

На правах рукописи



Кистанов Андрей Александрович

**СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРЕНА
И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ
ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Барнаул – 2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Научный руководитель: **Корзникова Елена Александровна**,
доктор физико–математических наук, старший
научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Еникеев Нариман Айратович**,
доктор физико–математических наук,
профессор кафедры Материаловедения и
Физики Металлов, Уфимский государственный
авиационный технический университет

Захаров Павел Васильевич,
кандидат физико–математических наук, доцент,
Алтайский государственный гуманитарно-
педагогический университет им. В.М. Шукшина
Ведущая организация: Башкирский государственный университет,
г. Уфа

Защита состоится «_____» _____ 2018 г. в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном
техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр.
Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Алтайского
государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

<https://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/3639/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций,
просим присылать в 2-х экз. на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: За последние несколько лет было проведено множество исследований по изучению двумерных материалов, таких как графен, силицен и MoS_2 , ввиду их необычайных свойств и успешного применения в нанoeлектронике, фотонике и других областях [1–3]. Однако на стабильность и свойства двумерных материалов могут значительно влиять различные естественные факторы. К примеру, при производстве двумерных материалов высока вероятность появления в них внутренних дефектов, таких как вакансии. Вместе с тем, двумерные материалы обладают высокой химической активностью, ввиду этого, при производстве и эксплуатации возможно изменение их структуры и свойств путем взаимодействия поверхности двумерных материалов с молекулами окружающей среды [4]. Существует ряд методов по искусственному изменению структуры и свойств двумерных материалов. Например, воздействие деформации или электрического поля, функционализация поверхности и допирование [5–7]. Поэтому при изучении двумерных материалов важно исследовать влияние вышеперечисленных факторов на их структуру и свойства, чтобы найти возможности их улучшения для дальнейшего применения двумерных материалов в различных устройствах.

Хорошо известно, что гибридные двумерные материалы на основе графена, такие как графен–нитрид бора, графен–силицен и графен– MoS_2 , обладают характеристиками, превосходящими таковые отдельно взятых двумерных материалов [8, 9]. Более того, выяснилось, что химически нестабильные двумерные материалы, например, силицен, можно защитить путем их пассивации химически более стабильными двумерными материалами, такими как графен или нитрид бора.

Недавняя успешная эксфолиация [10] (отделение индивидуального слоя материала путем его расслоения) фосфорена, двумерного черного фосфора, обладающего атомарно–тонкой структурой, аналогичной структуре графена и MoS_2 , вызвала большой научный интерес благодаря его отличительным свойствам, таким как широкая прямая запрещенная зона, необычайно высокая подвижность носителей заряда, гибкость и т. д. [11, 12]. Таким образом, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения представляется важным изучить данный материал и возможность его применения на практике.

Как было замечено, фосфорен является химически нестабильным материалом из-за своей невероятной химической активности. Ввиду этого, необходимо изучить способы его защиты при использовании в химически агрессивных условиях. Одним из очевидных способов видится создание гетероструктур на его основе, таких как фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора, где графен и нитрид бора будут играть роль щита для фосфорена. При этом в первую очередь необходимо понять, как данные внешние слои в виде графена и нитрида бора влияют на электронные свойства фосфорена.

Таким образом, целью данной диссертационной работы являлось: систематическое исследование структуры, электронных свойств и химической активности фосфорена под воздействием различных факторов, таких как влияние больших сжимающих деформаций, вакансий и молекул окружающей среды. К тому же, ставилась задача изучить электронные свойства гетероструктур на основе фосфорена и рассмотреть возможность их контроля. Исследования проводились в рамках теории функционала плотности с использованием первопринципных вычислений.

Достижение данной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Изучение структуры и свойств фосфорена и гетероструктур на его основе под действием таких факторов как: деформация, наличие вакансионных дефектов на поверхности фосфорена и взаимодействие поверхности фосфорена с атомами окружающей среды в рамках созданных моделей структуры фосфорена и гетероструктур на его основе различного состава и различной размерности.
2. Определение свойств фосфорена и гетероструктур на его основе, таких как: энергия адсорбции различных молекул на поверхности материала, плотность энергетических состояний и локальная плотность энергетических состояний, перенос заряда между материалом и адсорбированными молекулами и др.
3. Объяснение механизмов изменения структуры и свойств фосфорена под воздействием различных факторов.

Научная новизна:

1. Впервые показана природа изменений атомной и электронной структуры фосфорена под действием деформации сжатия.

2. Впервые показана зависимость изменения электронных свойств фосфорена от изменения его атомной структуры под действием различных факторов, таких как наличие дефектов, воздействие молекул окружающей среды и деформации.
3. Впервые проведено систематическое исследование поведения фосфорена при деформации сжатия, в частности установлены теоретически возможные значения деформации, приводящей к разрушению структуры фосфорена и выявлена сильная пространственная зависимость электронной структуры фосфорена от деформации сжатия, позволяющая контролировать его электропроводность.
4. Обнаружена возможность перехода фосфорена из прямозонного полупроводника в непрямозонный полупроводник, и далее, в металл путем приложения деформации сжатия вдоль направления зигзаг.
5. Выявлен эффективный способ контроля химической активности фосфорена.
6. Изучены механизмы изменения электронных свойств гетероструктур на основе фосфорена. В частности, изучены электронные свойства и возможность их контроля для гетероструктур фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора.

Научная и практическая ценность: Создание первого двумерного материала – графена, всколыхнуло мир науки и привело к появлению новой научной области исследований. Однако изучение и создание двумерных материалов с практической точки зрения достаточно трудоемкий процесс. Ввиду этого, первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности являются одним из наиболее точных и доступных решений для выявления новых и исследования уже известных свойств двумерных материалов. Ранее, на примере графена, было показано, что двумерные материалы обладают уникальными свойствами, такими как большая механическая жёсткость, высокая теплопроводность, рекордно высокая подвижность носителей заряда и т. д. Вместе с тем одной из наиболее важных проблем при создании двумерных материалов и сохранении их уникальных свойств является химическая нестабильность двумерных материалов в окружающей среде. Таким образом, исследование стабильности структуры двумерных материалов, нахождение способов ее

защиты от химической деградации, а также определение способов контроля электронных свойств и химической активности двумерных материалов на примере фосфорена и его гетероструктур открывают широкие возможности для практического создания и применения двумерных материалов в целом. Следовательно, настоящая диссертационная работа стимулирует экспериментальные исследования по созданию различных двумерных материалов, например фосфорена, и предлагает научно–обоснованные методы по контролю и сохранению различных свойств двумерных материалов.

Достоверность результатов проведённых исследований обеспечивалась применением современных методов моделирования и современных программных пакетов. Достоверность подтверждена сходимостью полученных теоретических результатов с результатами независимых экспериментальных исследований, представленных в независимых источниках.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии таких факторов, как деформация и наличие вакансионных дефектов в фосфорене вероятность взаимодействия его поверхности с молекулами окружающей среды, а также перенос заряда между ними гораздо выше. Значительные изменения свойств фосфорена, такие как переход фосфорена из полупроводникового состояния в металлическое, также зависят от степени приложенной деформации и наличия дефектов.
2. Существует четкая зависимость между изменением структурных параметров фосфорена и изменением ширины его запрещенной зоны под действием деформации сжатия.
3. Эффективным способом контроля электронных свойств гетероструктур, таких как фосфорен–графен или фосфорен–нитрид бора, является изменение дистанции между слоями, которая регулирует тип межатомных связей.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научных форумах: 2nd Asian Conference on Energy, Power and Transportation

Electrification (ACEPT 2017), October 24–26, Singapore 2017; International Workshop on Nonlinear Energy Localization in Crystals and Related Media, March 12–13, Japan, 2016; International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications NOLTA, September 14–18, Switzerland, 2014; Современное состояние и проблемы естественных наук. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, 17–18 Апреля, Россия, 2014; Nonlinear Localized Traveling Excitations in Crystals. Quodons in Mica, September 18–21, Spain, 2013.

Личный вклад автора

Соискатель самостоятельно планировал компьютерные эксперименты и получил все представленные в работе численные данные, активно участвовал в обсуждении результатов и написании статей, самостоятельно подготавливал и представлял доклады на научных конференциях.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы изложено в 15 статьях, все статьи опубликованы в рецензируемых журналах, включенных в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 179 наименований. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста и содержит 35 рисунков.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность профессору Дмитриеву С. В., руководившему научной работой соискателя на протяжении ряда лет, а также профессорам Cai Y., Zhang Y. W. и Zhou K. за плодотворные обсуждения полученных результатов и предоставление вычислительных ресурсов. Работа велась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 17–32–50097–мол–нр, РФФИ 16–32–00479 мол_а и гранта Российского Научного Фонда 14–13–00982.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описан круг изучаемых явлений, даны основные определения, обоснована актуальность темы диссертационного исследования, определены цель и задачи работы, представлены научная новизна, практическая ценность и сформулированы основные защищаемые положения. Кратко изложено содержание глав диссертации.

Глава 1. Обзор литературы. Первопринципное моделирование.

Несмотря на то что экспериментально первый двумерный материал, графен, был успешно получен не так давно, лишь в 2004 году, уже имеется значительный объем опубликованной литературы [1–12], анализ которой и составил основу первой главы диссертации. Представлены известные теоретические и экспериментальные работы, где рассмотрены десятки различных двумерных материалов и изучены их свойства. Представлена общепринятая классификация двумерных материалов, а также изложены основные современные способы их изучения. На основе известных свойств двумерных материалов, следуя литературным данным, сделан прогноз относительно их возможного применения в различных областях науки и индустрии.

Глава дополнена краткими сведениями о первопринципном методе расчета, основанного на теории функционала плотности, который был использован при получении основных результатов диссертации. Представлены физические основы первопринципных расчетов. Описаны формализм Кона–Шэма и основы метода плоских волн и метода псевдопотенциала. Также расписан многочастичный электронный гамильтониан, применяемый для решения задач с многочастичными системами:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}}^{\text{Nuclei K.E.}} + \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|}}^{\text{Nucleus-Nucleus Interaction}} - \overbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}^{\text{Electrons K.E.}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\text{Electron-Electron Interaction}} - \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|}}_{\text{Electron-Nucleus Interaction}}
 \end{aligned} \tag{1}$$

где первое слагаемое $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}$ представляет собой кинетическую энергию всех ядер, каждое с массой M_I ; второе слагаемое $\left[\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \right]$ учитывает кулоновские силы отталкивания при взаимодействии ядер в рассматриваемой системе и может быть эффективно рассчитано с использованием метода суммирования Эвальда (который определяет электростатический потенциал, а также энергию точечных зарядов в кристалле); третье слагаемое $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \right]$ отвечает за кинетическую энергию электронов, каждого с массой m ; четвертое слагаемое $\left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \right]$ представляет собой кулоновское взаимодействие между парами электронов, так называемое взаимодействие Хартри. Последнее слагаемое $\left[-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \right]$ определяет электрон–ядерное кулоновское взаимодействие.

Далее, приведены основные сведения об используемых в работе приближениях для описания обменно–корреляционной энергии. Описана структура исследуемого материала и детали его исследования.

Глава 2. Воздействие деформации и вакансионных дефектов на структуру, стабильность и электронные свойства фосфорена

Анализ начинается с детального изучения воздействия внешних и внутренних факторов, таких как внешняя нагрузка/деформация и наличие точечных дефектов в материале, на структуру, стабильность и электронные свойства фосфорена.

На рис. 1 (а)–(д) представлена атомная структура (верхняя панель) монослоя фосфорена и его запрещенная зона (нижняя панель) при деформации сжатия 0, 5, 20, 25, и 35% в направлении кресло, соответственно. Очевидно, что с увеличением значения приложенной деформации структура монослоя фосфорена значительно изменяется, приобретая сморщенную синусоидальную форму. Видно, что фосфорен остается прямозонным полупроводником в пределах представленного диапазона деформаций. Однако при деформации сжатия в диапазоне от 0 до 20% ширина запрещенной зоны значительно уменьшается с 0.84 до 0.51 эВ. При деформации сжатия свыше 20% ширина запрещенной зоны изменяется

мало, значения колеблются в диапазоне от 0.51 до 0.54 эВ. На рис. 1 (е)–(к) представлена атомная структура (верхняя панель) монослоя фосфорена и его запрещенная зона (нижняя панель) при деформации сжатия 0, 13, 20, 25 и 30% в направлении зигзаг, соответственно. В этом случае с увеличением деформации сжатия структура фосфорена также приобретает сморщенную синусоидальную форму. Видно, что с увеличением деформации сжатия от 0 до 30% ширина запрещенной зоны фосфорена быстро уменьшается с 0.91 до 0 эВ, при этом происходит переход от прямой к непрямой запрещенной зоне. Более того, при значении сжимающей деформации 30% щель в запрещенной зоне полностью исчезает [рис. 1 (к)], что означает переход фосфорена из полупроводникового состояния в металлическое. Следовательно, возможно переключить фосфорен из полупроводника с прямой запрещенной зоной в полупроводник с непрямой запрещенной зоной и, далее, в металл путем приложения деформации сжатия вдоль направления зигзаг.

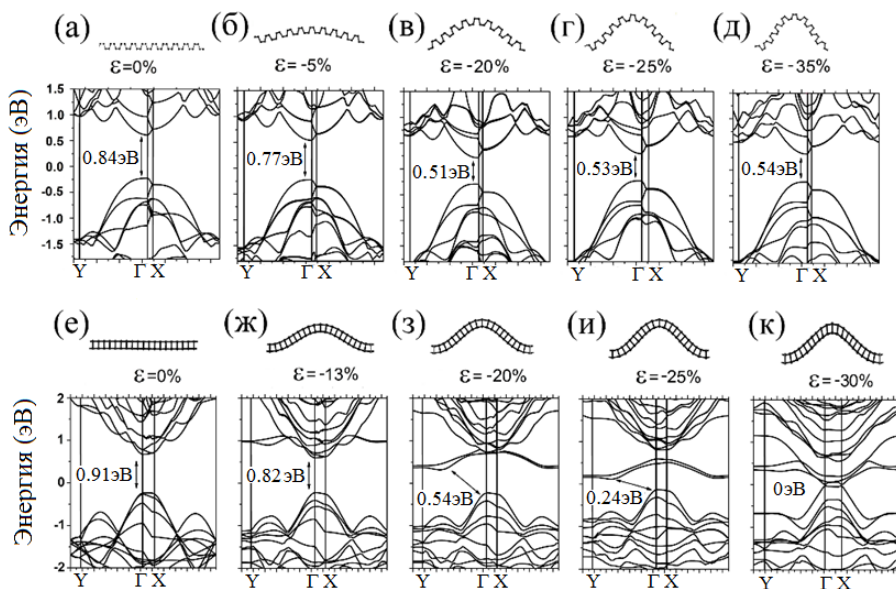


Рис. 1. Атомная конфигурация структуры и изменение ширины запрещенной зоны монослоя фосфорена при деформации сжатия вдоль направления кресло (а)–(д) и зигзаг (е)–(к).

Подробное исследование зависимости электронных свойств фосфорена от изменения его атомной структуры под действием деформации сжатия выявило пространственное изменение плотности состояний. Это показано при помощи построения локальной плотности состояний каждой пары атомов вдоль профиля фосфорена при деформации сжатия 35% вдоль направления кресло [рис. 2 (а)] и 30% вдоль направления зигзаг [рис. 2 (б)]. Для фосфорена, сжатого вдоль направления кресло, видно, что локальные щели в фоновом спектре каждой рассмотренной пары атомов перекрываются [рис. 2 (в)]. Это объясняет отсутствие изменения ширины его запрещенной зоны при деформации сжатия свыше 30%. При сжатии фосфорена вдоль направления зигзаг плотности состояний каждой пары атомов вдоль профиля фосфорена смещены друг относительно друга [рис. 2 (г)], что также объясняет изменения в фоновом спектре фосфорена и подтверждает его необычайные свойства под действием деформации сжатия.

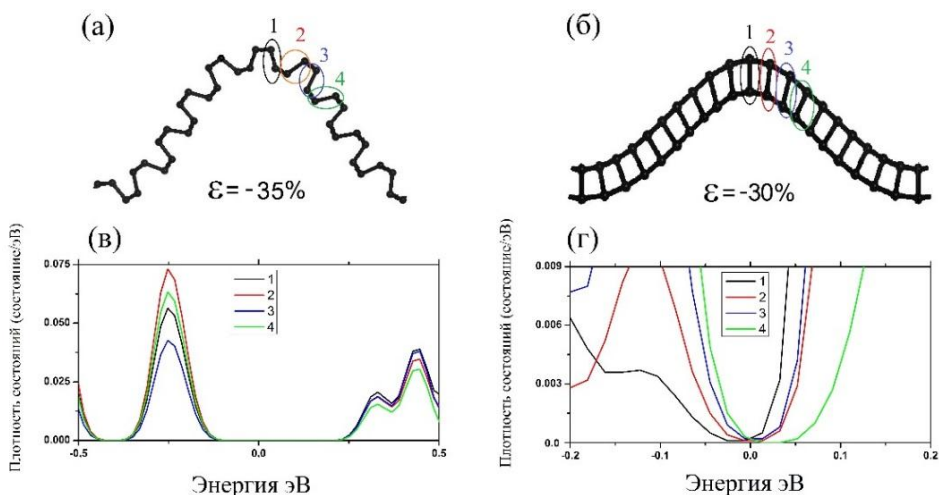


Рис. 2. Атомная конфигурация структуры монослоя фосфорена при деформации сжатия (а) 35% вдоль направления кресло и (б) 30% вдоль направления зигзаг. На (в) и (г) представлены плотности состояний каждой из пар атомов “1”–“4”, показанных на (а) и (б), соответственно.

На рис. 3 (а)–(в), соответственно, показаны бездефектная, содержащая моно– и бивакансию структуры фосфорена. Зонные структуры для каждой из этих структур, соответственно, представлены на рис. 3 (г)–(е). Исходя из рис. 3 (г), бездефектный фосфорен – прямозонный полупроводник с щелью в запрещенной зоне ~ 0.88 эВ. В случае появления моновакансии фосфорене, то есть удаления атома фосфора из идеального фосфорена, появляются неактивированные атомы и оборванные связи в ядре дефекта. Однако фосфорен, содержащий моновакансию, имеет тот же размер щели в запрещенной зоне, что и бездефектный фосфорен.

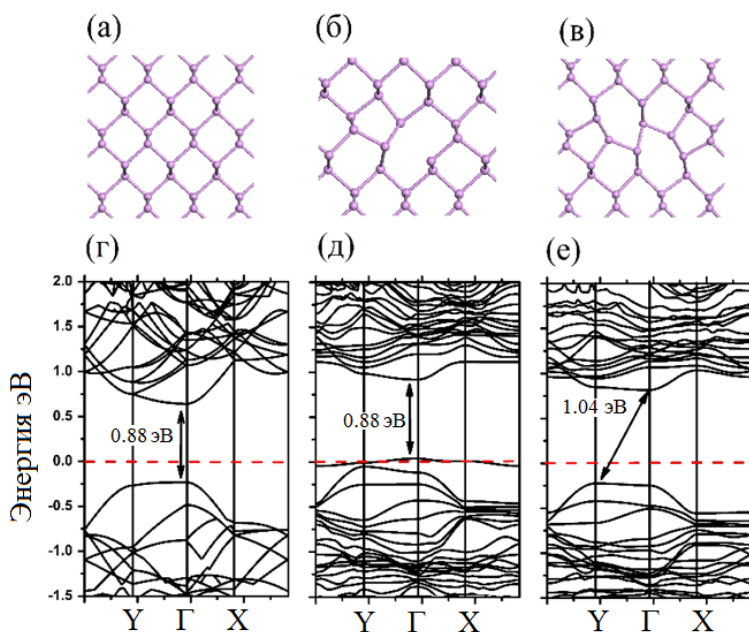


Рис. 3. (а)–(в) Атомная конфигурация структуры и (г)–(е) зонная структура бездефектного, содержащего моно– и бивакансию фосфорена, соответственно.

Из сравнения зонных структур бездефектного [рис. 3 (г)] и содержащего моновакансию [рис. 3 (д)] фосфорена видно, что происходит значительное перераспределение полос волновых функций. Такое

изменение зонной структуры может влиять на эффективность оптического излучения фосфорена. Появление в фосфорене бивакансии приводит к смещению максимума валентной зоны вверх, а минимума зоны проводимости вниз, что является причиной увеличения щели в запрещенной зоне фосфорена до 1.04 эВ [рис. 3 (е)]. Такое увеличение щели запрещенной зоны связано со значительными искажениями кристаллической решетки и локальными напряжениями, вызванными бивакансией.

В отличие от случая с фосфореном, содержащим моновакансию, в зонной структуре фосфорена, содержащего бивакансию, энергетические состояния, относящиеся к дефекту, отсутствуют. Это связано с отсутствием оборванных межатомных связей и полной пассивацией атомов фосфорена в ядре дефекта. К тому же при появлении в фосфорене бивакансии максимум его валентной зоны смещается из точки Γ в точку Y [рис. 3 (е)], что приводит к переходу фосфорена из полупроводника с прямой запрещенной зоной (бездефектный фосфорен) в полупроводник с непрямой запрещенной зоной.

Глава 3. Воздействие молекул окружающей среды на структуру, стабильность и электронные свойства фосфорена

Известно, что двумерные материалы являются очень гибкими и имеют тенденцию к сморщиванию на подложке и без нее. Такой эффект приводит к появлению неоднородной деформации решетки и возникновению точечных дефектов, что влечет за собой изменение химических свойств двумерных материалов. Такие изменения значительно влияют на их химическую активность при взаимодействии с окружающей средой (молекулами), поэтому в этой диссертационной главе данные эффекты рассмотрены для фосфорена, одного из наиболее химически активных двумерных материалов.

Наиболее стабильные конфигурации для молекул H_2O и O_2 , адсорбированных на поверхность бездефектного и содержащего моно- и бивакансии фосфорена, показаны на рис. 4 (а)–(в) и (г)–(е), соответственно.

Стоит отметить, что наличие бивакансии незначительно усиливает адсорбцию молекулы H_2O , а именно $E_a = -0.187$ эВ для бездефектного фосфорена) и $E_a = -0.205$ эВ для фосфорена, содержащего бивакансию. Интересно, что наличие бивакансии значительно способствует адсорбции

молекулы O_2 , E_a возрастает с -0.489 эВ (для бездефектного фосфорена) до -0.705 эВ (при наличии в фосфорене бивакансии). Это может быть связано с большим искажением решетки и деформацией связей вокруг ядра бивакансии. При этом длина связи $O-O$ изолированной молекулы O_2 , изменяется от 1.22 до 1.25 , 1.24 и 1.24 Å при адсорбции на бездефектный и содержащий моно- и бивакансию фосфорен, соответственно. Таким образом, в молекуле O_2 межатомная связь $O-O$ ослабляется при ее адсорбции на поверхности фосфорена. В результате снижается энергия разделения связи $O-O$, что объясняет высокое сродство фосфорена к молекуле O_2 .

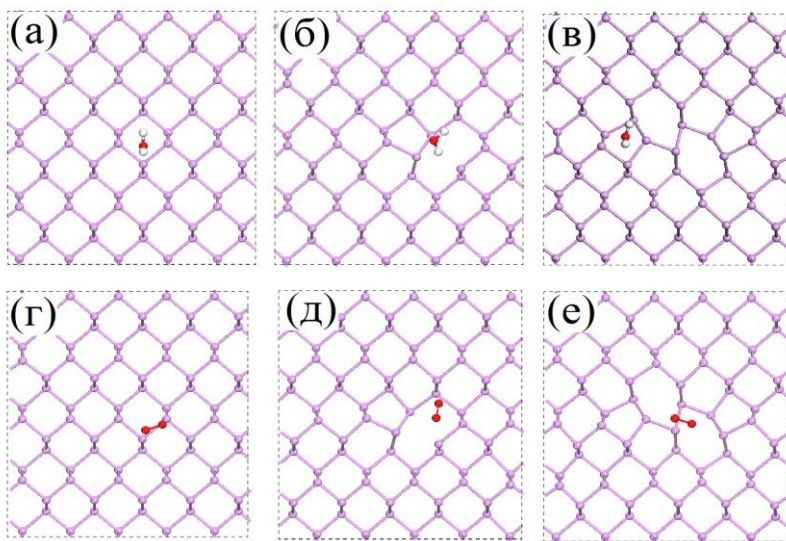


Рис. 4. Молекулы (а)–(в) H_2O и (г)–(е) O_2 , соответственно, адсорбированные на бездефектный и содержащий моно- и бивакансию фосфорен. Фиолетовым, белым и красным обозначены атомы фосфора, водорода и кислорода, соответственно.

В отличие от общепризнанного мнения, что дефекты в двумерных материалах, как правило, имеют более высокую химическую активность к адсорбентам, результаты данной диссертационной работы показывают, что присутствие моновакансий в фосфорене оказывает незначительное влияние

на E_a молекул H_2O и O_2 по сравнению со случаем, когда эти молекулы адсорбированы на бездефектной поверхности фосфорена. Возможная причина данного феномена заключается в том, что дефекты самопассивируются из-за сильно сморщенной (деформированной) структуры фосфорена.

Интересен тот факт, что при адсорбции молекулы O_2 электронная структура как бездефектного, так и содержащего вакансии фосфорена значительно изменяется. На рис. 5 (а)–(в) показана зонная структура O_2 –адсорбированного бездефектного и содержащего моно– и бивакансию фосфорена. Установлено, что адсорбция молекулы O_2 приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с 0.88 до 0.79 эВ, с 0.88 до 0.87 эВ и с 1.04 до 1.02 эВ для O_2 –адсорбированного бездефектного, содержащего моно– и бивакансию фосфорена, соответственно. Очевидно также, что распределение энергетических уровней молекулы O_2 не подвержено влиянию вакансионных дефектов. Поэтому методом пассивации вакансий молекулой O_2 возможно создать ловушки носителей заряда в запрещенной зоне фосфорена.

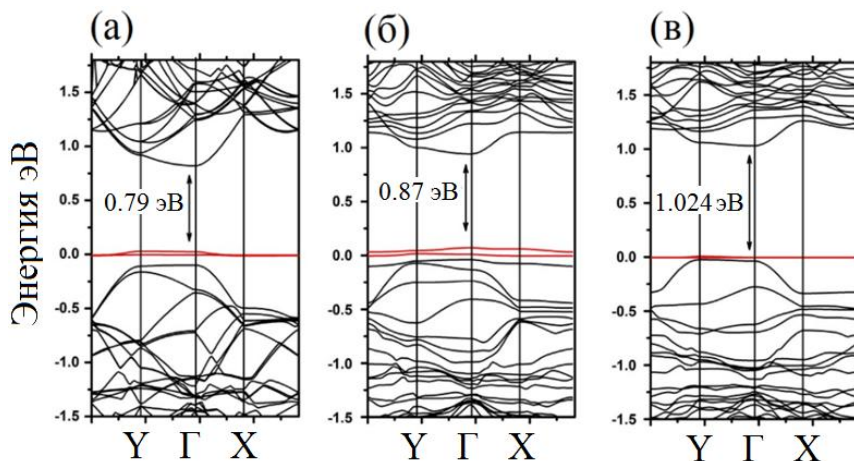


Рис. 5. Зонная структура O_2 –адсорбированного на (а) бездефектного и содержащего (б) моно– и (в) бивакансию фосфорена. Энергетические уровни молекулы O_2 обозначены красным цветом.

Обнаружено также, что молекула O_2 , преодолев энергетический барьер, может перейти из физадсорбированного в хемосорбированное состояние. Также установлено, что на высоту энергетического барьера значительно влияет наличие вакансий в фосфорене. Детальный путь от исходного (ИС) до переходного (ПС) и конечного состояния (КС) при окислении бездефектного и содержащего моновакансию фосфорена, адсорбированного молекулой O_2 , показан на рис. 6 (а) и (в), соответственно. Согласно теории переходного состояния было установлено, что время хемосорбции молекулы O_2 на поверхность бездефектного фосфорена составляет ~ 109 часов. Это значение уменьшается примерно в 5000 раз, до 93 секунд, при наличии моновакансии в фосфорене.

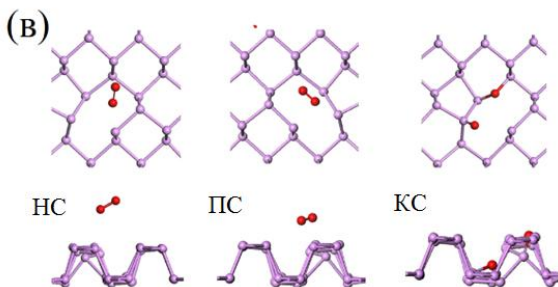
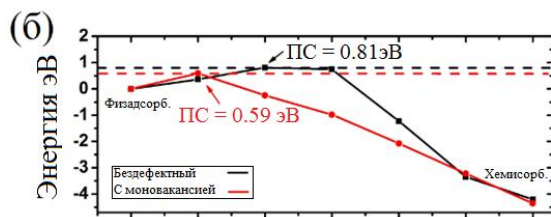
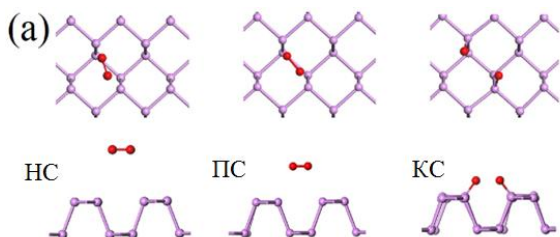


Рис. 6. Атомные конфигурации при переходе из физадсорбированного к хемосорбированному состоянию в процессе диссоциации молекулы O_2 на (а) бездефектном и (в) содержащем моновакансию фосфорене. Атомы фосфора и кислорода окрашены в фиолетовый и красный цвета, соответственно. (б) Энергетический профиль для окислительной реакции на бездефектном (черная линия) и содержащем моновакансию (красная линия) фосфорене, полученный из *Nudged Elastic Band* (NEB) расчетов.

Влияние деформации сжатия на адсорбцию молекул газа, рассмотрено на примере монооксида азота NO (одного из наиболее распространенных в земной атмосфере соединений). На рис. 7 (а)–(в), показаны наиболее стабильные атомные конфигурации молекулы NO, адсорбированной на недеформированный фосфорен и фосфорен под действием деформации сжатия 20 и 30%, соответственно. При этом молекула NO адсорбирована как на выгнутой, так и на вогнутой части деформированного фосфорена. Обнаружено, что энергия адсорбции (E_a) молекулы NO уменьшается с -0.29 до -0.43 эВ при увеличении деформации сжатия от 0 до 35%, как это показано на рис. 7 (г). Причем это происходит в обоих случаях, когда NO молекула находится на выпуклой и на вогнутой частях деформированного фосфорена. Схожим образом перенос заряда от молекулы NO к поверхности фосфорена возрастает с увеличением деформации сжатия. Так, общее число электронов, переданных молекуле NO от недеформированного фосфорена равно 0.084 e , а фосфорен под действием деформации сжатия 30% может передать молекуле NO заряд до 0.206 e . Таким образом, при помощи деформации сжатия можно контролировать химическую активность фосфорена, то есть его адсорбционные свойства и эффективность проводимости заряда.

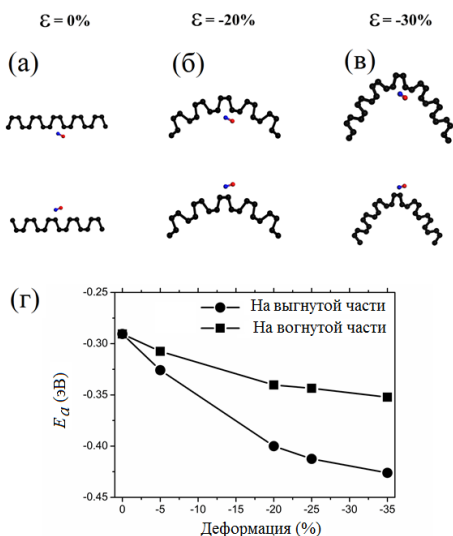


Рис. 7. Молекула NO, адсорбированная на (а) недеформированный фосфорен, на вогнутую и выпуклую части фосфорена (б) при деформации сжатия 20%, и (в) деформации сжатия 30%. Черным, синим и красным цветами обозначены атомы фосфора, азота и кислорода, соответственно. (г) Изменение энергии адсорбции (E_a) молекулы NO на поверхности фосфорена в зависимости от деформации сжатия.

Глава 4. Электронная структура гетероструктур на основе фосфорена

Ввиду высокой химической активности фосфорена его структура достаточно химически неустойчива к внешним воздействиям. Для защиты химически активных двумерных материалов часто практикуют создание гетероструктур из химически активных (внутренний слой) и химически менее активных (внешний слой) двумерных материалов, таких как графен и нитрид бора. Поэтому крайне важно изучить электронные свойства фосфорена при его использовании в комбинации с другими менее химически активными, двумерными материалами. Структура фосфорена и гетероструктур фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора показаны на рис. 8 (а)–(в), соответственно. Оптимизированное межслоевое расстояние (d) между поверхностями графена (нитрида бора) и фосфорена составляет 3.44 Å (3.40 Å). Учитывая несоответствие параметров решетки монослоя фосфорена ($a = 3.335$ Å, $b = 4.571$ Å) с монослоем графена ($a = 2.456$ Å, $b = 4.254$ Å) и нитрида бора ($a = 2.498$ Å, $b = 4.327$ Å) вдоль направления кресло, для моделирования рассматриваемых систем использовались усредненные параметры решетки. Структура релаксировалась таким образом, чтобы деформация в решетке фосфорена после релаксации была равна 0%, в то время как решетки графена и нитрида бора подвергались деформации сжатия вдоль направления кресло. Для графена и нитрида бора деформация рассогласования составляет ~1.8 и ~1.3 %, соответственно.

На рис. 8 (а)–(в) (нижняя панель) представлено сравнение зонных структур монослоя фосфорена и гетероструктур фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора, соответственно. Обнаружено, что наличие графена существенно влияет на зонную структуру фосфорена. Гетероструктура фосфорен–графен проявляет металлическую природу, которая обусловлена наличием конуса Дирака, образованного графеновыми полосами [рис. 8 (б), нижняя панель]. В свою очередь, гетероструктура фосфорен–нитрид бора остается прямозонным полупроводником, но щель в его запрещенной зоне значительно увеличивается по сравнению с таковой монослоя фосфорена, с 0.91 [рис. 8 (а), нижняя панель] до 1.02 эВ [рис. 8 (в), нижняя панель].

Влияние межслоевого расстояния между поверхностями фосфорена и графена (нитрида бора) на электронную структуру гетероструктур фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора показано на рис. 8 (г) и (д), соответственно. Рис. 8 (г) (красная линия) показывает, что для

гетероструктуры фосфорен–графен равновесное d , для которого полная энергия системы (E_{tot}) является минимальной, равно 3.29 Å. Стоит отметить, что при $d < \sim 2.50$ Å структурные искажения гетероструктуры становятся достаточно велики, чтобы разрушить её симметрию, а при $d > \sim 4$ Å силы Ван–дер–Ваальса становятся пренебрежимо малы. Интересно, что изменение d в пределах от 2.50 до 4 Å не приводят к появлению щели в запрещённой зоне гетероструктуры фосфорен–графен. Рис. 8 (г) (черная линия) показывает, что для гетероструктуры фосфорен–нитрид бора равновесное d , для которого E_{tot} является минимальной, равно 3.33 Å. Также обнаружено, что при $d < \sim 2.4$ Å нарушается симметрия поверхности нитрида бора, что приводит к разрушению всей структуры, а при $d > \sim 4$ Å вандерваальсовы силы взаимодействия становятся пренебрежимо малы. На рис. 8 (д) показана зависимость ширины запрещенной зоны гетероструктуры фосфорен–нитрид бора от межслоевого расстояния d . Интересно, что при увеличении d с 2.37 до 2.84 Å ширина запрещенной зоны резко увеличивается с 0.91 до 1.23 эВ. Однако дальнейшее увеличение d до 4 Å приводит к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны до 0.95 эВ.

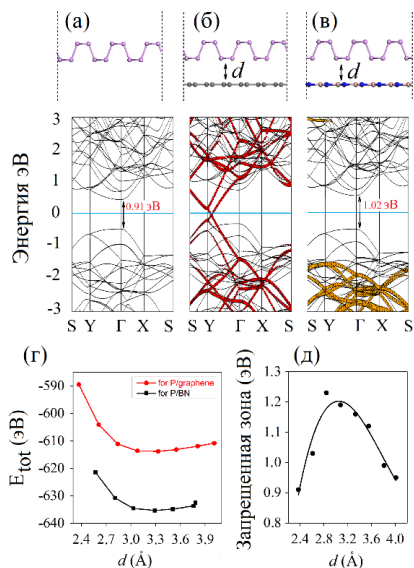


Рис. 8. Верхняя панель: атомные конфигурации, нижняя панель: зонные структуры (а) фосфорена и гетероструктур (б) фосфорен–графен и (в) фосфорен–нитрид бора. Черные, красные и желтые полосы представляют фосфорен, графен и нитрид бора, соответственно. Синяя горизонтальная линия указывает уровень Ферми. (г) Полная энергия системы, как функция межслоевого расстояния d для гетероструктур фосфорен–графен (красная линия) и фосфорен–нитрид бора (черная линия). (д) Изменение ширины запрещенной зоны гетероструктуры фосфорен–нитрид бора в зависимости от d .

Основные результаты и выводы:

1. В работе показано, что воздействие деформации сжатия значительно изменяет электронную структуру и свойства фосфорена. В частности, установлено, что возможно переключить фосфорен из полупроводника с прямой запрещенной зоной в полупроводник с непрямой запрещенной зоной и, далее, в металл путем приложения деформации сжатия вдоль направления зигзаг.
2. Обнаружена четкая зависимость между изменением структурных параметров фосфорена под действием деформации сжатия и изменением ширины его запрещенной зоны.
3. Присутствие вакансий в фосфоре вносит значительный вклад в изменение его зонной структуры. Например, наличие бивакансии в фосфоре приводит к большим искажениям решетки и появлению локальной деформации, что способствует увеличению ширины запрещенной зоны фосфорена. Кроме того, наличие бивакансии приводит к переходу фосфорена от полупроводника с прямой запрещенной зоной к полупроводнику с непрямой запрещенной зоной.
4. Показана возможность контролировать химическую активность фосфорена посредством деформации сжатия. Так, при увеличении деформации сжатия значительно снижается энергия адсорбции молекул газа NO, и увеличивался перенос заряда от этой молекулы к поверхности фосфорена.
5. Установлено, что в отличие от других двумерных материалов фосфорен практически инертен к молекулам H_2O . Кроме того, дырочная проводимость фосфорена при наличии моновакансии увеличивается при адсорбции молекул O_2 на его поверхность.
6. Наличие вакансий в фосфоре значительно способствует диссоциации молекул O_2 и, следовательно, увеличивает скорость окисления фосфорена.
7. Показано влияние графена и нитрида бора на электронные свойства фосфорена в гетероструктурах фосфорен–графен и фосфорен–нитрид бора. В частности, предсказана металлическая природа гетероструктуры фосфорен–графен, в то время как гетероструктура фосфорен–нитрид бора – полупроводник, при этом ширина щели запрещенной зоны в этом случае (1.02 эВ) больше, чем ширина щели монослоя фосфорена (0.91 эВ). Кроме того, найдена

возможность эффективного контроля изменения ширины запрещенной зоны и прямого–непрямого перехода для гетероструктуры фосфорен–нитрид бора за счет изменения межслоевого расстояния.

Цитированная литература

1. Novoselov, K. S. Two–dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov // *Nature*. – 2005. – V. 438. – P. 197–200.
2. Yazyev, O. V. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries / O. V. Yazyev, S. G. Louie // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 81. – P. 195420.
3. Radisavljevic B. Single–layer MoS₂ transistors / B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis // *Nat. Nanotech.* – 2011. – V. 6. – P. 147–150.
4. Cai, Y. Energetics, charge transfer and magnetism of small molecules physisorbed on phosphorene / Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, Y. W. Zhang // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119. – P. 3102–3110.
5. Leenaerts, O. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first–principles study // O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 77. – P. 125416.
6. Sun, L. Strain effect on electronic structures of graphene nanoribbons: A first–principles study / L. Sun, Q. Li, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi, J. Yang. *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 074704.
7. Qi, J. Bandgap engineering of rippled MoS₂ monolayer under external electric field / J. Qi, X. Li, X. Qian, J. Feng // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – P. 173112.
8. Wang, Z. Electronic structure of twisted bilayers of graphene/MoS₂ and MoS₂/MoS₂ / Z. Wang, Q. Chen, J. Wang // *J. Phys. Chem. C*, – 2015. – V. 119. – P. 4752–4758.
9. Cai, Y. Electronic properties of phosphorene/graphene and phosphorene/hexagonal boron nitride heterostructures / Y. Cai, G. Zhang, Y. W. Zhang // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 13929–13936.
10. Kang, J. Solvent exfoliation of electronic–grade, two–dimensional black phosphorus / J. Kang, J. D. Wood, S. A. Wells, J. H. Lee, X. Liu, K. S. Chen, M. C. Hersam // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9. – P. 3596–3604.

11. Wei, Q. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus / Q. Wei, X. Peng // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – P. 251915.
12. Kou, L. Anisotropic ripple deformation in phosphorene / L. Kou, Y. Ma, S. C. Smith, Ch. Chen // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – V. 6. – P. 1509–1513.

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Large electronic anisotropy and enhanced chemical activity of highly rippled phosphorene / A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S. V. Dmitriev, Y. W. Zhang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016 – V. 120. – P. 6876–6884.
2. The role of H₂O and O₂ molecules and phosphorus vacancies in the structure instability of phosphorene / A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S. V. Dmitriev, Y. W. Zhang // *2D Materials*. – 2017 – V. 4. – P. 015010.
3. Electronic structure of graphene- and BN-supported phosphorene / A. R. Davletshin, S. V. Ustiuzhanina, A. A. Kistanov, D. Saadatmand, S. V. Dmitriev, K. Zhou, E. A. Korznikova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2018 – V. 534. P. 63–67.
4. Strain and defects engineering of phosphorene / A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S. V. Dmitriev, N. Srikanth, D. Saadatmand, Y. W. Zhang // *Conference Proceedings of 2nd Asian Conference on Energy, Power and Transportation Electrification (ACEPT)*. – 2017 – DOI: 10.1109/ACEPT.2017.8168555.
5. Exploring the charge localization and band gap opening of borophene: A first-principles study / A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, N. Srikanth, S. V. Dmitriev, Y. W. Zhang // *Nanoscale*. – 2018 – V. 10. P. 1403-1410.
6. Atomic-scale mechanisms of defect- and light-induced oxidation and degradation of InSe / A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S. V. Dmitriev, Y. W. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018 – V. 6. P. 518–525.
7. Strain and water effects on the electronic structure and chemical activity of in-plane graphene/silicene heterostructure / A. A. Kistanov, Y. Cai, Y. W. Zhang, S. V. Dmitriev, K. Zhou // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2017 – V. 29. P. 095302.
8. Зависимость степени локализация дискретных брызгов в двумерном кристалле от степени приложенной деформации / А. А. Кистанов, К.

- Жоу, Е. А. Корзникова, С. Ю. Фомин, С. В. Дмитриев // *Фундаментальные Проблемы Современного Материаловедения*. – 2015 – Т. 12. С. 103–107.
9. Взаимодействие движущихся дискретных бризеров с вакансией в двумерном кристалле / А. А. Кистанов, С. В. Дмитриев, А. С. Семенов, В. И. Дубинко, Д. А. Терентьев // *Письма в Журнал Технической Физики*. – 2014 – Т. 40. С. 58–65.
10. Влияние гидростатического давления на пластическую деформацию и разрушение модельного двумерного поликристалла / А. А. Кистанов, Е. А. Корзникова, С. В. Дмитриев // *Фундаментальные Проблемы Современного Материаловедения*. – 2013 – Т. 10. С. 527–534.
11. Head-on and head-off collisions of discrete breathers in two-dimensional anharmonic crystal lattices / A. A. Kistanov, S. V. Dmitriev, A. P. Chetverikov, M. G. Velarde // *The European Physical Journal B*. – 2014. – V. 87. P. 211.
12. Moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal / A. A. Kistanov, R. T. Murzaev, S. V. Dmitriev, V. I. Dubinko, V. V. Khizhnyakov // *JETP Letters*. – 2014 – V. 99, P. 353–357.
13. Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W / R. T. Murzaev, A. A. Kistanov, V. I. Dubinko, D. A. Terentyev, S. V. Dmitriev // *Computational Materials Science*. – 2015 – V. 98. P. 88–92.
14. Properties of moving discrete breathers in a monoatomic two-dimensional crystal / A. A. Kistanov, A. S. Semenov, S. V. Dmitriev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014 – V. 119. P. 766–771.
15. Multilayered scrolls of carbon nanoribbons / A. V. Savin, S. V. Dmitriev, E. A. Korznikova, A. A. Kistanov // *Materials Physics and Mechanics*. – 2018 – V. 35. P. 155–166.

Кистанов Андрей Александрович

**СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРЕНА
И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ
ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Подписано в печать 31.06.18 г. Формат 60х84_{1/16}

Печать оперативная. Усл. п. л. 1,2.

Тираж 100 экз. Заказ 2015–21

Отпечатано в типографии ООО СР «Эстера»
450059, г. Уфа, улица Зорге 12/1