

12,18

Влияние сжимающих и растягивающих напряжений на электронную структуру фосфорена

© А.В. Кривошеева^{1,2}, В.Л. Шапошников¹, I. Štich²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Беларусь

² Center for Computational Material Science, Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences,
84511 Bratislava, Slovakia

E-mail: krivosheeva@bsuir.by

Поступила в Редакцию 13 мая 2021 г.

В окончательной редакции 13 мая 2021 г.

Принята к публикации 13 мая 2021 г.

С помощью методов теоретического моделирования проведено исследование нового перспективного полупроводникового материала — фосфорена — и определены возможности изменения величины и характера его межзонных переходов при воздействии на кристаллическую решетку этого материала сжимающих и растягивающих напряжений. Установлено, что в зависимости от величины и направления воздействия напряжений материал может быть как прямозонным, так и непрямозонным полупроводником. Показана возможность применения фосфорена в нанoeлектронных приборах нового поколения с управляемым направлением движения носителей заряда.

Ключевые слова: фосфорен, монослой, зонная структура, ширина запрещенной зоны, деформация, напряжения.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51458.110

1. Введение

Открытие возможностей получения графена [1] вызвало всплеск интереса к материалам, состоящим из монокристаллических слоев, связанных между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Уникальные свойства таких двумерных материалов, как бинарные халькогениды переходных металлов, а также материалов из атомов одного типа, как, например, фосфорен, позволяют конструировать на их основе нанoeлектронные приборы нового поколения [2,3]. Подобные соединения обладают структурной стабильностью и высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре и могут применяться для создания полевых транзисторов [4]. В литературе имеются свидетельства об успешном создании структур из отдельных слоев дихалькогенидов тугоплавких металлов [5,6] и представлены результаты исследования спектров их оптического поглощения и фотопроводимости [7]. На основе MoS₂, одного из самых стабильных и наиболее изученных слоистых дихалькогенидов [2], изготовлены образцы маломощных полевых транзисторов, логических схем, фототранзисторов [4,8,9]. Исследование деформаций кристаллической решетки MoS₂ показало, что двухосное напряжение приводит к уменьшению ширины его запрещенной зоны, причем монослой MoS₂, являющийся прямозонным полупроводником, уже при 2% деформации трансформируется в непрямозонный полупроводник [10].

Новым перспективным полупроводниковым материалом для опто- и нанoeлектроники является фосфорен —

двумерная модификация черного фосфора. Экспериментальное получение фосфорена путем разделения черного фосфора на слои монокристаллической толщины повысило внимание к данному материалу [3,11–13]. В отличие от графена, атомы в этом материале не лежат в одной плоскости, а образуют изогнутую структуру [11]. Фосфорен представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 2 eV [12]. В литературе имеются сведения об изготовлении полевого транзистора на основе фосфорена [3]. В работе [13] было предложено использовать фосфорен в медицине как агент-носитель системы адресной доставки лекарственного средства (хлорамбуцила) при лечении онкологических заболеваний.

Создание приборов нового поколения на основе слоистых материалов требует подробного исследования их свойств и условий изменения их электрофизических характеристик при различных воздействиях. Проводились исследования влияния примесей, вакансий и вариантов различного расположения слоев дихалькогенидов на их свойства [14–16]. Еще одной возможностью модификации свойств является деформация кристаллической решетки материала, возникающая в результате сжимающих либо растягивающих напряжений, вследствие чего у немагнитных материалов могут появляться магнитные свойства, а также меняется характер прямых и непрямых переходов [10,17–23]. Растет число публикаций, описывающих возможность инженерии ширины запрещенной зоны двумерных материалов с помощью прикладываемых напряжений. Такие напряжения могут создаваться

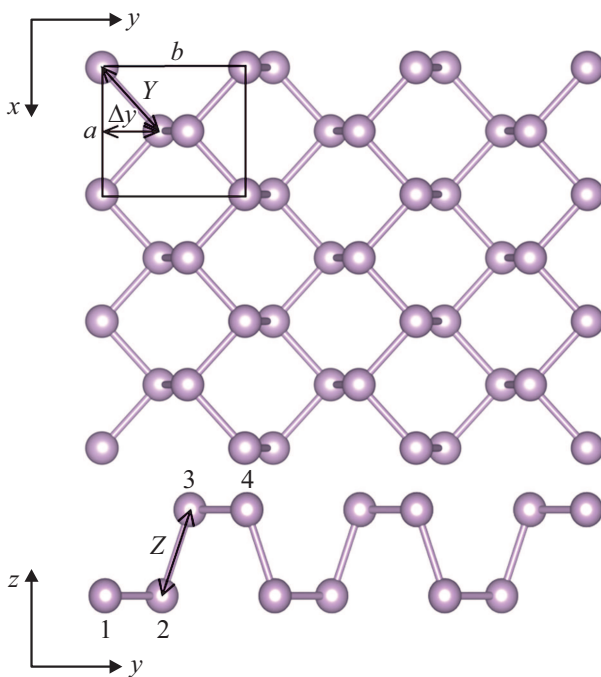


Рис. 1. Ячейка фосфорена 1×1 . Сплошной линией показана элементарная ячейка без учета вакуума.

за счет сгибания или растяжения подложки, на которой находится слой материала, либо за счет создания неоднородностей в самом материале [24]. Инженерия подобного рода используется для проектирования нового класса „стрейнтронных“ (англ. „straintronic“) устройств — приборов на основе двумерных кристаллов — в которых посредством приложения контролируемых уровней одноосных и двухосных напряжений достигается регулировка электрофизических и оптических параметров приборов [24]. Имеется теоретическое подтверждение возможности повышения коэффициента Зеебека и электропроводности фосфорена за счет приложения одноосных напряжений, что свидетельствует о перспективности данного материала для термоэлектрических приложений [25,26], однако изучение влияния воздействия деформаций кристаллической решетки фосфорена на его электрофизические свойства не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты теоретического моделирования влияния сжимающих и растягивающих напряжений в кристаллической решетке фосфорена на изменение ширины его запрещенной зоны и характера межзонных переходов. Полученные сведения необходимы для определения возможностей направленной модификации свойств двумерных материалов.

2. Методика исследования

Фосфорен обладает орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа симметрии $Cmca$) [27], расположение атомов фосфора в ней пока-

зано на рис. 1. Здесь Z обозначает параметр, величина которого варьировалась для реализации эффекта воздействия сжимающего либо растягивающего напряжения.

В процессе моделирования использовалась трансляционная ячейка, соответствующая примитивной ячейке и имеющая размерность 1×1 в плоскости xu . В направлении z для исключения взаимодействия между слоями при трансляции добавлялся слой вакуума толщиной 15 \AA . При моделировании деформации в фосфорене контролировали два параметра: Z (соответствующий расстоянию между атомами 2 и 3) и Y (соответствующий расстоянию между атомами 1 и 2), для чего с шагом в 0.01 \AA меняли проекционный параметр Δy .

Оптимизация атомных позиций в кристаллической решетке проводилась в рамках теории функционала плотности с использованием приближения PAW-PBE [28], реализованного в программном коде VASP [29]. Энергия отсечки, задаваемая параметром ENCUT, имела значение 340 eV . Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли методом линейных тетраэдров по сетке из $12 \times 12 \times 1$ точек с центром в Γ -точке. Изменение атомных позиций прекращалось при достижении действующими на атомы силами значения 1 meV/\AA .

3. Результаты и их обсуждение

Вначале определяли значения постоянных решеток a и b , при которых полная энергия системы имеет минимум, что соответствует ненапряженной кристаллической решетке. Для этого параметры a и b меняли последовательно с шагом 0.01 \AA . Были получены следующие оптимизированные параметры решеток фосфорена: $a = 3.30 \text{ \AA}$, $b = 4.62 \text{ \AA}$, минимальные значения $Z = 2.26 \text{ \AA}$, $Y = 2.22 \text{ \AA}$. Далее, с целью воссоздания эффекта напряжения в решетке при оптимизированных значениях a и b параметры Z и Y изменяли в выбранном для конкретного случая диапазоне также с шагом 0.01 \AA . Были рассмотрены два варианта воздействий: изменялся только параметр Z (в пределах от 2.20 до 2.32 \AA); изменялись одновременно и параметр Z (в том же диапазоне значений), и Y (от 2.17 до 2.28 \AA).

Согласно расчетам, ширина запрещенной зоны фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой составляет 0.89 eV (рис. 2, a), материал является прямым полупроводником с переходом в точке Γ . Ширина запрещенной зоны и структурные параметры материала находятся в хорошем согласии с результатами других теоретических расчетов для фосфорена: $E_g = 0.9 \text{ eV}$ [30], $a = 3.30 \text{ \AA}$, $b = 4.624 \text{ \AA}$ [31]. Расстояние между атомами фосфора в плоскости слоя (между атомами 1 и 2, 3 и 4) составляет 2.22 \AA , в перпендикулярном к слою направлении (между атомами 2 и 3, рис. 1) — 2.26 \AA .

Электронные зонные структуры фосфорена с параметрами, соответствующими ненапряженной решетке, в сравнении со спектрами фосфорена при воздействии

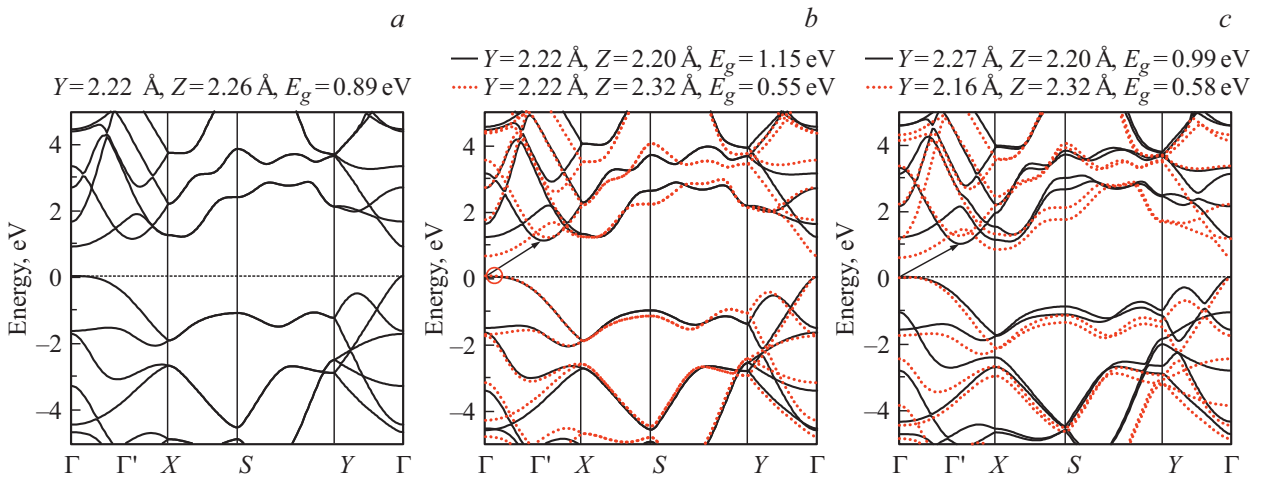


Рис. 2. Электронная зонная структура фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (a), при приложении сжимающего ($Z = 2.20 \text{ \AA}$) и растягивающего ($Z = 2.32 \text{ \AA}$) напряжений (вдоль направления Z) (b) и при воздействии напряжений, меняющих расстояния вдоль направлений Z и Y (c). Ноль на шкале энергии соответствует положению максимума валентной зоны.

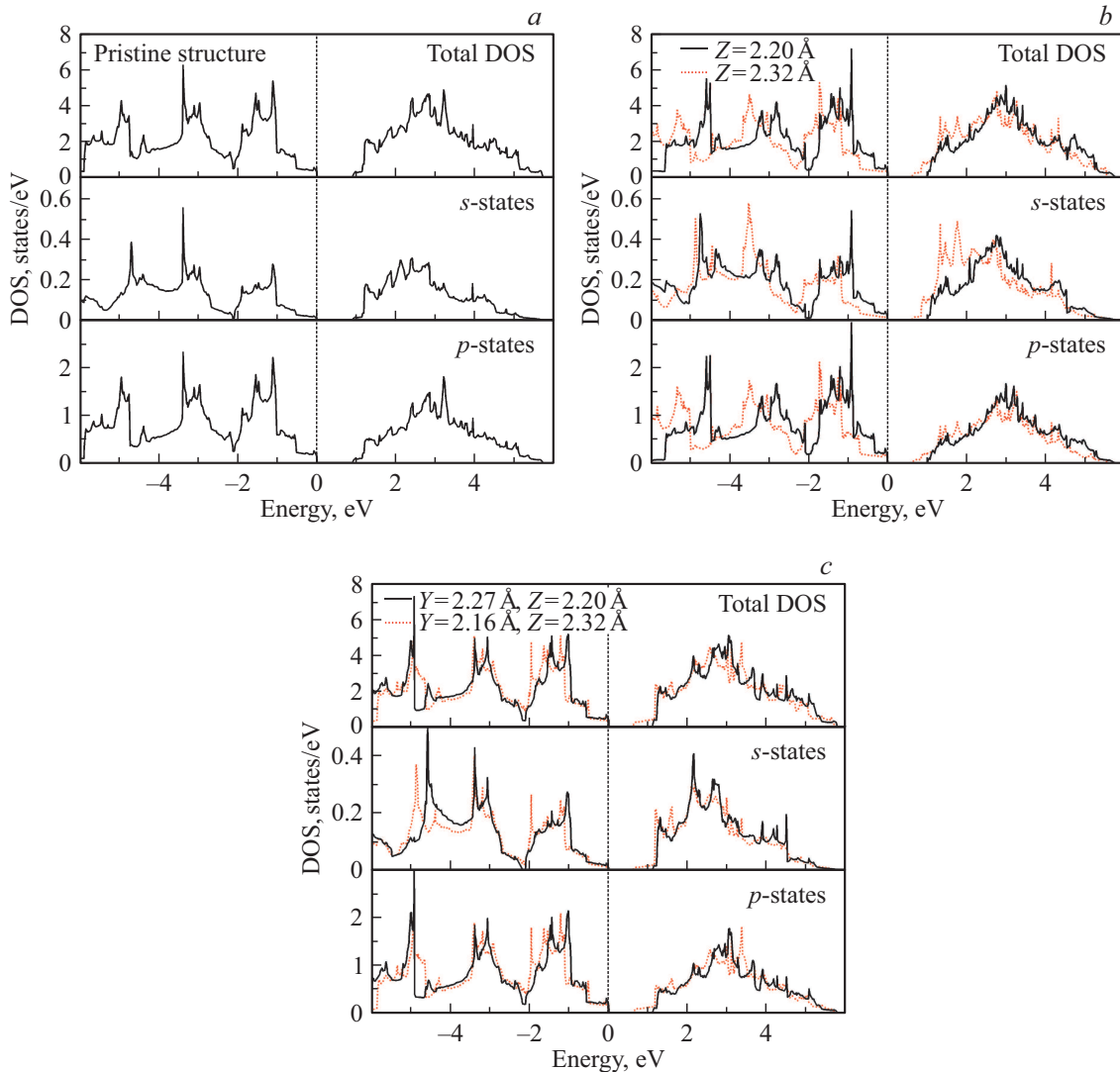


Рис. 3. Полные и парциальные плотности электронных состояний фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (a), при приложении сжимающего ($Z = 2.20 \text{ \AA}$) и растягивающего ($Z = 2.32 \text{ \AA}$) напряжений (вдоль направления Z) (b) и при воздействии напряжений, меняющих расстояния вдоль направлений Z и Y (c). Ноль на шкале энергии соответствует положению уровня Ферми.

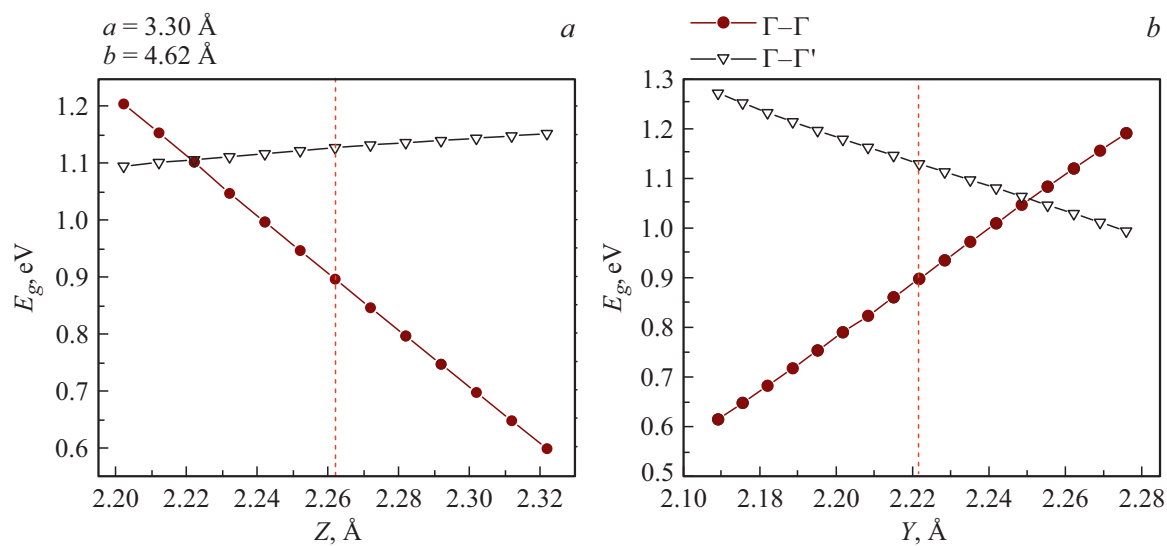


Рис. 4. Изменение величины и характера электронных переходов в фосфорене под воздействием деформации его кристаллической решетки: а) при изменении параметра Z ; б) при изменении параметров Z и Y . Штриховая линия соответствует параметрам ненапряженной решетки.

сжимающего и растягивающего напряжений представлены на рис. 2. Очевидно, что приложение напряжений меняет структурную симметрию и приводит к смещению экстремумов зон из точек высокой симметрии: уменьшение параметра Z относительно его равновесного значения приводит к смещению минимума зоны проводимости из точки Γ в направлении $\Gamma-X$ (точка Γ'), полупроводник становится непрямозонным. Помимо этого, в валентной зоне в окрестности точки Γ при увеличении параметра Z появляется область плоских зон (рис. 2, б), что должно привести к увеличению соответствующих компонент эффективных масс дырок. Это отразится на подвижности носителей заряда и других электрофизических параметрах. Аналогичным образом смещается положение пиков зон при одновременном уменьшении параметра Z и увеличении параметра Y (рис. 2, с). Увеличение параметра Z с одновременным изменением параметра Y ведет, в свою очередь, к уменьшению ширины запрещенной зоны, полупроводник остается прямозонным.

На рис. 3 представлены полные и парциальные плотности электронных состояний фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (а) и приложении сжимающих и растягивающих напряжений (б, с). Состояния вблизи уровня Ферми сформированы за счет гибридизации s - и p -состояний фосфора. Воздействие напряжений приводит преимущественно к перераспределению пиков s - и p -состояний в зоне проводимости, смещение которых приводит к изменению ширины запрещенной зоны: уменьшению в случае растяжения Z , и увеличению в случае сжатия Z .

Зависимости изменения ширины запрещенной зоны фосфорена от направления и величины прикладываемого напряжения представлены на рис. 4.

Они могут быть экстраполированы линейными полиномами вида: $E_g(Z) = 12.34 - 5.06Z$ (для перехода $\Gamma-\Gamma$), $E_g(Z) = 0.053 + 0.47Z$ (для перехода $\Gamma-\Gamma'$) (рис. 4 а); $E_g(Y) = -11.16 + 5.43Y$ (для перехода $\Gamma-\Gamma$), $E_g(Y) = 6.78 - 2.55Y$ (для перехода $\Gamma-\Gamma'$) (рис. 4 б). Из полученных данных следует, что, регулируя величину и направление прикладываемых напряжений, меняющих параметры Z и Y , за счет смещения положения минимумов и максимумов зон и соответствующей трансформации прямозонного полупроводника в непрямозонный можно управлять направлением движения носителей заряда в кристаллической решетке фосфорена, что позволит проектировать электронные устройства нового типа.

4. Заключение

Компьютерным моделированием из первых принципов определено влияние деформации кристаллической решетки фосфорена на структуру его электронных зон. Установлено, что к превращению такого прямозонного полупроводника в непрямозонный и обратно могут приводить как сжимающие, так и растягивающие напряжения, возникающие в его кристаллической решетке. Найденные условия таких переходов расширяют возможности проектирования новых электронных устройств на основе рассмотренных материалов.

Благодарности

Авторы выражают признательность коллегам К. Tokár и J. Brndiar за помощь при проведении расчетов и обсуждение полученных результатов, а также профессору В.Е. Борисенко за ценные советы при написании статьи.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках международного гранта по программе стипендий Словацкой академии наук, а также задания Государственной научной программы Республики Беларусь „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“ (Физматтех).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451 (2005).
- [3] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang. *Nature Nanotechnology* **9**, 372 (2014).
- [4] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Nature Nanotechnology* **6**, 147 (2011).
- [5] J.N. Coleman et al. *Science* **331**, 568 (2011).
- [6] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla. *Nano Lett.* **11**, 5111 (2011).
- [7] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, C. Schüller. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102109 (2011).
- [8] B. Radisavljevic, M.B. Whitwick, A. Kis. *ACS Nano* **5**, 9934 (2011).
- [9] Z. Yin et al. *ACS Nano* **6**, 74 (2012).
- [10] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas'ev, A. Stesmans. *Nano Res.* **5**, 43 (2012).
- [11] A. Jain, A.J.H. McGaughey. *Sci. Rep.* **5**, 8501 (2015).
- [12] Y. Takao, H. Asahina, A. Morita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **105**, 3362 (1981).
- [13] A. Tariq, S. Nazir, A.W. Arshad, F. Nawaz, K. Ayub, J. Iqbal. *RSC Adv.* **9**, 24325 (2019).
- [14] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, J.-L. Lazzari, N.V. Skorodumova, B.K. Tay. *Int. J. Nanotechnol.* **12**, 8/9, 654 (2015).
- [15] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko. *Phys. Status Solidi B* **256**, 1800355 (2019).
- [16] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, J.-L. Lazzari. *J. Mater. Sci.* **55**, 23, 9695 (2020).
- [17] W.S. Yun, S.W. Han, S.C. Hong, I.G. Kim, J.D. Lee. *Phys. Rev. B* **85**, 033305 (2012).
- [18] P. Lu, X. Wu, W. Guo, X.C. Zeng. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13035 (2012).
- [19] H. Pan, Y.-W. Zhang. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11752 (2012).
- [20] Q. Yue, J. Kang, Z. Shao, X. Zhang, S. Chang, G. Wang, S. Qin, J. Li. *Phys. Lett. A* **376**, 1166 (2012).
- [21] T. Li. *Phys. Rev. B* **85**, 235407 (2012).
- [22] H. Shi, H. Pan, Y.-W. Zhang, B.I. Yakobson. *Phys. Rev. B* **87**, 155304 (2013).
- [23] P. Tao, H. Guo, T. Yang, Z. Zhang. *J. Appl. Phys.* **115**, 5, 054305 (2014).
- [24] A. Chaves et al. *npj 2D Mater. Appl.* **4**, 29, 1 (2020).
- [25] R. Roldán, A. Castellanos-Gomez, E. Cappelluti, F. Guinea. *J. Phys.: Condens. Matter.* **27**, 313201 (2015).
- [26] H.Y. Lv, W.J. Lu, D.F. Shao, Y.P. Sun. *Phys. Rev. B* **90**, 085433 (2014).
- [27] A. Castellanos-Gomez. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 21, 4280 (2015).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [29] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [30] H. Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, D. Tomanek, P.D. Ye. *ACS Nano* **8**, 4033 (2014).
- [31] L.C.L.Y. Voon, A. Lopez-Bezanilla, J. Wang, Y. Zhang, M. Willatzen. *New J. Phys.* **17**, 025004 (2015).

Редактор К.В. Емцев