12,18

Влияние сжимающих и растягивающих напряжений на электронную структуру фосфорена

© А.В. Кривошеева 1,2 , В.Л. Шапошников 1 , І. Štich 2

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 наноэлектронных 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 моноатомных 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 наноэлектронные 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 наноэлектроники является фосфорен —

двумерная модификация черного фосфора. Экспериментальное получение фосфорена путем разделения черного фосфора на слои моноатомной 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

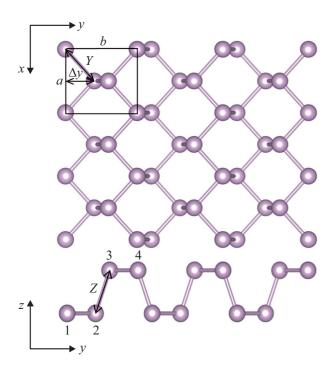


Рис. 1. Ячейка фосфорена 1×1 . Сплошной линией показана элементарная ячейка без учета вакуума.

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" (анлг. "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 *Сте*) [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 xy. В направлении z для исключения взаимодействия между слоями при трансляции добавлялся слой вакуума толщиной $15\,\text{Å}$. 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 $0.01\,\text{Å}$ 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 $1 \, \text{meV/Å}$.

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 $0.01\,\text{Å}$. Были получены следующие оптимизированные параметры решеток фосфорена: $a=3.30\,\text{Å},\ b=4.62\,\text{Å},\$ минимальные значения $Z=2.26\,\text{Å},\ Y=2.22\,\text{Å}$. 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 $0.01\,\text{Å}$. Были рассмотрены два варианта воздействий: изменялся только параметр Z (в пределах от $2.20\,$ до $2.32\,\text{Å}$); изменялись одновременно и параметр Z (в том же диапазоне значений), и Y (от $2.17\,$ до $2.28\,\text{Å}$).

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

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

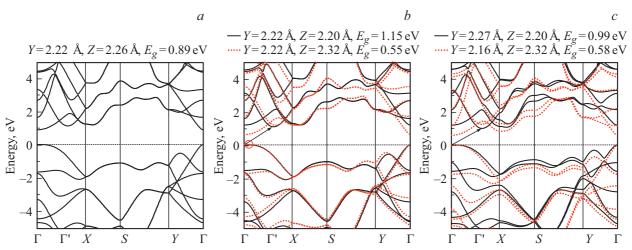


Рис. 2. Электронная зонная структура фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (a), при приложении сжимающего $(Z=2.20\,\text{Å})$ и растягивающего $(Z=2.32\,\text{Å})$ напряжений (вдоль направления Z) (b) и при воздействии напряжений, меняющих расстояния вдоль направлений Z и Y (c). Ноль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

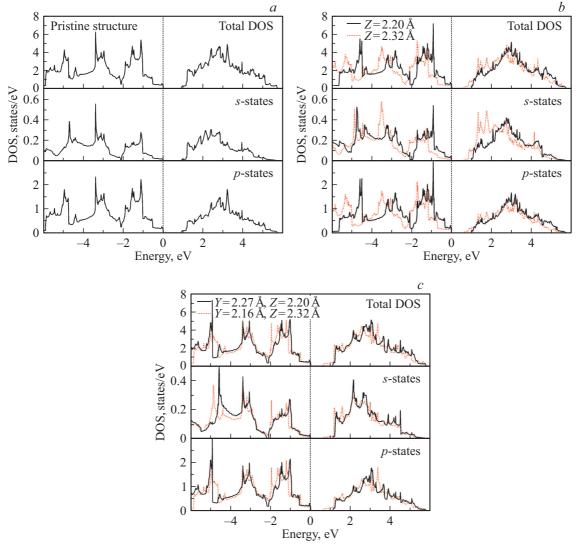


Рис. 3. Полные и парциальные плотности электронных состояний фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (a), при приложении сжимающего $(Z=2.20\ \text{Å})$ и растягивающего $(Z=2.32\ \text{Å})$ напряжений (вдоль направления Z) (b) и при воздействии напряжений, меняющих расстояния вдоль направлений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

14

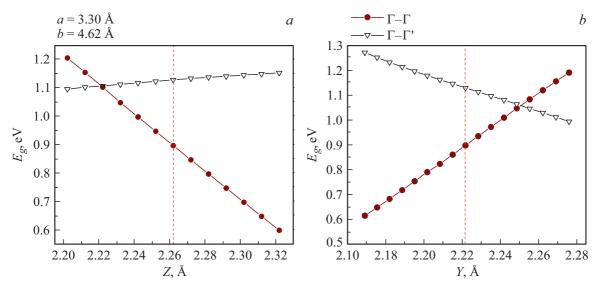


Рис. 4. Изменение величины и характера электронных переходов в фосфорене под воздействием деформации его кристаллической решетки: a) при изменении параметра Z; b) при изменении параметров Z и Y. Штриховая линия соответствует параметрам ненапряженной решетки.

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 Г при увеличении параметра Z появляется область плоских зон (рис. 2, b), 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, c). Увеличение параметра Z с одновременным изменением параметра У ведет, в свою очередь, к уменьшению ширины запрещенной зоны, полупроводник остается прямозонным.

На рис. З представлены полные и парциальные плотности электронных состояний фосфорена с недеформированной кристаллической решеткой (a) и при приложении сжимающих и растягивающих напряжений (b,c). 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 a); $E_g(Y)=-11.16+5.43Y$ (для перехода $\Gamma-\Gamma$), $E_g(Y)=6.78-2.55Y$ (для перехода $\Gamma-\Gamma'$) (рис. 4 b). 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

- 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