

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

**Прищенко Данил Александрович**

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В  
ОДНОЭЛЕМЕНТНЫХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ  
ПНИКТИДОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и прикладной математики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Медведева Надежда Ивановна**,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского  
отделения Российской академии наук,  
г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лабо-  
ратории квантовой химии и спектроскопии имени  
профессора А.Л. Ивановского;

**Повзнер Александр Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург, заведующий кафедрой физики;

**Потеряев Александр Иванович**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов имени  
М.Н. Михеева Уральского отделения Российской  
академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный  
сотрудник лаборатории оптики металлов.

Защита состоится 5 февраля 2021 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1805>.

Автореферат разослан                      декабря 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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. 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.

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. 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  $1000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [1]. 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. 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  $\omega_p$  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 достаточно 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. 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. 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 высокой 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 адсорб-

ции 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 [2]. 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 [3]. Молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием пакета LAMMPS [4]. Для описания межатомных взаимодействий использовались межатомные потенциалы типа Stillinger-Webber, построенные на основе фононных первопринципных расчетов.

### **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 связаны между собой посредством водородоподобных связей.

2. Статическая диэлектрическая функция и плазмонный спектр двумерного черного фосфора высокоанизотропны. Кулоновское экранирование наиболее ярко выражено на коротких расстояниях (до  $10 \text{ \AA}$ ). Плазмонный спектр двумерного черного фосфора демонстрирует различные типы возбуждений, вызванных либо межзонными, либо внутрizonными 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 АММ-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 АММ-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 V., Knol E. J., Volckaert K. и Biswas D. в Институте молекул и материалов Университета Радбоуд, Нидерланды.

Расчет фоновых 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 фоновых спектров двумерных черного фосфора и сурьмы были выполнены лично автором.

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

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 4 статьи, индексированные в системах Web of Science и Scopus и входящие в список ВАК, а также 2 тезиса докладов на международных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 111 источников. Общий объем работы составляет 113 страниц и содержит 8 таблиц и 43 рисунка.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В **первой главе** приведен литературный обзор используемых методов расчета свойств изучаемых материалов и представлены их теоретические основы. В частности, сначала приводятся основы теории функционала плотности, используемой для расчета электронной структуры интересующих нас материалов, а также реализация данного метода в базисе плоских волн. После этого рассматривается модельный подход к расчету электронной структуры на примере модели сильной связи. Затем приводятся теоретические основы расчета колебательных свойств материалов на основе рассчитанной электронной структуры. В конце главы приведен обзор подхода классической молекулярной динамики к расчету динамических свойств системы.

Во **второй главе** описано первопринципное моделирование двумерного черного фосфора в присутствии одновалентных примесей фтора и водорода. Путем



расчета зонной структуры и колебательных спектров был проведен анализ электронных свойств и динамики решетки двумерного черного фосфора, полностью покрытого примесными атомами.

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. На Рисунке 1 представлены оптимизированные атомные структуры чистого и модифицированного двумерного черного фосфора, а также рассмотрена гибридизация атомов фосфора для разных случаев покрытия. Когда одновалентные примеси формируют ковалентную связь с фосфором, начинается перераспределение электронов между орбиталями (Рисунки 1b и 1c).

На первом этапе была рассмотрена ситуация, при которой двумерный черный фосфор покрыт атомами водорода лишь с одной стороны (Рисунок 1c). В данном случае, ковалентная связь между плоскостями из атомов фосфора оказывается разрушенной, и, как следствие, расстояние между плоскостями увеличивается до  $2.90 \text{ \AA}$ . Энергия связи между слоем атомов фосфора, покрытого атомами водорода, и чистым слоем равняется  $0.59 \text{ эВ}$  на один атом фосфора, что свидетельствует об относительной стабильности межплоскостных связей. Система становится металлической с конечной плотностью состояний на уровне Ферми. В случае двухстороннего покрытия материала атомами водорода,  $\sigma$ -связи претерпевают изменения, похожие на изменения в случае одностороннего покрытия, но в данном случае это касается обоих слоев. Связь между слоями становится заметно слабее, на что указывает увеличившееся расстояние связи между атомами фосфора в разных слоях, равное  $3.03 \text{ \AA}$  и соответствующее меньшей энергии связи, равной  $0.39 \text{ эВ}$  на атом.

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

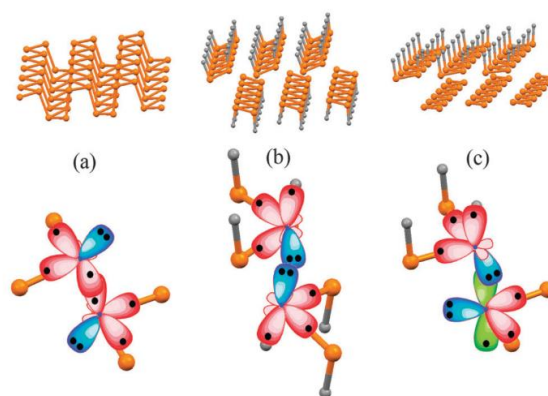


Рисунок 1 – Оптимизированные атомные структуры и примеры  $sp$ -гибридизации орбиталей атомов фосфора для чистого двумерного черного фосфора (a), а также для двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода с двух (b) и с одной (c) стороны.  $\sigma$ -орбитали, электронные пары и  $p_z$ -орбитали отмечены красным, синим и зеленым цветом, соответственно

связи равняются 0.48 эВ и 0.40 эВ на атом фосфора для случая одно- и двухстороннего покрытия материала атомами фтора, а межслойные расстояния равняются 2.51 Å и 2.64 Å, соответственно.

Также необходимо отметить возможность существования различных метастабильных структур, связанных с различными положениями примесных атомов водорода (фтора), что влияет на межцепочечные расстояния. В первом случае, когда атомам примеси требуется сохранять симметрию двумерного черного фосфора, результирующая структура немного выше по значению энергии, чем структура, полученная в результате отсутствия ограничений по симметрии. 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.

На следующем этапе нами были рассчитаны динамические матрицы исследуемых структур. На Рисунке 2 представлены рассчитанные дисперсионные кривые и парциальные плотности фононных состояний для стабильной (I) и метастабильной (II) структуры двумерного черного фосфора, покрытого атомами водорода (PH) либо фтора (PF) с двух сторон. Парциальные плотности состояний построены отдельно для атомов фосфора и примесных атомов, и отдельно для внутрислойных и внеплоскостных колебаний.

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  $\Gamma$ –Y 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 PH-цепочки, не смотря на наличие заметного межцепочечного взаимодействия, о чем было сказано выше. Такого рода поведение может быть расценено как один из 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.

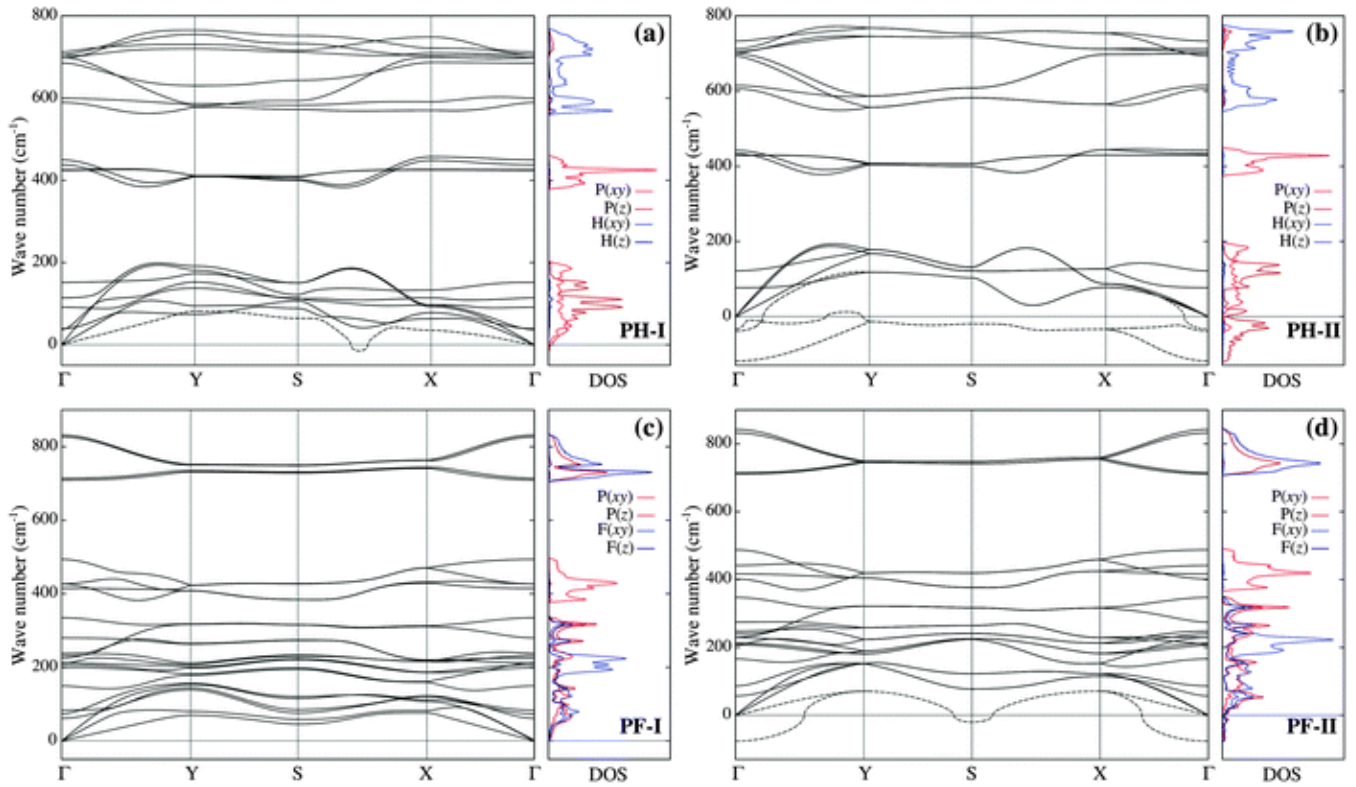


Рисунок 2 – Фононные спектры и парциальные плотности состояний двух структурных конфигураций двумерного черного фосфора, полностью покрытого атомами водорода либо фтора. Парциальная плотность состояний спроецирована на внутрислойные ( $xy$ ) и внеплоскостные ( $z$ ) моды. Пунктирные линии отвечают мнимым модам

В первой части третьей главы описано 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 дальнедействующее 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.

На Рисунке 3 представлена макроскопическая диэлектрическая функция  $\epsilon_M(\mathbf{q})$ , рассчитанная для недопированного,  $n$ - и  $p$ -допированного однослойного черного фосфора. По краям зоны Бриллюэна анизотропия экранирования достигает своего максимального значения  $\epsilon_M(Y)/\epsilon_M(X) \approx 4$  для всех структур. Таким обра-

зом, 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  $\Gamma$ ) диэлектрическая функция почти анизотропна, с  $\epsilon_M(\mathbf{q} \rightarrow 0) \rightarrow \infty$  для допированного и  $\epsilon_M(\mathbf{q} \rightarrow 0) = 1$  для недопированного однослойного черного фосфора, что согласуется с общими диэлектрическими свойствами двумерных материалов.

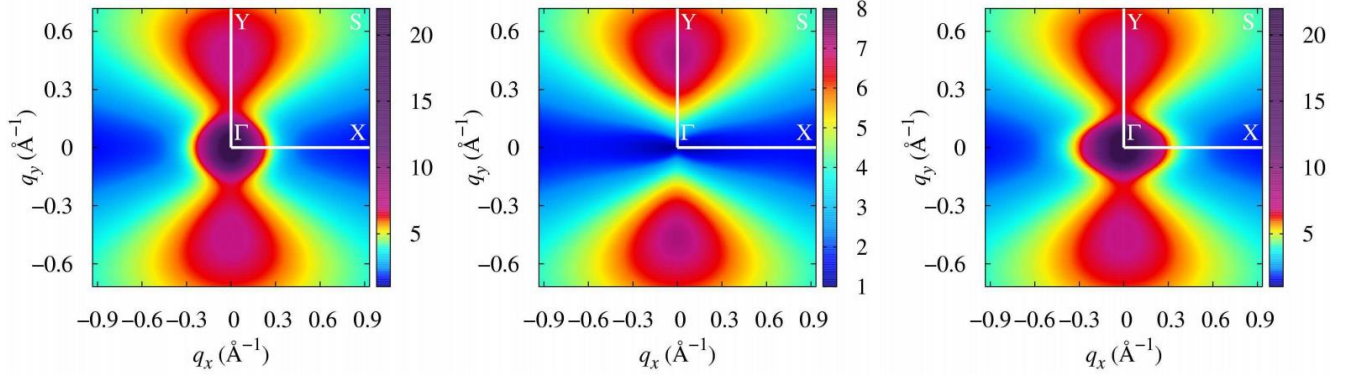


Рисунок 3 – Макроскопическая статическая диэлектрическая функция  $\epsilon_M(q_x, q_y)$ , рассчитанная для допированного электронами (слева), недопированного (по центру) и допированного дырками (справа) монослоя черного фосфора. Для каждого случая показано распределение  $\epsilon_M$  для всей зоны Бриллюэна. Концентрация допированных носителей заряда соответствует  $n = 10^{13} \text{ см}^{-2}$

Таблица 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 связано с усиленным экранированием, вызванным уменьшением ширины запрещенной зоны  $\Delta$ , так как  $\Delta$  вносит вклад в функцию поляризации как  $\Pi_{ij}(\mathbf{q}, 0) \sim 1/\Delta$ .

Таблица 1 – Рассчитанные узельные и соседние неэкранированные и экранированные кулоновские взаимодействия в двумерном черном фосфоре внутри одного слоя

$W_{ij}$ (эВ)	Неэкранированные	Экранированные			$R_{ij}$ (Å)
		1 слой	2 слоя	3 слоя	
$W_{00}$	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

На Рисунке 4 представлены функции потерь  $L(\mathbf{q}, \omega)$  для одно-, двух- и трех-слойного черного фосфора, рассчитанная для волновых векторов вплоть до  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  для  $x$  и  $y$  направлений и для энергий возбуждений  $\omega > \Delta$ , где  $\Delta$  это запрещенная зона.

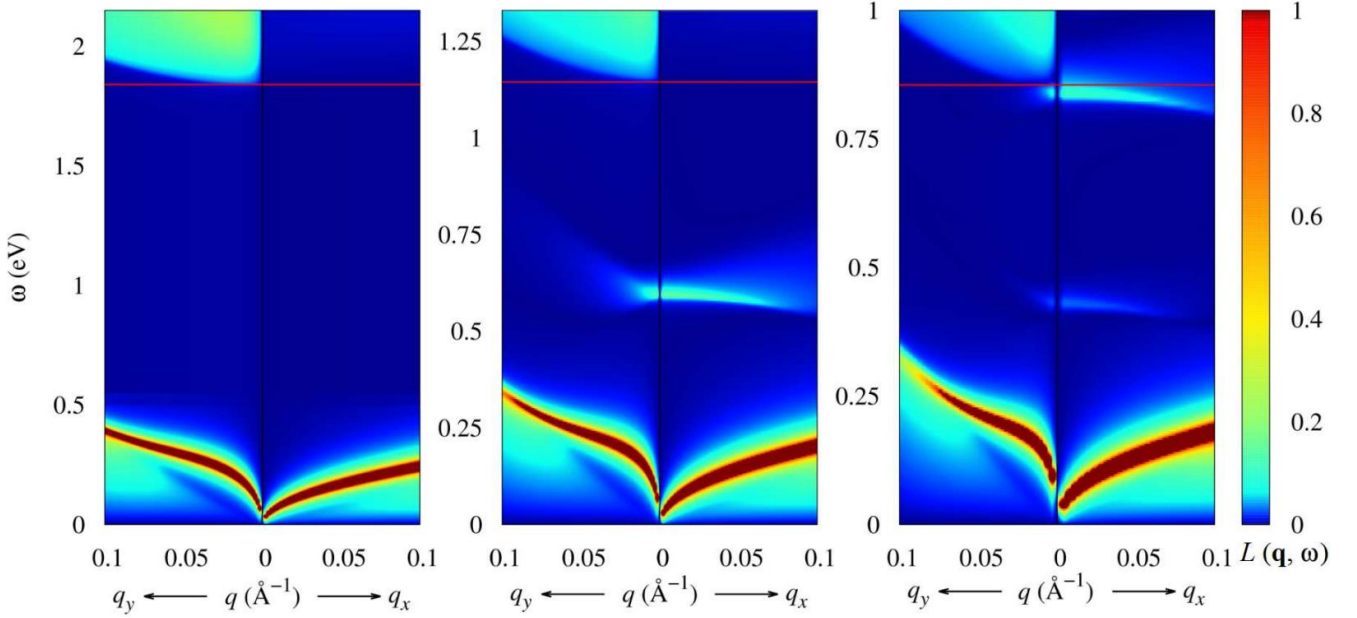


Рисунок 4 – Функция потерь  $L(\mathbf{q}, \omega)$  рассчитанная для одно-, двух- и трехслойного черного фосфора. Левые и правые части каждого спектра соответствуют  $y$ - и  $x$ -направлениям, соответственно. Красная горизонтальная линия отмечает энергетическую щель для каждой из представленных систем. Для всех случаев был использован электронный допинг  $n_e = 10^{13} \text{ см}^{-2}$

Для всех структур наиболее ярко выражена классическая плазменная мода  $\omega \sim \sqrt{q}$ , вызванная внутрizonными переходами в двумерном электронном газе. Видно, что плазменная 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 [5]. Отклонения от зависимости  $\omega \sim \sqrt{q}$  проявляются на расстоянии  $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  и становятся более выражены с увеличением числа слоев. Для всех рассматриваемых систем, кроме основной плазменной 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  $q > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , и, таким образом, соответствуют коротким длинам волн.

Для многослойного черного фосфора мы наблюдаем появление другого вида возбуждений, а именно оптических плазмонных мод со слабой дисперсией с энергией  $\omega \approx 0.6 \text{ эВ}$  для двухслойного и  $\omega_1 \approx 0.4 \text{ эВ}$  и  $\omega_2 \approx 0.8 \text{ эВ}$  для трехслойного черного фосфора. Соответствующие частоты близки по значению к внутризонным резонансам, вызванным переходами между ветвями одной зоны, расщепление между которыми пропорционально межслоевому расстоянию в материале. Интересно отметить тот факт, что подавление оптических плазмонных возбуждений в двумерном черном фосфоре высокоанизотропно. В  $y$ -направлении соответствующие возбуждения затухают при волновых векторах  $q \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , в то время как в  $x$ -направлении их интенсивность сохраняется до  $q \sim 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ .

**Во второй части третьей главы** были исследованы плазмонные возбуждения в допированном электронами монослое сурьмы – двумерном полупроводнике с отличными показателями структурной устойчивости в условиях окружающей среды и высокой подвижностью носителей заряда. Было показано, что под действием приложенного электростатического поля, допированный электронами монослой сурьмы демонстрирует необычные плазмонные возбуждения с малыми потерями в среднем спектральном диапазоне инфракрасного излучения. 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. Сурьма имеет гексагональную кристаллическую решетку типа  $A7$  с пространственной группой симметрии  $D_{3d}^3$ , параметром решетки  $a = 4.12 \text{ \AA}$  и двумя подрешетками, смещенными друг относительно друга вертикально на  $b = 1.65 \text{ \AA}$ . Монослой сурьмы это полупроводник с непрямой запрещенной энергетической зоной, величина которой лежит в ближнем инфракрасном диапазоне.

На Рисунке 5 представлена электронная структура и плотность состояний в монослое сурьмы. Минимум зоны проводимости находится в низкосимметричной точке  $\Sigma$  (с точечной группой симметрии  $C_{2v}$ ), которая расположена на расстоянии  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$  от точки  $\Gamma$  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. Получающееся спиновое расщепление достигает 0.1 эВ при потенциальной энергии взаимодействия заряда с полем равной  $V = 1$  эВ. В данной ситуации эффективные массы увеличиваются до  $m_{\Sigma}^{\parallel} = 0.47m_0$  и  $m_{\Sigma}^{\perp} = 0.17m_0$  для обеих зон. Наличие возможности управлять расщеплением энергетических ветвей приложенным полем 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.

Чтобы понять, насколько сильно можно оказывать влияние на оптические свойства монослоя сурьмы, мы рассчитали плазмонную функцию потерь  $L(\mathbf{q}, \omega)$  и изучили ее поведение по отношению к изменению концентрации допированных электронов и силе внешнего потенциала. Результаты представлены на Рисунке 6, где также показана граница электрон-дырочного континуума  $\omega_0^{(q)}$ . При отсутствии внешнего потенциала электроны заполняют одну параболическую электронную ветвь, не имея возможности совершать

межзонные переходы. На частотах  $\omega_p^{(q)} < \omega_0^{(q)}$  плазмонная дисперсия попадает в область электрон-дырочного континуума и затухает. 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.

Представленные возбуждения имеют необычную параболическую отрицательную дисперсию на малых волновых векторах. Частотой возбуждений на малых волновых векторах можно управлять приложенным напряжением. Плазмонные возбуждения с отрицательной дисперсией являются необычным, но не уникальным

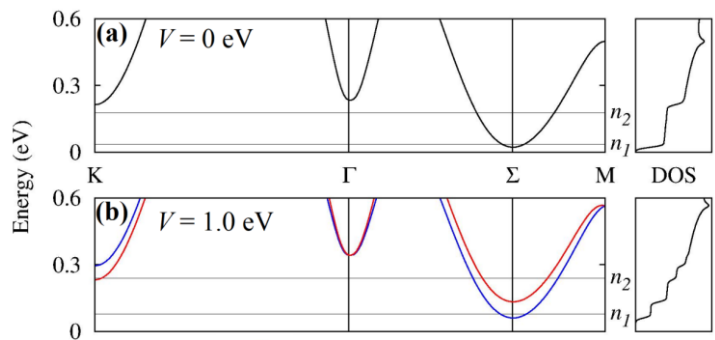


Рисунок 5 – Зонная структура (слева) и плотность состояний (справа), рассчитанная для монослоя сурьмы в отсутствии (а) и присутствии (б) внешнего электрического поля с  $V = 1$  эВ. Горизонтальными линиями отмечены уровни Ферми для двух значений концентрации допированных электронов,  $n_1 = 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $n_2 = 10^{14} \text{ см}^{-2}$

явлением. Относительно недавно такого рода плазмонные дисперсии были изучены в допированном электронами монослое  $\text{MoS}_2$  [6]. 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 [7], либо с помощью допирования материала тяжелыми щелочными металлами [8].

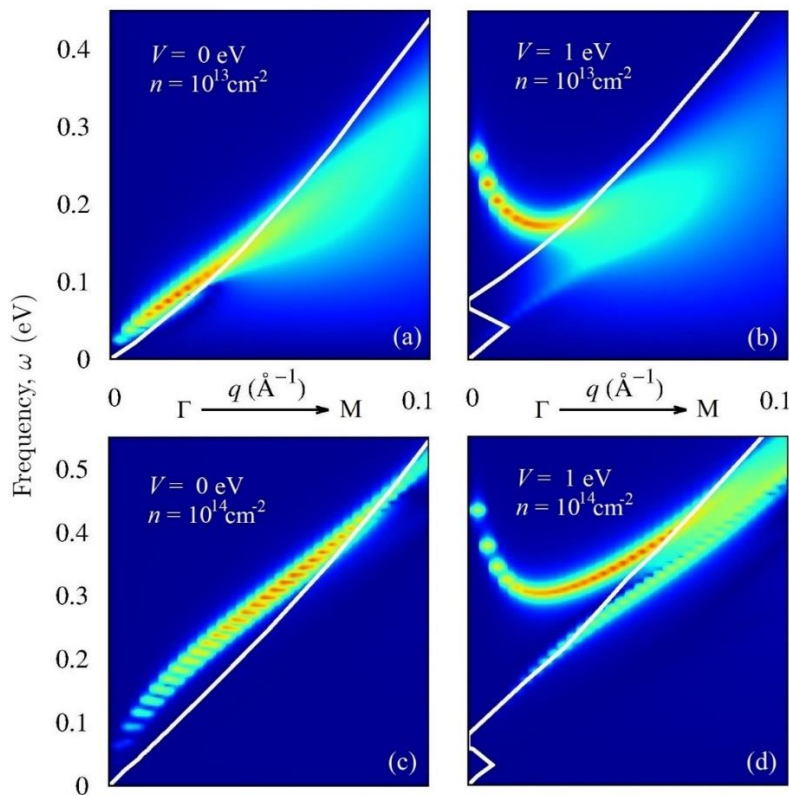


Рисунок 6 – Плазмонная функция потерь  $L(\mathbf{q}, \omega)$  для монослоя сурьмы, рассчитанная для концентрации допированных электронов  $n = 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $n = 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (сверху и снизу), и для внешнего поля с  $V = 0$  эВ и  $V = 1$  эВ (слева и справа). Белой линией отмечена граница электрон-дырочного континуума, определенного решением уравнения  $\omega_0^{(\mathbf{q})} = \max \{E_n^{(\mathbf{k}+\mathbf{q})} - E_m^{(\mathbf{k})}\}$

В четвертой главе была исследована динамика решетки двумерных материалов на основе пниктидов с использованием методов классической молекулярной динамики. Основное внимание уделялось степени влияния температурных эффектов на фононный спектр материалов.

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. Равновесный параметр решетки при  $T = 0$  К принимает значение  $4.12$  Å. Нами было показано, что с увеличением температуры параметр решетки уменьшается.



Следующим шагом было проведено исследование влияния температуры на фоновые характеристики двумерной сурьмы. Для этого мы провели расчет фоновых дисперсионных кривых для различных температур напрямую из молекулярно динамического моделирования. Рассчитанные дисперсионные кривые для различных температур представлены на Рисунке 7.

Фононный спектр демонстрирует наличие достаточно большой запрещенной щели шириной примерно  $140 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 0 \text{ К}$  и  $130 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 1200 \text{ К}$ . 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.

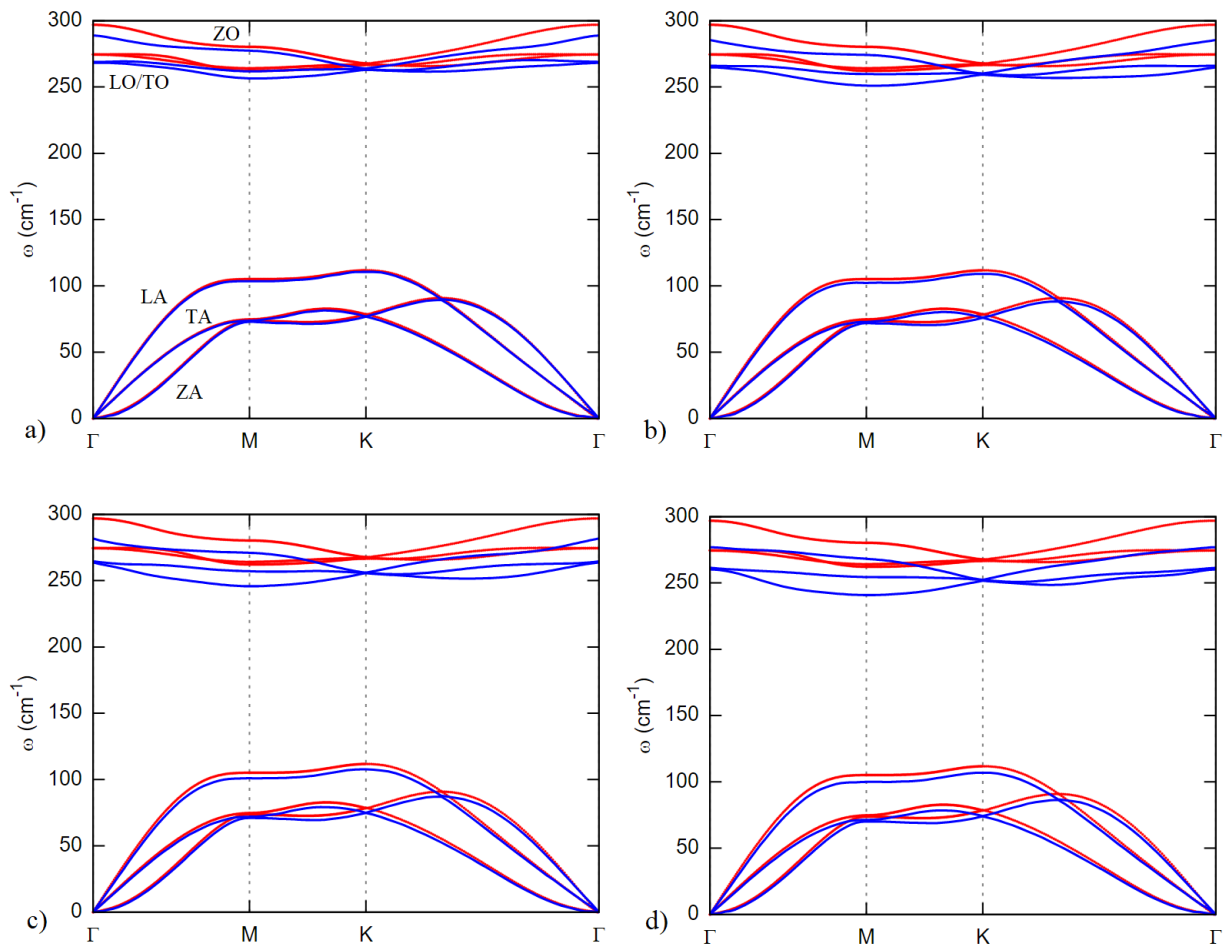


Рисунок 7 – Изменения в фоновом спектре, вызванные температурными эффектами. Красным цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные для  $T = 0 \text{ К}$  в гармоническом приближении, в то время как синим цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные на основе молекулярной динамики для  $T = 300 \text{ К}$  (a),  $600 \text{ К}$  (b),  $900 \text{ К}$  (c) и  $1200 \text{ К}$  (d)

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. В отличие от двумерной сурьмы, с увеличением температуры параметр решетки двумерного черного фосфора увеличивается.

Расчетные фононные дисперсионные кривые двумерного черного фосфора для температур  $T = 0$  К, 300 К и 600 К представлены на Рисунке 9.

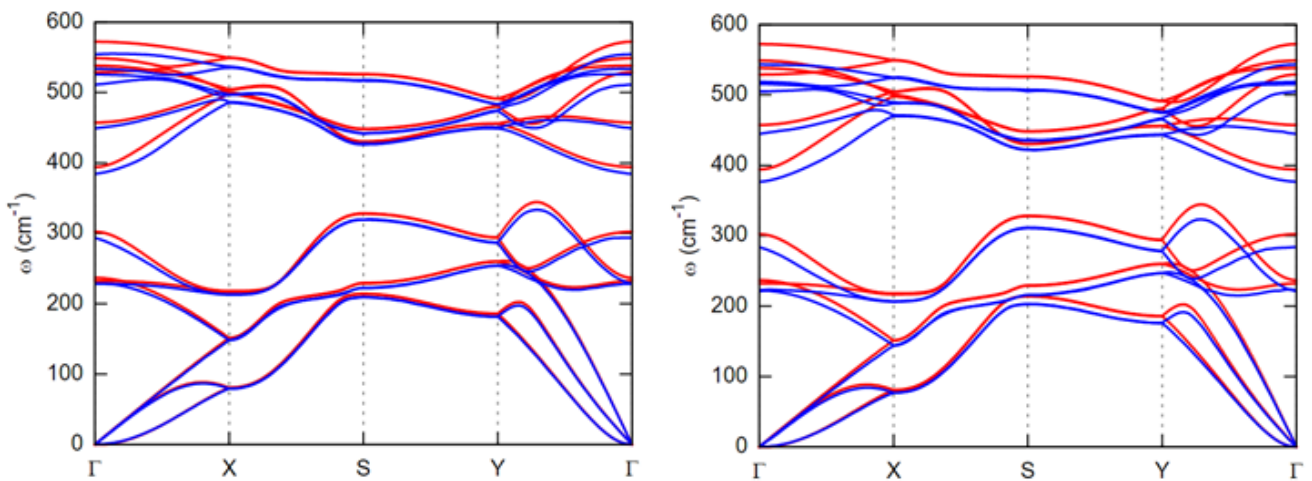


Рисунок 9 – Изменения в фононном спектре двумерного черного фосфора, вызванные температурными эффектами. Красным цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные для  $T = 0$  К в гармоническом приближении, в то время как синим цветом отмечены дисперсионные кривые, рассчитанные на основе молекулярной динамики для  $T = 300$  К (слева) и  $T = 600$  К (справа)

Из Рисунка 9 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  $40 \text{ cm}^{-1}$  во всем рассматриваемом интервале температур.

## 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // *Scr. Mater.* – 2015. – V. 108. – P. 1–5.
4. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *J. Comp. Phys.* – 1995. – V. 117. – P. 1–19.
5. 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.
6. Tao, Z. H. Novel plasmonic modes of monolayer MoS<sub>2</sub> in the presence of spin-orbit interactions / Z. H. Tao, H. M. Dong, Y. F. Duan, F. Huang // *Preprints.* – 2018. – № 2018070234.
7. 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. – № 156402.
8. 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.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Boukhvalov, D. W. Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: a first principles study / D. W. Boukhvalov, A. N. Rudenko, **D. A. Prishchenko**, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 15209–15217; 1.0 п.л. / 0.25 п.л. (Web of Science, Scopus).
2. **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. – № 025064; 0.8 п.л. / 0.2 п.л. (Web of Science, Scopus).
3. **Prishchenko, D. A.** Gate-tunable infrared plasmons in electron-doped single-layer antimony / **D. A. Prishchenko**, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, A. N. Rudenko

// Phys. Rev. B. – 2018. – V. 98. – № 201401(R); 0.8 п.л. / 0.2 п.л. (Web of Science, Scopus).

4. 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. – № 216403; 1.21 п.л. / 0.11 п.л. (Web of Science, Scopus).

*Публикации в других научных изданиях:*

5. **Prishchenko, D. A.** Plasmons and screening in phosphorus: beyond wavelength limit / **D. A. Prishchenko**, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, A. N. Rudenko // International Conf. «Ab initio based modeling of advanced materials» (AMM-2016). Russia, Ekaterinburg. 2016. P. 61. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

6. **Prishchenko, D. A.** Gate-tunable infrared plasmons in electron-doped single-layer antimony / **D. A. Prishchenko**, V. G. Mazurenko, M. I. Katsnelson, A. N. Rudenko // International Conf. «Ab initio modeling of advanced materials» (AMM-2019). Russia, Ekaterinburg. 2019. P. 54. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).