Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» Кафедра теоретической физики и прикладной математики

На правах рукописи

ПРИЩЕНКО Данил Александрович

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ОДНОЭЛЕМЕНТНЫХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПНИКТИДОВ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Мазуренко Владимир Гаврилович

Екатеринбург – 2020

Оглавление

Введение
Глава 1. Методы расчета электронной структуры и динамики решетки 11
1.1 Принципы теории функционала плотности 14
1.2 Модельный подход на примере модели сильной связи
1.3 Расчет колебательных характеристик с помощью метода замороженных
фононов
1.4 Методы молекулярной динамики 28
1.5 Расчет фононов с помощью методов молекулярной динамики 30
Глава 2. Динамика решетки двумерного черного фосфора в присутствии
одновалентных примесей
2.1 Атомная структура
2.2 Электронные свойства 34
2.3 Динамика решетки 45
2.4 Выводы 49
Глава 3. Особенности плазмонных возбуждений двумерных материалов на основе
пниктидов
3.1 Анизотропные плазмонные возбуждения в двумерном черном фосфоре
3.1.1 Неэкранированное кулоновское взаимодействие 52
3.1.2 Диэлектрическая функция 56
3.1.3 Экранированное кулоновское взаимодействие 61
3.1.4 Плазмоны
3.2 Контролируемые плазмонные возбуждения в однослойной сурьме 73
3.2.1 Электронная структура75
3.2.2 Оптические свойства
3.2.2 Оптические свойства
 3.2.2 Оптические свойства

4.1 Детали расчета	89
4.2 Ангармонизм в двумерной сурьме	90
4.3 Ангармонизм в двумерном черном фосфоре	95
4.4 Выводы	99
Заключение	100
Список сокращений и условных обозначений	102
Список литературы	103

Введение

Актуальность темы исследования

Со времен открытия графена и обнаружения его уникальных свойств, двумерные материалы привлекают к себе все больше внимания со стороны исследователей. Такой интерес обусловлен тем, что при переходе к пониженной размерности в материалах наблюдаются качественные изменения в их химических и физических свойствах. В двумерных материалах распространение носителей заряда, тепла и света ограничено в плоскости, что приводит к значительным изменениям их электронных и оптических свойств [1, 2]. Семейство двумерных материалов достаточно разнообразно и имеет в своем составе большинство элементов периодической таблицы, что обуславливает широкое разнообразие электронных свойств. В их числе металлы, полуметаллы, изоляторы, полупроводники с прямой и непрямой запрещенной щелью в диапазонах от ультрафиолетового до инфракрасного. Более того, двумерные структуры обладают отличной сочетаемостью с современными способами производства тонких пленок в полупроводниковой индустрии, что может способствовать интеграции двумерных материалов с традиционными электронными материалами. Таким образом, двумерные структуры могут сыграть большую роль в составе будущих устройств нано- и оптоэлектроники [3].

Среди множества двумерных соединений можно выделить одноэлементные двумерные материалы. Они привлекают к себе огромное внимание тем, что обладают неординарными электронными, оптическими, магнитными и химическими свойствами в отличие от своих объемных вариантов [4]. Среди таких материалов актуальными являются одноэлементные двумерные соединения на основе пниктидов (элементы подгруппы азота периодической таблицы). К ним относятся, среди прочих, двумерные черный фосфор и сурьма. Свойства двумерного черного фосфора высокоанизотропны и сильно зависят от количества слоев в соединении. Было показано, что при комнатной температуре проводимость носителей заряда двумерного черного фосфора достигает 1000 см² В⁻¹ с⁻¹ [5]. Все это делает его перспективным для устройств электроники и оптоэлектроники. Двумерная сурьма отличается высокой структурной стабильностью. Среди отличительных свойств данного материала можно выделить наличие сильного спин-орбитального взаимодействия, что дает дополнительную возможность контроля его свойств [6]. Наиболее ярко эффекты пониженной размерности проявляют себя в картине элементарных возбуждений. В частности, при переходе к двумерной структуре, значительные изменения претерпевает колебательный спектр, в котором происходит разделение акустических ветвей на две внутриплоскостные и внеплоскостную с квадратичным законом дисперсии. Аналогичную ситуацию можно наблюдать в картине плазмонных возбуждений, возникающих за счет колебаний электронной плотности в материале. Переход к двумерной размерности приводит к появлению акустической плазмонной ветви с законом дисперсии $\omega(q) \sim \sqrt{q}$, в то время как в объемных кристаллах плазмонная дисперсия ведет себя как $\omega(q) \sim \sqrt{\omega_p^2 + q^2}$ с конечной плазмонной частотой ω_n при q = 0.

Таким образом, представляется актуальным проведение теоретических исследований плазмонных и фононных элементарных возбуждений в двумерном черном фосфоре и двумерной сурьме. В настоящее время имеются хорошо разработанные методы компьютерного моделирования, которые позволяют осуществить вышеизложенные задачи за адекватное время и с хорошей точностью.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время изучению двумерных материалов уделяется большое внимание. Наиболее известным и исследуемым двумерным материалом является графен, структурно представляющий из себя атомный слой графита [7]. Помимо графена, достаточно широко исследуемым материалом является двумерный черный фосфор. Сильная зависимость электронных свойств от количества слоев, а также высокая анизотропия привела к росту количества публикаций, касающихся изучения свойств данного материала. Однако, оптические свойства двумерного черного фосфора были изучены лишь в длинноволновом приближении с использованием низкоэнергетических гамильтонианов [8]. Структурная стабильность также является одним из важных моментов для применения двумерных материалов в практике. На данный момент исследована динамика решетки свободного двумерного черного фосфора, ее зависимость от количества слоев, растяжения и сжатия. Однако, необходимо обратить внимание на стабильность данного материала в условиях адсорбции поверхностью различных атомов, встречающихся в большом количестве в окружающей среде.

По сравнению с двумерным черным фосфором, интерес к двумерной сурьме стал расти относительно недавно, хотя ее свойства и наличие сильного спин-орбитального взаимодействия делают этот материал перспективным для использования в устройствах оптоэлектроники. В настоящий момент для этих материалов стали появляться хорошие модельные приближения, позволяющие с хорошей точностью теоретически рассчитать более широкий спектр электронных свойств данных соединений и выйти за рамки широко используемой теории функционала плотности.

Цель исследования

Целью данной работы является исследование плазмонных и фононных элементарных возбуждений в двумерном черном фосфоре и двумерной сурьме на основе гамильтонианов метода сильной связи, установление степени влияния адсорбции поверхностью двумерного черного фосфора атомов на динамику решетки данного соединения, а также оценка фононных температурных ангармонических эффектов в этих материалах с помощью методов молекулярной динамики.

Задачи исследования:

1. На основе метода теории функционала плотности исследовать фононные элементарные возбуждения двумерного черного фосфора в присутствии одновалентных (фтор и водород) примесей.

2. Исследовать коллективные зарядовые возбуждения в двумерном черном фосфоре, в частности, выяснить зависимость плазмонного спектра от количества слоев в материале и проследить за изменением диэлектрической функции в зависимости от концентрации допированных носителей заряда. Оценить экранированное кулоновское взаимодействие в материале.

3. Исследовать плазмонные колебания в монослое сурьмы. Оценить возможности контроля плазмонных возбуждений в материале с помощью внешнего электрического поля и концентрации допированных носителей заряда.

4. Изучить фононные элементарные возбуждения в двумерном черном фосфоре и монослое сурьмы с учетом эффектов теплового ангармонизма.

Объект и предмет исследования

Объектом данного исследования являются такие представители одноэлементных двумерных материалов, как двумерные черный фосфор и сурьма. Предметом исследования являются зависимости оптоэлектрических и колебательных характеристик данных материалов от внешних (наличие примесей в среде, сила приложенного внешнего электрического поля, температура окружающей среды) и внутренних (количество слоев в материале, концентрация допированных носителей заряда) факторов.

Научная новизна

1. Впервые в рамках расчетов на основе теории функционала плотности рассчитана электронная и атомная структура, а также динамика решетки двумерного черного фосфора при одно- и двустороннем покрытии поверхности атомами водорода и фтора.

2. Впервые, вне рамок длинноволнового приближения, были получены плазмонные спектры для одно-, двух- и трехслойного черного фосфора, рассчитана величина кулоновского экранирования, диэлектрическая функция, а также их зависимости от концентрации допированных носителей заряда.

3. Впервые получены плазмонные спектры двумерной сурьмы для различных значений приложенного внешнего электрического поля и для различных концентраций допированных носителей заряда.

4. Впервые продемонстрирована зависимость фононных спектров и параметров решетки от температуры в двумерном черном фосфоре и двумерной сурьме с учетом эффектов ангармонизма с использованием методов классической молекулярной динамики.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование структурной стабильности монослоя черного фосфора при учете внешних факторов, таких как адсорбция типичных одновалентных примесей поверхностью материала, полезны для интерпретации экспериментальных данных и для оптимизации экспериментальных методов исследования. Расчет зависимости плазмонных возбуждений двумерных материалов на основе пниктидов от количества слоев, внешнего электрического поля и концентрации допированных носителей заряда позволяет продемонстрировать возможности и предполагаемую степень контроля оптоэлектронных свойств данных материалов при их использовании в устройствах оптоэлектроники. Учет ангармонических эффектов позволит проследить за температурной зависимостью упругих свойств исследуемых двумерных материалов.

Методология и методы исследования

Первопринципные расчеты, выполненные автором, были проведены с помощью программного пакета VASP [9]. Данный пакет основывается на методах расчета электронной структуры в соответствии с теорией функционала плотности в базисе плоских волн. Взаимодействие валентных электронов с ионами в данном пакете описывается в рамках приближения псевдопотенциала, сконструированного на основе подхода проецированных присоединенных волн. Был использован обменно-корреляционный функционал в приближении обобщенного градиента. Модельные расчеты выполнены на основе приближения сильной связи. Модельные параметры были вычислены с помощью процедуры согласования модельной и первопринципной электронной структуры. На основе выбранного из физических соображений базиса локальных орбиталей, данная процедура позволяет описать электронную структуру материалов на основе относительно небольшого числа модельных параметров. Фононные расчеты были выполнены в рамках приближения замороженных фононов с помощью пакета PHONOPY [10]. Молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием пакета LAMMPS [11]. Для описания межатомных взаимодействий использовались межатомные потенциалы типа

Stillinger-Webber, построенные на основе фононных первопринципных расчетов [12, 13].

Положения, выносимые на защиту:

1. Одностороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к переходу атомов фосфора из sp^3 в sp^2 гибридизованное состояние и делает структуру металлической. Двухстороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к разложению структуры на цепочки из атомов фосфора и примесных атомов. Эти цепочки слабо связанны между собой посредством водородоподобных связей.

2. Статическая диэлектрическая функция и плазмонный спектр двумерного черного фосфора высокоанизотропны. Кулоновское экранирование наиболее ярко выраженно на коротких расстояниях (до 10 Å). Плазмонный спектр двумерного черного фосфора демонстрирует различные типы возбуждений, вызванных либо межзонными, либо внутризонными переходами, и зависящих от количества слоев в материале и концентрации допированных носителей заряда.

3. Воздействие электрического поля на допированную электронами однослойную сурьму приводит к появлению оптических ветвей на плазмонном спектре в среднем инфракрасном диапазоне, имеющих отрицательную дисперсию. Частота данных возбуждений чувствительна к величине приложенного электрического поля.

4. Учет ангармонизма в двумерной сурьме и двумерном черном фосфоре приводит к красному сдвигу частот фононных колебаний по всей зоне Бриллюэна. Оптическая часть спектра претерпевает большие изменения по сравнению с акустической частью в обоих случаях.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием широко известного и протестированного программного обеспечения, а также применением хорошо зарекомендовавших себя модельных методов. Полученные результаты хорошо согласуются с доступными экспериментальными данными. Результаты были представлены на международных конференциях «Ab-initio based modeling of advanced materials AMM-2016» (Россия, Екатеринбург, 2016), «Spin-orbit effects in molecules and solids: diversity of properties and computational precision» (Германия, Дрезден, 2017) и «Ab-initio based modeling of advanced materials AMM-2019» (Россия, Екатеринбург, 2019).

Личный вклад автора

Выбор целей, задач, методов и объектов исследования, а также обсуждение результатов расчетов и интерпретация экспериментальных данных были проведены автором совместно с научным руководителем и Руденко А.Н. Расчет зонной структуры двумерного черного фосфора с примесями в приближении G_0W_0 , расчет неэкранированных кулоновских взаимодействий в черном фосфоре, а также параметризация гамильтониана модели сильной связи для двумерных черного фосфора и сурьмы были выполнены Руденко А. Н. Расчет плотности электронных состояний и анализ гибридизации орбиталей атомов фосфора в присутствии примесных атомов были выполнены Бухваловым Д. В. Эксперименты по анизотропии экранирования атомов калия поверхностью черного фосфора были выполнены Kiraly В., Knol E. J., Volckaert K. и Biswas D. в Институте молекул и материалов Университета Радбоуд, Нидерланды.

Расчет фононных спектров двумерного черного фосфора с примесями, диэлектрической функции, экранированных кулоновских взаимодействий и функции потерь двумерного черного фосфора, функции потерь двумерной сурьмы, а также температурной зависимости фононных спектров двумерных черного фосфора и сурьмы были выполнены лично автором.

Автор особенно благодарен Руденко А.Н. руководителю гранта РНФ 17-72-20041, в рамках выполнения которого были получены основные результаты настоящей диссертации.

Глава 1. Методы расчета электронной структуры и динамики решетки

Расчет физических свойств электронных систем является одной из важных проблем современной физики конденсированного состояния. Одним из подходов к расчету свойств таких систем являются первопринципные (ab initio) методы. В первопринципных методах информация о системе задается на основе свойств отдельных атомов и атомной структуры. Чаще всего в физике конденсированного состояния используется метод теории функционала плотности для расчета электронной структуры вещества, предсказания геометрии молекул и твердых тел, энергий связи и энергии основного состояния, фононных спектров и т.д. [14, 15].

Известно, что вся информация о данной системе содержится в её волновой функции Ψ. Задача заключается в отыскании энергии основного состояния системы и соответствующих волновых функций, то есть решении нерелятивистского стационарного уравнения Шредингера для N электронов и M атомных ядер:

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_M), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \sigma\},\tag{1.2}$$

где H — оператор Гамильтона для системы M ядер и N электронов, E — энергия системы в данном состоянии, $\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N$ — координаты электронов, заключающие в себе их пространственную координату — \mathbf{r} , и спиновое состояние – σ , $\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_M$ — координаты атомов.

С использованием приближения Борна-Оппенгеймера, в котором гораздо более тяжелые по сравнению с электронами ядра считаются неподвижными, задачу можно свести к решению уравнения Шредингера с электронным гамильтонианом вида:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{m=1}^{M} \frac{Z_m e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_m|} + \sum_{i>j}^{N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}, \qquad (1.3)$$

где \hbar , e, m_e — известные фундаментальные константы, \mathbf{r}_i — положения электронов, \mathbf{R}_m и Z_m — положения и атомные номера ядер. Координаты ядер учитываются как параметры через \hat{V}_{ext} и не отражены явно в Ψ_{elec} . Полная энергия дается выражением:

$$E = E_{elec} + E_{nuc}, E_{nuc} = \sum_{m>n}^{M} \frac{Z_m Z_n e^2}{|\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|},$$
(1.4)

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{ext} \rangle, \qquad (1.5)$$

где средние берутся по отношению к электронной волновой функции Ψ (**x**₁, **x**₂, . . ., **x**_N).

Но даже сведя проблему к динамике электронов в электростатическом поле ядер, для систем с большим числом электронов задачу нельзя решить ни аналитически, ни численно. Причиной этому, во-первых, является трудность вычисления \hat{V}_{ee} , т.к. придется считать взаимодействие каждого электрона со всеми остальными. Во-вторых, для записи волновой функции Ψ в цифровом виде необходимо выделить q^{3N} бит (q — бит на одну переменную) дискового пространства (для q = 3(очень грубая аппроксимация) и N = 100 получаем 10^{140} бит — абсолютно нереалистичное число для записи и хранения информации), и т.д. Также следует учитывать тот факт, что волновая функция системы не может быть представлена в виде простого произведения одноэлектронных орбиталей из-за кулоновского электронэлектронного взаимодействия (корреляции). Поэтому приходится использовать ряд приближений. Одним из приближений, позволяющих решить проблему эффективной и достаточно точной аппроксимации энергии основного состояния (а в общем случае, и нескольких возбужденных), является вариационный метод.

Вариационный принцип

В состоянии Ψ среднее значение энергии определяется выражением:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx}.$$
 (1.6)

Вариационный принцип утверждает, что энергия системы в произвольном состоянии Ψ является верхней границей настоящей энергии основного состояния

 E_0 . Полная минимизация функционала $E[\Psi]$ по всем возможным *N*-электронным волновым функциям дает истинное основное состояние Ψ_0 и энергию $E[\Psi_0] = E_0$. Таким образом:

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]. \tag{1.7}$$

Для системы из N электронов с данным ядерным потенциалом V_{ext} , вариационный принцип определяет метод отыскания основного состояния Ψ_0 , энергии E_0 и других интересующих нас свойств.

Приближение Хартри-Фока

Электронная волновая функция системы должна отвечать требованию антисимметричности и удовлетворять граничным условиям.

Пусть волновая функция основного состояния аппроксимирована произведением N ортогональных нормализованных одноэлектронных орбиталей $\psi_i(\mathbf{x})$, состоящих из пространственной части $\varphi_k(\mathbf{r})$ и спиновой функции $\sigma(s) = \alpha(s)$ или $\beta(s)$:

$$\Psi_{0} \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1}(\mathbf{x}_{1}) & \psi_{2}(\mathbf{x}_{1}) & \cdots & \psi_{N}(\mathbf{x}_{1}) \\ \psi_{1}(\mathbf{x}_{2}) & \psi_{2}(\mathbf{x}_{2}) & \cdots & \psi_{N}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{1}(\mathbf{x}_{N}) & \psi_{2}(\mathbf{x}_{N}) & \cdots & \psi_{N}(\mathbf{x}_{N}) \end{vmatrix}.$$
(1.8)

Метод Хартри-Фока состоит в отыскании таких ортогональных орбиталей $\psi_i(\mathbf{x})$, при которых минимизируется энергия, соответствующая приближенному основному состоянию Ψ_{HF} :

$$E_{HF} = \min_{\Psi_{HF}} E[\Psi_{HF}]. \tag{1.9}$$

Среднее значение энергии с Ψ_{HF} дается выражением [16]:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij}), \qquad (1.10)$$

где

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \qquad (1.11)$$

учитывает вклад кинетической энергии и энергии электрон-ионного взаимодействия и

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \qquad (1.12)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.$$
(1.13)

Оба интеграла вещественны и $J_{ij} \ge K_{ij} \ge 0$. J_{ij} называют кулоновским интегралом, K_{ij} — обменным интегралом, причем $J_{ii} = K_{ii}$.

Орбитали можно найти, проварьировав выражение для энергии с учетом соотношения нормировки $\int \psi_i^*(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij}$ и решив получившуюся систему уравнений на собственные значения:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{x}) + \hat{f}(\mathbf{x}) + \hat{K}(\mathbf{x})\right)\psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{x}).$$
(1.14)

Операторы $\hat{f}(\mathbf{x})$ и $\hat{K}(\mathbf{x})$ определены из условия:

$$\sum_{j=1}^{N} J_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle, \qquad \sum_{j=1}^{N} K_{ij} = \langle \psi_i | \hat{K} | \psi_i \rangle. \tag{1.15}$$

Тогда E_{HF} дается выражением:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij}).$$
(1.16)

Одной из особенностей метода является то, что обменная энергия считается точно, в то время как корреляционная энергия вообще не учитывается. Необходимость в численно реализуемом методе, который бы учитывал оба эти эффекта, привела к созданию ТФП.

1.1 Принципы теории функционала плотности

Электронная плотность

Электронная плотность – центральное понятие теории функционала плотности. Она определяется, как интеграл по всем спиновым координатам всех электронов и по всем, кроме одной, пространственным координатам ($\mathbf{x} \equiv \mathbf{r}, s$):

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N.$$
(1.17)

 $\rho(\mathbf{r})$ определяет вероятность нахождения любого из N электронов в ячейке объема dr. Электронная плотность является положительной функцией всего лишь трех пространственных переменных, она стремится к нулю на бесконечности (для атома) и интегрирование ее по всему пространству дает количество электронов в системе.

$$\rho(r \to \infty) = 0, \qquad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$
(1.18)

В то же время *ρ*(**r**) является наблюдаемой и может быть измерена экспериментально, к примеру, с помощью рентгеновской дифракции.

Модель Томаса-Ферми

Традиционные подходы к расчету электронной структуры тела используют волновую функцию системы Ψ как основную величину, так как Ψ содержит в себе полную информацию о системе. Однако, Ψ является очень сложной величиной, ее нельзя измерить экспериментально, она зависит от 4N переменных, где N — количество электронов. Первой попыткой использовать в качестве основной величины не волновую функцию, а электронную плотность была предпринята Томасом и Ферми [17]. Основываясь на свойствах однородного невзаимодействующего электронного газа, они предложили следующий функционал для кинетической энергии:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (1.19)

В таком случае энергия атома рассчитывается с учетом классических выражений для ядерного и электронного взаимодействия:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$
(1.20)

Энергия выражается целиком в терминах электронной плотности. Далее можно предположить, что основному состоянию атома соответствует минимум функционала $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ с условием:

$$N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \,. \tag{1.21}$$

Уже здесь были заложены основы LDA подхода, который будет рассмотрен далее. Как видно, теория Томаса-Ферми достаточно проста, поэтому она постоянно

подвергалась критике и не воспринималась всерьез. Ситуация изменилась с публикацией теории Хоэнберга-Кона, в которой они показали, что эта модель может быть рассмотрена как приближение к точной теории, называемой теорией функционала плотности.

Теоремы Хоэнберга-Кона

Основополагающими теоремами, объясняющими строгость подхода ТФП, являются теоремы Хоэнберга-Кона. Во-первых, они показали, что внешний потенциал $V_{ext}(\mathbf{r})$ с точностью до постоянного множителя определяется электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Так как внешний потенциал точно задает гамильтониан системы \hat{H} , то основное состояние многоэлектронной системы точно задается электронной плотностью. Таким образом $\rho(\mathbf{r})$ задает N, $V_{ext}(\mathbf{r})$ и все свойства основного состояния, к примеру, кинетическую, потенциальную и полную энергии. Это позволяет записать выражение для полной энергии в виде [18]:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho], \qquad (1.22)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}.$$
 (1.23)

Функционал $F_{HK}[\rho]$ — это то, на чем сконцентрировано внимание ТФП. Если бы мы знали его значение, то можно было бы точно решить уравнение Шредингера. И, так как этот функционал не зависит от вида системы, он отлично описывает как атом водорода, так и огромные системы, к примеру молекулу ДНК. $F_{HK}[\rho]$ содержит выражения для кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия. Явный вид этих функционалов неизвестен, но из второго слагаемого можно извлечь классическую часть:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}.$$
 (1.24)

E_{ncl} — та часть межэлектронного взаимодействия, не имеющая классического аналога: кулоновская корреляция, обменное взаимодействие и т.д.

Вторая теорема позволяет использовать вариационный принцип для отыскания энергии основного состояния. Основной смысл в том, что функционал энергии системы минимален и равен энергии основного состояния лишь в том случае, если соответствующая электронная плотность является истинной для основного состояния.

$$E_0 \le E[\rho],\tag{1.25}$$

где *р* — произвольная плотность, соответствующая условиям:

$$\rho(\mathbf{r}) \ge 0, \qquad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$
(1.26)

Уравнения Кона-Шэма

Как было ранее показано, энергия основного состояния может быть записана как:

$$E_0 = \min_{\rho} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right), \qquad (1.27)$$

где функционал *F*[*ρ*] содержит вклад от кинетической энергии, классического кулоновского взаимодействия и квантовую поправку:

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}.$$
 (1.28)

Из них известен лишь *J*[*ρ*]. Проблема лежит в нахождении выражений для остальных слагаемых. Теория Томаса-Ферми позволяет обойти проблему, но имеет большой недостаток в точности из-за плохой аппроксимации кинетической энергии. Внести вклад в развитие теории смогли Вальтер Кон и Лу Шэм [19]. Они предложили рассчитать точную кинетическую энергию невзаимодействующей системы электронов с такой же электронной плотностью, как и у реальной системы.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} \sum_{s} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}), \quad (1.29)$$

где $\psi_i(x)$ — орбитали невзаимодействующей системы. Конечно, T_S не равна кинетической энергии системы. Кон и Шэм учли это, введя новое слагаемое E_{xc} :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho].$$
(1.30)

Эта добавка называется энергией обменно-корреляционного взаимодействия и определяется как:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]).$$
(1.31)

Таким образом этот функционал содержит все, что нам неизвестно. Рассмотренный ранее вариационный принцип Хоэнберга-Кона в нашем случае принимает вид

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \ge E_0.$$
(1.32)

Как же определить одноэлектронные орбитали невзаимодействующей системы, да еще так, чтобы построенная на них плотность основного состояния этой системы давала бы нам ту же плотность, что и у реальной системы? Проварьировав функционал энергии системы по электронной плотности с учетом сохранения полного числа частиц в системе $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, можно заметить, что результат совпадает с решением той же задачи для N невзаимодействующих электронов во внешнем эффективном потенциале V_{eff} :

$$\mu(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$
(1.33)

Таким образом, для данного потенциала V_{eff} можно определить $\rho(\mathbf{r})$, удовлетворяющую $\delta E[\rho] = 0$, решив N одноэлектронных уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{x}), \qquad (1.34)$$

где

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{Ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \qquad (1.35)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$
(1.36)

и, соответственно:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} \sum_{s} |\psi_i(\mathbf{x})|^2.$$
(1.37)

Эти уравнения называют уравнениями Кона-Шэма. Так как V_{eff} зависит от $\rho(\mathbf{r})$, то эти уравнения необходимо решать самосогласованно. Начав с пробной электронной плотности системы и построив с ее помощью потенциал V_{eff} , мы найдем новую плотность $\rho(\mathbf{r})$ и т.д. Энергия системы определяется следующим выражением:

$$E = \sum_{i}^{N} \varepsilon_{i} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$
 (1.38)

Из вышесказанного видно, что если мы знаем $E_{xc}[\rho]$ точно, то все многочастичные эффекты будут учтены. Если вообще пренебречь энергией E_{xc} , то уравнения Кона-Шэма сводятся к самосогласованным уравнениям Хартри. Точность метода целиком определяется точностью используемого обменно-корреляционного функционала, поэтому именно он привлекает к себе наибольшее внимание исследователей, заставляя искать компромисс между точностью и простотой.

Приближения для *E_{xc}*[ρ]

Одним из первых появившихся приближений для $E_{xc}[\rho]$ является приближение локальной плотности — LDA. В основе LDA лежит система однородного электронного газа. Идея заключается в том, что $E_{xc}[\rho]$ можно записать как

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \,\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \qquad (1.39)$$

где $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ – обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Следующим шагом является использование информации не только о плотности $\rho(\mathbf{r})$ в определенной точке \mathbf{r} , но и градиента электронной плотности $\nabla \rho(\mathbf{r})$ для того, чтобы учесть неоднородность реальной системы. Мы можем записать обменно-корреляционную энергию в форме, известной под названием обобщенного градиентного приближения (GGA)

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$
 (1.40)

Благодаря многим работам, был достигнут значительный прогресс в нахождении эффективного GGA-функционала. Еще одной разновидностью является гибридный функционал

$$E_{xc}^{hyb}[\rho(\mathbf{r})] = \alpha E_x^{KS} + (1-\alpha) E_{xc}^{GGA}$$
(1.40)

где E_x^{KS} — обменная энергия, посчитанная с использованием точных волновых функций Кона-Шэма, E_{xc}^{GGA} – подходящий GGA-функционал и α – подгоночный параметр. GGA и гибридный функционал уменьшили ошибки, получаемые при расчете энергий атомизации малых молекул в LDA приближении, в 3–5 раз. При-

ближения на основе LDA пригодны лишь для таких систем, где в качестве начального приближения корректно использовать электронный газ с медленно меняющейся плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Это, однако, не исключает того, что ТФП в комбинации с другими приближениями, подходящими под конкретные случаи, способна решать более сложные задачи.

Плоские волны и псевдопотенциалы

Для численного решения уравнений Кона-Шэма удобно разложить одноэлектронные волновые функции $\psi_i(\mathbf{r})$ по некоторому базису функций:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}). \qquad (1.41)$$

Под каждую рассматриваемую ситуацию можно подобрать определенный базис, который, как правило, выбирается для условий упрощения численного расчета. Принимая во внимание то, что большинство рассматриваемых систем в рамках ТФП являются периодическими, весьма привлекательным выбором для базиса являются плоские волны. Такой базис легко проверять на полноту, контролировать его размер и считать матричные элементы.

Используя теорему Блоха и разложение периодических функций, $\psi_i(\mathbf{r})$ можно записать как:

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}.$$
(1.42)

Вообще говоря, суммирование должно идти по бесконечному набору обратных векторов решетки **G**. Однако, учитывая, что наибольший вклад в разложение дают волны с малой кинетической энергией, на практике базис ограничивают набором плоских волн, чьи волновые векторы удовлетворяют условию:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \le E_{cut}.$$
(1.43)

Подставив разложение волновой функции в уравнение Кона-Шэма, после интегрирования получим уравнение вида:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{eff} (\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}.$$
 (1.44)

Данное уравнение необходимо решить для каждого вектора **k** из первой зоны Бриллюэна, однако на практике выбирают лишь небольшой набор равномерно распределенных **k**-точек. Решение матричного уравнения достигается за счет диагонализации матрицы гамильтониана, которая является весьма громоздкой. Дело в том, что волновая функция валентных электронов сильно осциллирует вблизи ядра и имеет «игольчатый» характер из-за взаимодействий с невалентными электронами и потенциалом ядра. Описание такого поведения требует огромного числа плоских волн в разложении.

Так как физические свойства твердых тел в большей степени зависят от валентных электронов, для решения проблемы большого базиса была предложена концепция псевдопотенциала, в котором потенциал ядра и невалентных электронов заменяется некоторым эффективным потенциалом. Причем псевдопотенциал конструируется таким образом, чтобы за пределами определенного радиуса г_с псевдоволновая функция совпадала с реальной, а внутри — была более плавной. Псевдопотенциал воспроизводит взаимодействие валентных электронов с реальным потенциалом, не включая в явном виде невалентные состояния. На Рисунке 1.1 представлен общий вид псевдопотенциала, с помощью которого хорошо описываются свойства истинного потенциала.

Можно выделить три вида наиболее используемых псевдопотенциалов.

1. Псевдопотенциалы, продуцирующие зарядовую плотность в невалентной области как у реальной системы (Norm-conserving).

2. Псевдопотенциалы, дающие максимально плавные волновые функции (Ultrasoft). Это уменьшает размер базиса, но усложняет расчеты.

3. PAW-потенциалы, позволяющие построить преобразование, восстанавливающее истинную волновую функцию по псевдоволновой. Это позволяет восстановить информацию, утерянную введением псевдопотенциала.

Все эти псевдопотенциалы позволяют численно решить уравнения Кона-Шэма для многоэлектронных систем.

21



Рисунок 1.1 – Общий вид псевдопотенциала. Сплошной линией выделены истинный потенциал V и соответствующая ему волновая функция электронов – Ѱ, пунктирной линией – псевдопотенциал и соответствующая ему волновая функция. При расстоянии от ядра большем г_с, псевдопотенциал и потенциал совпадают

1.2 Модельный подход на примере модели сильной связи

Метод ТФП, рассмотренный ранее, является хорошим инструментом для нахождения интересующих нас свойств рассматриваемых систем. С его помощью мы можем определять электронные свойства для относительно небольших соединений (до 1000 атомов, в зависимости от доступных вычислительных мощностей). Для исследования больших систем часто используются полуэмпирические методы, в числе которых выделяется метод функций Ванье в приближении модели сильной связи. Метод сильной связи не требует больших вычислительных мощностей и обычно используется для расчета массивных систем, для вычислений на очень плотных сетках интегрирования или для существенного снижения размерности базиса матрицы гамильтониана. К примеру, в большинстве случаев в ТФП расчетах используется базис из плоских волн, размерность которого может достигать нескольких сотен тысяч. При переводе в базис эффективных орбиталей размерность сокращается до пары десятков в зависимости от количества валентных электронов в ячейке. Это существенно сокращает как требования по вычислительной мощности, так и требования по памяти.

Одночастичный гамильтониан в кристалле может быть представлен в виде:

$$H = H_{at} + \Delta U, \tag{1.45}$$

где H_{at} это гамильтониан изолированного атома, а ΔU включает в себя все различия между настоящим кристаллическим потенциалом и потенциалом изолированного атома. Предполагается, что $\Delta U \rightarrow 0$ в центре каждого атома в кристалле. Таким образом, одночастичными состояниями в кристалле являются волновые функции $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ из:

$$H\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{1.46}$$

где n – зонный индекс и **k** – волновой вектор из первой зоны Бриллюэна. Атомные же функции $\phi_i(\mathbf{r})$ являются собственными состояниями атомного гамильтониана:

$$H_{at}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \qquad (1.48)$$

где ϵ_i – это энергия *i*-го энергетического уровня изолированного атома. Метод сильной связи предполагает, что эти собственные функции быстро затухают при удалении от центра атома. Таким образом, интеграл перескока $t_{ij}(\mathbf{R}) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) H \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$ между функциями на разных узлах в кристалле достаточно мал. Нужно также учитывать, что одночастичные состояния должны удовлетворять теореме Блоха:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.49}$$

Атомная орбиталь не удовлетворяет данному выражению. В самом простом случае ему удовлетворяет линейная комбинация из атомных орбиталей:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \qquad (1.50)$$

где *N* обозначает количество узлов в кристалле. Элементы матрицы гамильтониана в **k**-пространстве могут быть найдены как:

$$H_{mn}(\mathbf{k}) = \int \psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (1.47)

Подставляя в (1.51) разложение (1.50) в конечном итоге можно прийти к выражению:

$$H_{mn}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \phi_m^*(\mathbf{r}) H \phi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{R}} t_{mn}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.$$
 (1.48)

Дисперсию электронов $E(\mathbf{k})$ можно найти путем диагонализации матрицы гамильтониана. В эмпирическом подходе параметры $t_{mn}(\mathbf{R})$ пытаются подобрать таким образом, чтобы результат расчета совпадал с экспериментом.

В модельных подходах, к примеру, в модели Хаббарда, гамильтониан метода сильной связи чаще представлен с использованием формализма вторичного квантования:

$$H = \sum_{ijmn} t_{ij}^{mn} c_{im}^{\dagger} c_{jn} , \qquad (1.49)$$

где t_{ij}^{mn} называется эффективным параметром перескока, который описывает взаимодействие между орбиталью *m* на узле *i* и орбиталью *n* на узле *j*, c_{im}^{\dagger} и c_{jn} являются операторами рождения и уничтожения электрона на орбитали *m* атома *i* и на орбитали *n* атома *j*, соответственно. По аналогии с (1.50), эти операторы подчиняются выражениям:

$$c_{n\mathbf{k}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{j}} c_{jn}^{\dagger}, \qquad (1.50)$$

$$c_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{j}} c_{jn} \,. \tag{1.51}$$

Максимально локализованные функции Ванье

Для использования модели сильной связи в расчетах, мы должны найти набор параметров $t_{mn}(\mathbf{R})$, которые бы давали нам дисперсию электронов, сопоставимою с рассчитанной из первых принципов. На практике же, сначала, из каких-либо соображений, находят набор атомных функций в реальном пространстве, и уже с их помощью получают набор параметров перескока. Одним из вариантов такого подхода является построение функций Ванье на основе одночастичных функций Кона-

Шэма из расчета ТФП. Функции Ванье полезны не только в качестве базиса для модельных гамильтонианов, но и в качестве инструмента для оценки характера химических связей. Функция Ванье может быть представлена в виде:

$$\omega_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\varphi_n(\mathbf{k}) - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \qquad (1.52)$$

где $\varphi_n(\mathbf{k})$ это произвольный фазовый множитель, периодичный в обратном пространстве, с точностью до которого определена одночастичная волновая функция. Можно отметить, что данное определение функции Ванье получается применением обратного Фурье преобразования к выражению (1.50). Произвол в выборе фазового множителя приводит к тому, что получающаяся функция Ванье не является уникальной. Также учтем, что в случае, когда мы рассматриваем не одно, а *J* одночастичных состояний, существует инвариантность оператора следа по отношению к унитарному преобразованию среди этого подмножества функций для каждого **k**. Таким образом наиболее общее выражение для преобразования Блоховских орбиталей в функции Ванье имеет вид:

$$\omega_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \qquad (1.53)$$

$$\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{J} U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \qquad (1.58)$$

где $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ является произвольной унитарной матрицей размерности *J*.

Существует несколько методик нахождения оптимальных матриц $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$. Среди них выделяется метод максимальной локализации [20], в ходе которого унитарные матрицы выбираются таким образом, чтобы минимизировать функционал:

$$\Omega = \sum_{n} [\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2] = \sum_{n} [\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2], \qquad (1.59)$$

где $\langle r^2 \rangle_n$ – среднее значение квадрата оператора координаты, а $\bar{\mathbf{r}}_n^2$ – квадрат среднего значения оператора координаты Ванье орбитали. Сам функционал является суммой дисперсий функций Ванье относительно их центра и отражает меру их локализации.

Для минимизации этого функционала мы должны найти градиент $d\Omega/dW$ по отношению к бесконечно малому унитарному повороту набора Блоховских функций:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{m} dW_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$
 (1.60)

где *dW* это бесконечно малая антиэрмитовая матрица. Для искомых матриц получаем:

$$U_{mn}^{(\mathbf{k})} = \delta_{mn} + dW_{mn}^{(\mathbf{k})}.$$
 (1.541)

При реализации данного подхода с помощью метода перевала и движении в направлении, противоположном направлению градиента, в конечном итоге мы придем к набору $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$, которые минимизируют Ω . После этого данные матрицы используются для построения функций Ванье.

Для нахождения параметров перескока $t_{mn}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{0}m | H | \mathbf{R}n \rangle$ необходимо вычислить обратное Фурье преобразование выражения (1.51):

$$t_{mn}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}) H \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$$
$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{l=1}^{J} U_{ml}^{\dagger(\mathbf{k})} E_{l}(\mathbf{k}) U_{ln}^{(\mathbf{k})}, \qquad (1.55)$$

где N это число **k**-точек в сетке, а $E_l(\mathbf{k})$ это дисперсия электронов зоны l, полученная из расчета ТФП.

1.3 Расчет колебательных характеристик с помощью метода замороженных фононов

Колебательные спектры позволяют оценить структурно-динамические свойства материалов. Для их исследования используют инфракрасное поглощение, рассеяние света, рассеяние нейтронов. Колебательные характеристики зависят и от электронной структуры, так как электроны определяют изменение в энергии при смещении атома материала от его равновесного положения. Расчеты колебательных спектров основываются на данных, получаемых в ходе обычного расчета электронной структуры.

Одним из наиболее простых методов расчета колебательных характеристик является метод замороженных фононов, имеющий в своей основе метод конечных разностей [21]. Суть его заключается в том, чтобы явно посчитать силы, действующие между атомами соединения при смещении атомов из их положений равновесия. Эти данные позволяют провести расчет матрицы силовых постоянных соединения.

Силы, действующие на атомы, можно получить из расчета по методу теории функционала плотности:

$$F_{\alpha}(jl) = -\frac{\partial E}{\partial R_{\alpha}(jl)}, \qquad (1.56)$$

где $R_{\alpha}(jl)$ является α компонентой радиус вектора *j*-го атома из *l*-ой ячейки, а $F_{\alpha}(jl) - \alpha$ компонентой силы, действующей на данный атом.

Матрицу силовых постоянных можно найти, продифференцировав силы по атомным смещениям:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl,j'l') = -\frac{\partial F_{\beta}(j'l')}{\partial R_{\alpha}(jl)}.$$
(1.57)

Численно матрицу силовых постоянных можно найти с помощью метода конечных разностей:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl,j'l') \approx -\frac{F_{\beta}(j'l';\Delta R_{\alpha}(jl)) - F_{\beta}(j'l')}{\Delta R_{\alpha}(jl)}, \qquad (1.58)$$

где $F_{\beta}(j'l'; \Delta R_{\alpha}(jl))$ представляет собой β компоненту силы, действующую на атом с радиус вектором $\mathbf{R}(j'l')$ при небольшом отклонении $\Delta R_{\alpha}(jl)$ атома с радиус вектором $\mathbf{R}(jl)$ от его равновесного положения. $F_{\beta}(j'l')$ обычно полагается равной нулю. Данная матрица силовых постоянных позволяет рассчитать фононные моды при любом заданном волновом векторе **q**. Чтобы рассчитать силы, действующие на атом *i*, мы смещаем его на небольшое расстояние от положения равновесия и, использовав стандартный расчет по методу теории функционала плотности, находим эти силы.

Такого рода метод контролируемого смещения каждого атома в соединении является простым в реализации по сравнению с методами линейного отклика. Однако, недостатком такого подхода является то, что для правильного описания матрицы силовых постоянных необходимо использовать большие суперячейки. Это связанно с периодическими граничными условиями, налагаемыми на элементарную ячейку соединения. Смещение одного атома в элементарной ячейке приводит к дублированию такого же смещения в окружающих ячейках, что приводит к неточности в значении силовых постоянных.

1.4 Методы молекулярной динамики

Классическая молекулярная динамика является удобным подходом для расчета свойств систем с большим количеством атомов. Преимуществом данного метода является простота расчета динамических свойств системы. Недостатком же является большое количество подгоночных параметров, которые выбираются так, чтобы результат соответствовал уже известным экспериментальным данным, либо данным, полученным из первопринципных расчетов.

В основе подхода молекулярной динамики лежат классические уравнения движения, решая которые мы шаг за шагом приходим к равновесному состоянию:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \qquad \mathbf{f}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i},$$
 (1.59)

где m_i и r_i это масса и координата *i*-того атома, соответственно, U это потенциальная энергия системы, зависящая от координат всех атомов, и \mathbf{f}_i это сила, действующая на *i*-тый атом.

Общую потенциальную энергию обычно делят на два вида: зависящую от связей внутри соединения (bonded) и зависящую только от координат атомов (non-bonded). Последнюю обычно представляют в виде:

$$U_{nb}(\mathbf{r}^N) = \sum_i u(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \cdots.$$
(1.60)

Член $u(\mathbf{r}_i)$ представляет из себя воздействие внешнего приложенного поля на систему. Обычно при расчетах учитывают лишь парный потенциал $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ и отбрасывают взаимодействия более высокого порядка. Наиболее часто применяющимся и простым потенциалом данного типа является потенциал Леннарда-Джонса:

$$v(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right], \qquad (1.68)$$

где ε и σ это подгоночные параметры. Если в системе присутствуют заряженные ионы, то необходимо также учитывать электростатические силы:

$$v^{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_o r_{ij}},\tag{1.69}$$

где q это заряд а ϵ_o это электрическая постоянная. Также нужно отметить, что при наличии электростатических сил в ячейках с периодичными граничными условиями, становится необходимым учитывать вклад от дальнодействующих кулоновских сил, к примеру, с помощью метода Эвальда [22].

Зависящую от связей и углов часть потенциальной энергии наиболее просто можно выразить как:

$$U = \sum_{\text{связи}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{\text{углы}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2.$$
(1.70)

Оба члена имеют квадратичную форму отклонений от равновесного значения с определенными коэффициентами жесткости. Первый отвечает за изменения в длине связанных атомов, в то время как второй отвечает за изменения в относительном положении двух соседних связей. Однако, данный вид потенциала является сильным упрощением и в большинстве случаев требуется больше членов более сложного вида.

После того, как будет задан вид потенциальной энергии, нам остается лишь рассчитать силы, действующие на каждый атом. Зная эти силы, мы можем проследить за эволюцией системы во времени. Одним из способов достижения этой цели является алгоритм Верле [23]:

$$\mathbf{p}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{f}_i(t)\delta t, \qquad (1.611)$$

$$\mathbf{r}_{i}(t+\delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \mathbf{p}_{i}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)\delta t/m_{i}, \qquad (1.622)$$

$$\mathbf{p}_{i}(t+\delta t) = \mathbf{p}_{i}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{f}_{i}(t+\delta t)\delta t.$$
(1.63)

После шага (1.72) производится расчет сил $\mathbf{f}_i(t + \delta t)$ на основе полученных положений атомов, после чего эти силы используются в (1.73).

1.5 Расчет фононов с помощью методов молекулярной динамики

Расчет фононных дисперсионных кривых требует построения динамической матрицы. Обычно ее получают путем расчета производных используемого потенциала по смещениям атомов, однако при этом не учитываются температурные и ангармонические эффекты. Одним из альтернативных методов расчета динамической матрицы является наблюдение за движением атомов в молекулярно-динамической симуляции, что является достаточно тривиальной задачей [24]. В данном подходе естественным образом учитываются температурные и ангармонические эффекты.

Данный метод основан на расчете коэффициентов решеточной функции Грина в обратном пространстве:

$$G_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \langle \tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q})\tilde{u}_{k'\beta}^*(\mathbf{q})\rangle, \qquad (1.64)$$

где $\tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l} u_{lka} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{l})$ это атомные смещения в обратном пространстве, вычисленные на основе Фурье преобразования атомных смещений в реальном пространстве. Матрицу силовых констант можно получить через:

$$\Phi_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = k_B T[G^{-1}(\mathbf{q})]_{k\alpha,k'\beta}, \qquad (1.65)$$

что автоматически позволяет нам вычислить интересующую нас динамическую матрицу в обратном пространстве:

$$D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}), \qquad (1.66)$$

диагонализация которой позволяет получить собственные фононные частоты и вектора фононных смещений в интересующей нас точке **q** зоны Бриллюэна.

Данный метод позволяет получить динамическую матрицу и фононные дисперсионные кривые напрямую из молекулярно-динамического расчета. Отслеживая смещения атомов во время симуляции, мы можем вычислить значения коэффициентов функции Грина в обратном пространстве, что, в конечном счете, дает нам динамическую матрицу.

Глава 2. Динамика решетки двумерного черного фосфора в присутствии одновалентных примесей

Успехи в получении ультратонких слоев черного фосфора привели к возросшему со стороны исследователей интересу к изучению его электронных свойств [25-33]. Наличие достаточно большой энергетической щели [34,35] и высокие показатели подвижности носителей заряда [26-30, 32] делают из двумерного черного фосфора подходящий материал для его использования в новых полупроводниковых устройствах. В то же время, нетипичные для такого рода двумерного материала свойства, такие как сильная анизотропия электронных свойств и их зависимость от количества слоев, открывают новые возможности для теоретических исследований [34-38]. Необходимо отметить, что влияние окружающей среды играет важную роль в производительности потенциальных двумерных электронных устройств. В отличие от других известных двумерных материалов, двумерный черный фосфор обладает высокой реактивностью [30, 31, 39, 40], что приводит к быстрому разложению материала при нормальных условиях [41]. Существующие теоретические исследования говорят о возможности двумерного черного фосфора формировать связи с одноатомными примесями (водород, фтор) [42-44]. В то же время, химический механизм и термодинамические условия, приводящие к разложению двумерного черного фосфора, остаются неизвестными. Это послужило мотивацией для систематического исследования химических свойств двумерного черного фосфора в присутствии типичных одновалентных примесей.

В данной главе описано первопринципное моделирование двумерного черного фосфора в присутствии одновалентных примесей фтора и водорода. Путем расчета квазичастичной зонной структуры и колебательных спектров был проведен анализ электронных свойств и динамики решетки двумерного черного фосфора, полностью покрытого примесными атомами.

2.1 Атомная структура

В графене, атомы углерода являются sp^2 гибридизованными, образуя ковалентные связи с тремя внутриплоскостными σ -орбиталями и одной p_z орбиталью, направленной перпендикулярно к плоскости графена. Адсорбция атомов поверхностью графена приводит к переходу атомов углерода из sp^2 гибридизованного состояния в sp^3 , причем для создания дополнительной σ -связи используется π -электрон. В случае двумерного черного фосфора, ситуация меняется.

В отличие от идеально ровного слоя графена, основное состояние двумерного черного фосфора можно представить либо в виде волнистого монослоя, либо в виде цепочки ковалентно связанных атомов фосфора, лежащих в двух различных плоскостях. Атомы фосфора, расположенные цепочкой в плоскости одного слоя, ковалентно связанны с атомами, лежащими в другом слое, формируя в итоге структуру двумерного черного фосфора. На Рисунке 2.1 представлены оптимизированные атомные структуры чистого и модифицированного двумерного черного фосфора, а также рассмотрена гибридизация атомов фосфора для разных случаев покрытия. Атомы фосфора имеют пять электронов, расположенных на 3p орбиталях, что приводит к sp^3 гибридизации. Три электрона участвуют в формировании трех ковалентных σ -связей с соседними атомами фосфора, в то время как два других электрона занимают неспаренную орбиталь, ориентированную вне плоскости. Внутри слоя расстояние между соседними атомами фосфора составляет 2.23 Å с углом между атомами в плоскости равным 95°, в то время как в случае атомов, расположенных в двух разных слоях, эти параметры равны 2.29 Å и 102°, соответственно.

Была проведена релаксация структур двумерного черного фосфора для различных случаев покрытия примесными атомами. В Таблицах 2.1–2.4 приведены структурные параметры двумерного черного фосфора, покрытого с одной, либо с двух сторон примесными одновалентными атомами водорода, либо атомами фтора. Покрытие чистого двумерного черного фосфора примесными атомами приводит к изменению гибридизации входящих в состав соединения атомов фосфора и к смене пространственной группы.

33



Рисунок 2.1 – Оптимизированные атомные структуры и примеры *sp*-гибридизации орбиталей атомов фосфора для чистого двумерного черного фосфора (a), а также для двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода с двух (b) и с одной (c) стороны. σ-орбитали, электронные пары и *p*_z-орбитали отмечены красным, синим и зеленым цветом, соответственно

2.2 Электронные свойства

Когда одновалентные примеси формируют ковалентную связь с фосфором, начинается перераспределение электронов между орбиталями (Рисунки 2.1b и 2.1c). В этом состоянии одна оорбиталь формирует ковалентную связь с примесным атомом, две другие формируют ковалентные связи с атомами фосфора внутри плоскости, и последняя орбиталь, занятая двумя электронами, формирует пару электронов, направленную в сторону соседнего слоя атомов фосфора.

Пространственная группа		Pma2 (28)	
a (Å)		3.290	
b (Å)		3.706	
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке			
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Р	0.000	3.479	0.000
Р	1.645	2.079	0.000
Р	0.000	0.155	2.574
Р	1.645	1.698	2.574
Н	0.000	0.019	4.028
Н	1.645	1.834	4.028

Таблица 2.2 – Структурные параметры двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода с двух сторон

Пространственная группа		ая группа Рт (6)	
a (Å)		3.292	
b (Å)		4.345	
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке			
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Р	0.000	3.175	1.432
Р	0.000	1.062	4.715
Р	1.646	2.532	4.507
Р	1.646	1.705	1.639
Н	0.000	0.963	6.147
Н	1.646	3.062	5.845
Н	0.000	3.275	0.000
Н	1.646	1.176	0.301

Пространственная группа		Pma2 (28)	
a (Å)		3.307	
b (Å)		3.820	
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке			
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Р	0.000	3.569	0.000
Р	1.653	2.161	0.000
Р	0.000	0.174	2.435
Р	1.653	1.737	2.435
F	0.000	0.026	4.047
F	1.653	1.885	4.047

Таблица 2.4 – Структурные параметры двумерного черного фосфора, покрытого атомами фтора с двух сторон

Пространственная группа		Pm (6)	
a (Å)		3.404	
b (Å)		4.117	
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке			
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Р	0.000	3.656	1.859
Р	0.000	0.122	4.294
Р	1.702	1.603	4.052
Р	1.702	2.175	1.619
F	0.000	0.149	5.914
F	1.702	2.117	5.586
F	0.000	0.048	0.324
F	1.702	2.196	0.000
На первом этапе рассмотрим ситуацию, при которой двумерный черный фосфор покрыт атомами водорода лишь с одной стороны (Рисунок 2.1с). В данном случае, ковалентная связь между плоскостями из атомов фосфора оказывается разрушенной, и, как следствие, расстояние связи между атомами фосфора из разных слоев увеличивается до 2.60 Å. Энергия связи между слоем атомов фосфора, покрытого атомами водорода, и чистым слоем равняется 0.59 эВ на один атом фосфора, что свидетельствует об относительной стабильности межплоскостных связей. Исчезновение ковалентной связи приводит к переходу из sp³ гибридизации в sp² в чистом атомном слое (Рисунок 2.1с), который, в свою очередь, разлагается на фосфорные цепочки с немного уменьшившимся расстоянием между атомами фосфора внутри цепочки (2.16 Å). Появление коллективизированных π -электронов в двумерном черном фосфоре, покрытого примесными атомами с одной стороны, вызывает сильные изменения в электронной структуре материала.

Для оценки упомянутых изменений в электронной структуре, была рассчитана плотность электронных состояний относительно уровня Ферми при одностороннем покрытии двумерного черного фосфора примесными атомами водорода, представленная на Рисунке 2.2. В частности, система становится металлической с конечной плотностью состояний на уровне Ферми, что является следствием вышеописанного поведения электронов атомов фосфора из чистого слоя.

В случае двухстороннего покрытия материала атомами водорода, σ -связи претерпевают изменения, похожие на изменения в случае одностороннего покрытия, но в данном случае это касается обоих слоев. При этом слои атомов фосфора, покрытые атомами водорода, не связанны ковалентно, как в чистом двумерном черном фосфоре, но, в то же время, они не связанны с помощью π - π связей, как в случае одностороннего покрытия. Связь между слоями становится заметно слабее, на что указывает увеличившееся расстояние связи между атомами фосфора в разных слоях, равное 2.98 Å и соответствующее меньшей энергии связи, равной 0.39 эВ на атом.

37



Рисунок 2.2 – Рассчитанная плотность электронных состояний, спроецированная на атомы фосфора, не связанные (красный) и связанные (синий) с примесными атомами водорода, и на примесные атомы водорода (зеленый) при одностороннем покрытии двумерного черного фосфора водородом

Значение энергии связи межслойных атомов на порядок больше, чем типичные значения дисперсионных связей, возникающих за счет взаимодействия Ван дер Ваальса. По величине, значение энергии межплоскостной связи в данном материале соответствует по порядку значению энергии водородной связи [45]. Более того, как видно из Рисунка 2.1b, лишь две σ-орбитали участвуют в формировании связей внутри плоскости атомов двумерного черного фосфора, и, следовательно, каждый слой разделяется на слабо связанные цепочки атомов водорода и фосфора, направленные вдоль направления «zigzag», соответствующее меньшему вектору ячейки. Вышеописанное ослабление межплоскостных связей создает возможность для скольжения плоскостей в горизонтальном направлении, в то время как слабые связи между отдельными цепочками могут привести к движению их относительно друг друга. Слабые взаимодействия между цепочками делают структуру более чувствительной по отношению к внешним факторам, что, в конечном счете, может привести к разложению материала на отдельные цепочки. Логично, что после разложения материала на отдельные цепочки, они продолжают существовать в пространстве из-за достаточно сильных химических связей внутри цепочки. Похожий механизм разложения двумерного черного фосфора в присутствии примесей был предложен в работе [43] и обозначен как «химические ножницы». Для более подробного анализа данного явления, мы провели анализ стабильности полностью покрытых структур, о результатах которого будет сказано далее.

Обсуждение результатов исследования двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода, можно обобщить на случай покрытия двумерного черного фосфора примесными атомами фтора. При одно- и двухстороннем покрытии двумерного черного фосфора атомами фтора были получены качественно похожие структуры по сравнению со случаем покрытия атомами водорода. Однако, энергии связи равняются 0.48 эВ и 0.40 эВ на атом фосфора для случая одно- и двухстороннего покрытия материала атомами фтора, а расстояния связи между атомами фосфора из разных слоев равняются 2.47 Å и 2.50 Å, соответственно.

На следующем этапе были рассчитаны структурные параметры и относительные энергии двух различных структур, полученных путем наложения определенных ограничений симметрии, для случая полного покрытия примесными атомами фтора и водорода. Результаты представлены в Таблице 2.5. Приведена разность энергий между этими структурами, расстояния между плоскостями атомов фосфора, точечные группы симметрии, и рассчитанная энергетическая щель.

Таблица 2.5 – Характеристики двух структурных конфигураций (I и II) двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами водорода (PH) и фтора (PF)

Структура	PH-I (PF-I)	PH-II (PF-II)
Полная энергия (мэВ/атом)	0 (0)	34.9 (13.8)
Расстояние между плоскостями (Å)	2.87 (2.19)	3.41 (2.40)
Расстояние между цепочками (Å)	2.88 (2.64)	2.83 (2.60)
Точечная группа симметрии	C _{1h}	D _{2h}
Энергетическая щель (эВ)	2.29 (2.27)	2.64 (1.83)

39

Как видно, межслойные и межцепочечные расстояния заметно меньше в случае примесных атомов фтора. Это предполагает усиление связи между плоскостями и между цепочками по сравнению со случаем примесных атомов водорода, и, следовательно, вносит существенный вклад в стабильность кристаллической структуры материала. Этот результат является ожидаемым, так как фтор обладает дополнительным 2*p* электроном, что вносит существенный вклад в усиление связей, в частности в силу Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Также необходимо отметить возможность существования различных метастабильных структур, связанных с различными положениями примесных атомов водорода (фтора), что влияет на межцепочечные расстояния. В Таблице 2.6 и 2.7 представлены группа симметрии, структурные параметры и координаты атомов для метастабильных состояний двумерного черного фосфора, модифицированного примесными атомами водорода, либо фтора.

В первом случае, когда атомам примеси требуется сохранять симметрию двумерного черного фосфора, результирующая структура (обозначенная как «II» в Таблице 2.5) немного выше по значению энергии, чем структура, полученная в результате отсутствия ограничений по симметрии («I» в Таблице 2.5). Это объясненяется дополнительным электростатическим отталкиванием между атомными цепочками в первом случае, что является следствием неспособности примесных атомов полностью минимизировать перекрытие между электронными плотностями. Отметим, что имеется возможность существования и других метастабильных структур, связанных с различными относительными положениями цепочек.

На следующем шаге нами была рассчитана электронная структура для различных модификаций двумерного черного фосфора. Обе полученные модификации двумерного черного фосфора демонстрируют качественно схожие результаты. В частности, материал является полупроводником с непрямой щелью шириной 2.3– 2.6 (1.8–2.3) эВ для случая примесных атомов водорода (фтора) на поверхности соединения.

40

Пространственная группа		Pmna (53)			
a (Å)		3.294			
b (Å)		4.317			
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке					
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)		
Р	0.000	3.980	1.398		
Р	1.647	2.495	1.398		
Р	0.000	0.336	4.807		
Р	1.647	1.822	4.807		
Н	0.000	4.309	0.000		
Н	1.647	2.166	0.000		
Н	0.000	0.008	6.206		
Н	1.647	2.151	6.206		

Таблица 2.6 – Структурные параметры метастабильного состояния двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода с двух сторон

Таблица 2.7 – Структурные параметры метастабильного состояния двумерного черного фосфора, покрытого атомами фтора с двух сторон

Пространственная группа		Pmna (53)		
a (Å)		3.421		
b (Å)		4.095		
Декартовы координаты атомов в элементарной ячейке				
Тип атома	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	
Р	0.000	3.818	1.597	
Р	1.711	2.325	1.597	
Р	0.000	0.277	3.995	
Р	1.711	1.770	3.995	
F	0.000	4.070	0.000	
F	1.711	2.073	0.000	
F	0.000	0.025	5.592	
F	1.711	2.023	5.592	

На Рисунке 2.3 представлен электронный спектр чистого двумерного черного фосфора и зона Бриллюэна с обозначениями высокосимметричных направлений, по которым вычислялся спектр. Буквами отмечены высокосимметричные точки. В данном случае ширина запрещенной зоны составляет 1.6 эВ. Максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости обозначены как VBM и CBM, соответственно.

На Рисунках 2.4 и 2.5 представлены электронные спектры двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами водорода и фтора, соответственно. Отметим, что для каждого случая ширина запрещенной зоны увеличивается по сравнению со случаем чистого двумерного черного фосфора.



Рисунок 2.3 – Электронный спектр, рассчитанный для чистого двумерного черного фосфора. Показана зона Бриллюэна и соответствующий путь вдоль высокосимметричных точек. VBM – максимум валентной зоны, CBM – минимум зоны

проводимости



Рисунок 2.4 – Электронные спектры, рассчитанные для двух структурных конфигураций двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами водорода.

VBM – максимум валентной зоны, CBM – минимум зоны проводимости



Рисунок 2.5 – Электронные спектры, рассчитанные для двух структурных конфигураций двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами фтора. VBM – максимум валентной зоны, CBM – минимум зоны проводимости

В отличие от чистого двумерного черного фосфора, являющегося полупроводником с прямой энергетической щелью [34, 35], края энергетических зон расположены рядом с X и Y точками и с X и Г точками для валентной зоны и зоны проводимости в структуре с примесными атомами водорода и фтора, соответственно. Присутствие достаточно большой энергетической щели, большей, чем для случая чистого двумерного черного фосфора [33–35], предполагает относительную стабильность полученных структур по отношению к последующим преобразованиям атомных цепочек, модифицированных примесями. Обратная ситуация наблюдается в соединении синего фосфора, покрытого водородом, являющегося металлом [46]. Таким образом, можно исключить возможность структурного перехода из двумерного черного фосфора в синий фосфор при покрытии материала атомами водорода либо фтора.

2.3 Динамика решетки

Рассмотрим динамику решетки и структурную устойчивость полученных структур двумерного черного фосфора с примесями. Для этого нами были рассчитаны динамические матрицы исследуемых структур на основе метода замороженных фононов, описанного в главе 1. На Рисунке 2.6 представлены рассчитанные дисперсионные кривые и парциальные плотности фононных состояний для стабильной и метастабильной структуры двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода с двух сторон. Парциальные плотности состояний построены отдельно для атомов фосфора и водорода, и отдельно для внутриплоскостных и внеплоскостных колебаний атомов. На Рисунке 2.7 представлены рассчитанные дисперсионные кривые и парциальные плотности фононных состояний для стабильной и метастабильной структуры двумерного черного фосфора, покрытого атомами фтора с двух сторон. Парциальные плотности состояний построены отдельно для атомов фосфора, и отдельно для внутриплоскостных коной и метастабильной структуры двумерного черного фосфора, покрытого атомами фтора с двух сторон. Парциальные плотности состояний построены отдельно для атомов фосфора и фтора, и отдельно для внутриплоскостных и внеплоскостных колебаний атомов.



Рисунок 2.6 – Фононные спектры и парциальные плотности состояний двух структурных конфигураций двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами водорода. Парциальная плотность состояний спроецирована на внутриплоскостные (ху) и внеплоскостные (z) моды, ассоциируемые с колебаниями атомов фосфора и водорода. Пунктирные линии отвечают мнимым модам



Рисунок 2.7 – Фононные спектры и парциальные плотности состояний двух структурных конфигураций двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами фтора. Парциальная плотность состояний спроецирована на внутриплоскостные (ху) и внеплоскостные (z) моды, ассоциируемые с колебаниями атомов фосфора и фтора. Пунктирные линии отвечают мнимым модам

Как можно заметить, структуры обоих типов («І» и «ІІ») демонстрируют схожие особенности спектров в их действительной части. Высокочастотную часть занимают состояния, принадлежащие внутриплоскостным колебаниям примесных атомов для соединения с водородом. Для соединения с примесными атомами фтора, в высокочастотную часть подмешиваются состояния, принадлежащие внеплоскостным колебаниям атомов фосфора. Низкочастотную часть в обоих соединениях занимают состояния внеплоскостных колебаний атомов фосфора. Для структуры с водородом фононные спектры демонстрируют наличие двух запрещенных щелей, от 200 до 380 см⁻¹ и от 450 до 550 см⁻¹. Структуры с примесными атомами фтора демонстрируют наличие одной запрещенной щели в диапазоне от 500 до 700 см⁻¹ и одной узкой запрещенной щели в районе 350 см⁻¹.

Спектры, относящиеся к метастабильным структурам (PH-II и PF-II) имеют мягкие моды на протяжении всей зоны Бриллюэна (отмечены пунктиром), что свидетельствует о полной нестабильности данных структур при отсутствии внешнего воздействия. Похожее поведение, однако менее ярко выраженное, демонстрирует основное состояние двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода (PH-I). В данном случае, мягкие моды получаются в основном за счет внеплоскостных колебаний атомов фосфора (что можно заключить из парциальной плотности состояний на Рисунок 2.6а). Мягкие моды наблюдаются лишь вдоль S–Y направления зоны Бриллюэна. Метастабильное состояние двумерного черного фосфора с примесными атомами фтора частично стабилизируется за счет взаимодействия колебаний примеси с атомами фосфора. В случае примесных атомов водорода ситуация меняется, и в низкочастотной части спектра имеются большие плотности фононных состояний внеплоскостных колебаний атомов фосфора. Таким образом при формировании метастабильных структур более стабильным оказывается соединение с фтором.

Эти результаты позволяют нам сделать вывод, что покрытие двумерного черного фосфора водородом не приводит к появлению новых, динамически стабильных двумерных структур. Тем не менее, отсутствие мнимых мод в Г–Ү направлении (вдоль направления цепочек), не исключает возможность существования стабильных структур в виде отдельных цепочек из атомов водорода и фосфора. Таким образом, можно ожидать, что после полного покрытия двумерного черного фосфора атомами водорода, структура разлагается на отдельные слабо связанные PHцепочки, не смотря на наличие заметного межцепочечного взаимодействия, о чем было сказано выше.

Такого рода поведение может быть расценено как один возможных вариантов потери устойчивости двумерного черного фосфора в присутствии примесных атомов водорода. Качественно другой результат наблюдается для основного состояния структуры двумерного черного фосфора с примесными атомами фтора (PF-I). В данном случае, мягкие моды отсутствуют в фононном спектре, что говорит о стабильности атомной структуры. Такое различное поведение динамики решетки этих двух модификаций двумерного черного фосфора может быть объяснено более сильным межцепочечным взаимодействием в случае покрытия материала примесными атомами фтора, о чем было сказано ранее.

2.4 Выводы

- Одностороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к переходу атомов фосфора из *sp*³ в *sp*² гибридизованное состояние и делает структуру металлической.
- Двухстороннее покрытие двумерного черного фосфора одновалентными примесями приводит к разложению структуры на цепочки из атомов фосфора и примесных атомов. Эти цепочки слабо связанны между собой посредством водородоподобных связей.
- 3. В случае примесных атомов водорода фононные спектры полностью покрытого примесями двумерного черного фосфора имеют две запрещенных щели, от 200 до 380 см⁻¹ и от 450 до 550 см⁻¹, в то время как для примесных атомов фтора имеется запрещенная щель в диапазоне от 500 до 700 см⁻¹ и одна узкая запрещенная щель в районе 350 см⁻¹.

Результаты данной главы были опубликованы в статье (Boukhvalov D. W. et al. Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: a first principles study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 15209–15217).

Глава 3. Особенности плазмонных возбуждений двумерных материалов на основе пниктидов

3.1 Анизотропные плазмонные возбуждения в двумерном черном фосфоре

Двумерный черный фосфор является перспективным материалом для использования в качестве основы в электронных и оптических устройствах [47–49]. Он высокоанизотропен, имеет прямую энергетическую щель, зависящую от количества слоев и обладает высокой мобильностью носителей заряда [25–31, 50]. Эти качества делают двумерный черный фосфор перспективным плазмонным материалом [51–53]. Ожидается, что в нем будут проявляться низкодисперсные регулируемые плазмонные поляритоны [54–56].

Электрон-электронные взаимодействия и их экранирование играют ключевую роль в определении ряда свойств материалов. Среди них: большой спектр оптических свойств, начиная с запрещенной энергетической щели и заканчивая коллективными возбуждениями [57], проводимость носителей заряда [58], сверхпроводимость [59, 60], *sp*-магнетизм [61–63] и т.д. Некоторые аспекты кулоновского экранирования в двумерном черном фосфоре уже были исследованы. Работа по изучению статического экранирования в допированном электронами двумерном черном фосфоре показала, что, не смотря на высокую анизотропию энергетических зон, в статическом пределе экранирование остается изотропным [8]. Динамическое экранирование же, напротив, демонстрировало высокую анизотропию. Данные прогнозы были экспериментально подтверждены с помощью EELS, но уже в контексте объемного материала [64]. Некоторые другие аспекты электронного экранирования в двумерном черном фосфоре также были исследованы в работах [65, 66].

До настоящего времени, экранирование в двумерном черном фосфоре было исследовано в рамках приближения случайных фаз для диэлектрической функции [8, 65, 66]. Более того, всегда была использована простая форма кулоновского взаимодействия в обратном пространстве ($V \sim 1/q$), что соответствует длинноволновому приближению (q \rightarrow 0). В этом приближении диэлектрическая функция имеет вид скалярной величины $\epsilon(q) = 1 - V(q)\Pi(q)$. Таким образом, не учитываются микроскопические эффекты, которые проявляются на коротких расстояниях. И хотя в приближении случайных фаз поляризуемость $\Pi(q)$ имеет матричную форму в базисе гамильтониана сильной связи [65], этого недостаточно для того, чтобы учесть все микроскопические эффекты в $\epsilon(q)$. В то же время, эффекты экранирования за пределами длинноволнового приближения представляют особый интерес. К примеру, они важны для описания систем с помощью многочастичных гамильтонианов и для процессов рассеяния, включающих перенос больших импульсов. В двумерной плазмонике микроскопические эффекты особенно важны для учета межслоевых взаимодействий, что приводит к существованию нескольких плазмонных мод [58]. К настоящему времени локальные кулоновские взаимодействия были учтены лишь в виде параметров [62].

В данной части работы представлено исследование экранирования в двумерном черном фосфоре с учетом эффектов, лежащих за пределами длинноволнового приближения. Для этого была рассчитана статическая микроскопическая диэлектрическая функция черного фосфора для разного количества слоев, от 1 до 3, а также короткодействующее и дальнодействующее экранирование кулоновских взаимодействий между различными орбиталями. Был использован формализм модели сильной связи в совокупности с кулоновским взаимодействием, рассчитанным на основе реалистичного распределения зарядовой плотности в реальном пространстве. Также, на основе полученной микроскопической диэлектрической функции, определенной для всей зоны Бриллюэна, были рассчитаны плазмонные спектры для черного фосфора с различным количеством слоев.

3.1.1 Неэкранированное кулоновское взаимодействие

Классический вид двумерного кулоновского взаимодействия $V(q) = 2\pi e^2/q$ не подходит для описания эффектов при волновых векторах $q \ge 1/a_0$, где a_0 это размер ячейки. Для адекватного описания взаимодействий вне рамок длинноволнового приближения, необходимо учитывать угловую и радиальную зависимость электронной плотности на коротких расстояниях. Принимая во внимание тот факт, что основной вклад в состояния у минимума зоны проводимости и у максимума валентной зоны дают p_z электроны (схематически представленные на Рисунке 3.1), неэкранированное кулоновское взаимодействие между одноэлектронными орбиталями, находящимися на узлах *i* и *j* может быть вычислено как:

$$V_{ij} = e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |w_i(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} |w_j(\mathbf{r}')|^2, \qquad (3.1)$$

где $w_i(\mathbf{r})$ является функцией Ваннье полученной с помощью проектирования Блоховских функций на орбитали с p_z симметрией, локализованные на атомах фосфора. В наших расчетах были использованы функции Ваннье, полученные на основе расчетов GW_0 в работе [67]. Интегралы в уравнении (3.1) рассчитывались численно.



Рисунок 3.1 – Кристаллическая структура однослойного черного фосфора со схематичным представлением p_z орбиталей

На Рисунке 3.2 представлено рассчитанное неэкранированное кулоновское взаимодействие между p_z орбиталями атомов фосфора в объемном черном фосфоре для разных пар узлов. Принимая во внимание тот факт, что p_z орбитали сильно анизотропны, что схематично представлено на Рисунке 3.1, мы разделяем взаимодействия на внутрислоевые и межслоевые.



Рисунок 3.2 – Неэкранированное кулоновское взаимодействие $V_{ij}(r)$, рассчитанное между p_z -подобными орбиталями в черном фосфоре. Синие точки соответствуют взаимодействиям между орбиталями одного слоя, в то время как красные точки обозначают взаимодействия между орбиталями в разных слоях. Внутрислойные взаимодействия интерполированы синей линией. Черная линия показывает классический закон Кулона e^2/r

Как видно из Рисунка 3.2, рассчитанные внутрислоевые взаимодействия (синяя линия) отличаются от e^2/r (черная линия) на коротких расстояниях. Чтобы использовать эти данные в наших расчетах диэлектрической функции, нам необходимо выполнить Фурье-преобразования данного потенциала в обратное пространство. Соответствующее Фурье-преобразование выглядит как:

$$V(\mathbf{q}) = \int_{S} d^{2}r \, V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{2\pi e^{2}}{q} \int_{0}^{\infty} d(qr) J_{0}(qr) \,, \tag{3.2}$$

Интеграл в уравнении (3.2) может быть выражен через:

$$\int dx J_0(x) = x J_0(x) + \frac{1}{2} \pi x \{ H_0(x) J_1(x) - H_1(x) J_0(x) \} + C = \Lambda_0(x) + C, \quad (3.3)$$

где C – произвольная константа, $J_0(x), J_1(x), H_0(x), H_1(x)$ – функции Бесселя и Струве нулевого и первого порядка, соответственно.



Рисунок 3.3 – Функция $\Lambda_0(x)$, определенная в уравнении (3.3)

Соответствующая функция $\Lambda_0(x)$ представлена на Рисунке 3.3. Видно, что $\Lambda_0(x)|_0^{\infty} = \Lambda_0(\infty) - \Lambda_0(0) = 1$, что означает $V(q) = 2\pi e^2/q$.

Для дальнейших вычислений удобно будет разделить интеграл V(q) на короткодействующую и дальнодействующую части $V(q) = V_{sr}(q) + V_{lr}(q)$:

$$V_{sr}(q) = \frac{2\pi e^2}{q} \int_0^{qR_{cut}} d(qr) J_0(qr) = \frac{2\pi e^2}{q} \Lambda_0(qR_{cut}),$$
(3.4)

И

$$V_{lr}(q) = \frac{2\pi e^2}{q} \int_{qR_{cut}}^{\infty} d(qr) J_0(qr) = \frac{2\pi e^2}{q} - V_{sr}(q) = \frac{2\pi e^2}{q} \{1 - \Lambda_0(qR_{cut})\}, \quad (3.5)$$

где мы ввели дополнительный параметр в виде радиуса отсечки R_{cut} .

Для случая дискретной решетки, интегрирование в интеграле (3.4) нужно заменить на суммирование по узлам решетки. На больших расстояниях длинноволновое приближение позволяет использовать интегральные формулы, полученные ранее. Таким образом, окончательное выражение для матрицы Фурье-образа неэкранированного кулоновского взаимодействия в базисе гамильтониана модели сильной связи будет выглядеть следующим образом:

$$V_{ij}(\mathbf{q}) = S \sum_{k} V_{ij}(\mathbf{R}_{0k}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{0k}} + \frac{2\pi e^2}{q} \{1 - \Lambda_0(qR_{cut})\},$$
(3.6)

где *S* это площадь элементарной ячейки, $V_{ij}(\mathbf{R}_{0k})$ это неэкранированное кулоновское взаимодействие между *i*-ой орбиталью в исходной ячейке и *j*-ой орбиталью в ячейке с вектором трансляции \mathbf{R}_k , а суммирование ведется по узлам решетки вплоть до радиуса отсечки R_{cut} , отделяющего дальнодействующую и короткодействующую части.

3.1.2 Диэлектрическая функция

Частотно-зависимая диэлектрическая матрица $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ в рамках приближения случайных фаз, определенная через вектор переноса импульса **q** может быть записана как [68]:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \delta_{ij} - \sum_{k} V_{ik}(\mathbf{q}) \Pi_{kj}(\mathbf{q},\omega), \qquad (3.7)$$

где $V_{ik}(\mathbf{q})$ это матрица кулоновских взаимодействий, определенная в уравнении (3.6), и $\Pi_{kj}(\mathbf{q}, \omega)$ это матрица одночастичной поляризуемости. Необходимо отметить, что в данном подходе мы не учитываем эффекты локального поля. Матрица поляризуемости в базисе локализованных орбиталей (или базисе функций Ваннье) выглядит как [68]:

$$\Pi_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \frac{g_s}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{k},mn} \frac{f_m(\mathbf{k}) - f_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_m(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega + i\eta} \times C_{im}(\mathbf{k}) C_{in}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) C_{jm}^*(\mathbf{k}) C_{jn}(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \qquad (3.8)$$

где $C_{im}(\mathbf{k})$ это вклад *i*-ой функции Ваннье $w_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ в собственный вектор гамильтониана $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с энергией $E_m(\mathbf{k})$:

$$\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i} C_{im}(\mathbf{k})\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \qquad (3.9)$$

где:

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} w_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \qquad (3.10)$$

В уравнении (3.8) $g_s = 2$ это множитель вырождения по спину, Ω_0 это площадь элементарной ячейки, $f_m(\mathbf{k}) = (\exp[(E_m(\mathbf{k}) - \mu)/k_BT] + 1)^{-1}$ число заполнения в распределении Ферми-Дирака, μ это химический потенциал, который зависит от концентрации допированных носителей заряда n, и η отвечает за размытие. Концентрация допированных носителей заряда рассчитывалась как $n = N_{dop}/(N_kS)$, где N_{dop} это количество допированных носителей заряда, N_k это количество **k**-точек в сетке интегрирования и S это площадь элементарной ячейки. В наших расчетах мы использовали значения T = 300 K, $\eta = 5$ мэВ и $n = 10^{13}$ см⁻² для электронного и дырочного допирования. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено на сетке, включающей в себя порядка 10^6 **k**-точек.

Для расчета матрицы поляризуемости $\Pi_{ij}(\mathbf{q},\omega)$ нам необходимо знать собственные значения $E_m(\mathbf{k})$ и собственные вектора $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ одночастичного гамильтониана. Для точного расчета интегралов по зоне Бриллюэна, эти величины должны быть определены на плотной сетке **k**-точек. Такого рода расчеты сложно выполнить первопринципными методами, поэтому мы воспользовались методом модельного гамильтониана, среди достоинств которого можно выделить относительную быстроту расчетов. Для двумерного черного фосфора был использован гамильтониан метода сильной связи с одним электроном на атоме, который был предложен в работе [67]:

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij}^{\parallel} c_i^{\dagger} c_j + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{\perp} c_i^{\dagger} c_j , \qquad (3.11)$$

где *i* и *j* это индексы узлов решетки, t_{ij}^{\parallel} и t_{ij}^{\perp} это внутрислоевой и межслоевой интеграл перескока между узлами *i* и *j*, а c_i^{\dagger} и c_j это операторы создания и уничтожения электрона на соответствующих узлах. Интегралы перескока t_{ij} были определены в работе [67] на основе первопринципных GW_0 вычислений таким образом, чтобы модель точно описывала дисперсию электронных состояний вблизи энергетической щели, которые в основном имеют p_z симметрию. Данная модель подходит для описания оптических свойств двумерного черного фосфора в широком спектральном диапазоне (вплоть до видимого света) и подходит для описания произвольного количества слоев. Зонная структура черного фосфора для разного количества слоев в рамках данной модели и возможные возбуждения в окрестности запрещенной зоны представлены на Рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Зонная структура одно-, двух- и трехслойного черного фосфора, полученная в модели сильной связи, которая использовалась в данном исследовании. Стрелками схематично представлены: 1) внутризонные, 2) межзонные и 3) электрон-дырочные возбуждения. Электронный допинг показан в качестве примера

Макроскопическая диэлектрическая функция $\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)$ может быть получена путем усреднения полной диэлектрической матрицы по всем орбитальным состояниям [68]:

$$\epsilon_M(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega), \qquad (3.12)$$

где *N* это количество состояний в элементарной ячейке.

На Рисунках 3.5–3.7 представлена макроскопическая диэлектрическая функция $\epsilon_M(\mathbf{q}) = \epsilon_M(\mathbf{q}, 0)$, рассчитанная для недопированного, *n*- и *p*-допированного однослойного черного фосфора. Можно отметить, что ϵ_M высокоанизотропна, что, в основном, является следствием анизотропии матрицы поляризуемости $\Pi_{ij}(\mathbf{q}, 0)$. По краям зоны Бриллюэна анизотропия экранирования достигает своего максимального значения $\epsilon_M(Y)/\epsilon_M(X) \approx 4$ для всех структур. Таким образом, анизотропия экранирования будет наиболее ярко выражена для волновых векторов, сопоставимых с обратным размером ячейки $|\mathbf{q}| \sim 1/a_0$. С другой стороны, вблизи центра зоны (в точке Г) диэлектрическая функция почти анизотропна, с $\epsilon_M(\mathbf{q} \to 0) \to \infty$ для допированного и $\epsilon_M(\mathbf{q} \to 0) = 1$ для недопированного однослойного черного фосфора, что согласуется с общими диэлектрическими свойствами двумерных материалов [69].

Действительно, для малых волновых векторов в допированном случае зависимость, согласно приближению Томаса-Ферми, выглядит как $\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + k/|\mathbf{q}|$, где $k = 2\pi e^2 N(E_F)$ это волновой вектор экранирования и $N(E_F)$ это плотность электронных состояний на уровне Ферми. Для недопированного случая, функция поляризации для малых волновых векторов может быть представлена в общем виде как $\Pi(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta}$, где $C_{\alpha\beta}$ это произвольный тензор. Учитывая, что $V \sim 1/q$, можно заметить, что $\epsilon_M(\mathbf{q} \to 0) = 1$. Также необходимо отметить, что качественно поведение макроскопической диэлектрической функции для всей зоны Бриллюэна не меняется для разного количества слоев.



Рисунок 3.5 – Макроскопическая статическая диэлектрическая функция $\epsilon_M(q_x, q_y)$, рассчитанная для допированного электронами монослоя черного фосфора. Для каждого случая показано распределение ϵ_M для всей зоны Бриллюэна.

Концентрация допированных носителей заряда соответствует $n = 10^{13}$ см⁻²



Рисунок 3.6 – Макроскопическая статическая диэлектрическая функция $\epsilon_M(q_x, q_y)$, рассчитанная для недопированного монослоя черного фосфора



Рисунок 3.7 – Макроскопическая статическая диэлектрическая функция $\epsilon_M(q_x, q_y)$, рассчитанная для допированного дырками монослоя черного фосфора. Концентрация допированных носителей заряда соответствует $n = 10^{13}$ см⁻²

3.1.3 Экранированное кулоновское взаимодействие

С помощью неэкранированного кулоновского взаимодействия $V_{ij}(\mathbf{q})$ и диэлектрической матрицы $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$, матрица экранированного кулоновского взаимодействия может быть посчитана в статическом пределе ($\omega = 0$) как:

$$W_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{p} \epsilon_{ip}^{-1}(\mathbf{q}, 0) V_{pj}(\mathbf{q}).$$
(3.13)

Матрица $W_{ii}(\mathbf{q})$ имеет вид:

$$W_{ij}(\mathbf{q}) = N_k^{-2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})\phi_{j\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|W|\phi_{i\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}')\phi_{j\mathbf{k}'-\mathbf{q}}(\mathbf{r}')\rangle, \qquad (3.14)$$

где N_k это количество **k**-точек в зоне Бриллюэна и:

$$\langle \dots |W| \dots \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) W \phi_{j\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\mathbf{k}'-\mathbf{q}}(\mathbf{r}')$$
(3.15)

это матричный элемент экранированного статического взаимодействия $W = W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; 0)$, описывающий взаимодействие электронов с орбитальными индексами *i* и *j* и импульсами **k** и **k**', в ходе которого происходит перенос импульса **q**.

На Рисунке 3.8 представлено рассчитанное экранированное кулоновское взаимодействие W_{00} в недопированном монослое черного фосфора. Экранирование наиболее ярко выражено на коротком расстоянии ($W_{00} / V_{00} \approx 0.6$), в то время как на расстояниях $r \ge 10$ Å взаимодействие выглядит неэкранированным. Анизотропия для экранирования выражена менее явно, чем для макроскопической диэлектрической функции. Взаимодействия вдоль направления «zigzag» (x) немного меньше, чем вдоль направления «armchair» (y). Экранированное взаимодействие на узле (W_{00}) и между ближайшими соседями (W_{01}) в монослое черного фосфора равняются 6.7 и 3.3 эВ, соответственно, что немного больше, чем полностью экранированные взаимодействия в графене [70]. Отметим, однако, что в данной работе мы в основном концентрировались на исследовании эффектов экранирования, вызванных состояниями фосфора с p_z симметрией, в то время как другие состояния симметрии p, также как и высокоэнергетические состояния, нами не учитывались.



Рисунок 3.8 – Диагональный элемент матрицы экранированного кулоновского взаимодействия *W* рассчитанной в реальном пространстве вдоль *x*- (синие точки) и *y*- (красные точки) направлений в однослойном черном фосфоре. Для сравнения показано неэкранированное взаимодействие *V*(*r*)

На Рисунке 3.9 представлена зависимость W_{00} и W_{01} от электронного допинга n_e в однослойном черном фосфоре. Можно заметить, что допирование значительно усиливает экранирование. При экспериментально достижимом допировании $n_e = 10^{14}$ см⁻², W_{00} и W_{01} достигают 3.5 и 0.7 эВ, соответственно. Качественно те же результаты достигаются при дырочном допировании.

Таблица 3.1 демонстрирует рассчитанные экранированные кулоновские взаимодействия для черного фосфора для разного количества слоев (от 1 до 3). Как и ожидалось, сила взаимодействия уменьшается с увеличением числа слоев. Это может быть связанно с усиленным экранированием, вызванным уменьшением ширины запрещенной зоны Δ , так как Δ вносит вклад в функцию поляризации как $\Pi_{ii}(\mathbf{q}, 0) \sim 1/\Delta$.



Рисунок 3.9 – Узельное (W_{00}) и первого порядка соседства (W_{01}) экранированные кулоновские взаимодействия в однослойном черном фосфоре как функция электронного допинга n_e . Красные и синие линии представлены для удобства

Таблица 3.1 – Рассчитанные узельные и соседние неэкранированные и экранированные кулоновские взаимодействия в двумерном черном фосфоре внутри одного слоя

Wei(pB)	Неэкрани-	Экранированные			$R_{\cdot \cdot}(\text{\AA})$	
<i>m</i> _l j(3D)	рованные	1 слой	2 слоя	Зслоя	n _{ij} (nj	
W ₀₀	10.85	6.74	5.96	5.64	0.0	
W ₀₁	5.88	3.27	2.73	2.63	2.22	
W ₀₂	6.20	5.06	4.30	4.07	2.24	
W ₀₃	4.03	2.37	1.88	1.84	3.31	
W ₀₄	3.82	2.88	2.30	2.21	3.47	

3.1.4 Плазмоны

При отсутствии внешнего поля, критерий существования осцилляций зарядовой плотности (плазмонов) может быть записан в виде следующего уравнения:

$$\int \epsilon(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0, \qquad (3.16)$$

где $\epsilon(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ это диэлектрическая функция в непрерывном представлении и $\phi(\omega, \mathbf{r}')$ это потенциал, вызванный осцилляциями заряда. В дискретном представлении, уравнение (3.16) может быть записано в виде векового уравнения:

$$\det[\epsilon_{mn}(\mathbf{q},\omega)] = 0, \qquad (3.17)$$

которое определяет плазмонный спектр системы. В присутствии плазмонного затухания плазмонный спектр будет удобнее определить через нахождение максимума функции потерь $L(\mathbf{q}, \omega) = -Im[1/\Pi_i \epsilon_i(\omega)]$, где $\epsilon_i(\omega)$ это *i*-ое собственное значение $\epsilon_{mn}(\mathbf{q}, \omega)$.

На Рисунках 3.10–3.12 представлена функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ для одно-, двухи трехслойного черного фосфора, рассчитанная для волновых векторов вплоть до 0.1 Å⁻¹ для x и y направлений и для энергий возбуждений $\omega > \Delta$, где Δ это запрещенная зона. Для всех структур наиболее ярко выражена классическая плазмонная мода $\omega \sim \sqrt{q}$, вызванная внутризонными переходами (тип 1 на Рисунке 3.4) в двумерном электронном газе. Видно, что плазмонная дисперсия анизотропна и подавлена в y-направлении как следствие анизотропии электронной структуры черного фосфора. Похожие результаты были получены ранее в длинноволновом приближении для одно и двухслойного черного фосфора с использованием низкоэнергетического континуума и гамильтонианов модели сильной связи [8, 65, 66]. Отклонения от зависимости $\omega \sim \sqrt{q}$ проявляются на расстоянии q < 0.05 Å и становятся более выражены с увеличением числа слоев. Как видно из Рисунков 3.13–3.14 для всех рассматриваемых систем, кроме основной плазмонной моды также существуют дополнительные, менее выраженные возбуждения $\omega < \sqrt{q}$, дисперсия которых имеет зависимость $L(\mathbf{q}, \omega) \sim q$ для обоих кристаллографических направлений. Такого рода возбуждения также проявляются в основном при q > 0.05 Å, и, таким образом, соответствуют коротким длинам волн. Технически, данные моды связанны с наличием недиагональных элементов в матрице поляризуемости $\Pi_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ (уравнение 3.8), и могут быть интерпретированы как внефазовые осцилляции электронной плотности внутри или между слоев. Описание этих особенностей черного фосфора требует использования более сложных моделей, чем низкоэнергетические, к примеру модель сильной связи.



Рисунок 3.10 – Функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ рассчитанная для однослойного черного фосфора. Левые и правые части каждого спектра соответствуют *y*- и *x*- направлениям, соответственно. Красная горизонтальная линия отмечает энергетическую щель для каждой из представленных систем. Для всех случаев был использован электронный допинг $n_e = 10^{13}$ см⁻²



Рисунок 3.11 – Функция потерь *L*(**q**, *ω*) рассчитанная для двухслойного черного фосфора



Рисунок 3.12 – Функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ рассчитанная для трехслойного черного фосфора

66

В длинноволновом пределе $(q \rightarrow 0)$ заряженный слой порождает кулоновский потенциал v(q) затухающий как e^{-qz} , где z это расстояние от слоя [71]. В контексте двумерных материалов это приводит к появлению акустических плазмонных мод с дисперсией $\omega \sim q$ в материалах с двумя слоями [72]. Данная мода была обнаружена в двухслойном черном фосфоре, однако она сильно подавлена, как и в двухслойном графене [66, 72, 73]. В нашем расчете матрица кулоновского потенциала была получена на основе первопринципных расчетов. На малых волновых векторах мы наблюдаем сильно подавленную акустическую плазмонную моду для всех рассматриваемых структур, даже для однослойного черного фосфора. Важно отметить, что полученные нами энергии плазмонных возбуждений, вызванных внутризонными переходами, немного недооценены. Такой результат является следствием того, что в нашей модели эффекты экранирования недооценены из-за отсутствия переходов между состояниями, не включенными в модельный гамильтониан.

Для многослойного черного фосфора мы наблюдаем появление другого вида возбуждений, а именно оптических плазмонных мод со слабой дисперсией с энергией $\omega \approx 0.6$ эВ для двухслойного и $\omega_1 \approx 0.4$ эВ и $\omega_2 \approx 0.8$ эВ для трехслойного черного фосфора (Рисунки 3.11 и 3.12). Соответствующие частоты близки по значению к внутризонным резонансам, вызванным переходами между ветвями одной зоны (тип 2 на Рисунке 3.4), расщепление между которыми пропорционально межслоевому расстоянию в материале. Оптические моды с похожей частотой уже были обнаружены ранее в двухслойном графене [73]. Интересно отметить то факт, что подавление оптических плазмонных возбуждений в двумерном черном фосфоре высокоанизотропно. В у-направлении соответствующие возбуждения затухают при волновых векторах $q \sim 0.01$ Å⁻¹, в то время как в *x*-направлении их интенсивность сохраняется до $q \sim 0.06 \text{ Å}^{-1}$. Несмотря на то, что даже на малых волновых векторах оптический плазмон подавлен, его спектральный вес сопоставим с возбуждениями в электронно-дырочном континууме ($\omega > \Delta$). Более того, спектральный вес может быть увеличен путем увеличения концентрации допированных носителей заряда, либо путем выбора соответствующего диэлектрического окружения [73].

На Рисунках 3.13 и 3.14 представлена частотная зависимость функции потерь для черного фосфора с разным количеством слоев для волновых векторов вдоль *у*-и *х*-направлений.



Рисунок 3.13 – Зависимость от частоты функции потерь *L*(**q**, *ω*), рассчитанной для одно-, двух- и трехслойного черного фосфора для различных волновых векторов *q* вдоль *y*-направления. Значения волновых векторов дано в Å⁻¹. Стрелками отмечены три различных вида возбуждений в соответствии с Рисунком 3.4



Рисунок 3.14 – Зависимость от частоты функции потерь *L*(**q**, *ω*) рассчитанной для одно-, двух- и трехслойного черного фосфора для различных волновых векторов *q* вдоль *x*-направления. Значения волновых векторов дано в Å⁻¹. Стрелками отмечены три различных вида возбуждений в соответствии с Рисунком 3.4

Оптические возбуждения на Рисунках 3.13 и 3.14 в зоне $\omega > \Delta$ не относятся напрямую к эффектам экранирования. Их можно наблюдать в отсутствие допинга, и они являются следствием дипольных переходов. Сильная анизотропия данного вида возбуждений в однослойном и многослойном черном фосфоре была хорошо исследована ранее с использованием различных теоретических методов [36, 41]. Также она была исследована экспериментально в объемном черном фосфоре [64].

Электронная и кристаллическая структуры двумерного черного фосфора имеют сильно выраженную анизотропию, что позволяет нам предположить, что электростатическое экранирование также будет иметь ярко выраженную анизотропию. Это было подтверждено экспериментально, путем наблюдения за упорядочением на поверхности черного фосфора заряженных атомов калия с помощью СТМ [74]. На Рисунке 3.15 представлен снимок поверхности допированного черного фосфора с концентрацией примесей $n_K = 1.8 \times 10^{13}$ см⁻², полученный с помощью СТМ при температуре $T_{anneal} = 18$ К. Такая концентрация примесей соответствует графику, представленному на Рисунке 3.16а.



Рисунок 3.15 – Результат сканирующей туннельной микроскопии высокодопированного черного фосфора [74]. Плотность примесных атомов равна $n_K = 1.8 \times 10^{13}$ см⁻². Шкала масштаба равна 30 нм

Становится видна сильная вариация в распределении примесных атомов, как и уменьшение расстояния между ближайшими соседями вдоль направления *x*. Наблюдается появление эллиптических осциллирующих взаимодействий. Эти взаимодействия можно отнести к экранированию заряженных примесных атомов калия носителями заряда. Чтобы подтвердить эти экспериментальные наблюдения теоретически, была использована простая модель для изучения перераспределения заряда в допированном двумерном черном фосфоре вокруг единичного точечного заряда на поверхности. Для расчета осцилляций зарядовой плотности, было использовано выражение:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{(2\pi)^2} \int d^2 q \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} - 1\right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} , \qquad (3.18)$$

которое описывает отклик зарядовой плотности точечной зарядовой примеси $n(\mathbf{r}) = Ze\delta(\mathbf{r})$ помещенной в двумерную диэлектрическую среду, где Z это заряд примеси. $\epsilon(\mathbf{q})$ это статическая диэлектрическая функция в обратном пространстве, которая в приближении случайных фаз выглядит как [69]:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + V(q)\Pi(\mathbf{q}), \tag{3.19}$$

где $V(q) = e^2/2\epsilon_0 q$ это неэкранированное двумерное кулоновское взаимодействие в обратном пространстве, а $\Pi(\mathbf{q})$ это двумерная поляризуемость в статическом приближении. Для расчета $\Pi(\mathbf{q})$ в черном фосфоре, было использовано модельное выражение, которое было получено в работе [8] для монослоя черного фосфора:

$$\Pi(\mathbf{q}) = g_{2D} \,\mathcal{R}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{8\mu/\hbar^2}{q_x^2/m_x + q_y^2/m_y}}\right],\tag{3.20}$$

где $g_{2D} = \sqrt{m_x m_y} / \pi \hbar^2$ это двумерная плотность состояний, μ это химический потенциал, и $m_x = 0.15 m_0$ и $m_y = 1.0 m_0$ – эффективные массы электронов вдоль q_x и q_y направлений. Фурье-преобразование в уравнении 3.18 было рассчитано численно на 4000×4000 сетке q-точек с учетом критерия отсечки $q_{cut} \approx 40\pi/a$, где a – параметр решетки, равный $a_y = 3.313$ Å для направления «zigzag» и $a_x = 4.374$ Å для направления «armchair». Получившееся распределение заряда для концентрации носителей заряда $n_{2D} = 8.0 \times 10^{12}$ см⁻² показано на Рисунке 3.16b. Осциллирующая зарядовая плотность имеет характеристическую длину и форму, похожие на полученные экспериментально [74]. Расчет подтверждает экспериментальную картину анизотропных взаимодействий, хотя они и игнорируют эффекты изгиба зонной структуры и тот факт, что источниками заряда являются примесные атомы калия.



Рисунок 3.16 – Сравнение между теоретически и экспериментально предсказанными фриделевскими осцилляциями. (а) Усредненный потенциал взаимодействия при концентрации $n_K = 1.8 \times 10^{13}$ см⁻² [74], демонстрирующий эллиптические осцилляции, характерные для рассеяния свободных носителей поверхностью Ферми. (b) Результаты численного расчета перераспределения зарядовой плотности около единичного заряда на поверхности монослоя черного фосфора с уровнем Ферми E_F расположенным на 0.05 эВ выше минимума зоны проводимости (что соответствует концентрации носителей заряда $n_{2D} = 8.0 \times 10^{12}$ см⁻²)
3.2 Контролируемые плазмонные возбуждения в однослойной сурьме

На следующем этапе мы изучили плазмонные возбуждения в допированном электронами монослое сурьмы – двумерном полупроводнике с отличными показателями структурной устойчивости в условиях окружающей среды и высокой подвижностью носителей заряда [75–77]. Электронная структура монослоя сурьмы сильно зависит от силы спин-орбитального взаимодействия, что открывает дополнительные возможности для управления ею [78, 79]. В данной части диссертации показано, что под действием приложенного электростатического поля, допированный электронами монослой сурьмы демонстрирует необычные плазмонные возбуждения с малыми потерями в среднем спектральном диапазоне инфракрасного излучения. Данный спектральный диапазон является очень привлекательным с точки зрения технологических приложений [80]. Наблюдаемые возбуждения характеризуются отрицательной дисперсией на малых волновых векторах и хорошо контролируются с помощью приложенного напряжения либо с помощью концентрации допированных электронов. Такой контроль возможен в основном благодаря спиновому расщеплению зоны проводимости, вызванному спин-орбитальным взаимодействием, что приводит к появлению межзонных резонансов и значительно меняет диэлектрический отклик.

На Рисунке 3.17 представлена кристаллическая структура монослоя сурьмы.



Рисунок 3.17 – Структура монослоя сурьмы, (а) вид сверху и (b) в профиль

Сурьма имеет гексагональную кристаллическую решетку типа A7 с пространственной группой симметрии D_{3d}^3 , параметром решетки a = 4.12 Å и двумя подрешетками, смещенными друг относительно друга вертикально на b = 1.65 Å [79]. Монослой сурьмы это полупроводник с непрямой запрещенной энергетической зоной, величина которой лежит в ближнем инфракрасном диапазоне [81]. Электронная структура монослоя сурьмы может быть точно описана в достаточно широком энергетическом диапазоне в рамках приближения модели сильной связи, предложенной в работе [79]. Данная модель определена в базисе *p* орбиталей, представленных на Рисунке 3.18, и явно учитывает спин-орбитальное взаимодействие.



Рисунок 3.18 – Ванье орбитали монослоя сурьмы, соответствующие базису гамильтониана сильной связи [79], использованного в данной работе. Для ясности, показаны лишь орбитали для одной подрешетки с одной орбиталью на атом. Орбитали на атомах второй подрешетки симметричны относительно центра инвер-

сии

В присутствии внешнего электростатического поля, приложенного перпендикулярно к поверхности монослоя сурьмы, соответствующий гамильтониан будет иметь следующий вид:

$$H = \sum_{ij\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'} + \frac{V}{d} \sum_{i\sigma} z_i c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}, \qquad (3.21)$$

где $c_{i\sigma}^{\dagger}$ и $c_{j\sigma'}$ – операторы создания и уничтожения электронов со спинами σ и σ' на орбиталях *i* и *j*, $z_i - z$ компонента оператора положения орбитали *i*, $t_{ij}^{\sigma\sigma'}$ – матрица интегралов перекрытия, зависящая от спина электронов, *V* – потенциальная энергия взаимодействия точечного заряда с внешним электростатическим полем, и d – вертикальное смещение между подрешетками.

3.2.1 Электронная структура

На Рисунке 3.19 представлена электронная структура и плотность состояний в монослое сурьмы.



Рисунок 3.19 – Зонная структура (слева) и плотность состояний (справа), рассчитанная для монослоя сурьмы с учетом спин-орбитального взаимодействия в DFT и TB приближениях [79]

Минимум зоны проводимости находится в низкосимметричной точке Σ (с точечной группой симметрии C_{2v}), которая расположена на расстоянии 0.56 Å⁻¹ от

точки Γ вдоль направления $\Gamma - M$ зоны Бриллюэна. Низкоэнергетическая дисперсия на краю зоны проводимости может быть описана с помощью двух эффективных масс: $m_{\Sigma}^{\parallel} = 0.43m_0$ и $m_{\Sigma}^{\perp} = 0.13m_0$, которые соответствуют направлениям параллельно и перпендикулярно направлению $\Gamma - M$, соответственно. Это приводит к появлению шести эллиптических линий около центра зоны на поверхности Ферми. В результате исчезновения инверсионной симметрии, вызванного приложенным статическим электрическим полем, направленным перпендикулярно поверхности сурьмы, снимается вырождение по спину [82].

Получающееся спиновое расщепление представлено на Рисунке 3.20, и достигает 0.1 эВ при V = 1 эВ. В данной ситуации эффективные массы увеличиваются до $m_{\Sigma}^{\parallel} = 0.47m_0$ и $m_{\Sigma}^{\perp} = 0.17m_0$ для обоих зон.



Рисунок 3.20 – Зонная структура монослоя сурьмы в приближении сильной связи без учета (сверху) и с учетом (снизу) внешнего электрического поля с V = 1 эВ. Горизонтальными линиями отмечены уровни Ферми при концентрации допированных носителей заряда (электроны или дырки) $n_1 = 10^{13}$ см⁻² и $n_2 = 10^{14}$ см⁻²

Соответствующие контуры постоянной энергии в обратном пространстве показаны на Рисунке 3.21, на котором разным цветом отмечены проекции с разным направлением спина. Расщепление электронных состояний в монослое сурьмы отличается от расщепления Рашбы в двумерном электронном газе с малой энергетической щелью и больше напоминает обменное расщепление в ферромагнетиках [83]. Наблюдаемое значение оператора спина, спроецированного на направление, перпендикулярное направлению $\Gamma - M$, $\langle S_{\Gamma M}^{\perp}(\mathbf{k}) \rangle = \langle \psi_i^{\sigma}(\mathbf{k}) | S_{\Gamma M}^{\perp \sigma \sigma'} | \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{k}) \rangle$, показывает, что состояния в разных зонах соответствуют противоположным ($\pm \hbar/2$) спиновым проекциям. В отличие от ферромагнетиков, в данном случае сохраняется симметрия обращения времени, что приводит к нулевой общей намагниченности.



Рисунок 3.21 – Контур поверхности Ферми при концентрации допированных электронов $n_2 = 10^{14}$ см⁻² и потенциальной энергии V = 1 эВ. Цветом отмечены наблюдаемые значения (в единицах $\hbar/2$) оператора спина, проецированного на направление, перпендикулярное направлению Г – М зоны Бриллюэна. Синий цвет соответствует направлению по часовой стрелке, в то время как красным цветом отмечено направление против часовой стрелки. Направление результирующего спина отмечено черными стрелками Наличие возможности управлять расщеплением энергетических ветвей приложенным потенциалом и конечное значение плотности состояний на уровне энергии Ферми, достигаемое допированием, дает возможность контролировать плазмонные резонансы в данном материале, что представляет интерес для практических приложений.

3.2.2 Оптические свойства

Для исследования оптических свойств монослоя сурьмы была рассчитана частотнозависимая диэлектрическая матрица $\epsilon_{ij}^{(q)}(\omega)$. Для этого использовалось приближение случайных фаз и рассматривался случай без диэлектрического фона (свободный образец в вакууме):

$$\epsilon_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega) = \delta_{\sigma\sigma'} - \frac{2\pi e^2}{qS} \Pi_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega), \qquad (3.22)$$

где $2\pi e^2/qS$ – плотность неэкранированного кулоновского взаимодействия в двумерном пространстве в длинноволновом приближении и $\Pi_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega)$ – матрица поляризуемости. Для целей нашего исследования оказалось достаточным учитывать лишь степени свободы спиновой подсистемы, в то время как эффекты локального поля, связанные с орбитальными степенями свободы, могут не учитываться. Используя данное выше определение, спектр плазмонных возбуждений может быть определен как det $\left[\epsilon_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega_p)\right] = i\gamma^{(\mathbf{q})}(\omega_p)$, где $\gamma^{(\mathbf{q})}(\omega_p)$ – фактор затухания, и $\omega_p = \omega_p^{(\mathbf{q})}$ – плазмонная частота. Матрица поляризуемости в спинорном базисе принимает вид [68]:

$$\Pi_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega) = \sum_{\substack{ij\mathbf{k}\\mn}} \left(f_m^{(\mathbf{k})} - f_n^{(\mathbf{k}')} \right) \frac{C_{i\sigma m}^{(\mathbf{k})} C_{i\sigma n}^{*(\mathbf{k}')} C_{j\sigma' m}^{*(\mathbf{k})} C_{j\sigma' n}^{(\mathbf{k}')}}{E_m^{(\mathbf{k})} - E_n^{(\mathbf{k}')} + \omega + i\eta},$$
(3.23)

где $C_{i\sigma m}^{(\mathbf{k})}$ – вклад от *i*-ой орбитали $w_{i\sigma}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ со спином σ в собственный вектор гамильтониана $\psi_m^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma \mathbf{R}} C_{i\sigma m}^{(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_{i\sigma}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ с энергией $E_m^{(\mathbf{k})}$, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, $f_m^{(\mathbf{k})} = \left\{ \exp\left[\left(E_m^{(\mathbf{k})} - \mu \right) / T \right] + 1 \right\}^{-1}$ это число заполнения в соответствии с распределением Ферми-Дирака, μ это химический потенциал, определяемый концентрацией допированных электронов n, и η отвечает за размытие. Для наших расчетов мы использовали T = 300 K, $\eta = 5$ мэВ, и два значения для концентрации допированных электронов $n = 10^{13}$ и $n = 10^{14}$ см⁻². Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено на сетке с ~10⁶ **k**-точек.

Чтобы понять, насколько сильно можно оказывать влияние на оптические свойства монослоя сурьмы, мы рассчитали плазмонную функцию потерь $L(\mathbf{q}, \omega) = Im \left\{ 1/\det \left[\epsilon_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega) \right] \right\}$ и изучили ее поведение по отношению к изменению концентрации допированных электронов и силе внешнего потенциала. Результаты представлены на Рисунке 3.22, где также показана граница электрон-дырочного континуума $\omega_0^{(\mathbf{q})}$. При отсутствии внешнего потенциала электроны заполняют одну параболическую электронную ветвь, не имея возможности совершать межзонные переходы. В данной ситуации оптический отклик определяется колебаниями плазмы нерелятивистского двумерного электронного газа, для которого плазмонная частота определяется как $\omega_p^2 \approx an |\mathbf{q}| + bE_F q^2$, где a и b это константы, а E_F это энергия Ферми [84]. Соответствующие функции потерь для $n = 10^{13}$ и $n = 10^{14}$ см⁻² показаны на Рисунках 3.22a и 3.22c, на которых видно классическую \sqrt{q} плазмонную ветвь на малых частотах.

На частотах $\omega_p^{(\mathbf{q})} < \omega_0^{(\mathbf{q})}$ плазмонная дисперсия попадает в область электрондырочного континуума и затухает. Энергетический спектр фононных возбуждений в монослое сурьмы находится в дальнем инфракрасном диапазоне [82], что означает отсутствие фонон-плазмонных резонансов в интересующем нас спектральном диапазоне [73].

Плазмонный спектр претерпевает значительные изменения при учете внешнего поля с V = 1 эВ. В данном случае наблюдается появление второй (оптической) плазмонной ветви. Эта ветвь имеет большой спектральный вес и лежит в среднем инфракрасном диапазоне, вне зависимости от рассматриваемых концентраций допированных электронов.



Рисунок 3.22 – Плазмонная функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ для монослоя сурьмы, рассчитанная для концентрации допированных электронов $n = 10^{13}$ см⁻² и $n = 10^{14}$ см⁻² (сверху и снизу), и для внешнего поля с потенциальной энергией V = 0 эВ и V = 1 эВ (слева и справа). Белой линией отмечена граница электрондырочного континуума, определенного решением уравнения

$$\omega_0^{(\mathbf{q})} = \max\{E_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{q})} - E_m^{(\mathbf{k})}\}\$$

Эти возбуждения имеют необычную параболическую отрицательную дисперсию на малых волновых векторах. Их происхождение связанно со спин-орбитальным расщеплением ветвей в зоне проводимости, что позволяет электронам совершать межзонные переходы также, как и в многослойном черном фосфоре [73, 85]. Частотой возбуждений на малых волновых векторах можно управлять приложенным напряжением, как показано на Рисунке 3.23.



Рисунок 3.23 – Решения уравнения $Re\left\{\det\left[\epsilon_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega)\right]\right\} = 0$, определяющее плазмонные моды для различных потенциальных энергий V, и для двух концентраций допированных электронов в монослое сурьмы. Для каждого значения энергии соответствующая область затухания Ландау отмечена тем же цветом. Для наглядно-

сти, для каждого значения V показана только оптическая мода

В зависимости от уровня концентрации ($n = 10^{13}$ и $n = 10^{14}$ см⁻²), можно плавно контролировать плазмонную частоту на малых волновых векторах

 $\omega_p(q \to 0)$ в пределах от 0 до 0.3 эВ (или 0.5 эВ) путем варьирования приложенного внешнего электростатического поля. Во всех случаях интересующие нас возбуждения лежат выше области затухания Ландау ($\omega_p^{(\mathbf{q})} > \omega_0^{(\mathbf{q})}$), что указывает на наличие полностью когерентных плазмонных мод. С другой стороны, классическая плазмонная мода в данном случае попадает в область электрон-дырочного континуума и подавляется. В следствие правила сумм Крамерса-Кронига [86], весь спектральный вес в длинноволновом диапазоне переносится на оптическую моду. Отметим также, что дополнительным инструментом контроля может служить выбор диэлектрической подложки.

Для того, чтобы лучше разобраться в происхождении плазмонных возбуждений в монослое сурьмы, были рассчитаны эффективные диэлектрические функции по формуле $\epsilon_{eff}^{(\mathbf{q})}(\omega) = \det \left[\epsilon_{\sigma\sigma'}^{(\mathbf{q})}(\omega) \right]$. Их частотная зависимость для разных волновых векторов показана на Рисунке 3.24 для $n = 10^{13}$ см⁻².

Без внешнего поля, на достаточно больших частотах наблюдается типичное поведение диэлектрической функции $\epsilon_{eff}(\omega) \approx 1 - \omega_p^2/(\omega^2 + i\omega\gamma) c \omega_p^2 \sim q$. В области малых ω существует еще одно решение уравнения $Re\left[\epsilon_{eff}^{(q)}(\omega)\right] = 0 c \omega_p \sim q$. Это решение известно, как акустический плазмон, соответствующий внефазовым колебаниям зарядовой плотности. Он наблюдается в двумерных материалах с конечной толщиной, к примеру, в двухслойном графене, двумерном черном фосфоре и дихалькогенидах переходных металлов [87–89]. Как и в других структурах, данная мода сильно подавлена, так как находится в пределах электрон дырочного континуума.

При учете внешнего поля функция $\epsilon_{eff}(\omega)$ демонстрирует разрыв на $\omega = \omega_0(V)$ и имеет вид, типичный для проводника с резонансными рассеивателями [90]:

$$\epsilon_{eff}(\omega) \approx 1 - \sum_{l} \frac{\omega_{p,l}^2}{\omega^2 - \omega_{0,l}^2 + i\omega\gamma_l},$$
(3.24)

где *l* обозначает различные каналы рассеивания, что для нашего случая может быть связано с внутризонными и межзонными переходами.



Рисунок 3.24 – Частотная зависимость $Re[\epsilon_{eff}(\omega, q)]$ для монослоя сурьмы, рассчитанная для различных волновых векторов вдоль направления Γ – М зоны Бриллюэна. (a) и (b) соответствуют V = 0 и V = 1 эВ. Для обоих случаев была использована концентрация допированных электронов $n = 10^{13}$ см⁻². Вставка детально показывает область решений уравнения $Re[\epsilon_{eff}(\omega, q)] = 0$, определяющее оптические плазмонные моды. Стрелками показаны решения для данных значений волновых векторов

Уравнение 3.24 допускает существование плазмонов с отрицательной дисперсией, если существует канал рассеяния *l* для которого $\partial \omega_{0,l}^2 / \partial q < 0$. Как видно из Рисунков 3.22b и 3.22d, данное условие выполняется для монослоя сурьмы в электрическом поле для волновых векторов $q \le 0.02$ Å⁻¹, что совпадает с областью отрицательной плазмонной дисперсии. Кроме этого решения, существует также сильно подавленная плазмонная ветвь на уровне межзонных переходов, в то время как акустическая ветвь оказывается полностью подавленной для достаточно больших значений *V*.

Плазмонные возбуждения с отрицательной дисперсией является необычным, но не уникальным явлением. Впервые о них было упомянуто в контексте объемных кристаллов цезия [91], а в последствии они были обнаружены и в других материалах [92, 93]. Относительно недавно такого рода плазмонные дисперсии были изучены в допированном электронами монослое MoS_2 [94]. Отрицательная дисперсия связана с отрицательной групповой скоростью, что указывает на отрицательные флуктуации энергии. Это явление может вызвать интерес к изучению новых экзотических оптических эффектов, таких как отрицательный показатель преломления [95-97]. Тот факт, что соответствующие частоты в монослое сурьмы лежат в технологически значимом спектральном диапазоне, делает этот материал перспективным для дальнейших теоретических исследований. Плазмоны в двумерных материалах могут быть определены с помощью ряда экспериментальных методов, таких как: EELS [98], оптические измерения в инфракрасном диапазоне [99], СТМ [100], которая уже была использована для изучения оптоэлектронных свойств графена. Высокая степень контроля плазмонных возбуждений в монослое сурьмы, вызванная сильным спин-орбитальным взаимодействием, также является привлекательной чертой для дальнейшего изучения в контексте наноплазмонных приложений. Для того, чтобы экспериментально наблюдать интересный вид плазмонов в монослое сурьмы, требуется генерация сильных электрических полей, порядка 0.1-0.5 эВ/Å. Этого можно добиться путем инкапсуляции монослоя сурьмы в полярных полупроводниках [101], либо с помощью допирования материала тяжелыми щелочными металлами [102].

Далее был рассмотрен случай дырочного допирования. Стоит отметить, что максимум валентной зоны находится в точке Г зоны Бриллюэна, которая обладает повышенной симметрией по сравнению с точкой Σ, в которой находится минимум

зоны проводимости. Для дырочного допирования был рассмотрен лишь случай концентрации допированных дырок $n = 10^{13}$ см⁻².

На первом шаге была рассчитана функция потерь для случая отсутствия внешнего поля, представленная на Рисунке 3.25. В отсутствие внешнего электрического поля наблюдается появление акустической ветви с законом дисперсии $\omega(q) \sim \sqrt{q}$ и малыми потерями. Также наблюдается появление линейной акустической ветви, вызванной межзонными переходами, которая гораздо менее интенсивна.



Рисунок 3.25 – Плазмонная функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ монослоя сурьмы для случая дырочного допинга $n = 10^{13}$ см⁻² и отсутствия внешнего потенциала. Слева показано направление $\Gamma - K$, справа – направление $\Gamma - M$

На следующем шаге была рассчитана функция потерь при приложении внешнего потенциала. Она представлена на Рисунке 3.26. При приложении внешнего поля с V = 1 эВ наблюдается появление оптической ветви с квадратичным законом дисперсии на уровне 0.13 эВ, вызванной переходами между расщепленными полем ветвями в валентной зоне. Величина расщепления пропорциональна приложенному внешнему потенциалу.



Рисунок 3.26 – Плазмонная функция потерь $L(\mathbf{q}, \omega)$ монослоя сурьмы для случая дырочного допинга $n = 10^{13}$ см⁻² и внешнего поля с V = 1 эВ. Слева показано направление $\Gamma - K$, справа – направление $\Gamma - M$

Необходимо отметить, что с практической точки зрения, электронное допирование удобнее дырочного. Также, для случая дырочного допирования, результаты могут быть описаны в рамках хорошо изученной модели Рашба [103]. По этим причинам данному случаю не было уделено больше внимания.

3.3 Выводы

- 1. Статическая диэлектрическая функция, кулоновское экранирование и плазмонный спектр двумерного черного фосфора высокоанизотропны. Для диэлектрической функции наибольшая анизотропия наблюдается по краям зоны Бриллюэна, где разница в значениях диэлектрической функции составляет $\epsilon_M(Y)/\epsilon_M(X) \approx 4$.
- Кулоновское экранирование наиболее ярко выраженно на коротких расстояниях (до 10 Å), где достигается двукратное уменьшение кулоновских взаимодействий. Экранирование также можно усилить увеличением концентрации допированных электронов.
- Плазмонный спектр двумерного черного фосфора демонстрирует различные типы возбуждений, вызванные либо межзонными, либо внутризонными переходами, и зависящие от количества слоев в материале и концентрации допированных носителей заряда.
- Воздействие электрического поля на допированную электронами однослойную сурьму приводит к появлению оптических ветвей на плазмонном спектре в среднем инфракрасном диапазоне, имеющих отрицательную дисперсию.
- Частота данных возбуждений чувствительна к силе приложенного электрического поля и к концентрации допированных электронов, что позволяет регулировать ее в пределах среднего инфракрасного диапазона.

Результаты данной главы были опубликованы в работах (Prishchenko D. A. et al. Coulomb interactions and screening effects in few-layer black phosphorus: a tight-

binding consideration beyond the long-wavelength limit // 2D Mater. 2017. V. 4. N_{2} 025064), (Prishchenko D. A. et al. Gate-tunable infrared plasmons in electron-doped single-layer antimony // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. N_{2} 201401) μ (Kiraly B. et al. Anisotropic two-dimensional screening at the surface of black phosphorus // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. N_{2} 216403).

Глава 4. Ангармонические эффекты в двумерных материалах на основе пниктидов

В данной главе была исследована динамика решетки двумерных материалов на основе пниктидов с использованием методов классической молекулярной динамики, описанных в Главе 1. Основное внимание уделялось степени влияния температурных эффектов на фононный спектр материалов.

4.1 Детали расчета

Для расчета динамической матрицы на основе данных классической молекулярной динамики был применен программный пакет LAMMPS [11]. В качестве молекулярно динамических потенциалов были использованы потенциалы типа Stillinger-Weber [104] с параметрами, полученными в [13] для двумерных материалов. Такого рода потенциалы являются достаточно простыми, но, в то же время, способными хорошо воспроизводить упругие характеристики материала.

Во всех последующих расчетах использовались суперячейки размера $32 \times 32 \times 1$ и шаг по времени величиной 2 фс. Такой шаг является достаточно малым для поддержания стабильности численного расчета, и достаточно большим для того, чтобы расчет основных параметров занимал адекватное время. Для расчета динамической матрицы и решеточной функции Грина усреднение атомных смещений проводилось за 20 миллионов шагов по времени с использованием микроканонического NVE ансамбля. Предварительно, система была отрелаксирована за 15 миллионов шагов по времени. Первые 5 миллионов шагов система релаксировалась с использованием микроканонического ансамбля, в то время как последующие 10 миллионов шагов релаксация происходила в каноническом NVT ансамбле.

4.2 Ангармонизм в двумерной сурьме

На первом этапе был рассчитан модуль Юнга и исследована температурная зависимость параметра решетки двумерной сурьмы. Для используемого межатомного потенциала, модуль Юнга при T = 0 К является изотропным в плоскости и составляет 107 ГПа для эффективного межслоевого расстояния 3.7 Å, что хорошо согласуется с первопринципными расчетами [105]. Равновесный параметр решетки при T = 0 К принимает значение 4.12 Å, что соответствует параметру решетки, предсказанному на основе первопринципных расчетов [79]. На Рисунке 4.1 представлена зависимость параметра решетки двумерной сурьмы от температуры. Следует отметить, что структурная устойчивость двумерной сурьмы теряется при T = 1400 К, поэтому нами был лишь рассмотрен температурный интервал до T = 1200 К. Для определения параметра решетки была проведена релаксация при заданной температуре в течение 50 нс с использованием изотермо-изобарического NPT ансамбля, после чего было проведено усреднение параметра решетки на основе 10 наносекундного расчета.



Рисунок 4.1 – Зависимость параметра решетки двумерной сурьмы от температуры

Как видно из Рисунка 4.1, с увеличением температуры параметр решетки уменьшается, что соответствует отрицательному коэффициенту теплового расширения. С одной стороны, увеличение температуры приводит к нарастанию амплитуды колебаний атомов около своих равновесных положений, что приводит к увеличению межатомных связей и, таким образом, к увеличению параметра решетки. С другой стороны, увеличение температуры приводит к возрастанию амплитуды внеплоскостных колебаний двумерных материалов, что приводит к уменьшению параметра решетки. Таким образом, знак коэффициента теплового расширения зависит от того, какой из этих вкладов окажется сильнее. На Рисунке 4.2 представлен «снимок» ячейки двумерной сурьмы во время молекулярно динамического расчета при температуре 600 К.



Рисунок 4.2 – «Снимок» тепловых флуктуаций в двумерной сурьме при T = 600 K

Как видно из Рисунка 4.2, учет такого рода флуктуаций требует использования больших ячеек, что является проблемой для первопринципных расчетов. Также необходимо отметить, что такого рода флуктуации являются необходимым условием для стабилизации структуры двумерных материалов при отличной от нуля температуре [106].

Следующим шагом было проведено исследование влияния температуры на фононные характеристики двумерной сурьмы. Для этого мы провели расчет фононных дисперсионных кривых для различных температур напрямую из молекулярно динамического расчета. Рассчитанные дисперсионные кривые для различных температур представлены на Рисунке 4.3. Для сравнения приведен фононный спектр для T = 0 К, рассчитанный на основе гармонического приближения. Для каждой ветви приведено обозначение, соответствующее фононным смещениям в Г точке. LA, TA и ZA соответствуют продольной, поперечной и внеплоскостной акустической ветви, в то время как LO, TO и ZO соответствуют оптическим ветвям.



Рисунок 4.3 – Изменения в фононном спектре двумерной сурьмы, вызванные температурными эффектами. Красным цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные для T = 0 K в гармоническом приближении, в то время как синим цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные на основе молекулярной динамики для T = 300 K (a), 600 K (b), 900 K (c) и 1200 K (d)

Как видно из Рисунка 4.3, фононный спектр демонстрирует наличие достаточно большой запрещенной щели шириной примерно 140 см⁻¹ при T = 0 К и 130 см⁻¹ при T = 1200 К. Отметим, что оптическая часть спектра гораздо чувствительнее к изменению температуры, чем акустическая часть. Таким образом, учет ангармонизма в двумерной сурьме приводит к красноволновому частотному смещению по всей зоне Бриллюэна. Аналогичное поведение было экспериментально продемонстрировано в графене и двумерном MoS₂ [107, 108]. Ангармонические эффекты могут быть разделены на два типа. Эффекты первого типа возникают за счет изменения размера и формы ячейки, в то время как эффекты второго типа являются следствием фонон-фононных взаимодействий, что вносит изменения в фононную собственную энергию.

Чтобы разделить эти два эффекта, нами были проведены расчеты фононных частот в Γ точке для оптических ветвей и в точке M для акустических ветвей для разных температур. Учет температурных фонон-фононных эффектов был оценен из NVT расчета с использованием равновесного параметра решетки для T = 0 K. Учет ячеечных эффектов был затем оценен путем сравнения с NVT расчетом с использованием равновесного ранее для заданной температуры в NPT расчете.

На Рисунке 4.4 представлено изменение частот оптических ветвей в Г точке в зависимости от температуры для различных параметров решетки.



Рисунок 4.4 – Температурная зависимость частот оптических фононных колебаний в Г точке. Красным цветом отмечены частоты, рассчитанные для параметра решетки при T = 0 K, в то время как частоты, отмеченные синим цветом, рассчитаны для параметра решетки, соответствующего заданной температуре

Из Рисунка 4.4 видно, что внеплоскостная оптическая мода мало восприимчива к изменению параметра решетки. Ангармонический частотный сдвиг данной моды происходит почти полностью за счет учета фонон-фононных взаимодействий, в то время как изменение параметра решетки не оказывает видимого влияния.

Другая ситуация наблюдается для продольной и поперечной оптической моды. Как и в случае с внеплоскостной модой, при учете фонон-фононных температурных эффектов происходит красный частотный сдвиг. Однако, при учете изменения параметра решетки, происходит дальнейший красный частотный сдвиг, который усиливается с увеличением температуры.

Таким образом можно сделать вывод, что оптическая часть спектра испытывает красный частотный сдвиг за счет фонон-фононных взаимодействий, который, в случае продольной о поперечной оптической моды, усиливается учетом ячеечных ангармонических эффектов.

Далее была исследована температурная зависимость акустической части фононного спектра. Для этого исследовалось изменение частот акустических ветвей в точке *M* зоны Бриллюэна. На Рисунке 4.5 представлена расчетная температурная зависимость продольной и внеплоскостной акустической моды в точке *M* для различных параметров решетки.

Как и в случае оптических мод, при учете ангармонических эффектов акустическая часть испытывает красный частотный сдвиг. Однако, в данном случае, учет изменения параметра решетки приводит к небольшому синему частотному сдвигу. Однако, для всех акустических ветвей, учет ячеечных ангармонических эффектов приводит к относительно малому изменению в фононных частотах. Интересно отметить, что при исходном параметре решетки и увеличении температуры до T = 1200 К продольная акустическая мода начинает испытывать смягчение, что может говорить о тенденции к потере структурной устойчивости. Изменение параметра решетки до равновесного для данной температуры состояния приводит к стабилизации данной моды.



Рисунок 4.5 – Температурная зависимость частот акустических фононных колебаний в *M* точке. Красным цветом отмечены частоты, рассчитанные для параметра решетки при T = 0 K, а отмеченные синим цветом, рассчитаны для параметра решетки, соответствующего заданной температуре

4.3 Ангармонизм в двумерном черном фосфоре

Рассмотренная выше расчетная схема изучения ангармонических эффектов в двумерной сурьме была использована для исследования ангармонических эффектов в двумерном черном фосфоре. Отметим, что структурная устойчивость двумерного черного фосфора теряется уже при T = 800 К, поэтому нами был рассмотрен случай температур вплоть до T = 600 К. Модуль Юнга для двумерного черного фосфора является анизотропным и составляет 44.8 ГПа и 168.4 ГПа для «armchair» и «zigzag» направлений и эффективного межслоевого расстояния 5.55 Å, соответственно, что хорошо согласуется со значениями, предсказанными из первопринципных расчетов [109].

На Рисунке 4.6 представлена расчетная температурная зависимость параметров решетки двумерного черного фосфора. Здесь параметр *a* соответствует направлению «armchair», в то время как параметр *b* соответствует направлению «zigzag». В отличие от сурьмы, параметры решетки двумерного черного фосфора возрастают

95

с увеличением температуры. На Рисунке 4.7 представлен «снимок» ячейки двумерного черного фосфора во время молекулярно динамического расчета при температуре 600 К.



Рисунок 4.6 – Зависимость параметров решетки однослойного черного фосфора от температуры



Рисунок 4.7 – «Снимок» тепловых флуктуаций в двумерном черном фосфоре при $T=600\ {\rm K}$

Как можно заключить из Рисунка 4.7, при повышении температуры, двумерный черный фосфор, как и двумерная сурьма, испытывает внеплоскостные волнообразные структурные искажения. Несмотря на это, коэффициент теплового расширения является положительным. Такое поведение может быть объяснено большей жесткостью на изгиб у двумерного черного фосфора по сравнению с двумерной сурьмой [110, 111], что приводит к меньшему внеплоскостному искажению поверхности двумерного черного фосфора.

Расчетные фононные дисперсионные кривые двумерного черного фосфора для температур T = 0 K, 300 K и 600 K представлены на Рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – Изменения в фононном спектре двумерного черного фосфора, вызванные температурными эффектами. Красным цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные для T = 0 K в гармоническом приближении, в то время как синим цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные на основе молекулярной динамики для T = 300 K (сверху) и T = 600 K (снизу)

Из Рисунка 4.8 видно, что при увеличении температуры частоты фононных колебаний уменьшаются, как и в случае двумерной сурьмы. В случае двумерного черного фосфора наблюдается наличие узкой запрещенной фононной щели шириной примерно 40 см⁻¹ во всем рассматриваемом интервале температур.

На следующем шаге мы проанализировали анизотропию ангармонизма в двумерном черном фосфоре на примере внеплоскостной акустической моды ZA. Для этого исследовалось изменение частоты данной моды в точке X и точке Y зоны Бриллюэна, что соответствует направлениям «armchair» и «zigzag». На Рисунке 4.9 представлена расчетная температурная зависимость данных частот.

Как видно из Рисунка 4.9, для X направления происходит 4% смягчение частоты ZA моды, в то время как для Y направления соответствующее смягчение равно 6.5% относительно значения частоты при T = 0 K. Отметим, что ячеечные эффекты сильнее выражены для Y направления.



Рисунок 4.9 – Температурная зависимость частот фононных колебаний ZA моды в точке X (a) и Y (b) зоны Бриллюэна. Красным цветом отмечены частоты, рассчитанные для параметра решетки при T = 0 K, а синим цветом, рассчитанные для параметра решетки, соответствующего заданной температуре

4.4 Выводы

1. Ангармонизм в двумерной сурьме и двумерном черном фосфоре приводит к уменьшению частот фононных колебаний по всей зоне Бриллюэна. Оптическая часть спектра претерпевает большие изменения по сравнению с акустической частью в обоих случаях.

2. Было показано, что коэффициент теплового расширения положителен для черного фосфора и отрицателен для сурьмы, что может быть вызвано разницей в их внеплоскостной жесткости.

3. Фонон-фононные взаимодействия вносят больший вклад в ангармонизм по сравнению с эффектами, вызванными изменением объема ячейки.

4. Для двумерной сурьмы модуль Юнга изотропен и равен 107 ГПа для эффективного межслоевого расстояния 3.7 Å, в то время как для двумерного черного фосфора он анизотропен и равен 44.8 ГПа и 168.4 ГПа для «armchair» и «zigzag» направлений и эффективного межслоевого расстояния 5.55 Å, соответственно. Оба материала демонстрируют наличие одной запрещенной фононной щели шириной примерно 250 см⁻¹ для сурьмы и 40 см⁻¹ для черного фосфора.

Заключение

Основные результаты и выводы диссертации

1) Проведено первопринципное исследование двумерного черного фосфора в присутствии типичных одновалентных (водород, фтор) примесей. Результаты моделирования показывают, что при одностороннем и двустороннем покрытии двумерного черного фосфора атомами водорода и фтора происходит его разложение на слабо связанные одномерные цепочки. Несмотря на достаточно большое значение запрещенной зоны (2.29 эВ), покрытый с двух сторон атомами водорода двумерный черный фосфор является структурно неустойчивым. Однако, при полном покрытии атомами фтора, двумерный черный фосфор становится структурно устойчивым соединением с шириной запрещенной зоны 2.27 эВ.

2) Проведено исследование диэлектрического экранирования в двумерном черном фосфоре. Показано, что рассчитанная диэлектрическая функция сильно анизотропна. Также была оценена сила эффективных локальных и нелокальных кулоновских взаимодействий и их зависимость от концентрации допированных носителей заряда. Был рассчитан спектр плазмонных возбуждений двумерного черного фосфора и произведена классификация различных типов возбуждений.

3) Изучены оптические свойства монослоя сурьмы при характерных концентрациях допированных электронов и при варьировании приложенного напряжения смещения. Обнаружено, что спиновое расщепление приводит к появлению нового типа плазмонных возбуждений с отрицательной дисперсией. Эти возбуждения находятся в среднем инфракрасном диапазоне и чувствительны к величине приложенного напряжения.

4) Изучена зависимость фононных характеристик и параметра решетки от температуры для двумерного черного фосфора и двумерной сурьмы в рамках подхода классической молекулярной динамики. Было обнаружено, что учет ангармонизма в двумерной сурьме и двумерном черном фосфоре приводит к уменьшению частот фононных колебаний по всей зоне Бриллюэна. Оптическая часть спектра претерпевает большие изменения по сравнению с акустической частью в обоих случаях. Также было показано, что с увеличением температуры параметры решетки двумерного черного фосфора увеличиваются, в то время как параметр решетки двумерной сурьмы уменьшается.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В дальнейшем планируется провести изучение тепловых и термодинамических характеристик двумерных материалов, рассмотренных в данной диссертации, используя как первопринципные методы, так и методы классической молекулярной динамики. Также планируется провести исследование электронных и оптических свойств других перспективных двумерных материалов.

Список сокращений и условных обозначений

- ТФП теория функционала плотности
- LDA приближение локальной плотности
- GGA обобщенное градиентное приближение
- РАW метод проекционно присоединенных волн
- EELS спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия
- SW потенциал типа Stillinger-Webber
- NVE микроканонический ансамбль
- NVT канонический ансамбль
- NPT изотермо-изобарический ансамбль
- LO продольная оптическая мода
- ТО поперечная оптическая мода
- ZO внеплоскостная оптическая мода
- LA продольная акустическая мода
- ТА поперечная акустическая мода
- ZA внеплоскостная акустическая мода

Список литературы

1. Duan, X. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges / X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 8859–8876.

2. Schmidt, H. Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects / H. Schmidt, F. Giustiniano, G. Eda // Chem. Soc. Rev. -2015. -V. 44. -P. 7715–7736.

3. Xu, M. Graphene-like two-dimensional materials / M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen // Chem. Rev. – 2013. – V. 113. – P. 3766–3798.

4. Zhang, H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials / H. Zhang // ACS Nano – 2015. – V. 9. – P. 9451–9469.

5. Balendhran, S. Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene / S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran // Small – 2015. – V. 11. – P. 640–652.

6. Yang, L. The electronic structure and spin-orbit-induced spin splitting in antimonene with vacancy defects / L. Yang, Y. Song, W. Mi, X. Wang // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 66140–66146.

7. Geim, A. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – V. 6. – P. 183–191.

8. Low, T. Plasmons and screening in monolayer and multilayer black phosphorus
/ T. Low, R. Roldán, H. Wang, F. Xia, P. Avouris, L. M. Moreno, F. Guinea // Phys. Rev.
Lett. – 2014. – V. 113. – № 106802.

9. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – № 11169.

10. Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // Scr. Mater. – 2015. – V. 108. – P. 1–5.

11. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – V. 117. – P. 1–19.

12. Jiang, J.-W. Parametrization of stillinger–weber potential based on valence force field model: application to single-layer MoS_2 and black phosphorus / J.-W. Jiang // Nanotech. – 2015. – V. 26. – Nº 315706.

13. Jiang, J.-W. Handbook of stillinger-weber potential parameters for two-dimensional atomic crystals / J.-W. Jiang, Y.-P. Zhou. – Rijeka : InTech, 2017.

14. Kohn, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. – V. 71. – N_{2} 1253.

15. Martin, R. M. Electronic structure: basic theory and practical methods / R. M. Martin. – Cambridge : Cambridge University Press, 2004.

16. Echenique, P. A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry / P. Echenique, J. L. Alonso // Mol. Phys. – 2007. – V. 105. – P. 3057–3098.

17. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // Math. Proc. Cam. Phil. Roy. Soc. – 1927. – V. 23. – P. 542–548.

18. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys.
Rev. B. – 1964. – V. 136. – № 864.

19. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects
/ W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. A. – 1965. – V. 140. – № A1133.

20. Marzari, N. Maximally localized Wannier functions: theory and applications /
N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt // Rev. Mod. Phys. – 2012.
– V. 84. – № 1419.

21. Parlinski, K. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 / K . Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – Nº 4063.

22. Wells, B. A. Ewald summation for molecular simulations / B. A. Wells, A. L. Chaffee // J. Chem. Theory Comput. – 2015. – V. 11. – P. 3684–3695.

23. Swope, W. C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters // W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson // J. Chem. Phys. – 1982. – V. 76. – N_{2} 637.

24. Kong, L. T. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations / L. T. Kong // Comp. Phys. Comm. – 2011. – V. 182. – P. 2201–2207.

25. Liu, H. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications / H. Liu, Y. Du, Y. Denga, P. D. Ye // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 2732–2743.

26. Li, L. Black phosphorus field-effect transistors / L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang // Nat. Nanotech. – 2014. – V. 9. – P. 372–377.

27. Liu, H. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility / H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – P. 4033–4041.

28. Xia, F. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics / F. Xia, H. Wang, Y. Jia // Nat. Commun. –2014. – V. 8. – № 4458.

29. Qiao, J. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus / J. Qiao, X. Kong, Z. H. Hu, F. Yang, W. Ji // Nat. Commun. – 2014. – V. 5. – № 4475.

30. Koenig, S. P. Electric field effect in ultrathin black phosphorus / S. P. Koenig,
R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. C. Neto, B. Oezyilmaz // Appl. Phys. Lett. – 2014. –
V. 104. – № 103106.

31. Castellanos-Gomez, A. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus / A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, H. S. J. van der Zant // 2D Mater. – 2014. – V. 1. – № 025001.

32. Buscema, M. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating / M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez // Nat. Commun. – 2014. – V. 5. – $N_{\rm P}$ 4651.

33. Liang, L. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials
/ L. Liang, J. Wang, W. Lin, B. G. Sumpter, V. Meunier, M. Pan // Nano Lett. – 2014. –
V. 14. – P. 6400–6406.

34. Rudenko, A. N. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus / A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. – $2014. - V. 89. - N_{2} 201408.$

35. Tran, V. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus / V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – № 235319.

36. Low, T. Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films /
T. Low, A. S. Rodin, A. Carvallho, Y. Jiang, H. Wang, F. Xia, A. H. C. Neto // Phys.
Rev. B. – 2014. – V. 90. – № 075434.

37. Ezawa, M. Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene / M. Ezawa // New J. Phys. – 2014. – V. 16. – № 115004.

38. Li, P. Electrons and holes in phosphorene / P. Li, I. Appelbaum // Phys. Rev.
B. - 2014. - V. 16. - № 115439.

39. Island, J. O. Environmental instability of few-layer black phosphorus / J. O. Island, G. A. Steele, H. S. J. van der Zandt, A. Castellanos-Gomez // 2D Mater. – 2015. – V. 2. – N_{2} 011002.

40. Wood, J. D. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation / J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. S. Hersam // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – P. 6964–6970.

41. Yuan, S. Transport and optical properties of single- and bilayer black phosphorus with defects / S. Yuan, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. -2015. -V.91. $- N_{2}$ 115436.

42. Peng, X. Chemical scissors cut phosphorene nanostructures / X. Peng, Q. Wei // Mater. Res. Express. – 2014. – V. 1. – № 045041.

43. Kulish, V. V. Adsorption of metal adatoms on single-layer phosphorene / V. V.
Kulish, O. I. Malyi, C. Persson, P. Wu // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P.
992–1000.

44. Wang, G. Phosphorene oxide: stability and electronic properties of a novel twodimensional material / G. Wang, R. Pandey, P. Karna // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – P. 524–531.

45. Arunan, A. Defining the hydrogen bond: an account / A. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt // Pure Appl. Chem. – 2011. – V. 83. – P. 1619–1636.

46. Li, Y. Dirac fermions in blue-phosphorus / Y. Li, X. Chen // 2D Mater. – 2014. – V. 1. – № 031002.

47. Ling, X. The renaissance of black phosphorus / X. Ling, H. Wang, S. Huang,
F. Xia, M. S. Dresselhaus // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2015. – V. 112. – P. 4523–4530.

48. Castellanos-Gomez, A. Black phosphorus: narrow gap, wide applications / A. Castellanos-Gomez // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – V. 6. – P. 4280–4291.

49. Carvalho, A. Phosphorene: from theory to applications / A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. C. Neto // Nat. Rev. Mat. – 2016. – V. 1. – № 16061.

50. Rudenko, A. N. Intrinsic charge carrier mobility in single-layer black phosphorus / A. N. Rudenko, S. Brener, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V. 116. – № 246401.

51. Nemilentsau, A. Anisotropic 2d materials for tunable hyperbolic plasmonics /
A. Nemilentsau, T. Low, G. Hanson // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V. 116. – № 066804.

52. Correas-Serrano, D. Black phosphorus plasmonics: anisotropic elliptical propagation and nonlocality-induced canalization / D. Correas-Serrano, J. S. Gomez-Diaz, A. A. Melcon, A. Alu // J. Optics. – 2016. – V. 18. – № 104006.

53. Low, T. Polaritons in layered two-dimensional materials / T. Low, A. Chaves, J. D. Caldwell, A. Kumar, N. X. Fang, P. Avouris, T. F. Heinz, F. Guinea, L. Martin-Moreno, F. Koppens // Nat. Mater. – 2016. – V. 16. – P. 182–194.

54. Liu, Z. Localized surface plasmons in nanostructured monolayer black phosphorus / Z. Liu, K. Aydin // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – P. 3457–3462.

55. Huber, M. A. Femtosecond photo-switching of interface polaritons in black phosphorus heterostructures / M. A. Huber, F. Mooshammer, M. Plankl, L. Viti, F. Sandner, L. Z. Kastner, T. Frank, J. Fabian, M. S. Vitiello, T. L. Cocker, R. Huber // Nat. Nanotech. – 2017. – V. 12. – P. 207–211.

56. Bao, Z.-W. Edge plasmons in monolayer black phosphorus / Z.-W. Bao, H.-W. Wu, Y. Zhou // App. Phys. Lett. – 2016. – V. 109. – № 241902.

57. Onida, G. Electronic excitations: density-functional versus many-body greensfunction approaches / G. Onida, L. Reining, A. Rubio // Rev. Mod. Phys. – 2002. – V. 74. – N_{0} 601.

58. Zheng, L. Coulomb scattering lifetime of a two-dimensional electron gas / L.
Zheng, S. D. Sarma // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – № 9964.

59. McMillan, W. L. Transition temperature of strongcoupled superconductors /
 W. L. McMillan // Phys. Rev. – 1968. – V. 167. – № 331.

60. Rietschel, H. Role of electron Coulomb interaction in superconductivity / H. Rietschel, L. J. Sham // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28. – № 5100.

61. Peres, N. M. R. Coulomb interactions and ferromagnetism in pure and doped graphene / N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – № 174406.

62. Ziletti, A. Van Hove singularity and ferromagnetic instability in phosphorene / A. Ziletti, S. M. Huang, D. F. Coker, H. Lin // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – № 085423.

63. Mazurenko, V. V. Role of direct exchange and Dzyaloshinskii-Moriya interactions in magnetic properties of graphene derivatives: C2F and C2H / V. V. Mazurenko, A. N. Rudenko, S. A. Nikolaev, D. S. Medvedeva, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. $-2016. - V. 94. - N_{2} 214411.$

64. Schuster, R. Anisotropic particle-hole excitations in black phosphorus / R. Schuster, J. Trinckauf, C. Habenicht, M. Knupfer, B. Buchner // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115. – № 026404.
65. Lam, K.-T. Plasmonics in strained monolayer black phosphorus / K.-T. Lam, J. Guo // J. App. Phys. – 2015. – V. 117. – № 113105.

66. Saberi-Pouya, S. Coulomb drag in anisotropic systems: a theoretical study on a double-layer phosphorene / S. Saberi-Pouya, T. Vazifehshenas, M. Farmanbar, T. Salavati-Fard // J. Phys. Cond. Mat. -2016. -V. 28. -N 285301.

67. Rudenko, A. N. Toward a realistic description of multilayer black phosphorus: from *GW* approximation to large-scale tight-binding simulations / A. N. Rudenko, S. Yuan, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – N_{2} 085419.

68. Graf, M. Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory / M. Graf, P. Vogl // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – № 4940.

69. Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions / M. I. Katsnelson. – Cambridge : Cambridge University Press, 2012.

70. Wehling, T. O. Strength of effective coulomb interactions in graphene and graphite / T. O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, S. Blugel // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 106. – № 236805.

71. Ferrel, R. A. Predicted radiation of plasma oscillations in metal films / R. A. Ferrel // Phys. Rev. $-1958 - V. 111 - N_{2} 1214$.

72. Sensarma, R. Dynamic screening and low-energy collective modes in bilayer graphene / R. Sensarma, E. H. Hwang, S. D. Sarma // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – № 195428.

73. Low, T. Novel midinfrared plasmonic properties of bilayer graphene / T. Low,
F. Guinea, H. Yan, F. Xia, P. Avouris // Phys. Rev. Lett. – 2014. – V. 112. – № 116801.

74. Kiraly, B. Anisotropic two-dimensional screening at the surface of black phosphorus / B. Kiraly, E. J. Knol, K. Volckaert, D. Biswas, A. N. Rudenko, D. A. Prishchenko, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, P. Hofmann, D. Wegner, A. A. Khajetoorians // Phys. Rev. Lett. – 2019. – V. 123. – N_{2} 216403.

75. Ares, P. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions / P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodriguez-San-Miguel, D. A. Aldave, S. Diaz-Tendero, M. Alcami, F. Martin, J. Gomez-Herrero, F. Zamora // Adv. Mater. – 2016. – V. 28. – P. 6332–6336. 76. Wu, X. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe₂ / X. Wu, Y. Shao, H. Liu, Z. Feng, Y. L. Wang, J. T. Sun, C. Liu, J. O. Wang, Z. L. Liu, S. Y. Zhu, Y. Q. Wang, S. X. Du, Y. G. Shi, K. Ibrahim, H. J. Gao // Adv. Mater. – 2017. – V. 29. – № 1605407.

77. Pizzi, G. Performance of arsenene and antimonene double-gate mosfets from first principles / G. Pizzi, M. Gibertini, E. Dib, N. Marzari, G. Iannaccone, G. Fiori // Nat. Comm. $-2016. - V. 7. - N_{2} 12585.$

78. Zhao, M. Strain-driven band inversion and topological aspects in antimonene /
M. Zhao, X. Zhang, L. Li // Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – № 16108.

79. Rudenko, A. N. Electronic properties of single-layer antimony: tight-binding model, spin-orbit coupling, and the strength of effective coulomb interactions / A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, R. Roldan // Phys. Rev. B. $-2017. - V.95. - N_{\odot} 081407.$

80. Zhong, Y. Review of mid-infrared plasmonic materials / Y. Zhong, S. D. Malagari, T. Hamilton, D. M. Wasserman // J. Nanophys. – 2015. – V. 9. – № 093791.

81. Ares, P. Recent progress on antimonene: a new bidimensional material / P.
Ares, J. J. Palacios, G. Abellan, J. Gomez-Herrero, F. Zamora // Adv. Mater. – 2017. –
V. 30. – № 1703771.

82. Lugovskoi, A. V. Electron-phonon properties, structural stability, and superconductivity of doped antimonene / A. V. Lugovskoi, M. I. Katsnelson, A. N. Rudenko // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 99. – № 064513.

83. Molenkamp, L. W. Rashba hamiltonian and electron transport / L. W. Molenkamp, G. Schmidt, G. E. W. Bauer // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – № 121202.

84. Stern, F. Polarizability of a two-dimensional electron gas / F. Stern // Phys.
Rev. Lett. – 1967. – V. 18. – № 546.

85. Gamayun, O. V. Dynamical screening in bilayer graphene / O. V. Gamayun // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – № 085112.

86. Tanuma, S. Use of sum rules on the energy-loss function for the evaluation of experimental optical data / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // J. Elec. Spec. Rel. Phen. – 1993. – V. 62. – P. 95–109. 87. Hwang, E. H. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene / E. H. Hwang, S. D. Sarma // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – № 205418.

88. Andersen, K. Plasmons in metallic monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides / K. Andersen, K. S. Thygesen // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88. – № 155128.

89. Prishchenko, D. A. Coulomb interactions and screening effects in few-layer black phosphorus: a tight-binding consideration beyond the long-wavelength limit / D. A. Prishchenko, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, A. N. Rudenko // 2D Mater. – 2017. – V. 4. – N_{2} 025064.

90. Marder, M. P. Condensed Matter Physics / M. P. Marder. – 2nd ed. – Hoboken : John Wiley and Sons, 2010.

91. vom Felde, A. Valenceelectron excitations in the alkali metals / A. vom Felde,
J. Sprosser-Prou, J. Fink // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – № 10181.

92. Schuster, R. Negative plasmon dispersion in the transition-metal dichalcogenide 2H-TaSe₂ / R. Schuster, R. Kraus, M. Knupfer, H. Berger, B. Buchner // Phys. Rev. B. $-2009. - V. 79. - N_{2} 045134.$

93. van Wezel, J. Effect of charge order on the plasmon dispersion in transitionmetal dichalcogenides / J. van Wezel, R. Schuster, A. Konig, M. Knupfer, J. van den Brink, H. Berger, B. Buchner // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 107. – № 176404.

94. Tao, Z. H. Novel plasmonic modes of monolayer MoS_2 in the presence of spinorbit interactions / Z. H. Tao, H. M. Dong, Y. F. Duan, F. Huang // Preprints. – 2018. – N 2018070234.

95. Agranovich, V. M. Spatial dispersion and negative refraction of light / V. M. Agranovich, Y. N. Gartstein // Phys.-Usp. – 2006. – V. 49. – № 1029.

96. Feigenbaum, E. Negative dispersion: a backward wave or fast light? Nanoplasmonic examples / E. Feigenbaum, N. Kaminski, M. Orenstein // Opt. Express. – 2009. – V. 17. – P. 18934–18939.

97. Compaijen, P. J. Engineering plasmon dispersion relations: hybrid nanoparticle chain-substrate plasmon polaritons / P. J. Compaijen, V. A. Malyshev, J. Knoester // Opt. Express. – 2015. – V. 23. – P. 2280–2292.

98. Gass, M. H. Free-standing graphene at atomic resolution / M. H. Gass, U.
Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim // Nat. Nanotech. – 2008. – V.
3. – P. 676–681.

99. Fei, Z. Infrared nanoscopy of dirac plasmons at the graphene-SiO₂ interface /
Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. Tauber, A. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 4701–4705.

100. Fei, Z. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nanoimaging /
Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z.
Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M. M. Fogler, A. H. C. Neto, C. N. Lau, F. Keilmann,
D. N. Basov // Nature. – 2012. – V. 487. – P. 82–85.

101. Zhang, D. Interface-induced topological insulator transition in GaAs/Ge/GaAs quantum wells / D. Zhang, W. Lou, M. Miao, S.-C. Zhang, K. Chang // Phys. Rev. Lett. $-2013 - V. 111 - N_{2} 156402$.

102. Kim, J. Observation of tunable band gap and anisotropic Dirac semimetal state in black phosphorus / J. Kim, S. S. Baik, S. H. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. Denlinger, Y. Yi, H. J. Choi, K. S. Kim // Science. – 2015. – V. 349. – P. 723–726.

103. Wang, X. F. Plasmon spectrum of two-dimensional electron systems with Rashba spin-orbit interaction / X. F. Wang // Phys. Rev. B. $-2017. - V. 72. - N_{\odot} 085317.$

104. Stillinger, F. H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. H. Stillinger, T. A. Weber // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – № 5262.

105. Kripalani, K. R. Strain engineering of antimonene by a first-principles study: mechanical and electronic properties / D. R. Kripalani, A. A. Kistanov, Y. Cai, M. Xue, K. Zhou // Phys. Rev. B. – 2018. – V. 98. – № 085410.

106. Mermin, N. D. Crystalline order in two dimensions / N. D. Mermin // Phys. Rev. – 1968. – V. 176. – № 250.

107. Calizo, I. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers / I. Calizo, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau // Nano Lett. – 2007. – V. 7. – P. 2645–2649.

108. Sahoo, S. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS_2 / S. Sahoo, A. P. S. Gaur, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel, R. S. Katiyar // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. – P. 9042–9047.

109. Wei, Q. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus / Q. Wei, X. Peng // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – № 251915.

110. Zhang, H.-Y. Elastic bending modulus for single-layer black phosphorus / H.Y. Zhang, J.-W. Jiang // J. Phys. D. App. Phys. – 2015. – V. 48. – № 455305.

111. Rudenko, A. N. Interplay between in-plane and flexural phonons in electronic transport of two-dimensional semiconductors / A. N. Rudenko, A. V. Lugovskoi, A. Mauri, G. Yu, S. Yuan, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 100. – № 075417.