - \mathbf{b} \cdot A^{-1}, \quad (4.3)$$

где  $\mathbf{t}_0$  - набор параметров предыдущей итерации, а вектор  $\mathbf{b}$  и матрица  $A$  выражаются как:

$$\mathbf{b} = \sum_K g_K \{E_K(\mathbf{t}_0) - \epsilon_K\} \nabla_{\mathbf{t}} E_K(\mathbf{t}_0)$$

$$A_{p,q} = \sum_K g_K [\nabla_{\mathbf{t}} E_K(\mathbf{t}_0)]_p [\nabla_{\mathbf{t}} E_K(\mathbf{t}_0)]_q$$

Теорема Гельмана-Фейнмана дает простой способ нахождения градиентов  $\nabla_t E_K(\mathbf{t}_0)$ . Пусть дано матричное уравнение на собственные значения:

$$\hat{H}(\mathbf{k})|\mathbf{k}\alpha, \mathbf{t}\rangle = E_{k,\alpha}|\mathbf{k}\alpha, \mathbf{t}\rangle$$

Тогда производная энергии имеет вид:

$$\nabla_t E_{k,\alpha}(\mathbf{t}) = \langle \mathbf{k}\alpha, \mathbf{t} | \nabla_t \hat{H}(\mathbf{k}) | \mathbf{k}\alpha, \mathbf{t} \rangle$$

Для численного проведения итерационной процедуры (4.3) была написана программа на FORTRAN. Входными данными программы являются начальное приближение для коэффициентов форм-факторов (4.1), координаты  $k$ -точек и соответствующие собственные значения энергии, полученные в рамках МФЭП, веса  $g_K$  каждого энергетического уровня, а также информация, касающаяся итерационного процесса.

В качестве начального приближения были испробованы два набора параметров. В первую очередь использовались формфакторы Ga и Se, приведенные Шлютером [43]. Однако такое исходное приближение не позволило получить значительного улучшения зонной структуры. Тогда в качестве входных данных были задействованы формфакторы модельного потенциала Хейне и Абаренкова, вычисленные Анималу и Хейне [88]. Заданные таблицей формфакторы, приведенные в книге Харрисона [88], были аппроксимированы кривой (4.1). Несмотря на то, что исходный набор параметров, полученный таким образом, хуже воспроизводил зонную структуру GaSe, в процессе оптимизации, как будет показано далее, удалось получить формфакторы дающие наилучшее согласие с результатами МФЭП.

Для подгонки была использована кристаллическая геометрия, при которой  $a = 3.747 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.90 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ga-Ga} = 2.451 \text{ \AA}$ ,  $d_{Se-Se} = 4.773 \text{ \AA}$ , что

соответствует экспериментальным значениям, экстраполированным в область  $T=0^\circ\text{K}$  на основе коэффициентов термического расширения, как описано в п. 3.1.

На первом этапе проводилась оптимизация 18-ти валентных полос, после чего подгонялись энергии электронов дна зоны проводимости. Значение прямой запрещенной зоны составило (в точке Г) 2.19 эВ, а непрямой – (Г-М) 2.02 эВ. Соответствующие экспериментальные значения равны 2.120 эВ и 2.065 эВ при  $T = 77^\circ\text{K}$  [35]. Результирующий набор коэффициентов  $\{a\}$ , совместно с исходными данными и формфакторами, полученными Шлютером, приведен в таблице 4.1. На рис. 4.3 представлен вид этих атомных формфакторов в обратном пространстве.

Таблица 4.1 Параметры псевдопотенциалов.  $V$  – атомный объем, на который нормированы форм-факторы.

| Атом | Источник   | $a^1$    | $a^2$ | $a^3$ | $a^4$   | $V$ (а.е.д. <sup>3</sup> ) |
|------|------------|----------|-------|-------|---------|----------------------------|
| Ga   | [43]       | 0.21     | 2.75  | 0.6   | 3.0     | 164.19                     |
| Ga   | [88]*      | 0.942    | 1.889 | 0.527 | -1.739  | 131.4                      |
| Ga   | Наст. раб. | 0.413    | 2.280 | 0.803 | 1.047   | 131.4                      |
| Se   | [88]*      | 0.27     | 3.45  | 0.42  | 1.86    | 164.19                     |
| Se   | [43]       | 7893.949 | 2.565 | 0.345 | -29.974 | 181.6                      |
| Se   | Наст. раб. | 0.248    | 2.466 | 1.840 | 2.790   | 181.6                      |

\* Коэффициенты получены в результате аппроксимации формфакторов Анималу Хейне [88] функцией (4.1)

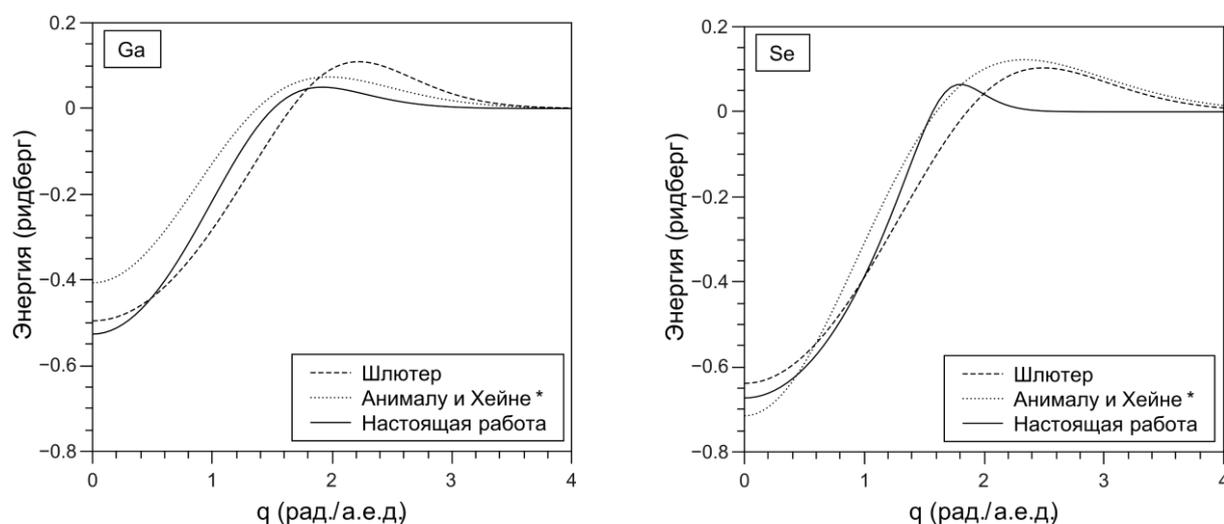


Рис. 4.3 Формфакторы Ga и Se, нормированные на объем 164.19 а.е.д.<sup>3</sup>.

\* Аппроксимация данных Анималу Хейне [88] функцией (4.1)

Пользуясь окончательным выражением для псевдопотенциалов Ga и Se, при помощи программы EPM\_23 была вычислена зонная структура макроскопического селенида галлия (рис. 4.3).

Таким образом, в результате оптимизации атомных формфакторов галлия и селена были получены параметры эмпирического псевдопотенциала, воспроизводящие как величины запрещенных зон, так и ширину энергетических полос.

Для исследования влияния размерных эффектов на величины запрещенных зон селенида галлия был использован метод складывания зон, описанный в п. 3.3. С его помощью были рассчитаны прямые и не прямые энергетические щели для структур с числом слоев от 1 до 20. Полученные запрещенные зоны для 1-8 слоев приведены на рис. 4.5.

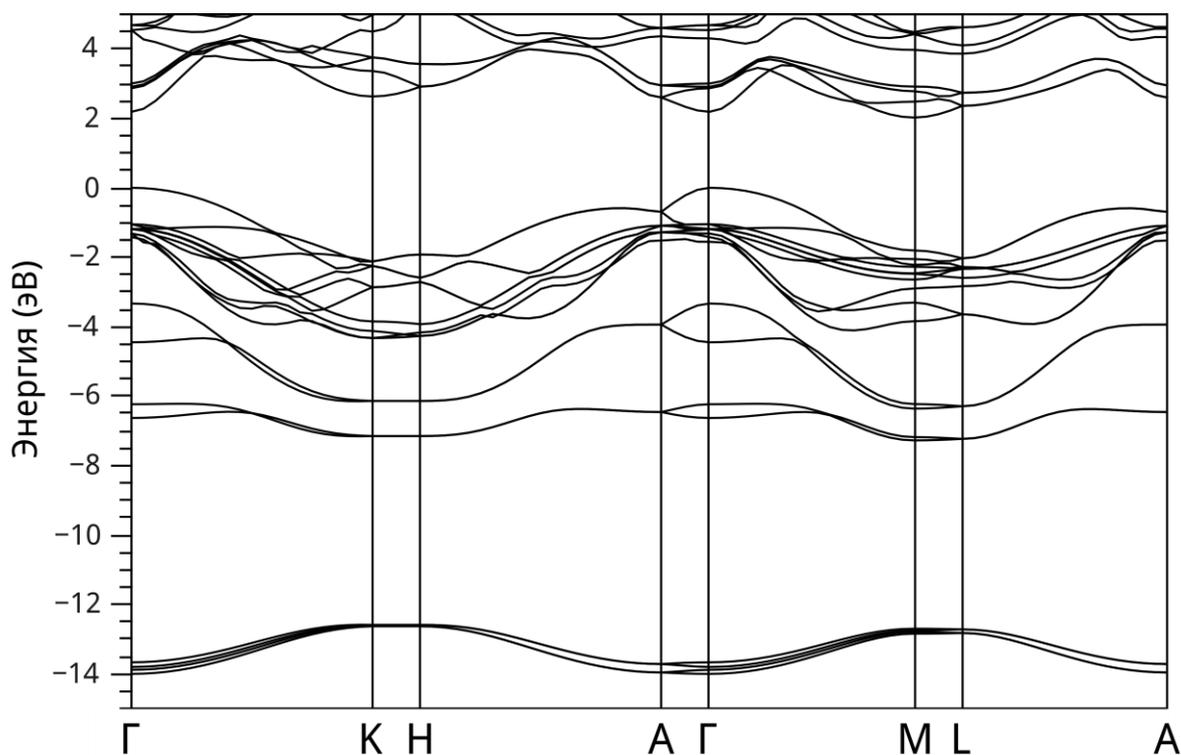


Рис. 4.4 Электронная зонная структура  $\beta$ -GaSe, вычисленная методом эмпирического псевдопотенциала с использованием оптимизированных атомных формфакторов.

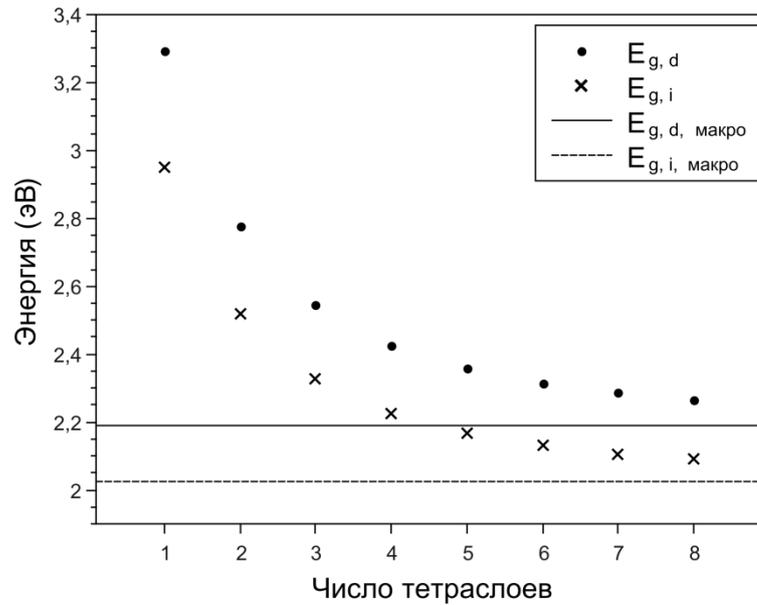


Рис. 4.5 Зависимость величин прямой ( $E_{g,d}$ ) и не прямой ( $E_{g,i}$ ) запрещенных зон от числа тетраэдров GaSe, полученная методом складывания зон на основе электронной структуры, вычисленной в рамках метода эмпирического псевдопотенциала. Сплошная и пунктирная линии отражают величины прямой и не прямой запрещенной зоны в макроскопическом материале.

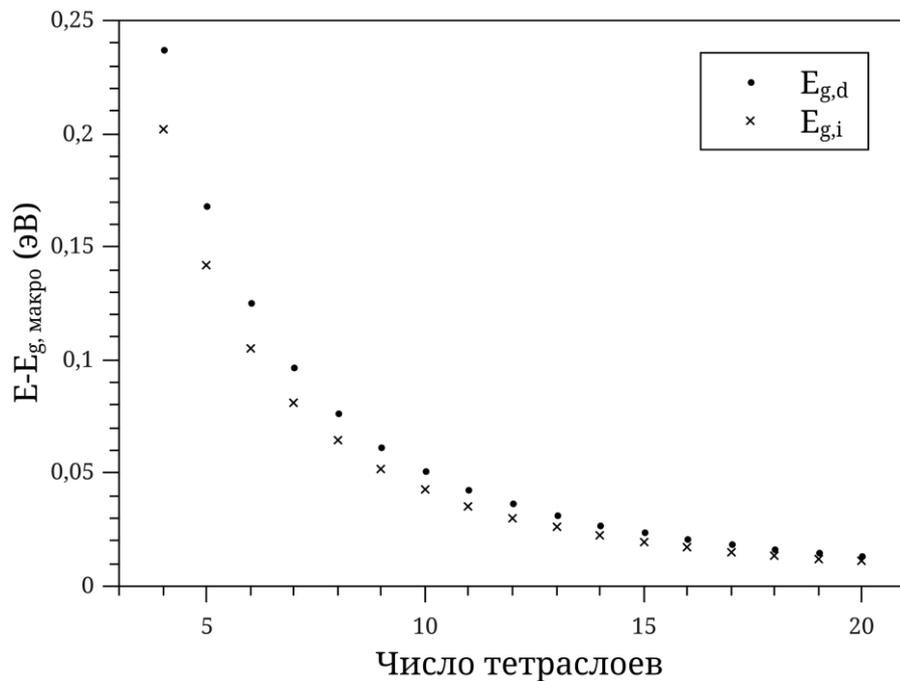


Рис. 4.6 Зависимость увеличения прямой ( $E_{g,d}$ ) и не прямой ( $E_{g,i}$ ) запрещенных зон относительно их значений в объемном материале от числа слоев.

Приведенные результаты показывают, как уменьшение толщины кристалла GaSe, за счет влияния пространственного ограничения, приводит к увеличению запрещенных зон. При этом прямая энергетическая щель растет быстрее, чем непрямая, что иллюстрируется на рис. 4.6. Это поведение находится в согласии с тем фактом, что эффективные массы электронов в направлении поперек слоев в точке Г выше, чем в точке М.

Запрещенные зоны для малослойных структур селенида галлия, полученные методом складывания зон из зонной структуры МЭП, дают представление о характере влияния размерных эффектов на электронную структуру. В тоже время, такой подход не учитывает влияние поверхностных эффектов и может оказаться неприменимым для самых тонких образцов. Чтобы исследовать поведение энергий электронов зоны проводимости в кристаллах с числом слоев от 1 до 4 без использования данных о зонной структуре объемного вещества, необходимо использовать расчеты из первых принципов.

## 4.2. Расчет в GW-приближении

Для исследования влияния эффектов размерного квантования на электронную структуру в тонких кристаллах GaSe, содержащих от 1 до 4 слоев, были проведены вычисления в рамках GW-приближения. Отправной точкой GW-расчета являются собственные функции и собственные значения Кона-Шэма. Расчеты в GW-приближении предъявляют высокие требования к вычислительным ресурсам и могут быть применены к системам, содержащим лишь небольшое число частиц (как правило, не более десятков атомов). С целью упрощения таких вычислений, на этапе решения уравнений Кона-Шэма, было выбрано более простые приближения, нежели описанные в главе 3. Первое из них касалось использовавшихся псевдопотенциалов. Так, для атомов галлия был выбран псевдопотенциал, который включал электроны  $3d$  оболочки в состав остовных. Таким образом удалось значительно сократить число валентных электронов, участвующих в расчете, а также уменьшить число

плоских волн, необходимых для разложения волновой функции. При этом вместо ультрамягких псевдопотенциалов были использованы псевдопотенциалы Труллера-Мартинса. Энергия отсечения плоских волн, достаточная для достижения требуемой точности при таких приближениях составила 20 а.е.э. Также из рассмотрения исключались эффекты спин-орбитального взаимодействия, которые, хоть и оказывают сильное влияние на величину дырок валентной зоны, изменяют значение запрещенной зоны лишь на ~20 мэВ (в случае объемного материала).

Перед расчетом энергий и волновых функций одночастичных состояний была проведена оптимизация атомной геометрии (полученные геометрические параметры для объемного GaSe приведены в первой строке таблицы 3.2). Полученные данные затем использовались как начальное приближение для проведения несамосогласованного  $G_0W_0$ -расчета (индекс 0 указывает на отсутствие процедуры самосогласования), который проводился в два этапа. Сначала вычисляется диэлектрическая матрица, которая затем обращается. Затем в выбранных  $k$ -точках выполняется расчет собственной энергии для получения энергии квазичастиц в GW-приближении.

Для выбора оптимальных расчетных параметров, обеспечивающих, с одной стороны, достаточную точность (в рамках используемых приближений) и, с другой стороны, приемлемую скорость расчета, были проведены тесты на сходимость. Искомой величиной являлась прямая энергетическая щель в центра зоны Бриллюэна, и значения параметров выбирались исходя из соображений достаточной точности GW-поправок в точке Г.

В первую очередь определялись значения трех параметров, необходимых для получения собственной энергии. К ним относятся энергия отсечения плоских волн в разложении волновой функции ( $ecutwfn$ ), энергия отсечения для расчета обменной части  $\Sigma_x^{GW}$  ( $ecutsigx$ ) и количество состояний для расчета корреляционной части собственной энергии  $\Sigma_c^{GW}$  ( $nband$ ). Зависимость величины прямой щели от значений используемых параметров для отдельного тетраэдра GaSe приведена на рис. 4.7.

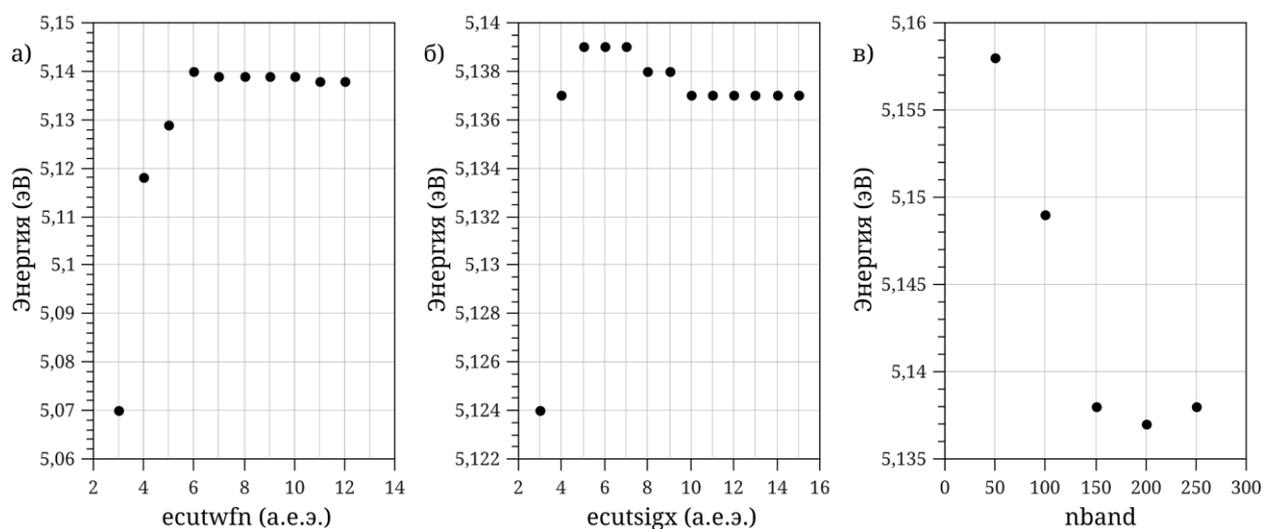


Рис.4.7 Иллюстрация тестов на сходимость прямой запрещенной зоны отдельного тетраэдра GaSe в GW-приближении. Приведено влияние величин энергии отсечения плоских волн (а,  $ecutwfn$ ), энергии отсечения для расчета обменной части собственной энергии (б,  $ecutsigx$ ), а также количества состояний для расчета корреляционной части собственной энергии (в,  $nband$ ), на значение энергетической щели в точке  $\Gamma$ .

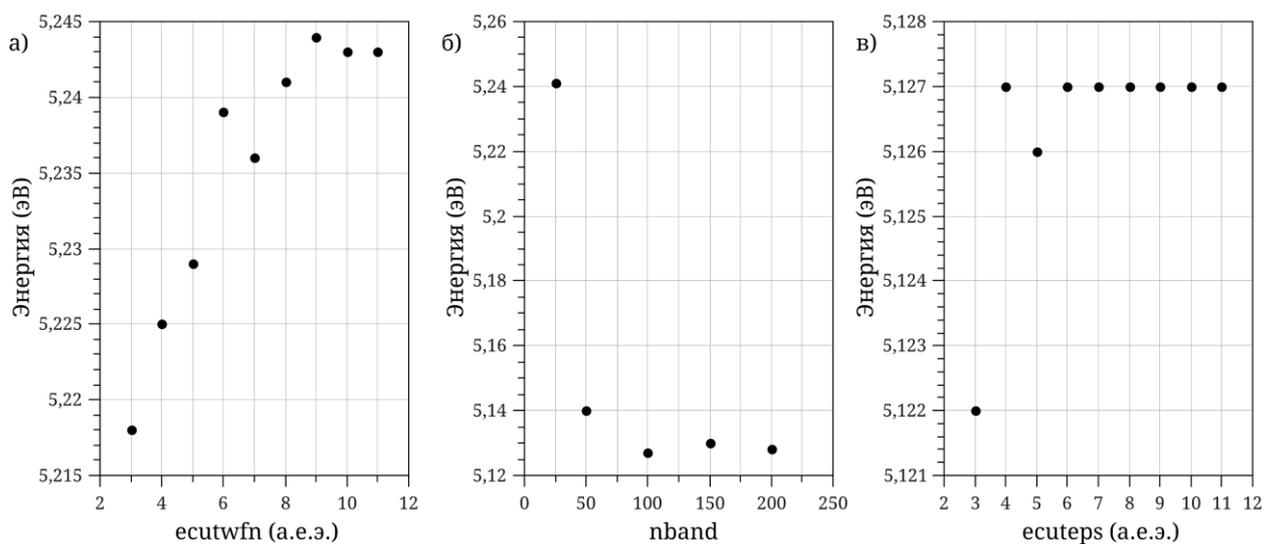


Рис. 4.8 Влияние величин энергии отсечения плоских волн (а,  $ecutwfn$ ) количества состояний (б,  $nband$ ) и размерности матрицы  $\epsilon^{-1}$  (в,  $ecuteps$ ), которые участвуют в расчете диэлектрической матрицы, на значение энергетической щели в точке  $\Gamma$ .

Таблица 4.2 Параметры, влияющие на точность GW-расчета для структур GaSe с числом слоев от 1 до 4 и макроскопического вещества.

|       | Расчет диэлектрической матрицы |                            |                                | Расчет собственной энергии          |                            |                                |
|-------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
|       | Число состояний                | Энергия отсечения (а.е.э.) |                                | Число состояний для $\Sigma_c^{GW}$ | Энергия отсечения (а.е.э.) |                                |
|       |                                | Волновая функция           | Размерность $\varepsilon^{-1}$ |                                     | Волновая функция           | Обменная часть $\Sigma_x^{GW}$ |
| 1 ТС  | 100                            | 8                          | 4                              | 150                                 | 7                          | 10                             |
| 2 ТС  | 100                            | 8                          | 4                              | 250                                 | 8                          | 8                              |
| 3 ТС  | 350                            | 6                          | 7                              | 350                                 | 8                          | 9                              |
| 4 ТС  | 450                            | 8                          | 4                              | 450                                 | 8                          | 9                              |
| Макро | 350                            | 9                          | 5                              | 300                                 | 6                          | 5                              |

Следующим этапом было определение подходящих параметров для расчета диэлектрической матрицы. К этим параметрам относятся энергия отсечения плоских волн ( $ecutwfn$ ), число состояний, участвующих в расчете ( $nband$ ) и размерность матрицы  $\varepsilon^{-1}$  ( $ecuteps$ ). Зависимость искомой  $E_g^\Gamma$  у отдельного тетраэдра от значения этих параметров приведена на рис. 4.8.

Такие тесты на сходимость были проведены для структур селенида галлия, содержащих от 1 до 4 тетраэдров, а также для макроскопического материала. Значения параметров, которые использовались для окончательных вычислений, приведены в таблице 4.2.

Окончательные значения прямых запрещенных зон, полученные в результате GW-расчета, совместно с их исходными величинами, вычисленными в рамках МФЭП, приведены на рис. 4.9. Штриховой линией отмечено экспериментальное значение прямой энергетической щели макроскопического GaSe. Из рис. 4.9 видно, что результаты МФЭП занижают величину  $E_g^\Gamma$  в случае объемного материала почти на 1 эВ, что не позволяет использовать этот метод для предсказания запрещенной зоны отдельных слоев. Результат GW-метода для объемного материала составляет  $E_g^\Gamma = 2.34$  эВ. Эта величина, хоть и превосходит экспериментально измеренные 2.12 эВ, находится в значительно лучшем согласии с экспериментом. Небольшое расхождение может быть объяснено исключением из расчета  $3d$  электронов атомов галлия, а также заниженными равновесными межатомными расстояниями. Для проверки

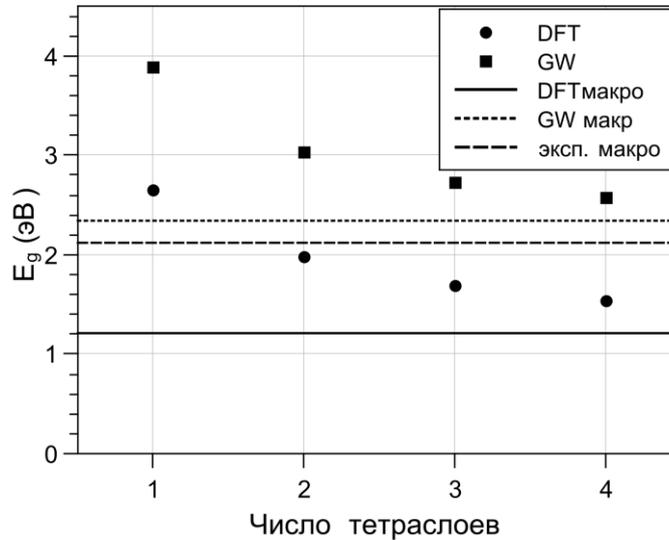


Рис. 4.9 Зависимость ширины прямой запрещенной зоны от числа тетраслоев GaSe. Приведены результаты GW и МФЭП расчетов. Горизонтальными линиями отсечены значения для макроскопического GaSe, как теоретические, так и экспериментальные.

влияния этого фактора был проведен GW-расчет с использованием экспериментальной геометрии. Для этого случая величина  $E_g^\Gamma$  составила 1.99 эВ. В то же время, было обнаружено, что относительное увеличение запрещенной зоны с изменением толщины в обоих случаях отличалось не более чем на  $\sim 0.03$  эВ. Таким образом, несмотря на довольно сильную зависимость абсолютного значения запрещенной зоны GaSe от атомной геометрии, влияние этого фактора на относительное увеличение  $E_g^\Gamma$  оказывается слабым. На рис. 4.10 приведены результаты расчетов зависимости относительного увеличения прямой щели от числа тетраслоев, полученные в рамках GW-приближения, а также методом эмпирического псевдопотенциала, как описано в п. 4.1. Для сравнения также приведена кривая, вычисленная в простом приближении эффективных масс:

$$\Delta E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_{e,\parallel}^*} + \frac{1}{m_{h,\parallel}^*} \right),$$

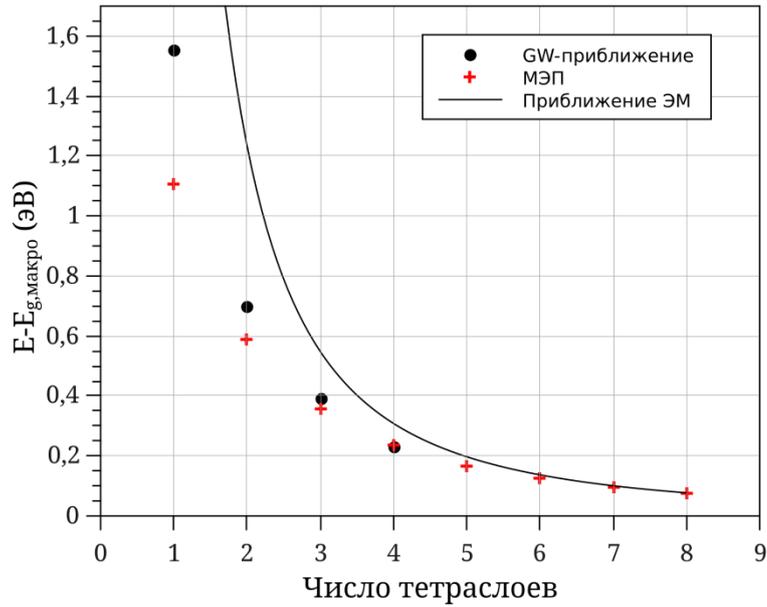


Рис. 4.10 Относительное увеличение запрещенной зоны за счет эффектов пространственного ограничения для структур GaSe различной толщины, вычисленное в GW-приближении, методом складывания зон в рамках МЭП, а также в приближении эффективных масс.

где  $d$  – толщина структуры. При построении кривой использовалась толщина тетраслоя в  $7.97 \text{ \AA}$ , а эффективные массы в направлении оси  $c$   $m_{e,\parallel}^* = 0.3m_0$  и  $m_{h,\parallel}^* = 0.2m_0$ . Сравнивая результаты разных методов, можно прийти к выводу, что ни метод эмпирического псевдопотенциала, ни приближение эффективных масс не способны воспроизвести уширение запрещенной зоны для самых тонких структур GaSe из одного и двух тетраслоев. В то же время, для более толстых кристаллов, МЭП дает хорошее согласие с более сложным GW-методом. Соответствующая ошибка для трехслойного GaSe составила  $\sim 0.03$  эВ. Приближение эффективных масс воспроизводит результаты МЭП с такой же ( $\sim 0.03$  эВ) ошибкой начиная с толщины в 5 тетраслоев. Такая ситуация связана с следующим обстоятельством. В рамках приближения эффективных масс закон дисперсии электронов и дырок считается параболическим, что верно лишь для области пространства волновых векторов вблизи исследуемых экстремумов. За счет размерного квантования, при мылах значениях толщины  $d$ , величина разрешенного электронного волнового вектора  $k = \pi/d$  выходит за

область, где дисперсия может считаться параболической. Поэтому для малых значений  $d$ , приближение эффективных масс завышает эффект размерного квантования. Метод складывания зон, который применялся для учета влияния пространственного ограничения, позволяют учитывать реальную дисперсию по всей зоне Бриллюэна, отражая, таким образом, непараболичность энергетических полос вдали от экстремумов. В тоже время этот метод не учитывает влияния поверхностных эффектов, которые возникают на границе кристалла с вакуумом, а также явлений, связанных с экранировкой взаимодействия между квазичастицами. Вследствие этих причин, МЭП оказывается не в состоянии воспроизвести запрещенные зоны для одного и двух тетраслоев GaSe.

Таким образом, в результате проведения расчетов в рамках GW-приближения было выявлено значительное увеличение ширины запрещенной зоны за счет влияния пространственного ограничения в тонких структурах GaSe. Относительное уширение  $E_g^\Gamma$  для структур с 1, 2, 3 и 4 тетраслоями составило, соответственно, 1.6, 0.7, 0.4 и 0.2 эВ. Экспериментально эти запрещенные зоны могут быть измерены в экспериментах по фотоэмиссии. При этом следует отметить, что спектры оптического поглощения могут быть сильно модифицированы влиянием экситонных эффектов, которые особенно ярко выражены в наноструктурах за счет ослабления экранировки взаимодействия между электроном и дыркой.

## ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОТ ГЕОМЕТРИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ.

Квантовые точки (КТ) являются нульмерными нанобъектами, движение электронов в которых ограничено во всех трех направлениях. За счет такого пространственного ограничения, электронный спектр этих систем является дискретным, из-за чего КТ иногда называют искусственными атомами.

Ярко выраженная структурная анизотропия, характерная для слоистых материалов, проявляется и в КТ этих веществ. Так, экспериментально было показано [3], что КТ GaSe имеют форму дисков толщиной в один тетраслой (рис.5.1). Существующие расчеты электронной структуры таких цилиндрических КТ GaSe основаны на приближении эффективных масс [62; 64], в рамках которого решается задача о движении носителей заряда с анизотропными массами внутри потенциальной ямы цилиндрической формы. Как было показано в п. 4.2 (см. рис. 4.10), приближение эффективных масс не способно корректно воспроизводить величину уширения запрещенной зоны, связанную с уменьшением толщины кристалла GaSe, для структур с числом

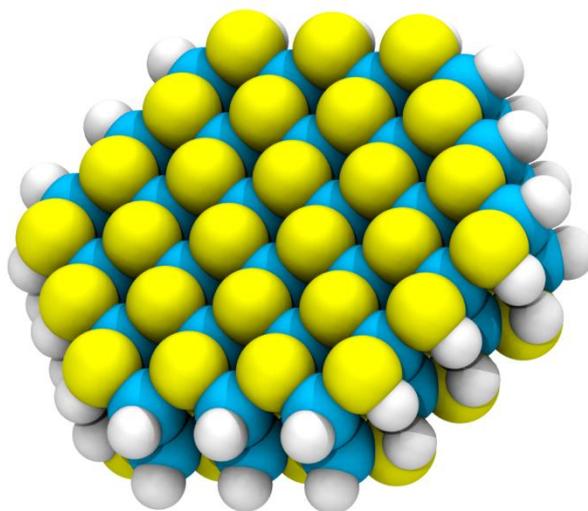


Рис. 5.1 Модель квантовой точки GaSe. Желтым цветом обозначены атомы селена, голубым – атомы галлия. Оборванные связи замкнуты атомами водорода, которые обозначены белым цветом.

слоев менее 5. Чтобы обойти эту проблему, авторы [62] рассматривали толщину отдельной КТ как подгоночный параметр, объясняя это тем, что волновые функции таких цилиндрических КТ сильно выступают за пределы отдельного тетраслоя. Другая проблема применения метода эффективной массы в случае КТ GaSe заключается в учете квантования дырок валентной зоны в латеральном направлении. Как показано в главе 3, потолок валентной зоны у тонких структур селенида галлия имеет сложную кольцевидную форму, поэтому энергетические кривые дырок не могут считаться параболическими.

В то же время, расчеты электронных спектров КТ из первых принципов такими способами, как GW-приближение, пост-Хартри-Фоковскими методами или методами Монте-Карло часто оказываются слишком трудоемкими, и применимыми лишь для самых мелких наночастиц. Поэтому для исследования поведения запрещенных зон в КТ GaSe был использован промежуточный подход, подобный методу складывания зон, описанному в п. 3.3 и п. 4.1. Такая расчетная схема позволяет, с одной стороны, выйти за рамки приближения параболических зон и, с другой стороны, избежать явного учета всех частиц (ядер и электронов), входящих в состав исследуемой системы. Данный метод основан на определении набора разрешенных волновых векторов исходя из геометрических параметров КТ. На полученных значениях  $k$  производится вычисление электронной структуры объемного материала, и набор получившихся энергий ставится в соответствие с электронным спектром КТ. Такой подход ранее успешно применялся для изучения запрещенных зон полупроводниковых нанокристаллов CdS, GaAs, GaP, CdSe, ZnSe [89; 90].

Для расчетов запрещенных зон цилиндрических КТ GaSe толщиной от 1 до 3 тетраслоев и диаметром от 2 до 10 нм использовалась зонная структура GaSe, вычисленная в рамках МФЭП с поправками на основе GW-приближения. Таким образом удастся сразу учесть квантование по оси  $z$  и рассматривать лишь влияние пространственного ограничения в латеральном направлении. Чтобы учесть квантование в плоскости тетраслоя накладывалось граничное условие на электронный волновой вектор  $k$ , согласно которому, разрешенные

значения давались как  $k = 1/(\sqrt{2}R)(\alpha_{n,0}, \alpha_{m,0})$ , где  $\alpha_{n,0}$  – n-ый нуль цилиндрической функции Бесселя 0-го порядка. На полученном наборе волновых векторов проводился расчет величин запрещенных зон. Полученные результаты для прямой и непрямой запрещенных зон приведены на рис. 5.2 и рис. 5.3. Сплошными линиями обозначены подгоночные кривые, имеющие вид:

$$E_g = \frac{A}{D} + B$$

Здесь  $A$  и  $B$  – подгоночные параметры, а  $D$  – диаметр цилиндрической квантовой точки. Параметр  $A$  отражает «силу» размерного квантования в плоскости слоев, а параметр  $B$  определяет размерное квантование в направлении  $z$ , отражая величину запрещенной зоны для двумерного листа GaSe с соответствующим числом слоев. Полученные в результате аппроксимации значения приведены в таблице 5.1.

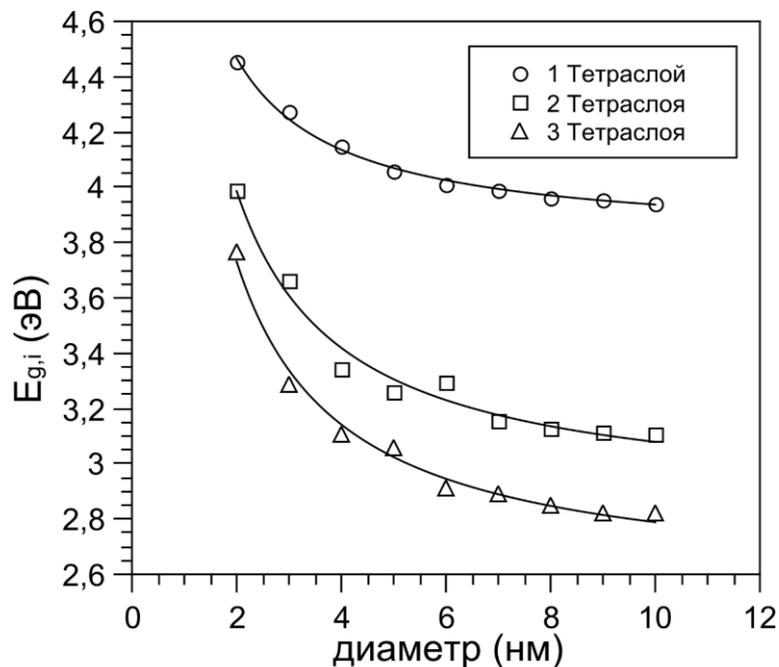


Рис. 5.2 Зависимость величины прямой запрещенной зоны от геометрии цилиндрической квантовой точки, вычисленная на основе зонной структуры двумерных кристаллов GaSe.

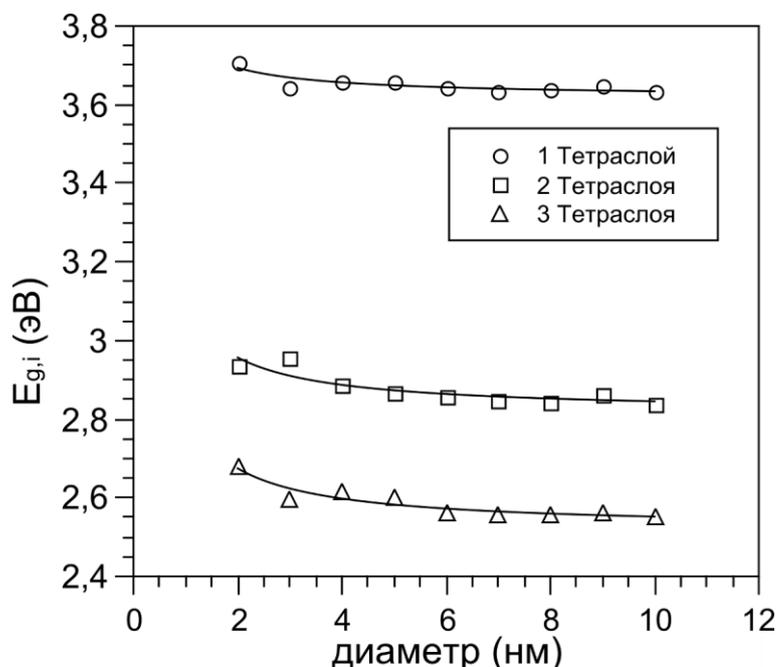


Рис. 5.3 Зависимость величины не прямой запрещенной зоны от геометрии цилиндрической квантовой точки, вычисленная на основе зонной структуры двумерных кристаллов GaSe.

Таблица 5.1 Параметры аппроксимационной кривой для наночастиц GaSe с толщиной 1, 2 и 3 тетраслоя.

| Число слоев | Прямая запрещенная зона |      |      | Непрямая запрещенная зона |      |      |
|-------------|-------------------------|------|------|---------------------------|------|------|
|             | 1                       | 2    | 3    | 1                         | 2    | 3    |
| A (эВ*нм)   | 1.32                    | 2.27 | 2.36 | 0.15                      | 0.28 | 0.31 |
| B (эВ)      | 3.81                    | 2.85 | 2.55 | 3.62                      | 2.82 | 2.52 |

Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что прямая запрещенная зона оказывается значительно сильнее подверженной квантованию в латеральном направлении, чем не прямая. Это обстоятельство связано с особенностью зонной структуры тонких кристаллов GaSe (см. рис. 3.5). Так, потолок валентной зоны имеет максимум, распределенный по кривой, форма которой близка к окружности. Таким образом, вероятность попадания разрешенного значения вектора  $k$  вблизи экстремума оказывается большей, чем в случае одного параболического максимума. Дно валентной зоны имеет несколько близких по энергии минимумов - один минимум в точке Г,

минимумы в точках  $M$  и в токах  $K$ . В результате вероятность попадания разрешенного значения  $k$  в область одного из минимумов увеличивается. В итоге, при достаточно густой сетке разрешенных волновых векторов почти всегда находятся два состояния, разность энергий между которыми близка к запрещенной зоне двумерного кристалла с соответствующим числом слоев. Таким образом, в случае непрямой запрещенной зоны, основной вклад в размерное квантование вносит пространственное ограничение по оси  $z$ .

Вторым наблюдением является тот факт, что и для прямой, и для непрямой щели высота КТ оказывает влияние на «силу» квантования в латеральном направлении, что отражено в величине параметра  $A$ . Эта зависимость также является следствием особенности зонной структуры тонких кристаллов селенида галлия. В случае непрямой запрещенной зоны, с увеличением числа слоев радиус кольца, по которому распределен потолок валентной зоны, уменьшается, и доля  $k$ -пространства, в котором существует вероятность попадания разрешенного волнового вектора вблизи максимума, падает. В связи с этим, с увеличением толщины КТ, зависимость энергии дырок валентной зоны от диаметра становится сильнее. В случае же прямой запрещенной зоны определяющую роль играют состояния вблизи центра зоны Бриллюэна, куда попадает минимальное значение разрешенного вектора  $k$ . При увеличении диаметра КТ минимальное значение волнового вектора уменьшается как  $\sim 1/D$ , и разность между энергиями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для этого  $k$  приближается к значению запрещенной зоны двумерной системы. У отдельного тетраэдра, как отмечалось в главе 3, энергетическая полоса потолка валентной зоны имеет локальный минимум в точке  $\Gamma$  (эффективные массы дырок в этой точке являются отрицательными). Таким образом, и у минимума зона проводимости в  $\Gamma$  и у дисперсионной кривой валентной зоны в этой точке ветви энергетических кривых направлены вверх. Соответственно, зависимость разности энергий электронов и дырок от минимального значения волнового вектора оказывается слабой, и с увеличением диаметра квантовой точки увеличение запрещенной зоны

проявляется слабее. С увеличением толщины системы, локальный минимум валентной полосы «выталкивается» вверх, при этом дисперсионная кривая становится более пологой, в то время как кривизна дна зоны проводимости оказывается лишь слабо подверженной размерному квантованию. В результате, при росте диаметра КТ разность между энергиями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости изменяется быстрее, чем у отдельного тетраэдра.

Запрещенные зоны КТ GaSe могут быть экспериментально измерены как разность между энергией сродства к электрону и потенциалом ионизации. В случае же спектроскопии оптического поглощения, спектры оказываются модифицированными в результате формирования экситонов, энергия которых в нанокристаллах малого размера может иметь большую величину за счет ослабления эффектов экранировки кулоновского взаимодействия между электронами и дырками. Так, например, у нанокристалла алмаза  $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$  энергия связи экситона составляет величину 1.25 эВ [91], а у аналогичного нанокристалла кремния  $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$  – 2.6 эВ [92]. Так или иначе, результаты, приведенные на рис. 5.2 и 5.3 свидетельствуют о том, что электронные свойства цилиндрических КТ селенида галлия можно изменять в широком диапазоне за счет изменения их диаметра и высоты, создавая, таким образом, материал с требуемыми свойствами.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. На основе расчетов методом функционала электронной плотности показано, что потолок валентной зоны у структур GaSe с числом слоев от 1 до 7 имеет кольцевидный максимум, который приводит к появлению острого пика плотности состояний на потолке валентной зоны. Установлено увеличение эффективных масс дырок валентной зоны с уменьшением толщины кристалла GaSe. Предложены объяснения существованию кольцевидного максимума и наличию перехода от параболического максимума к кольцевидному.
2. На основе расчетов в GW-приближении показано, что прямая запрещенная зона отдельного тетраэдра на 1.6 эВ больше запрещенной зоны в объемном веществе. Для структур с 2, 3 и 4 слоями относительное изменение ширины запрещенной зоны составило, соответственно, 0.7, 0.4 и 0.2 эВ.
3. Определены эмпирические форм-факторы атомов Ga и Se, воспроизводящие как ширину валентных зон, так и величины запрещенных зон макроскопического GaSe. Показано, что для систем с числом слоев больше 2-х, метод эмпирического псевдопотенциала позволяет рассчитать относительное увеличение ширины запрещенной зоны с точностью, сопоставимой с более трудоемким GW методом.
4. На основании зонной структуры двумерных кристаллов с числом слоев от 1 до 3-х, вычисленных в рамках МФЭП с учетом GW-поправок, исследована зависимость ширины запрещенной зоны от высоты и диаметра цилиндрических квантовых точек GaSe. Показано, что эффекты размерного квантования в латеральном направлении проявляются сильнее для наночастиц с больше толщиной. Показано, что непрямая запрещенная зона слабо зависит от диаметра.

Библиографический список использованной литературы

1. Stoll S.L., Gillan E.G., Barron A.R. Chemical vapor deposition of Gallium selenide and indium selenide nanoparticles // *Chemical Vapor Deposition*. 1996. T. 2. № 5. — с. 182-184.
2. Allakhverdiev K., Hagen J., Salaeva Z. On a Possibility to Form Small Crystallites of Layered Gallium Selenide via Ultrasonic Treatment // *phys. stat. sol. (a)*. 1997. T. 163. № 1. — с. 121-127.
3. Chikan V., Kelley D.F. Synthesis of Highly Luminescent GaSe Nanoparticles // *Nano Lett.* 2002. T. 2. № 2. — с. 141-145.
4. Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Kulkarni G.U., Selvi N.R., Rao C.N.R. Generation of Onions and Nanotubes of GaS and GaSe through Laser and Thermally Induced Exfoliation // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. T. 127. № 11. — с. 3658–3659.
5. Peng H., Meister S., Chan C.K., Zhang X.F., Cui Y. Morphology Control of Layer-Structured Gallium Selenide Nanowires // *Nano Lett.* 2007. T. 7. № 1. — с. 199-203.
6. Late D.J., Liu B., Matte H.S.S.R., Rao C.N.R., Dravid V.P. Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates // *Advanced Functional Materials*. 2012. T. 22. № 9. — с. 1894–1905.
7. Hu P., Wen Z., Wang L., Tan P., Xiao K. Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors // *ACS Nano*. 2012. T. 6. № 7. — с. 5988–5994.
8. Mirafzal H., Kelley D.F. Singlet/Triplet Reversal in Strongly-Coupled GaSe Nanoparticle Aggregates // *J. Phys. Chem. C*. 2009. T. 113. № 17. — с. 7139–7146.
9. Tu H., Kelley D.F. Photoinduced Direct Electron Transfer from InSe to GaSe Semiconductor Nanoparticles // *Nano Lett.* 2006. T. 6. № 1. — с. 116-122.
10. Shao J., Mirafzal H., Petker J.R., Cosio J.L.S., Kelley D.F., Ye T. Nanoscale Organization of GaSe Quantum Dots on a Gold Surface // *J. Phys. Chem. C*. 2009. T. 113. № 44. — с. 19102–19106.
11. Klemm W., Vogel H.U.v. Über die Chalkogenide von Gallium und Indium // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1934. T. 219. — с. 45-64.
12. Hahn H. Über die Strukturen der Chalkogenide des Galliums, Indiums und Thalliums // *Angew. Chem.* 1953. T. 65. № 21. — с. 538.
13. Schubert K., Dörre E. Kristallstrukturen des GaSe // *Naturwiss.* 1953. T. 40. № 23. — с. 604-605.
14. Schubert K., Döre E., Kluge M. Zur Kristallchemie der B-Metalle III. Kristallstruktur von GaSe und InTe // *Z. Metallkunde*. 1955. T. 46. — с. 216-224.
15. Татарина Л.И., Аулейтнер Ю.К., Пинскер З.Г. Электронографическое исследование GaSe // *Кристаллография*. 1956. Т. 1. № 5. — с. 537-541.
16. Семилетов С.А. Электронографическое определение структуры InSe // *Кристаллография*. 1958. Т. 3. № 3. — с. 288-292.

17. Basinski Z.S., Dove D.B., Mooser E. Relationship between Structures and Dislocations in GaS and GaSe // *Helv. Phys. Acta*. 1961. Т. 34. — с. 373-378.
18. Jellinek F., Hahn H. Zur Polytypie des Galliummonoselenids, GaSe // *Z. Naturforsch.* . 1961. Т. 16 b. — с. 713-715.
19. Terhell C.M., Lieth R.M.A. Preparation and Crystallography of Gallium Sulfide-Selenide Solid Solutions // *phys. stat. sol. (a)*. 1971. Т. 5. № 3. — с. 719-724.
20. Kuhn A., Chevalier R., Rimsky A. Atomic Structure of a 4H GaSe Polytype Named  $\delta$ -Type // *Acta Cryst. B*. 1975. Т. 31. № 12. — с. 2841-2842.
21. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal Structure and Interatomic Distances in GaSe // *phys. stat. sol. (a)*. 1975. Т. 31. № 2. — с. 469-475.
22. Cenozal K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I // *Acta Cryst. B*. 1991. Т. 47. № 4. — с. 433-439.
23. Беленький Г.Л., Стопачинский В.Б. Электронные и колебательные свойства слоистых полупроводников группы  $A^3B^6$  // *Успехи физических наук*. 1983. Т. 140. № 2. — с. 233-270.
24. Горюнова Н.А., Грегорьева В.С., Конозаленко Б.М., Рывкин С.М. Фотоэлектрические свойства некоторых соединений со структурой цинковой обманки // *Журнал технической физики*. 1955. Т. 25. № 10. — с. 1675-1682.
25. Рывкин С.М., Ханзеваров Р.Ю. Температурная зависимость спектрального распределения фотопроводимости селенида галлия и теллурида галлия // *Журнал технической физики*. 1956. Т. 26. № 12. — с. 2781-2783.
26. Fielding P., Fisher G., Mooser E. Semiconductors of the type  $A^{III}B^{VI}$  // *J. Phys. Chem. Solids*. 1959. Т. 8. — с. 434-447.
27. Bube R.H., Lind E.L. Photoconductivity of gallium selenide crystals // *Phys. Rev.* 1959. Т. 115. № 5. — с. 1159-1164.
28. Fisher G. Speculation on the band structure of the layer compounds GaS and GaSe // *Helv. Phys. Acta*. 1963. Т. 36. № 3. — с. 317-333.
29. Brebner J. The optical absorption edge in layered structures // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. Т. 25. № 12. — с. 1427-1433.
30. Akhundov G.A., Gasanova N.A., Nizametdinova M.A. Optical Absorption, Reflection, and Dispersion of GaS and GaSe Layer Crystals // *phys. stat. sol. (b)*. 1966. Т. 15. № 2. — с. K109-K113.
31. Gasanova N.A., Akhundov G.A., Nizametdinova M.A. Polarization Effects in the Ultraviolet Reflection from GaS and GaSe Single Crystals // *phys. stat. sol. (b)*. 1966. Т. 17. № 1. — с. K115-K117.
32. Leung P.C., Andermann G., Spitzer W.G. Dielectric constants and infrared absorption of GaSe // *J. Phys. Chem. Solids*. 1966. Т. 27. № 5. — с. 849-855.
33. Bassani F., Parravicini G.P. Band Structure and Optical Properties of Graphite and of the Layered Compounds GaS and GaSe // *Nuovo Cimento B*. 1967. Т. 50. № 1. — с. 95-128.

34. Kamimura H., Nakao K. Band Structures and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe // *J. Phys. Soc. Japan*. 1968. T. 24. № 6. — c. 1313-1325.
35. Aulich E., Brebner J.L., Mooser E. Indirect Energy Gap in GaSe and GaS // *phys. stat. sol. (b)*. 1969. T. 31. № 1. — c. 129-131.
36. Suzuki Y., Hamakawa Y., Kimura H., Komiya H., Ibuku S. Electro-reflectance near the fundamental edge of GaSe // *J. Phys. Chem. Solids*. 1970. T. 31. № 10. — c. 2217-2222.
37. Balzarotti A., Pliacentini M., Burattini E., Picozzi P. Electroreflectance and band structure of gallium selenide // *J. Phys. C*. 1971. T. 4. № 13. — c. L273-L278.
38. Nahory R.E., Shaklee K.L., Leheny R.F., DeWinter J.C. Stimulated emission and the type of bandgap in GaSe // *Solid State Comm.* 1971. T. 9. № 13. — c. 1107-1111.
39. Kuroda N., Nishina Y. Stimulated photoluminescence in GaSe // *Journal of Luminescence*. 1976. T. 12/13. — c. 623-628.
40. Abdullaev G.B., Belenkii G.L., Salaev E.Y., Suleimanov R.A. Interlayer Interaction and Exciton Spectrum of GaSe at Low Temperatures // *Nuovo Cimento B*. 1977. T. 38. № 2. — c. 469-477.
41. Mercier A., Voitchovsky J.P. Exciton-exciton and exciton-carrier scattering in GaSe // *Phys. Rev. B*. 1975. T. 11. № 6. — c. 2243-2250.
42. Cingolani A., Evangelisti F., Minafra A., Rizzo A. Photoluminescence in GaSe // *phys. stat. sol. (a)*. 1973. T. 17. № 2. — c. 541-546.
43. Schlüter M. The Electronic Structure of GaSe // *Nuovo Cimento B*. 1973. T. 13. № 2. — c. 313-360.
44. Phillips J.C., Kleinman L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules // *Phys. Rev.* 1959. T. 116. № 2. — c. 287-294.
45. Brust D. Electronic Spectra of Crystalline Germanium and Silicon // *Phys. Rev.* 1964. T. 134. № 5 A. — c. A1337 - A1353.
46. Cohen M.L., Bergstresser T.K. Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures // *Phys. Rev.* 1966. T. 141. № 2. — c. 789-796.
47. Mooser E., Schlüter M. The Band-Gap Excitons in Gallium Selenide // *Nuovo Cimento B*. 1973. T. 18. № 1. — c. 164-208.
48. Ottaviani G., Canali C., Nava F., Schmid P., Mooser E., Minder R., Zschokke I. GaSe: a layer compound with anomalous valence band anisotropy // *Solid State Comm.* 1974. T. 14. № 10. — c. 933-936.
49. Smith N.V., Traum M.M., Di Salvo F.J. Mapping energy bands in layer compounds from the angular dependence of ultraviolet photoemission // *Solid State Communications*. 1974. T. 15. № 2. — c. 211-214.
50. McGovern I.T., Parke A., Williams R.H. Angularly resolved photoemission from GaSe using line and synchrotron sources // *J. Phys. C*. 1976. T. 9. № 18. — c. L511-L514.

51. Thiry P., Petroff Y., Pinchaux R., Guillot C., Ballu Y., Lecante J., Paigné J., Levy F. Experimental band structure of GaSe obtained by angular resolved photoemission // *Solid State Comm.* 1977. T. 22. № 11. — c. 685-689.
52. Williams P.M. The Direct Evaluation of Electronic Band Structures of Layered Solids Using Angle-Resolved Photoemission // *Nuovo Cimento B.* 1977. T. 38. № 2. — c. 216-225.
53. Lévêque G. Direct display of the valence-band dispersion in ultraviolet photoemission spectroscopy: Application to GaSe // *Rev. Sci. Instrum.* 1988. T. 59. № 6. — c. 859-861.
54. Bashenov V.K., Marvakov D.I., Petukhov A.G. Bond-Orbital Model of Layer Gallium Selenide // *phys. stat. sol. (b).* 1978. T. 90. № 1. — c. K5-K8.
55. Doni E., Girlanda R., Grasso V., Balzarotti A., Piacentini M. Electronic Properties of the III-VI Layer Compounds GaS, GaSe and InSe. I: Band Structure. // *Nuovo Cimento B.* 1979. T. 51. № 1. — c. 154-180.
56. Nicholls J.M., Debever J.M. Conduction band structure of the III–VI layer compound GaSe studied with inverse photoemission // *Proceedings of the Ninth European Conference on Surface Science.* 1987. T. 189/190. — c. 919-926.
57. Sporken R., Hafsi R., Coletti F., Debever J.M., Thiry P.A., Chevy A. Inverse-photoemission spectroscopy of GaSe and InSe // *Phys. Rev. B.* 1994. T. 49. № 16. — c. 11093-11099.
58. Depeursinge Y. Electronic band structure for polytypes of GaSe // *Nuovo Cimento B.* 1977. T. 38. № 2. — c. 153-158.
59. McCanny J.V., Murray R.B. The band structures of gallium and indium selenide // *J. Phys. C.* 1977. T. 10. № 8. — c. 1211-1222.
60. Plucinski L., Johnson R.L., Kowalski B.J., Kopalko K., Orłowski B.A., Kovalyuk Z.D., Lashkarev G.V. Electronic band structure of GaSe: Angle-resolved photoemission and ab initio theory // *Phys. Rev. B.* 2003. T. 68. № 12. — c. 125304-1 - 125304-8.
61. Côté M., Cohen M.L., Chadi D.J. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1998. T. 58. № 8. — c. R4277–R4280.
62. Tu H., Chikan V., Kelley D.F. Electron and Hole Intraband Spectroscopy of GaSe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2003. T. 107. № 38. — c. 10389-10397.
63. Chikan V., Kelley D.F. Carrier Relaxation Dynamics in GaSe Nanoparticles // *Nano Lett.* 2002. T. 2. № 9. — c. 1015-1020.
64. Tu H., Mogyorosi K., Kelley D.F. Intraband spectroscopy and photophysics in GaSe nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2005. T. 72. № 20. — c. 205306-1 - 205306-13.
65. Tu H., Yang S., Chikan V., Kelley D.F. Spectroscopy of GaSe Nanoparticle Aggregates // *J. Phys. Chem. B.* 2004. T. 108. № 15. — c. 4701–4710.
66. Mogyorosi K., Kelley D.F. Superradiance in GaSe Nanoparticle Aggregates // *J. Phys. Chem. C.* 2007. T. 111. № 2. — c. 579-585.

67. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. T. 136. № 3B. — c. B864-B871.
68. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. T. 140. № 4A. — c. A1133-A1138.
69. Sham L.J., Kohn W. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas // *Phys. Rev.* 1966. T. 145. — c. 561.
70. Perdew J.P., Parr R.G., Levy M., Balduz J.L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy // *Phys. Rev. Lett.* 1982. T. 49. — c. 1691.
71. Hedin L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem // *Phys. Rev.* . 1965. T. 139. — c. A796.
72. Duffy P., Chong D.P., Casida M.E., Salahub D.R. Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections // *Phys. Rev. A* 1994. T. 50. — c. 4707.
73. Fermi E. Tentativo di una Teoria Dei Raggi  $\beta$  / Towards the Theory of  $\beta$ -Rays // *Nuovo Cimento.* 1934. T. 11. — c. 1-19.
74. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., Caliste D., Caracas R., Cote M., Deutsch T., Genovese L., Ghosez P., Giantomassi M., Goedecker S., Hamann D.R., Hermet P., Jollet F., Jomard G., Leroux S., Mancini M., Mazevet S., Oliveira M.J.T., Onida G., Pouillon Y., Rangel T., Rignanese G.-M., Sangalli D., Shaltaf R., Torrent M., Verstraete M.J., Zerah G., Zwanziger J.W. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties. // *Computer Phys. Commun.* 2009. T. 180. — c. 2582-2615.
75. Gonze X., Rignanese G.-M., Verstraete M., Beuken J.-M., Pouillon Y., Caracas R., Jollet F., Torrent M., Zerah G., Mikami M., Ghosez P., Veithen M., Raty J.-Y., Olevano V., Bruneval F., Reining L., Godby R., Onida G., Hamann D.R., Allan. D.C. A brief introduction to the ABINIT software package. // *Zeit. Kristallogr.* 2005. T. 220. — c. 558-562.
76. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A.D., Gironcoli S.d., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2009. T. 21. № 39. — c. 395502-1 - 19.
77. Алиев Н.Г., Керимов И.Г., Курбанов М.М., Мамедов Т.А. Анизотропия линейного теплового расширения и изотермической сжимаемости монокристалла GaSe // *Физика твердого тела.* 1972. T. 14. — c. 1522-1524.

78. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction // *J. Comp. Chem.* 2006. T. 27. № 15. — с. 1787-1799.
79. Barone V., Casarin M., Forrer D., Pavone M., Sambri M., Vittadini A. Role and Effective Treatment of Dispersive Forces in Materials: Polyethylene and Graphite Crystals as Test Cases // *J. Comp. Chem.* 2008. T. 30. № 6. — с. 934-939.
80. Rydberg H., Dion M., Jacobson N., Schörder E., Hyldgaard P., Simak S.I., Langreth D.C., Lundqvist B.I. Van der Waals Density Functional for Layered Structures // *Phys. Rev. Lett.* 2003. T. 91. № 12. — с. 126402-1 - 126402-4.
81. Kleis J., Lundqvist B.I., Langreth D.C., Schröder E. Towards a working density-functional theory for polymers: First-principles determination of the polyethylene crystal structure // *Phys. Rev. B.* 2007. T. 76. № 10. — с. 100201-1 - 100201-4.
82. Londero E., Schröder E. Role of van der Waals bonding in the layered oxide  $V_2O_5$ : First-principles density-functional calculations // *Phys. Rev. B.* 2010. T. 82. № 5. — с. 154116-1 - 154116-8.
83. Segura A., Manjón F.J., Errandonea D., Pellicer-Porres, Muñoz, Tobias G., Ordejón P., Canadell E., Miguel A.S., Sánchez-Portal D. Specific features of the electronic structure of III–VI layered semiconductors: recent results on structural and optical measurements under pressure and electronic structure calculations // *phys. stat. sol. (b).* 2003. T. 235. № 2. — с. 267-276.
84. Segura A., Errandonea D., Martínez-García D., Manjón F.J., Chevy A., Tobias G., Ordejón P., Canadell E. Transport measurements under pressure in III–IV layered semiconductors // *phys. stat. sol. (b).* 2007. T. 244. № 1. — с. 162-168.
85. Errandonea D., Segura A., Manjón F.J., Chevy A., Machado E., Tobias G., Ordejón P., Canadell E. Crystal symmetry and pressure effects on the valence band structure of g-InSe and «-GaSe: Transport measurements and electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* 2005. T. 71. № 125206. — с. 125206-1 - 125206-11.
86. Mak K.F., Sfeir M.Y., Misewich J.A., Heinz T.F. The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy // *PNAS.* 2010. T. 107. № 34. — с. 14999–15004.
87. Bourdon A. Structure de bandes électronique de GaSe // *J. Phys. Colloques.* 1974. T. 35. — с. C3-261 - C3-267.
88. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. — Москва : Издательство "МИР", 1968. — 365.
89. Krishna M.V.R., Friesner R.A. Quantum confinement effects in semiconductor clusters // *J. Chem. Phys.* 1991. T. 95. № 11. — с. 8309-8322.
90. Kshirsagar A., Kumbhojkar N. Empirical pseudo-potential studies on electronic structure of semiconducting quantum dots // *Bull. Mater. Sci.* 2008. T. 31. № 3. — с. 297–307.

91. Drummond N.D., Williamson A.J., Needs R.J., Galli G. Electron Emission from Diamondoids: A Diffusion Quantum Monte Carlo Study // *Phys. Rev. Lett.* 2005. T. 95. — c. 096801-1 - 096801-4.
92. Benedict L.X., Puzder A., Williamson A.J., Grossman J.C., Galli G., Klepeis J.E., Raty J.-Y., Pankratov O. Calculation of optical absorption spectra of hydrogenated Si clusters: Bethe-Salpeter equation versus time-dependent local-density approximation // *Phys. Rev. B.* 2003. T. 68. — c. 085310-1 - 085310-8.
93. Martin R.M. *Electronic structure: basic theory and practical methods* — The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge, United Kingdom : Cambridge University Press, 2004.
94. Skriver H.L. *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure.* — New York : Springer-Verlag, 1984.
95. Friedrich C., Schindlmayr A. Many-Body Perturbation Theory: The GW Approximation // *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* 2006. T. 31. — c. 335-355.