

---

## Исследование влияние примеси на баллистическую проводимость $\epsilon$ -фосфорена

*П.В. Бадикова, Д.В. Завьялов, В.М. Гараев*

*Волгоградский Государственный технический университет*

**Аннотация:** Изучено влияние примеси на проводимость аллотропной модификации фосфорена ( $\epsilon$ -P). Для расчётов использовался пакет квантово-химического моделирования Quantum Espresso. Исследование проводилось на базе имитационного моделирования. На основе Quantum Espresso моделируются трехмерные структуры. В работе была адаптирована модель для двумерного  $\epsilon$ -фосфорена путём выбора вектора элементарной ячейки настолько большим, чтобы исключить взаимодействие слоёв.

**Ключевые слова:** фосфорен, аллотроп, полупроводник, примесь, адсорбция, проводимость, теория функционала плотности, моделирование, Quantum Espresso, кристаллическая структура.

### Введение

Фосфорен – это двумерная аллотропная модификация фосфора и один из широко изучаемых сегодня материалов. В отличие от графена, который имеет плоскостную структуру, структура фосфорена неравномерна, а также у него есть запрещенная зона. Ширина запрещенной зоны фосфорена находится в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна при этом вершина валентной зоны почти плоская [1, 2]. С точки зрения применения в оптоэлектронике наличие запрещенной зоны с прямыми переходами представляет собой преимущество, поскольку легче изготавливать стабильные устройства [3]. Кроме того, фосфорен привлекает к себе внимание благодаря высокой подвижности зарядов, сильным оптическому и УФ-поглощениям [4].

Ещё одним преимуществом фосфорена является его разнообразие кристаллических модификаций. Каждый из них обладает своей особенной кристаллической структурой, а значит уникальными физическими свойствами и реакциями на наличие в них примесей. На сегодняшний день одной из самых стабильных и хорошо изученных модификаций является черный фосфорен. Для него было показано [5], что наиболее

перспективными донорами являются щелочные примеси. Примеси Ga, In, Cu и Ag также являются донорами, но имеют высокие энергии образования. Примеси Zn, Cd и создают дефектных состояний в запрещенной зоне. Энергии образования адсорбированных примесей O, F и Cl низкие. Металлическим примесям Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Cu и Ag энергетически выгодно адсорбироваться когда атом находится на ребре кристаллической решетки, тогда как Ga, In, Zn и Cd предпочитают расположение над конкретным атомом фосфорена. Энергии образования примесей одной и той же группы монотонно изменяются в зависимости от положения атома-примеси в периодической таблице элементов. Среди них примеси H и Ca вводят глубокие дефектные уровни в энергетическую щель фосфорена. Следовательно, им трудно подвергнуться термической ионизации. Легирование щелочными примесями Li, Na и K приводит к возникновению примесных состояний вокруг уровня Ферми вблизи минимума зоны проводимости, таким образом, эти примеси действуют как доноры. Легирование O не вводит примесных состояний в энергетическую щель, а лишь незначительно изменяет зонную структуру фосфорена. Примеси F и Cl приводят к дефектным состояниям в энергетической щели вблизи максимума валентной зоны фосфорена. Однако эти уровни кажутся глубокими, а это означает, что они вряд ли будут термически ионизированы при комнатной температуре. Следует отметить, что примеси с высокими энергиями образования не могут встречаться в высоких концентрациях в равновесных условиях, но могут образовываться в значительных концентрациях с помощью неравновесных экспериментальных методов. Некоторые примеси, такие как H и Ca, имеют низкую энергию образования, но глубокие уровни энергии.

В отличие от  $\alpha$ -P другая устойчивая модификация фосфорена – синий фосфорен ( $\beta$ -P) обладает гексагональной структурой двумя атомами на

---

элементарную ячейку и несимметричной запрещенной зоной. Из-за этой разницы в их структурах оба могут иметь разные физические и магнитные свойства. Для него было показано [6], что примеси металлов Mg, Pt и Au активнее всего проявляют в центре кристаллической решетки, тогда как наиболее стабильным местом адсорбции для Cr, Mo и Pd было замещение конкретного атома ( $\beta$ -P). Были получены высокие энергии адсорбции, и эта особенность может указывать на то, что  $\beta$ -P может прочно удерживать атомы примеси. Из-за большой разницы энергии когезии и адсорбции ожидается более высокую термическую стабильность. Зонная электронная структура и магнитные свойства зависят от конкретного типа примеси. Например, полупроводниковые свойства сохраняются в системах, легированных Mg, Pd, Pt и Au, тогда как в системах с Cr и Mo появляется полуметаллическое поведение. Физические свойства  $\beta$ -P сильно зависят от конкретного примесного атома металла.

Исследование, представленное в этой статье, посвящено влиянию примесей на проводимость кристаллической модификации фосфорена –  $\epsilon$ -фосфорен ( $\epsilon$ -P). Особенность  $\epsilon$ -P заключается в его кристаллической решетке. Она негексагональна и обладает непрямой запрещенной зоной (рис.1). Каждая элементарная ячейка  $\epsilon$ -P состоит из восьми атомов фосфора. Кроме того, это материал – полупроводник и динамически стабилен, и его физические свойства открывают возможности для создания новых наноструктур [7 – 9].

Все данные, необходимые для изучения проводимости  $\epsilon$ -P и влияния на неё примеси, получались при помощи Quantum ESPRESSO – программного пакета с открытым исходным кодом, основанном на теории функционала плотности. Он предназначен для расчетов электронной структуры и моделирования материалов на наноуровне [10].

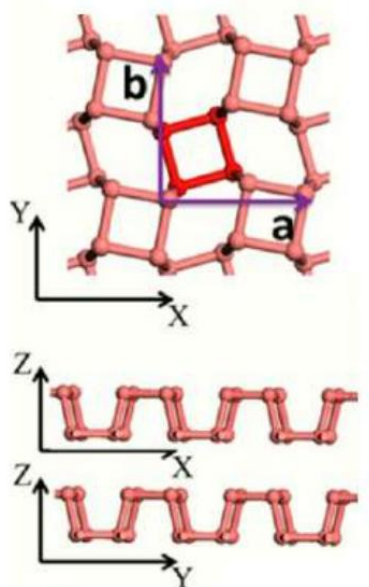


Рис. 1. – Оптимизированная структура монослоя  $\epsilon$ -Р. Показан вид сверху и сбоку в двух направлениях [8]

При расчётах в качестве базисных атомных волновых функций брались оптимизированные функции РАО (Polarized atomic orbital), обменно-корреляционный потенциал РВЕ (Perdew–Burke–Ernzerhof). Постоянные элементарной ячейки вдоль осей  $OX$  и  $OY$  равны  $5.403\text{\AA}$ . Вдоль оси  $OZ$  вектор элементарной ячейки был выбран настолько большим, чтобы исключить взаимодействие слоёв фосфорена, тем самым модель стала эффективно-двумерной. Для исследования квантовых систем с открытыми граничными условиями, состоящими из полубесконечных левого и правого отводов, перемыкаемых областью рассеяния (рис.2) в пакет Quantum-Espresso входит программа PWCOND. Она решает задачу квантово-механического рассеяния и находит амплитуды отражения ( $r_{ij}$ ) и прохождения ( $t_{ij}$ ) для электронных волн  $j$ , распространяющихся слева направо. Предполагается, что электроны движутся баллистически в самосогласованном потенциале, отражение и пропускание которых ограничено областью рассеяния. Самосогласованный потенциал получается в

результате расчетов теории функционала плотности основного состояния с суперячейкой, содержащей область рассеяния (scattering region на рис.2) и некоторую часть левого (left lead на рис.2) и правого (right lead на рис.2) электродов. Результатом расчёта PWCOND будет зависимость коэффициента полного пропускания от энергии носителя  $T(E_F)=\sum_{ij}|t_{ij}(E_F)|^2$ . С ним прямо пропорционально связана линейная баллистическая проводимость  $G=(e^2/h)T(E_F)$  [11].

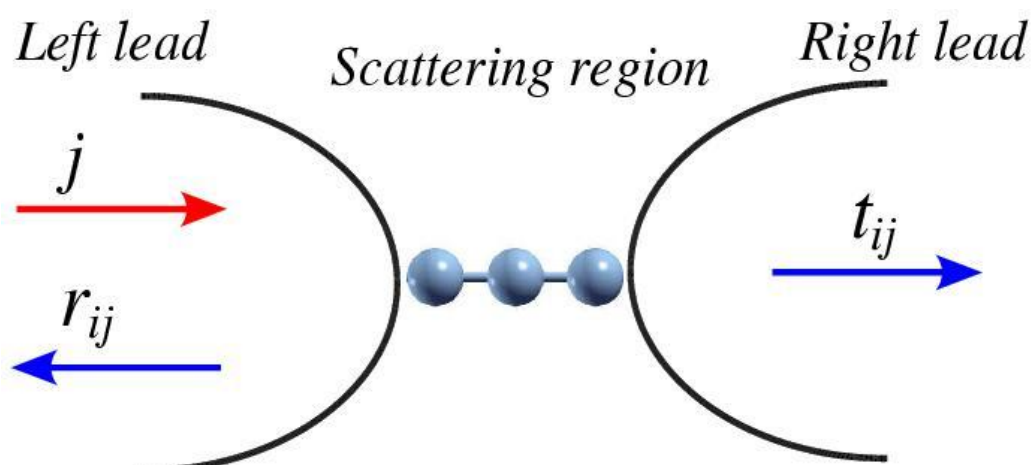


Рис. 2. – Модель квантовой системы [11]

Полученная в результате расчёта зависимость проводимости  $\epsilon$ -фосфорена без примеси, а также с добавлением Cl, S, F представлена на рисунке 3.

В данной конфигурации атом примеси находится над конкретным атомом решетки на расстоянии 1 Å (рис. 4а). Из графиков видно, наименьшее влияние на проводимость оказывает сера, в то время как у фтора и хлора изменения более существенные и возникают новые уровни.

Далее рассмотрим влияние фтора на проводимость  $\epsilon$ -P в различных конфигурациях. На Рисунке 4 также представлены два дополнительных положения атома примеси в решетке.

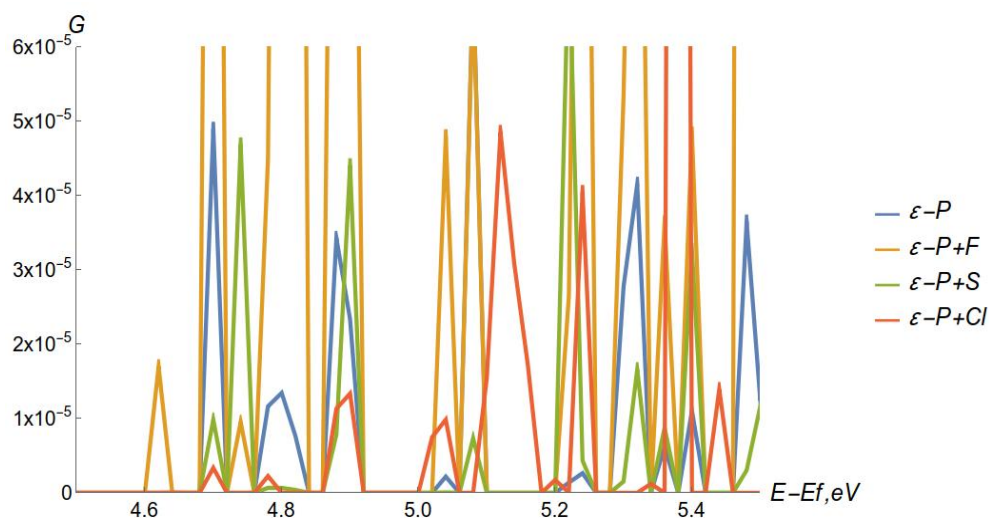


Рис. 3. – Проводимость  $\epsilon$ -P: - без примеси, с добавлением – F, –S, – Cl

Исследование влияние фтора на проводимость  $\epsilon$ -P в различных конфигурациях показано на рисунке 5.

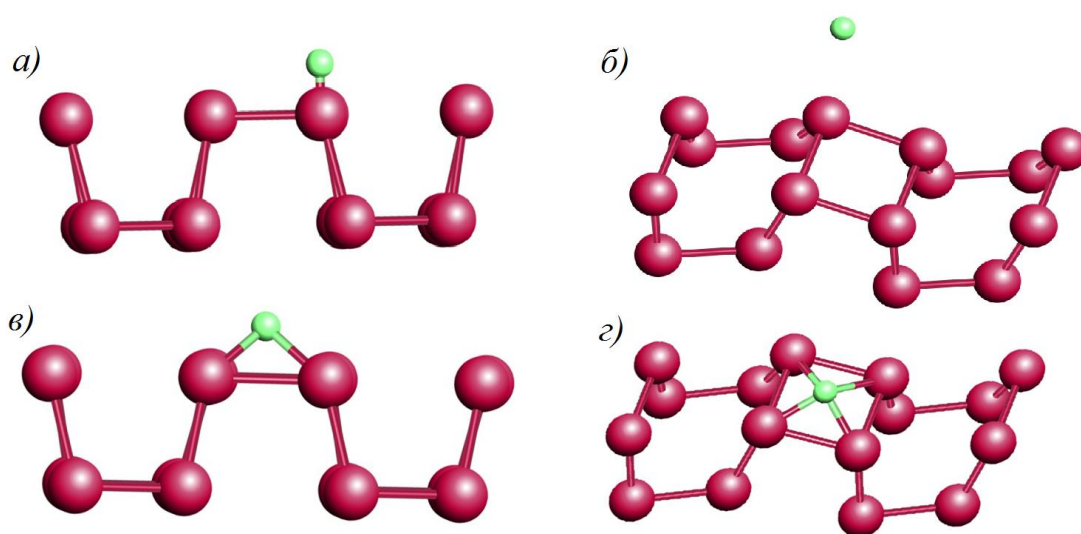


Рис. 4. – Расположение атома F в кристаллической решетке: а) над конкретным атомом в решетке, б) в произвольном месте в) и г) над центром ячейки

Из графиков видно, что фтор оказывает существенное влияние на проводимость  $\epsilon$ -P в том числе и на удаленном от решетки расстоянии, что может быть использовано при создании детекторов, реагирующих на примеси фтора в газе.

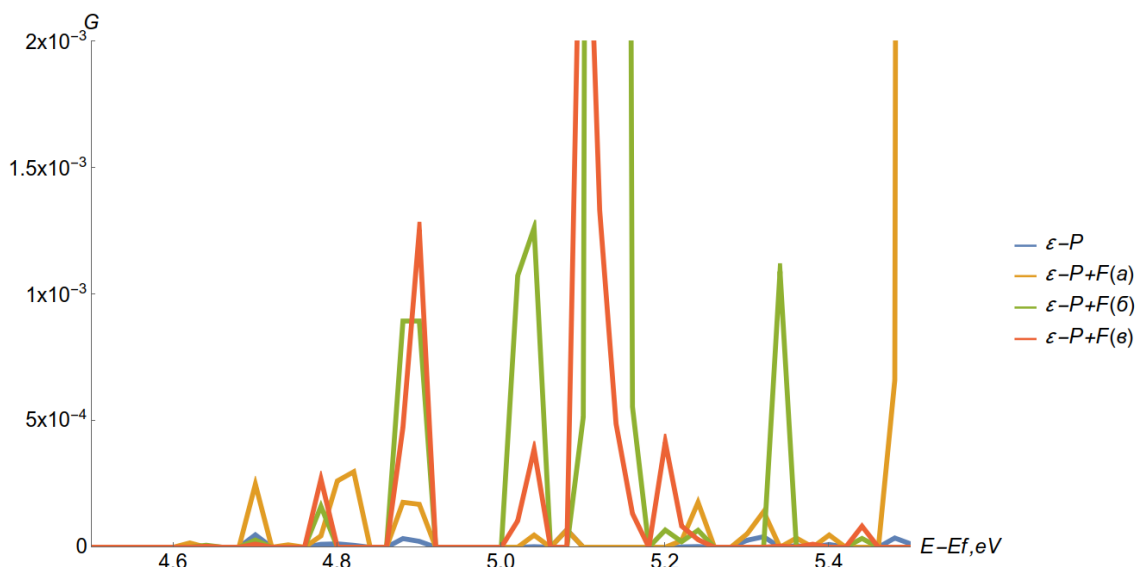


Рис. 5. – Проводимость  $\varepsilon$ -P: – без примеси, с добавлением – F над атомом (Рис.4а), – F в положении Рис.4б, – F в положении Рис.4в

### Выводы

Проведено исследование изменения баллистической проводимости  $\varepsilon$ -P в присутствии различных примесей при помощи теорий функционала плотности. Показано, что наименьшее влияние на проводимость образца оказывает сера. Существенных изменений проводимости можно добиться путем помещения фтора в различных конфигурациях относительно кристаллической решетки, что может быть активно использовано при создании различного типа газовых детекторов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ в рамках научного проекта № 54/470-22*

### Литература (References)

1. Island J.O, Steele G.A, H.S.J. van der Zant, Castellanos-GomezA. 2D Mater. 2015.vol. 2. P. 011002.



2. Apratim Khandelwal, Karthick Mani, Manohar Harsha Karigerasi, Indranil Lahiri. *Materials Science and Engineering B* .2017. № 221. pp. 17–34
3. Chaudhary V., Neugebauer P., Mounkachi O., Lahbabi S., Fatimy A.El. *2D Materials*. 2022. vol. 9. P. 032001.
4. Carvalho A., Wang M., Zhu X., Rodin A.S., Su H., Castro Neto A.H. *Nat Rev Mater*. 2016. vol. 1 P.16061.
5. Ping Li, Shasha Liu Haiyang Zhou, Jinrong Xu, Kai Huang, Li Zhang, Jiangying Yu, Li Wang. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022. vol. 151. P. 107006.
6. Kaur S, Kumar A., Srivastava S., Tankeshwar K. *AIP Conference Proceedings*. 2018. vol. 1942. P. 080020.
7. Khan I., Son J., Hong J. *Physics Letters A*. 2018. vol. 382. iss. 4. pp. 205-209
8. Wu M., Fu H., Zhou L., Yao K., Zeng X.Ch. *Nano Letters*. 2017. vol. 15, iss. 1. pp. 3557-3562.
9. Wang H., Li X., Liu Zh., Yang J. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. vol. 19. pp. 2402–2408.
10. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A. D., S. de Gironcoli., 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. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. vol.21. P.395502.
11. Smogunov A., Andrea Dal Corso, Tosatti E. *Phys. Rev. B* . 2004. vol. 70. P. 045417.

**Дата поступления: 11.11.2023**

**Дата публикации: 3.01.2024**

---