

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Факультет общей и прикладной физики
Кафедра физики твердого тела

Институт физики твердого тела РАН

На правах рукописи

Загитова Азалия Азатовна

**Исследование атомной и электронной
структурь поверхности
моноокристаллов черного фосфора**

Выпускная квалификационная работа на соискание степени
магистра

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., с.н.с.
Божко Сергей Иванович

Черноголовка — 2017

Оглавление

Введение	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Кристаллическая структура черного фосфора	5
1.2 Электронная структура и физические свойства черного фосфора	6
1.3 Синтез черного фосфора и эксфолиация слоев	10
2 Постановка задачи	12
3 Синтез монокристаллов черного фосфора	13
4 Исследование поверхности черного фосфора методами сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии	17
5 Исследование электронной структуры поверхности черного фосфора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	20
6 Транспортные измерения	23
6.1 Методика эксперимента	23
6.2 Температурная зависимость электропроводности	24
6.3 Магнетосопротивление	26
7 Расчет электронной структуры	28

Заключение	32
Список литературы	36
Приложения	40

Введение

В настоящее время в физике конденсированного состояния все больше внимания уделяется системам с пониженной размерностью. Двумерные материалы, квантовые нити, квантовые точки, а также различные гибридные структуры на их основе привлекают внимание ученых по той причине, что их свойства зачастую отличаются от свойств объемного материала. Это позволяет наблюдать новые эффекты и явления, находить интересные решения для практического применения в электронике и оптике, разрабатывать новые технологии.

Одним из первых двумерных материалов, как известно, стал графен. Благодаря уникальной электронной структуре, хорошей электропроводности и высокой прочности о нем часто говорят, как о «материале будущего». Его свойства настолько заинтересовали ученых, что появились целые научные направления, посвященные изучению свойств графена и различных гибридных структур на его основе. Вместе с этим начался поиск новых двумерных материалов для нужд электроники. Так начались исследования дихалькогенидов переходных металлов (TMDs), гексагонального нитрида бора (hBN), были получены станен, силицен, германен (одноатомные слои олова, кремния и германия соответственно).

В начале 2014 года появились статьи о черном фосфоре, как перспективном двумерном материале. Также как и графен, слои фосфора можно получать механическим отщеплением от объемного кристалла. Интерес представляет то, что они обладают некоторыми новыми свойствами, которые не присущи другим двумерным материалам. Например, эти слои такие же гибкие, как и графен, но выгодно отличаются от последнего наличием запрещенной зоны в электронном спектре. Поэтому черный фосфор, наиболее стабильная аллотропная форма фосфора, является перспективным

полупроводником с изменяемой шириной запрещенной зоны для нужд на-
ноэлектроники и нанофотоники.

1. Литературный обзор

1.1 Кристаллическая структура черного фосфора

Элементарный фосфор находится в третьем периоде таблицы Менделеева и имеет два 3s и три 3p валентных электрона. Существуют, по крайней мере, три модификации черного фосфора: с простой кубической, ромбоэдрической и орторомбической решетками. Согласно литературным данным [1], переход из орторомбической структуры в ромбоэдрическую происходит при давлении 4.5 ГПа, а из ромбоэдрической в простую кубическую при 10 ГПа. При 137 и 262 ГПа происходят еще два фазовых перехода. Фосфор с кубической решеткой при давлении 32 ГПа становится сверхпроводником с $T_c=9.5$ К.

Наиболее устойчивым из всех форм при нормальных условиях является черный фосфор с орторомбической сингонией. Элементарная решетка содержит 8 атомов, пространственная группа Cmca, параметры решетки $a=4.379$, $b=3.316$ и $c=10.484$ Å[23] (рис.1.1).

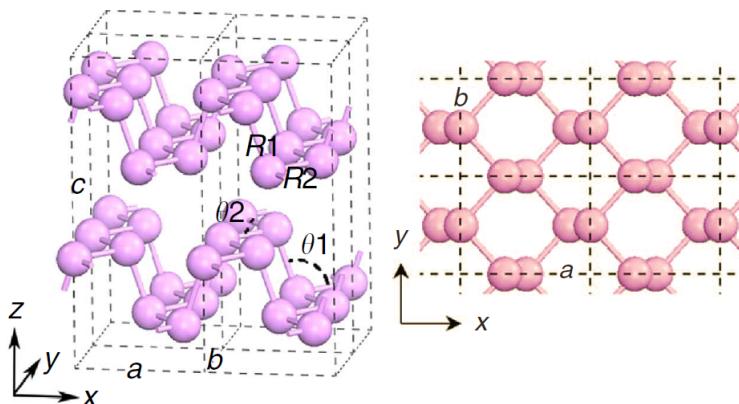


Рис. 1.1: Кристаллическая структура черного фосфора [3].

Черный фосфор — слоистый материал, в котором атомные слои удерживаются слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Атомные слои черного фосфора имеют «гофрированную» структуру, а не являются плоскими как у графена. Расстояние между слоями составляет 5.3 \AA . В монослое черного фосфора присутствуют два типа связей: короткая связь порядка 2.224 \AA соединяет ближайшие атомы фосфора в одной плоскости, более длинная связь в 2.244 \AA соединяет верхние и нижние атомы одного слоя [2].

1.2 Электронная структура и физические свойства черного фосфора

Первые эксперименты по измерению электропроводности были проделаны на поликристаллических образцах [4, 5], в ходе которых черный фосфор был определен как полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны $0.33\text{-}0.35 \text{ эВ}$. Позже путем допирования теллуром был получен черный фосфор с н-типом проводимости [6]. Энергии активации составили 39 мэВ и 18 мэВ для образцов с н- и р-типом проводимости соответственно. Авторы другой статьи [7] наблюдали в образцах, приготовленных с использованием раствора висмута, два типа акцепторов с энергиями активации 26.1 мэВ и 11.8 мэВ .

Анизотропная структура черного фосфора определяет его анизотропные электрические, термические, оптические и механические свойства. Приведя измерения электропроводности вдоль разных направлений в плоскости слоя, авторы работы [8] наблюдали отличие в проводимости вдоль направлений X и Y в 50 % и предположили, что это связано с различием в подвижности носителей. Наименьшей подвижностью обладают носители вдоль направления Z, подвижность вдоль направления X больше, чем вдоль Y.

Еще в первых теоретических статьях [9, 10] посвященным расчету электронной структуры черного фосфора, указывалось на то, что наименьшими эффективными массами обладают электроны и дырки вдоль направления X, а эффективные массы носителей вдоль Z меньше, чем вдоль Y.

На рис.1.2 представлены теоретические данные об эффективных массах носителей [11], согласно которым вдоль направления X носители обладают более легкой эффективной массой по сравнению с направлением Y. Также можно заметить резкое увеличение величины эффективной массы дырок вдоль направления Y при переходе к одноатомному слою.

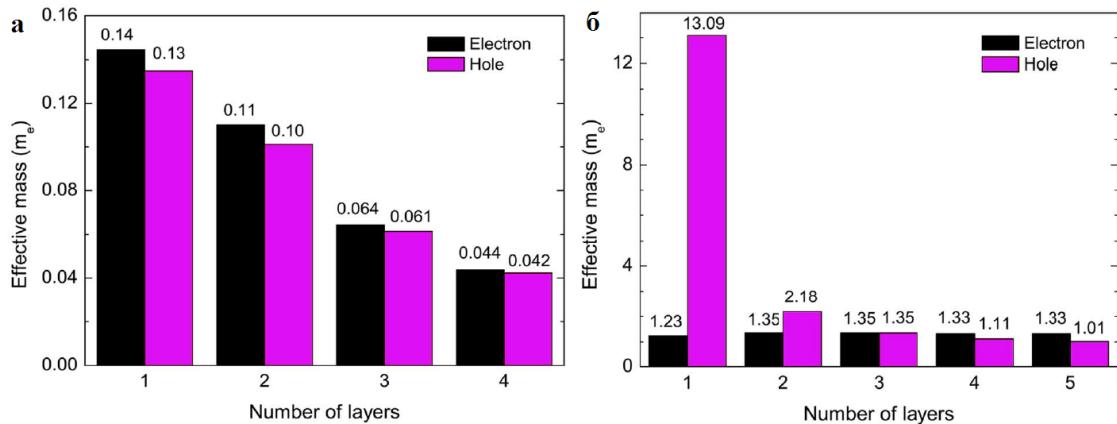


Рис. 1.2: Теоретические данные об эффективных массах носителей заряда вдоль направления X (а) и вдоль направления Y (б) в зависимости от числа слоев черного фосфора [11].

Если в первых теоретических работах рассматривалась электронная структура объемного черного фосфора, то в связи с интересом к черному фосфору как перспективному двумерному материалу, появились новые работы, посвященные электронной структуре отдельных слоев (рис.1.3) [3, 8, 11, 12].

В объемном фосфоре минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в точке Z. С уменьшением числа слоев ширина запрещенной зоны в точке Г растет и для фосфорена согласно различным теоретическим расчетам достигает 1.5-2 эВ. Экспериментально измеренная с помощью сканирующей туннельной микроскопии величина запрещенной зоны фосфорена составила 2.05 эВ [13]. При этом материал остается прямозонным полупроводником, что выгодно отличает его, например, от TMDs, в которых по мере уменьшения количества слоев запрещенная зона становится непрямой. Управлять шириной запрещенной зоны можно не только меняя число слоев, но также и при помощи давления [14, 15]. Сжатие перпендикулярно слоям меняет электронную структуру, вызывая переход из

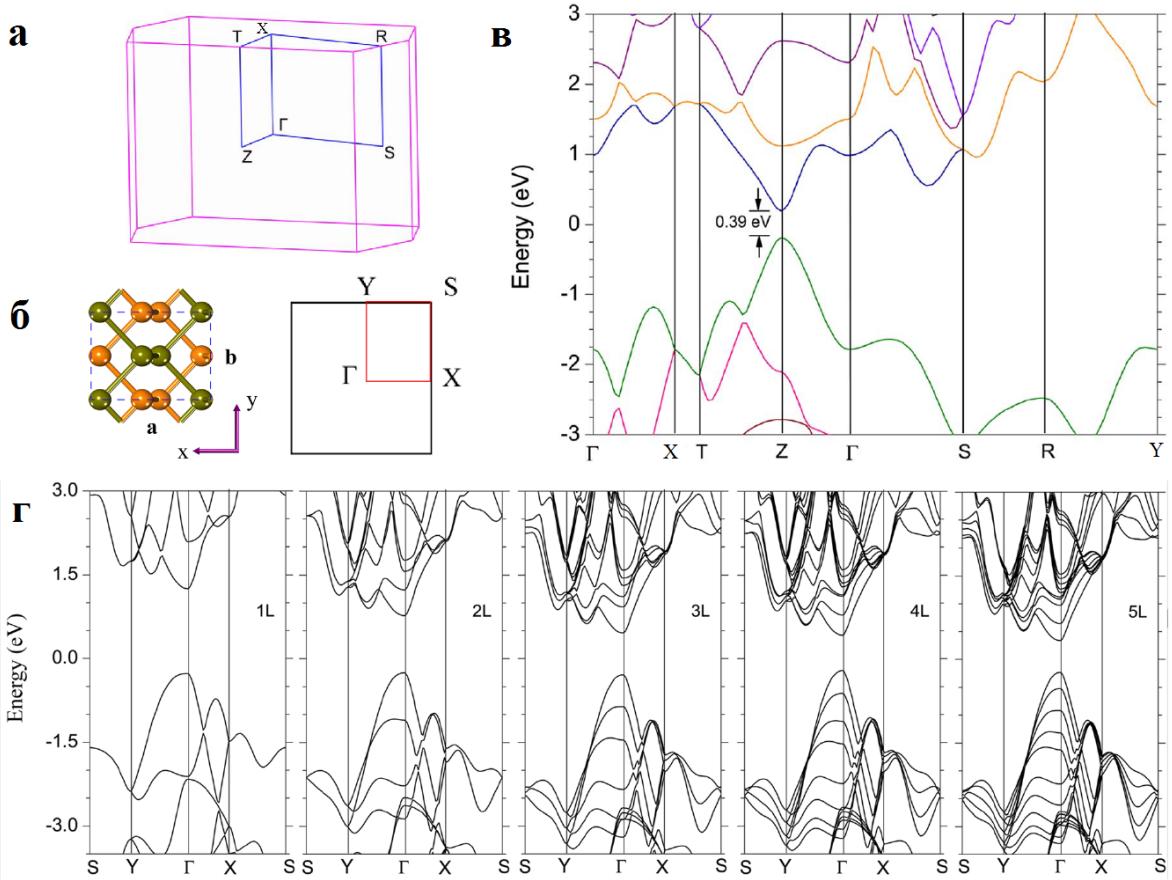


Рис. 1.3: Первая зона Бриллюэна объемного черного фосфора (а), слоя фосфора (б), электронные структуры объемного черного фосфора (в) и отдельных слоев (г), рассчитанные методом функционала плотности с функционалом HSE06 [11].

прямозонного полупроводника в непрямозонный, затем полуметалл и металл.

Экспериментальные данные электронной структуры, полученные при помощи фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, представлены на рис.1.4 [16, 17]. На рис.1.4 б(а) видно, что теоретически полученная ветвь валентной зоны не совпадает с двумя экспериментальными ветвями. Поэтому представляло интерес провести расчеты электронной структуры методом теории функционала плотности с другими параметрами счета.

Анизотропия оптических свойств теоретически исследована в работе [3]. Согласно ей слои фосфора поглощают ультрафиолетовую и часть видимой

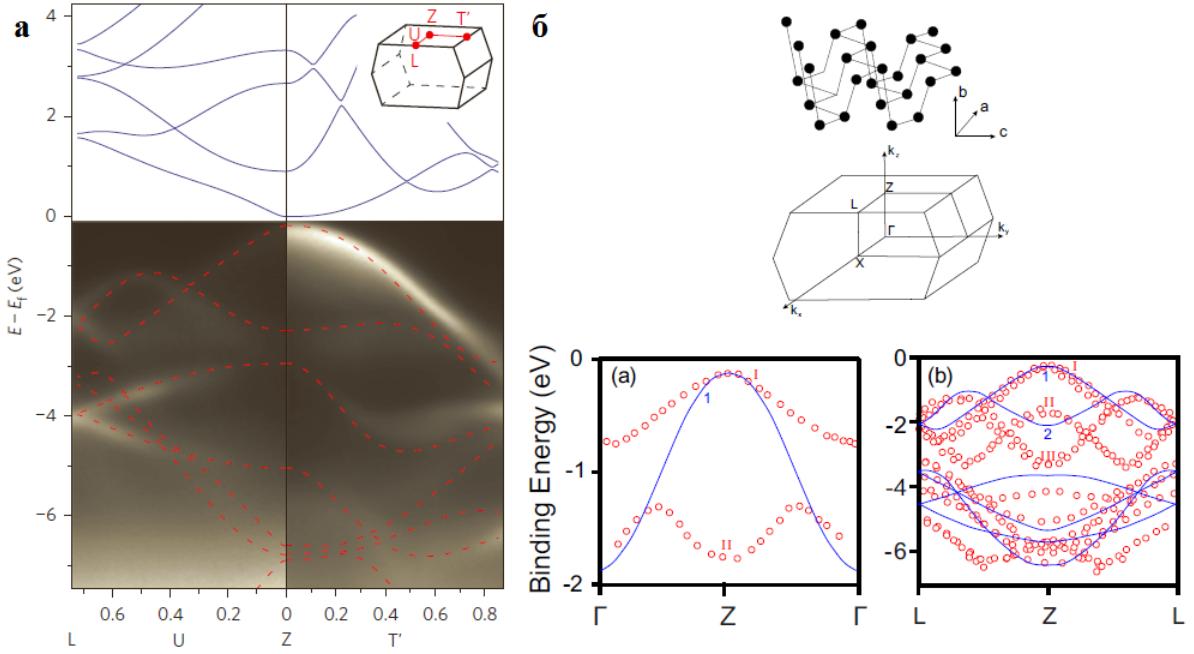


Рис. 1.4: а) Электронная структура черного фосфора (линиями отмечены расчетные данные) в направлении X (отмечено как $Z - U - L$) и в направлении Y (отмечено как $Z - T'$) [16], б) Электронная структура (красный цвет- экспериментальные данные, синий- расчетные): в направлении Z (отмечено как $Z - \Gamma$) и в направлении X (отмечено как $Z - L$) [17].

части спектра при поляризации света вдоль направления Y, и прозрачны при поляризации вдоль X. Для инфракрасной области наоборот, поглощается свет поляризованный вдоль направления X. То есть слоистый фосфор можно рассматривать как оптический поляризатор.

Также была теоретически изучена зависимость теплопроводности от направления в кристалле [18]. Теплопроводность определяется фононами, а значит, зависит от механических свойств. Вдоль направления X слои фосфора более гибкие и скорость акустических фононов ниже. Этим объясняется более высокая теплопроводность вдоль направления Y, чем вдоль X.

Среди интересных свойств черного фосфора также стоит отметить отрицательный коэффициент Пуассона [19].

1.3 Синтез черного фосфора и эксфолиация слоев

Впервые черный фосфор был синтезирован в 1914 году Бриджменом [20] при $p=1.2$ ГПа и $T=200^\circ\text{C}$ из белого фосфора. В работе [4] также при $p=1.3$ ГПа и $T=200^\circ\text{C}$ был получен поликристаллический образец. Позже черный фосфор синтезировали с использованием ртути [21] и раствора с жидким висмутом [22]. Однако эти способы отличаются высокой токсичностью и малым выходом продукта. В альтернативу им был предложен метод газотранспортной реакции [23], который позволяет получать монокристаллы. Этот метод был использован несколькими авторами [23, 24, 25] в различных вариациях, однако полностью механизм роста кристаллов все еще не раскрыт.

Методы получения двумерных материалов можно грубо разделить на две большие группы: «сверху вниз» (механическое отщепление, эксфолиация в жидкости, травление ионами) и «снизу вверх» (химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-пучковая эпитаксия). Механическое отщепление подходит для многих материалов, в том числе и для получения слоев черного фосфора. Идея заключается в том, что кусочек кристалла помещают между скотчем, затем скотч несколько раз отщепляют и прижимают к подложке. Лучший результат, который встречается в литературе при использовании такого способа, это два одноатомных слоя, чаще всего получают чешуйки толщиной в 5-6 слоев. Эксфолиация в различных жидкостях (изопропиловый спирт, *n*-метил-пирролидон) с применением ультразвуковой ванны позволяет получать сразу большое количество слоистого черного фосфора, и их размеры можно контролировать путем центрифугирования [26]. Такой способ хорошо подходит для промышленных масштабов производства. Несмотря на немалое количество подходящих жидкостей, основная задача заключается в подборе нетоксичного и недорогого раствора с высокими диэлектрической постоянной и поверхностным натяжением, чтобы предотвратить обратное слипание расщепленных слоев.

Один слой черного фосфора, как сообщается в статье [27], был полу-

чен плазменным травлением слоистого образца, ионами аргона. Что касается химического осаждения из газовой фазы или эпитаксии, пока еще не удалось получить фосфорен такими способами из-за сложности подбора подходящей подложки для роста. Вместо черного фосфора с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии был осажден «синий» фосфор [28]. Авторы использовали подложку Au(111) и наблюдали образование пленки с гексагональной поверхностной решеткой, в которой сверхрешетка (4x4) синего фосфора совпадает со сверхрешеткой (5x5) золота. Ширина запрещенной зоны, полученная методом сканирующей туннельной микроскопии составила 1.1 эВ.

В отличие от графена и TMDs, которые стабильны на воздухе, слои черного фосфора подвержены окислению, что осложняет получение качественных образцов для дальнейших исследований. С течением времени на поверхности слоев появляются, так называемые, «островки» — окисленные участки, которые образуются, согласно литературным данным [29] в ходе реакции поверхности черного фосфора либо с водой, либо со свободным кислородом, содержащимся в воздухе. Возможно также, что окисление происходит из-за присутствия остатков красного фосфора на поверхности. Для защиты поверхности слоев черного фосфора применяется, к примеру, пассивация Al_2O_3 . Чтобы избежать разрушения структуры поверхности при жидкостной эксфолиации применяют безводные растворы и растворы без содержания свободного кислорода.

2. Постановка задачи

Целью данной работы стало изучение электронной структуры поверхности и транспортных свойств черного фосфора. Были поставлены задачи синтезировать монокристаллы черного фосфора, научиться получать отдельные слои, исследовать поверхность образцов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, а также провести низкотемпературные транспортные измерения. Также стояла задача провести расчеты электронной структуры методом функционала плотности для сравнения с экспериментальными и теоретическими литературными данными.

3. Синтез монокристаллов черного фосфора

Для получения кристаллов черного фосфора использовались два подхода. В первом случае синтез проводился методом высокого давления. Исходное вещество (красный фосфор) помещалось в пирофилиновую ампулу контейнера для высокого давления (рис.3.1). Синтез проходил при давлении $p=1.1$ ГПа и $T = 860(880)^\circ\text{C}$.



Рис. 3.1: Изображение контейнера для синтеза черного фосфора методом высокого давления.

Во втором случае использовался метод газотранспортной реакции: сплав AuSn, красный фосфор и SnI_4 помещались в кварцевую ампулу, которая откачивалась до $p=2 \cdot 10^{-2}$ торр и выдерживалась при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение 5 дней. Было проведено несколько синтезов с различными условиями, на рис.3.2 представлены условия двух синтезов (отмечены как 1 и 2) и литературные данные. Уменьшение скорости охлаждения ампулы (синтез 1) не привело, как ожидалось, к росту более крупных кристаллов. Наиболее оптимальными были выбраны условия синтеза 2, позволившие

получить монокристаллы черного фосфора, подходящие для транспортных измерений.

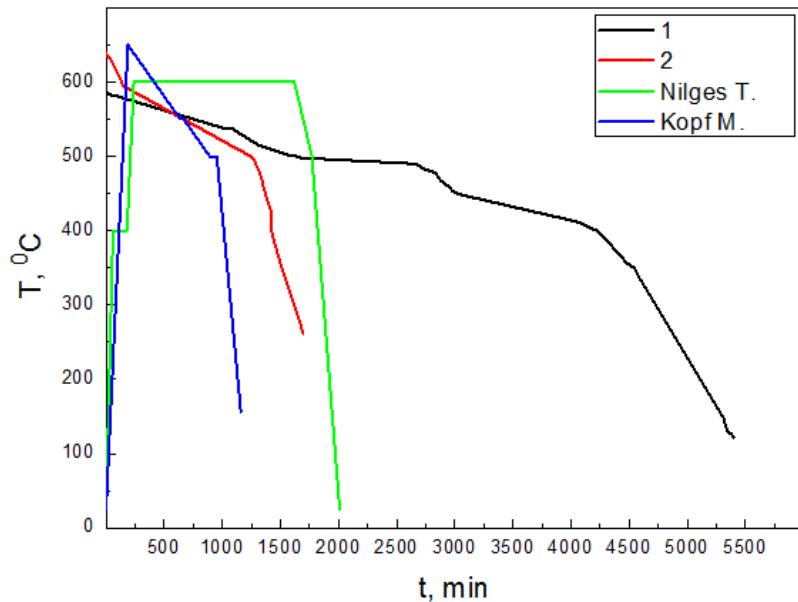


Рис. 3.2: Сравнение условий синтеза черного фосфора методом газотранспортной реакции (1 и 2) и литературных данных [24, 25].

На рис.3.3 представлены образцы, полученные двумя разными методами. Съемку дифрактограмм для определения фазового состава полученных образцов осуществляли на дифрактометре Siemens D-500-Braun X02-1787 ($CuK\alpha$ -излучение, шаг 0.02° , интервал углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$). Кристаллы черного фосфора имели орторомбическую сингонию, пространственная группа $Cmca$, параметры элементарной ячейки $a=4.37$, $b=3.31$, $c=10.47$ Å. Монокристалличность образцов подтверждается рентгенограммами качания (рис.3.4 б). Съемку рентгенограмм качания кристаллов проводили на монокристаллическом дифрактометре Oxford Difraction с двухкоординатным CCD детектором.

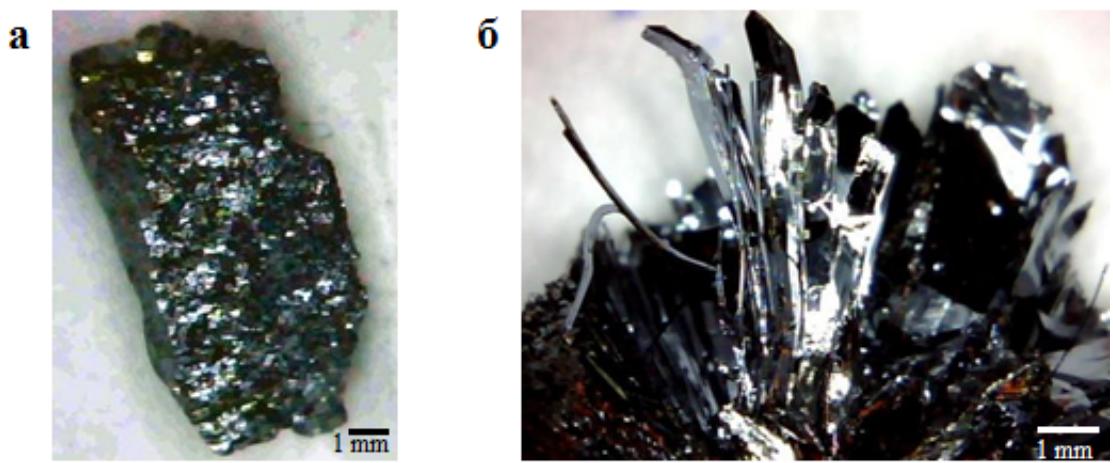


Рис. 3.3: Образцы, полученные методами высокого давления (а) и газотранспортной реакции (б).

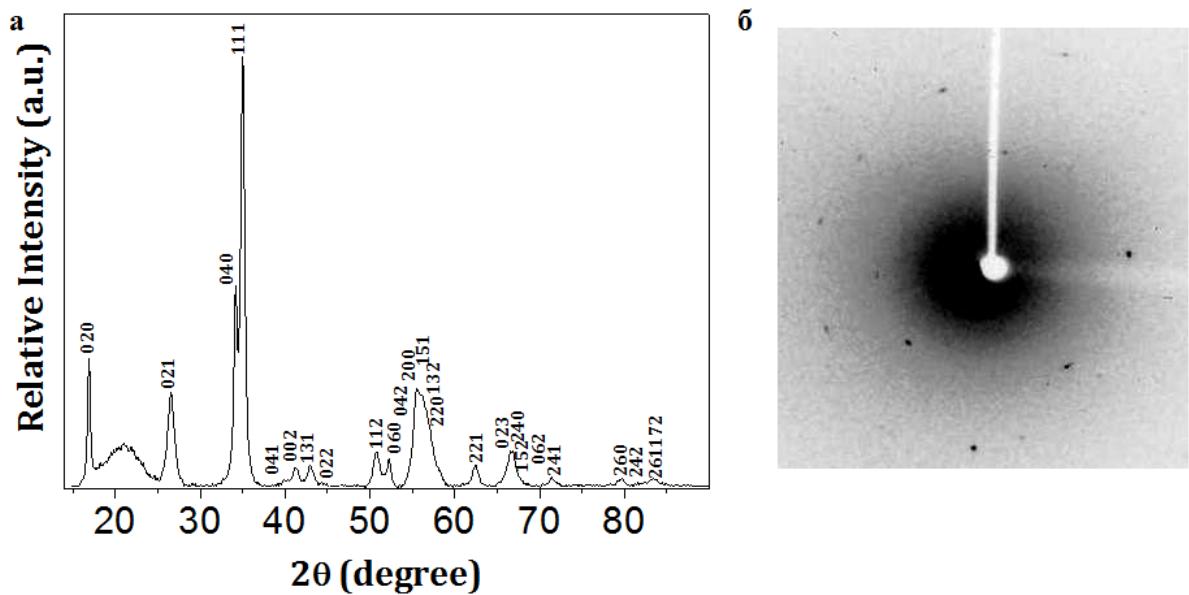


Рис. 3.4: Дифрактограмма кристаллов черного фосфора (а), рентгенограмма качания кристалла (б).

Исследование микроструктуры образцов (рис.3.5) проводили на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50VP при ускоряющих напряжениях 10 кВ. Видно, что поверхность скола образца, полученного методом высокого давления, состоит из больших плоских участков, однако часто образцы имели мелкокристаллическую структуру. Отделение монокристаллов из таких образцов представляло некоторую сложность. Метод же газотранспортной реакции оказался более подходящим и позволил получить монокристаллы, подходящие для дальнейших транспортных измере-

ний. Согласно рентгенографическим данным рост кристаллов, полученных методом газотранспортной реакции, происходит в направлении Y.

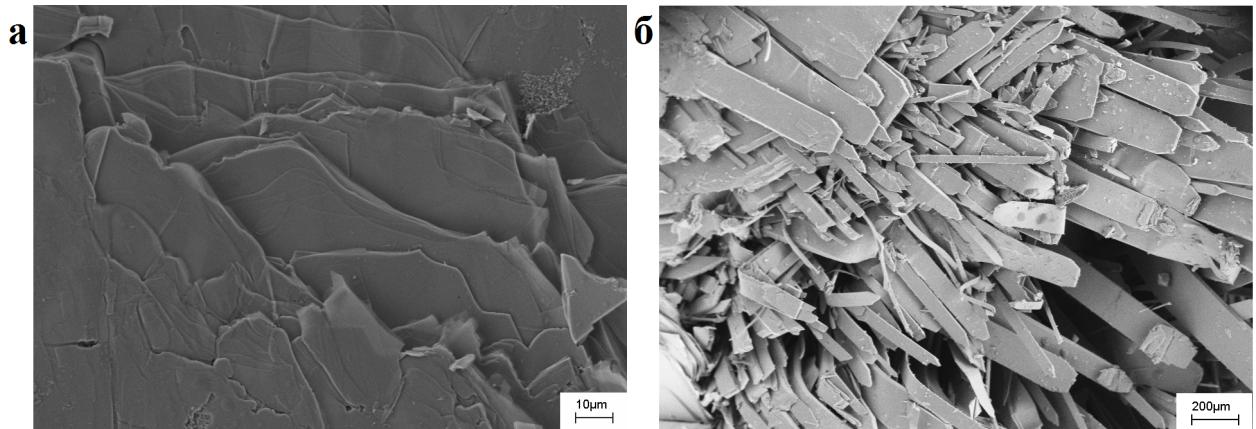


Рис. 3.5: Изображения СЭМ образцов, полученных методами высокого давления (а) и газотранспортной реакции (б).

4. Исследование поверхности черного фосфора методами сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии

Исследование морфологии поверхности и атомной структуры проводили методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (OMICRON VT AFM XA) в сверхвысоком вакууме и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver NT-MDT) на воздухе.

Изображение поверхности черного фосфора, полученное при помощи СТМ, представлено на рис.4.1. Образец был сколот в вакууме $p=10^{-8}$ торр, в камере анализа давление составляло $p=10^{-10}$ торр. Съемка рельефа поверхности проходила при $U_{bias}=0.6$ В, $I=100$ пА, удалось получить атомное разрешение при комнатной температуре. Двумерное преобразование Фурье от СТМ-изображения показывает наличие дальнего порядка. Полученные из анализа Фурье-образа параметры решетки $a=4.66$ и $b=2.75$ Å близки к экспериментальным значениям параметров, полученных из рентгеноструктурного анализа ($a=4.37$ и $b=3.31$ Å). Различие в значениях можно объяснить температурным дрейфом образца, которое приводит к искажению СТМ-изображения (СТМ-изображение и его Фурье-образ вытянуты вдоль оси X, которое соответствует оси медленного сканирования СТМ). Также, по-видимому, рефлекс в 2.4 Å на Фурье-образе отражает периодичность структуры, которая согласуется с длиной связи 2.22 Å между атомами фосфора [2].

Туннельные спектры, снятые на четырех различных участках образца, представлены на рис.4.2. Проведенные измерения позволили качественно оценить величину запрещенной зоны, которая составила 0.3-0.35 эВ, что согласуется с литературными данными [4, 16].

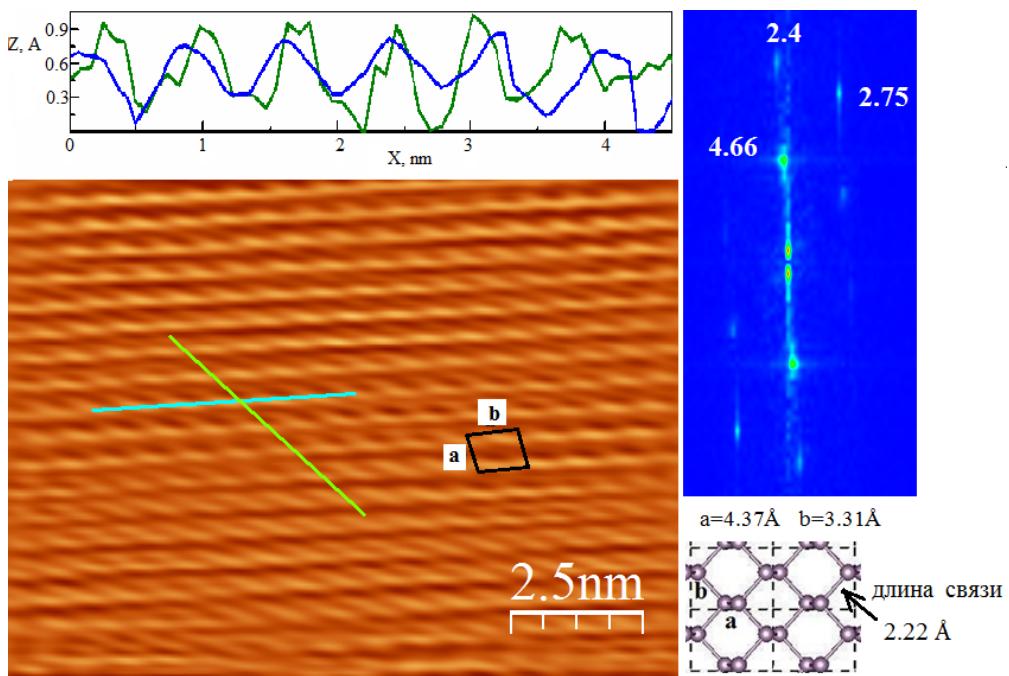


Рис. 4.1: СТМ-изображение поверхности образца (вставки: профили вдоль линий, Фурье-образ СТМ-изображения (рефлексы указаны в \AA), изображение элементарной ячейки поверхности с экспериментальными значениями параметров ячейки).

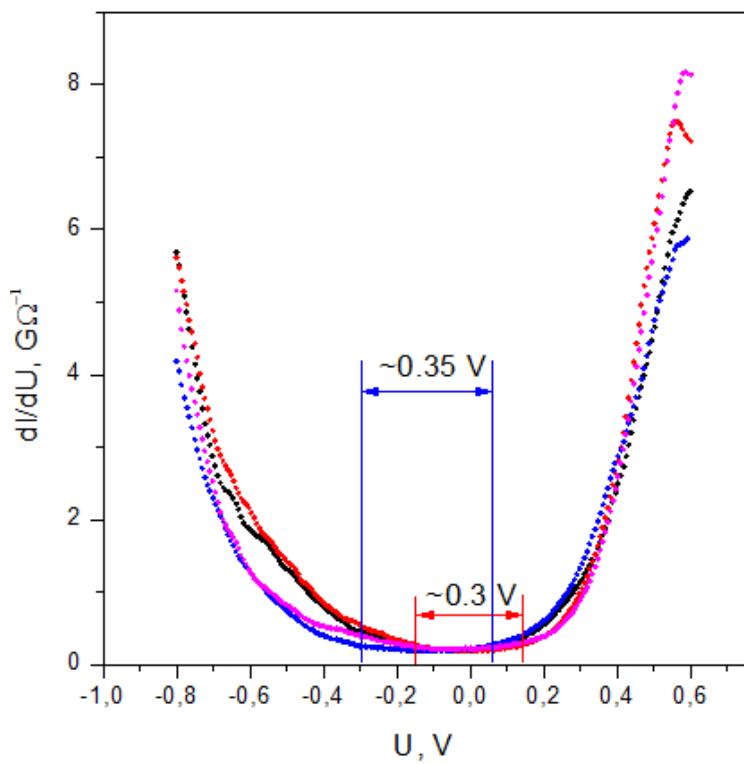


Рис. 4.2: СТС-спектры, снятые на четырех различных участках образца.

С помощью АСМ была рассмотрена топография слоев черного фосфора после эксфолиации от монокристалла. При жидкостной эксфолиации кристаллов черного фосфора в ультразвуковой ванне с использованием изопропанола и n-метил-пролидона получались частицы толщиной порядка несколько микрон. Поэтому для получения тонких слоев использовали механическое отщепление с помощью скотча. После отщепления слои черного фосфора переносились на кремниевую пластину. На рис.4.3 приведены изображения АСМ слоев и профили высоты.

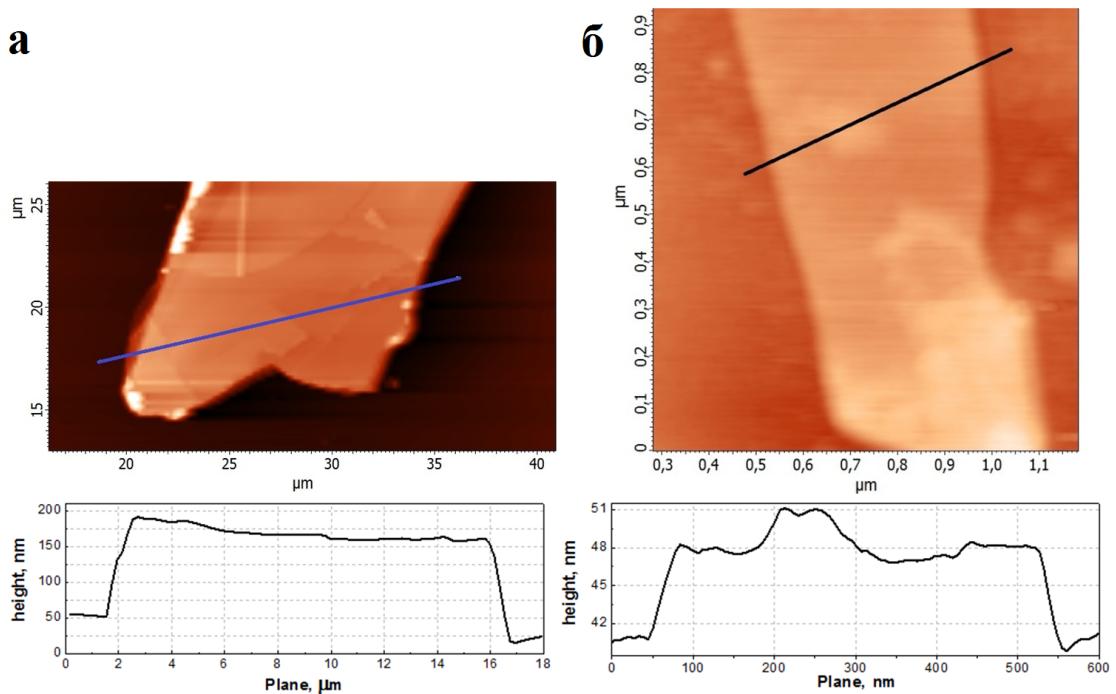


Рис. 4.3: Изображения АСМ слоев черного фосфора на кремниевой подложке.

С помощью механического отщепления были получены слои толщиной 125-150 нм (рис.4.3 а), а также 7-9 нм (рис.4.3 б). Также на профиле справа наблюдаются ступени высотой около 3 нм и 1 нм, что соответствует примерно шести и двум слоям черного фосфора. Таким образом, можно говорить, что механическое отщепление в отличие от жидкостной эксфолиации позволяет получить слои черного фосфора с подходящими размерами для дальнейших исследований физических свойств.

5. Исследование электронной структуры поверхности черного фосфора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Элементный состав приповерхностных слоев и электронная структура образцов исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD. Использовалось возбуждение образца излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486$ эВ).

Для определения элементного состава поверхности был записан обзорный спектр поверхности черного фосфора (рис.5.1). В спектре наблюдаются линии основных уровней фосфора $P2s$ и $P2p$, характерные для чистого фосфора, а также следы кислорода $O1s$ и $C1s$. Посторонних примесей на поверхности черного фосфора не обнаружено.

Представляло интерес исследование химической стабильности черного фосфора в атмосферных условиях. Для этого снимались спектры РФЭС чистой поверхности, полученной травлением ионами аргона в условиях сверхвысокого вакуума, и поверхности образца, выдержанного в атмосферных условиях от нескольких часов до 100 дней. В РФЭС спектре чистого образца присутствует спин-орбитальный дублет ($P2p_{\frac{1}{2}}$ и $P2p_{\frac{3}{2}}$) с энергиами 131.1 и 130.2 эВ (рис.5.2 а), характерный для чистого фосфора. Выдержка образца на воздухе приводит к сдвигу дублета в сторону более высоких энергий связи на 0.25 эВ, величина спин-орбитального расщепления не изменилась, что согласуется с литературными данными [29]. Кроме того, появился дополнительный пик при энергии 135 эВ, соответствующий оксидной форме фосфора, предположительно P_2O_5 . Также на АСМ-изображении поверхности некоторых образцов, выдержанных на воз-

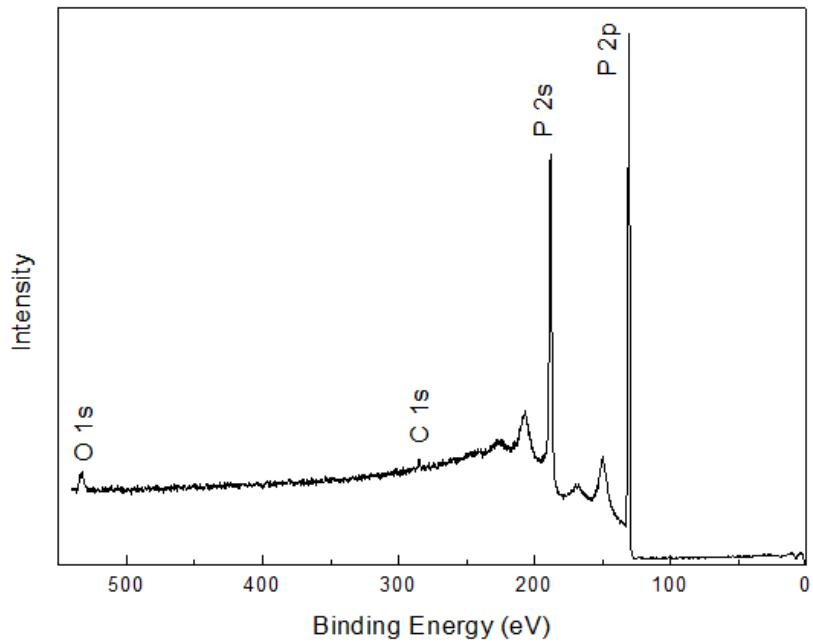


Рис. 5.1: Обзорный спектр РФЭС поверхности черного фосфора, синтезированного методом высокого давления, после травления ионами аргона.

духе в течение нескольких дней, обнаружены островки высотой порядка 5 нм и шириной 50 нм (рис.5.2 б), которые согласно литературным данным представляют собой окисленные участки поверхности фосфора [26].

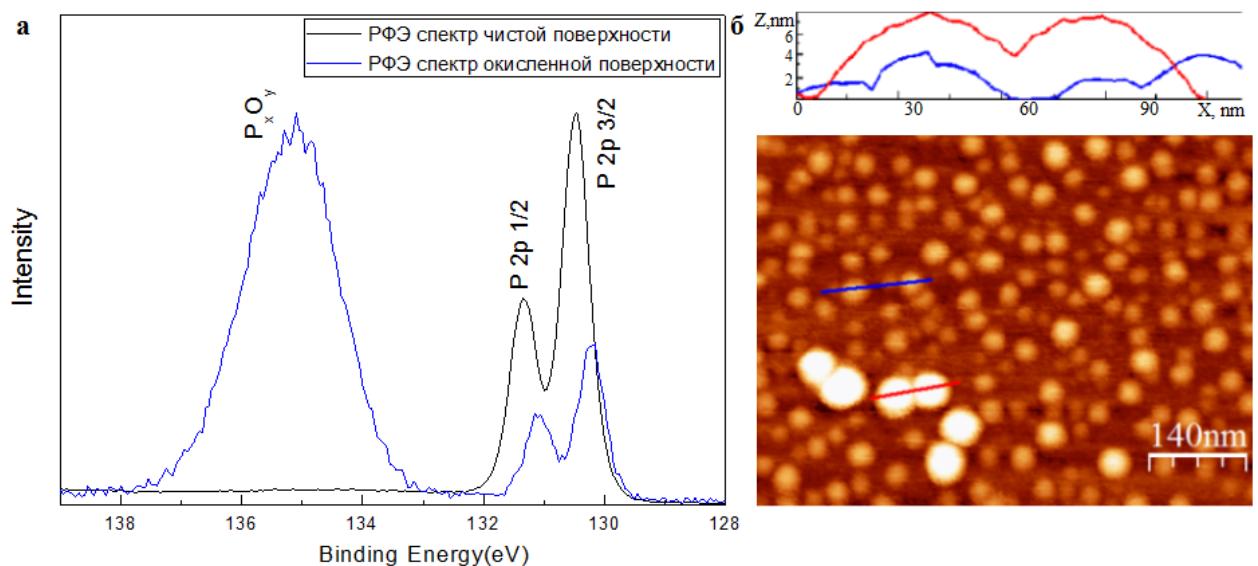


Рис. 5.2: Спектр $P2p$ состояний черного фосфора после травления ионами аргона и после выдержки монокристалла в атмосферных условиях более 100 дней (а), АСМ-изображение окисленной поверхности черного фосфора (вставка: профили вдоль линий) (б).

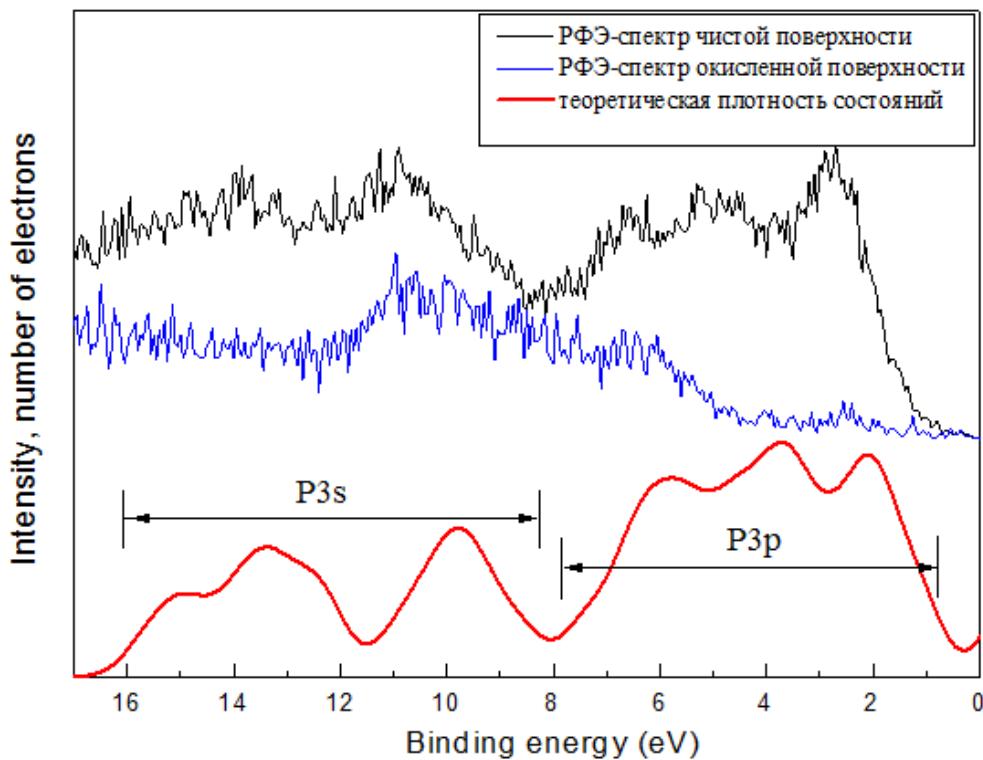


Рис. 5.3: РФЭ-спектры валентной зоны чистого и окисленного фосфора и теоретически рассчитанная плотность состояний.

Также методом РФЭС проведены исследования электронной структуры валентной зоны. На рис.5.3 представлены спектры валентной зоны для чистой и окисленной поверхности монокристаллов черного фосфора. В спектре чистого образца присутствуют особенности при энергиях связи 2.8, 5, 6.5, 11 и 14 эВ. Видно, что в спектре образца, выдержанного в атмосферных условиях, происходит подавление пиков с энергиями связи 2.8, 5 и 6.5 эВ, соответствующих черному фосфору, и появляются особенности в диапазоне от 5 до 12 эВ, относящиеся к окисленной форме фосфора с большей шириной запрещенной зоны. Для сравнения экспериментальных данных был проведен теоретический расчет плотности состояний чистого черного фосфора методом функционала плотности (нижняя кривая на рис.5.3). Согласно расчетам основной вклад в плотность состояний в диапазоне от 8 до 16 эВ дают 3s-состояния, а в диапазоне от 1 до 8 эВ 3p-состояния фосфора. Следует отметить, что качественно расчетные спектры плотности состояний хорошо согласуются с экспериментом.

6. Транспортные измерения

6.1 Методика эксперимента

Для транспортных измерений были использованы монокристаллы, полученные методом газотранспортной реакции, и на их основе подготовлены три образца. Образцы 1 и 2 представляли собой монокристалл черного фосфора на сапфировой подложке с «прижимными» контактами (рис.6.1 а). Образец 3 представлял собой монокристалл черного фосфора на кремниевой подложке с нанесенными вольфрамовыми контактами (рис.6.1 б). Контакты наносили методом фокусируемого ионного пучка (ФИП) на двухлучевом микроскопе Dual Beam VERSA 3D HighVac.

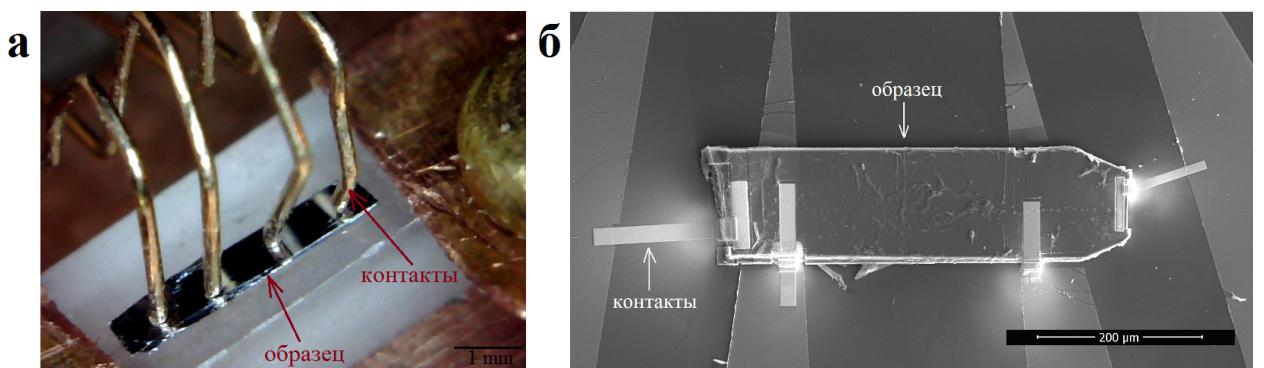


Рис. 6.1: «Прижимные» контакты (а) и контакты, нанесенные с помощью ФИП (б).

Образец помещался в специальную вставку, на которой находились терморезистор и нагревательный элемент в виде проволоки, намотанной на медный конец вставки для аккуратного варьирования температуры в ходе эксперимента. Вставки с образцами 1 и 2 погружались в сосуд Дьюара с жидким гелием-4. Меняя положение вставки над уровнем жидкого гелия-4, снимали температурную зависимость сопротивления образца в диапазоне от 4.2 К до 300 К. Для получения температуры 0.5 К вставка с образцом 3

погружалась в криостат с откачкой паров гелия-3. Измерения магнетосопротивления образца 3 также проводились в криостате.

Измерения электрического сопротивления образцов 1 и 2 проводили на постоянном токе стандартным четырехконтактным методом, который позволяет исключить из измеряемой величины сопротивления контактов. Использовались источник тока Keithley 6220 и нановольтметр Keithley 2182. Измерение электропроводности и магнетосопротивления образца 3 проводили на переменном токе. Направление тока в образцах в ходе эксперимента совпадало с направлением Y.

6.2 Температурная зависимость электропроводности

На рис.6.2 представлены зависимости сопротивления от температуры в линейном и логарифмическом масштабах. Вид кривых сопротивления подобен у всех типов синтезированных образцов. Интервал температур ниже 300 К соответствует области примесной проводимости, и сопротивление образцов с понижением температуры растет экспоненциально. Энергии активации примесей, рассчитанные из температурной зависимости сопротивления, составили 10, 16 и 7 мэВ для образцов 1, 2 и 3 соответственно (рис.6.2 в), что согласуется с литературными данными [7].

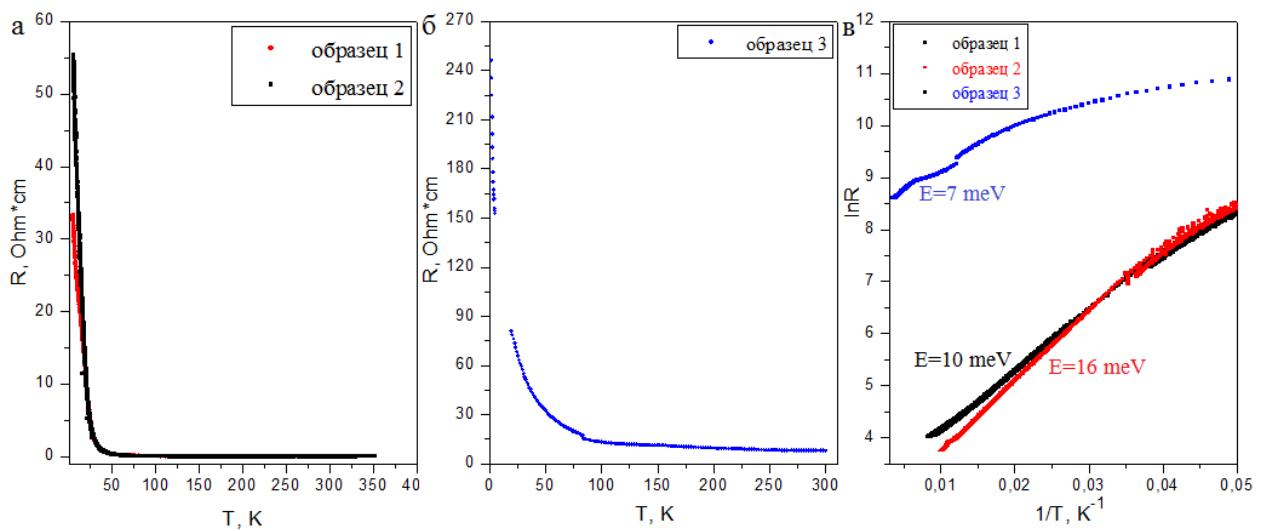


Рис. 6.2: Температурные зависимости сопротивления образцов.

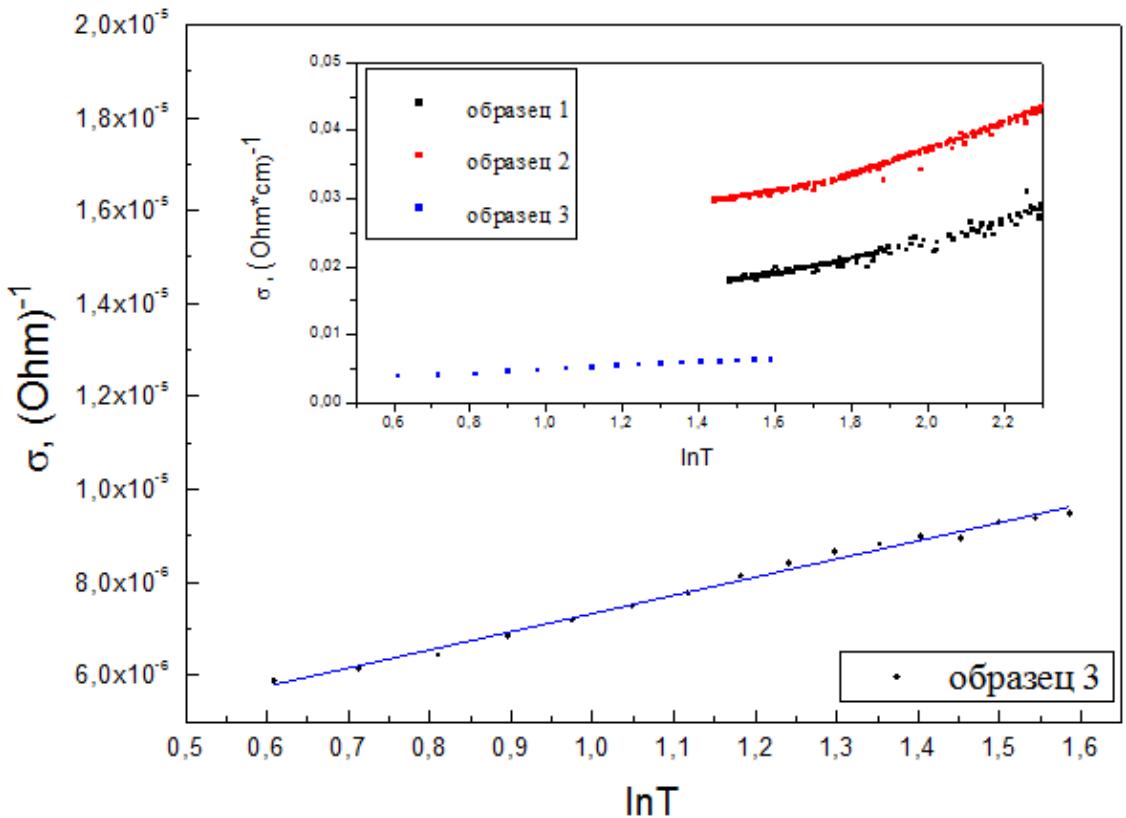


Рис. 6.3: Зависимость электропроводности образцов от логарифма температуры.

На рис.6.3 приведена температурная зависимость электропроводности образца 3 от 1.5 до 10 К. Измерения зависимости электропроводности от температуры для образцов 1 и 2 проводились до 4.2 К, поэтому данные по этим образцам для температур ниже 20 К приведены во вставке к рисунку. Видно, что температурная зависимость электропроводности образца 3 линейна в логарифмическом масштабе. Как известно, такая зависимость характерна для квантовых поправок в режиме слабой локализации в двумерном случае (см. Приложение 1). Размерность системы определяется по величине длины сбоя фазы: если длина сбоя фазы больше характерных размеров образца, то образец можно считать двумерным. Двумерные свойства образца 3 при низких температурах обусловлены слоистой структурой, можно считать, что длина сбоя фазы превышает толщину одного слоя.

6.3 Магнетосопротивление

На рис.6.4 приведены измерения магнетосопротивления при $T=0.5$ К в магнитном поле до 8 Тл. Направление тока совпадало с направлением Y, магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскостям слоев вдоль Z.

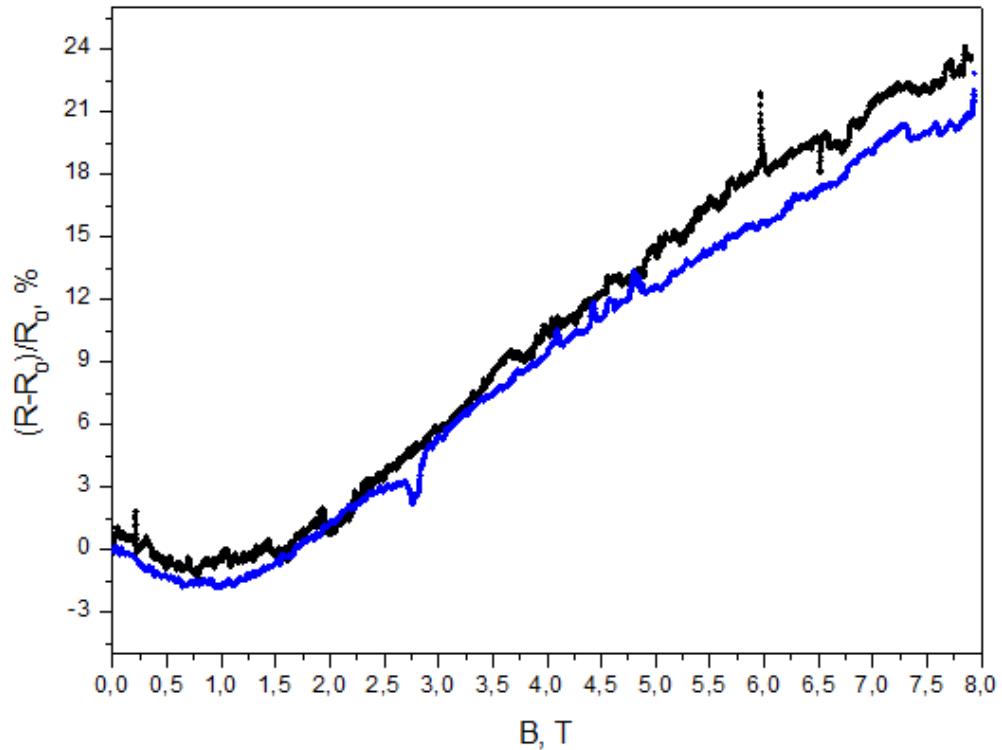


Рис. 6.4: Зависимость сопротивления образца 3 от приложенного магнитного поля (чёрная кривая — при увеличении магнитного поля, синяя — при понижении).

В слабых полях наблюдается отрицательное магнетосопротивление, что можно объяснить разрушением слабой локализации за счет постепенного уменьшения интерференционной поправки при увеличении магнитного поля (см. Приложение 1). При включении магнитного поля падение сопротивления образца 3 продолжается до значения магнитного поля 0.95 Тесла, после чего, по-видимому, происходит полное разрушение слабой локализации и наблюдается рост сопротивления. Длина свободного пробега, рассчитанная из значения магнитного поля, полностью разрушающего слабую локализацию (см. Приложение 1), составила 0.3 мкм. Максимум отрицательного магнетосопротивления составил 1.8% при поле 0.95 Тесла. При

8 Тесла магнетосопротивление составило 23%, классическая квадратичная зависимость от величины магнитного сопротивления не наблюдалась.

Таким образом, из линейного характера зависимости электропроводности от температуры в логарифмическом масштабе ниже 10 К и наличия отрицательного магнетосопротивления при 0.5 К в магнитных полях от 0 до 0.95 Тл можно предположить, что в указанных условиях наблюдается эффект слабой локализации в двумерном случае.

7. Расчет электронной структуры

Геометрическая оптимизация систем и расчет электронной структуры реализованы в рамках теории функционала плотности (DFT) (см. Приложение 2) в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Расчеты проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW), для обменно-кореляционных эффектов использовалось приближение GGA с функционалом optPBE-vdW [30, 31], а также гибридный функционал HSE06.

При оптимизации структуры для слоев черного фосфора с использованием функционала optPBE-vdW использовались фиксированные положения атомов в ячейке, найденные предварительно при геометрической оптимизации структуры объемного черного фосфора. Такой подход был связан с ограниченной вычислительной мощностью системы. Оптимизация структуры объемного черного фосфора проводилась по следующей последовательной схеме:

- Производилась геометрическая оптимизация структуры с экспериментальными параметрами решетки, полученными из данных рентгено-графического анализа. При оптимизации положения атомов фиксировались, а форма элементарной ячейки могла изменяться.
- Из полученной структуры, меняя объем элементарной ячейки, получали серию структур, которые далее оптимизировали не фиксируя положения атомов и форму ячейки.
- Среди получившихся структур выбирали систему с наименьшей энергией и проводили ее оптимизацию, меняя объем, форму элементарной ячейки и положения атомов.

Параметры элементарной решетки объемного фосфора, полученные после геометрической оптимизации с использованием функционала optPBE-vdW ($a=4.46$, $b=3.34$, $c=10.71 \text{ \AA}$) близки к экспериментальным данным.

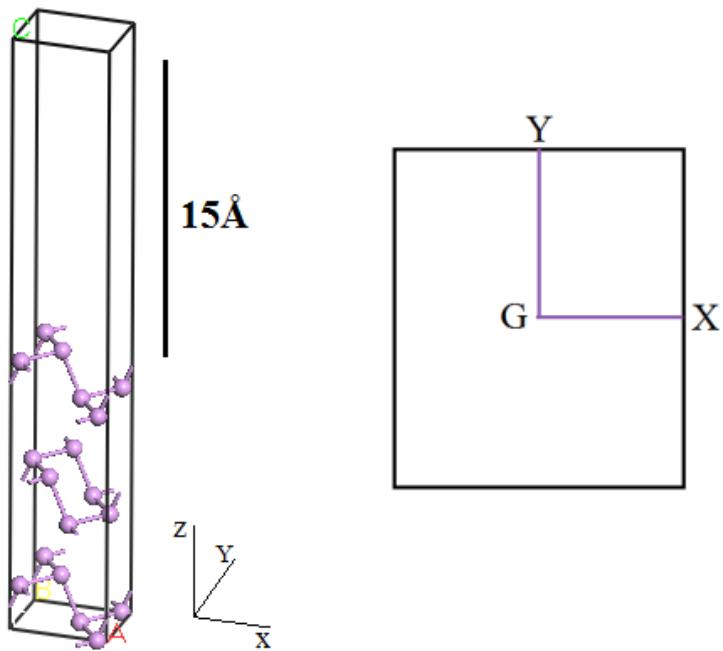


Рис. 7.1: Элементарная ячейка для трех слоев черного фосфора и проекция соответствующей зоны Бриллюэна на плоскость XY.

На рис.7.1 представлена модель элементарной ячейки трехслойного черного фосфора и проекция зоны Бриллюэна на плоскость XY. Элементарная ячейка включает вакуумный промежуток в 15\AA , призванный уменьшить влияние соседних стопок друг на друга. Такой прием позволяет смоделировать структуры, соответствующие ультратонким пленкам.

На рис.7.2 представлены электронные структуры от монослоя (1L) до четырех (4L) слоев черного фосфора, полученные с использованием функционала optPBE-vdW. При расчетах энергия обрезания для плоских волн была равна 520 эВ, при интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась сетка k-точек $12 \times 12 \times 10$. Качественно полученный результат согласуется с литературными данными [3].

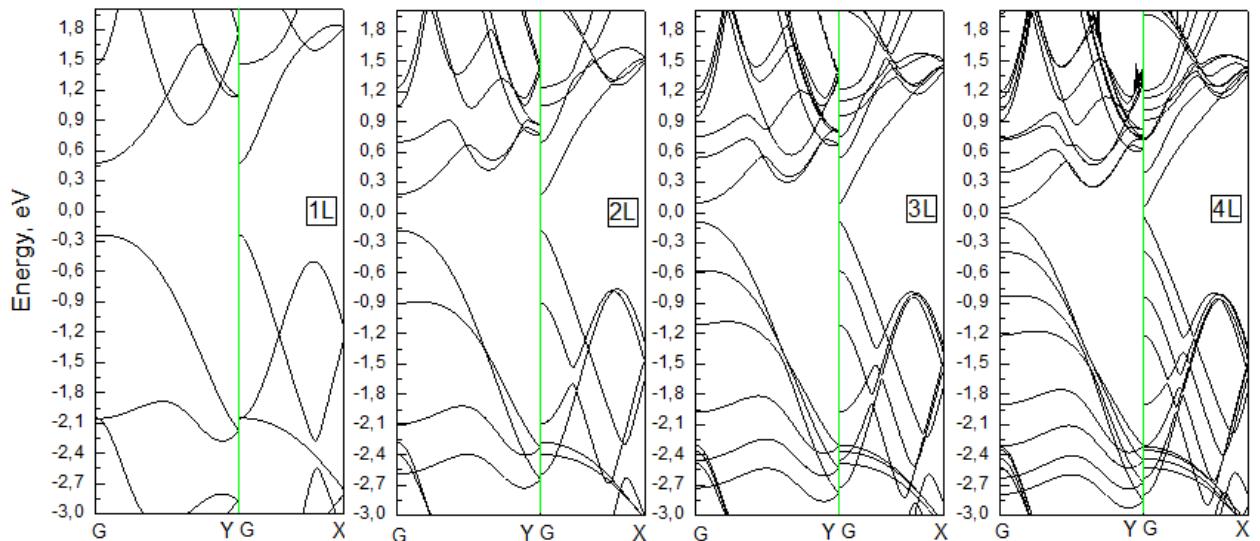


Рис. 7.2: Электронная структура слоев черного фосфора, рассчитанная методом функционала плотности с использованием функционала optPBE-vdW.

На рис.7.3 показана зависимость ширины запрещенной зоны в зависимости от числа слоев фосфора, приведено сравнение с расчетами других авторов [3], а также некоторые экспериментальные данные [4,13,16].

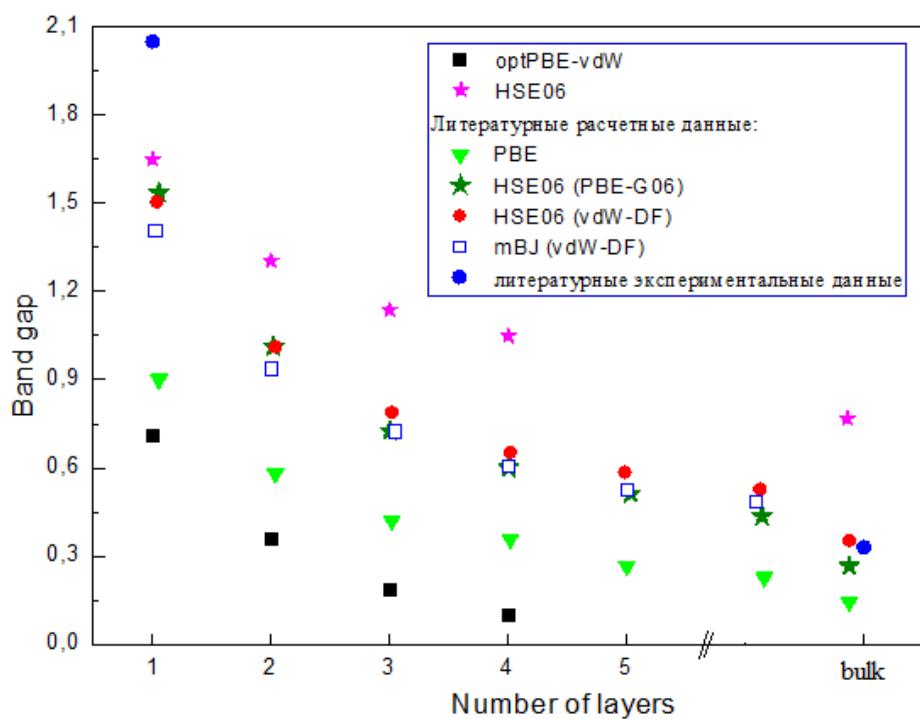


Рис. 7.3: Зависимость ширины запрещенной зоны от числа слоев черного фосфора (расчитанные в данной работе: optPBE-vdW, HSE06), литературные теоретические [3] и экспериментальные данные [4, 13, 16] .

Использование гибридного функционала HSE06 позволяет получить результаты, близкие к экспериментальным данным для монослоя (2.05 эВ [13]), а функционал optPBE-vdW заметно занижает ширину запрещенной зоны, что в целом характерно для метода DFT. Однако для качественной оценки изменения электронной структуры черного фосфора с уменьшением количества слоев оба функционала показывают удовлетворительные результаты.

Заключение

В результате работы:

- синтезированы монокристаллы черного фосфора методами высокого давления и газотранспортной реакции;
- исследована электронная структура поверхности черного фосфора методом РФЭС; в результате длительного нахождения образцов в атмосферных условиях в РФЭС-спектрах наблюдались особенности, соответствующие окисленной форме фосфора. Появление окисленных участков также наблюдалось на АСМ;
- получено атомное разрешение поверхности с помощью СТМ, измеренная методом СТС ширина запрещенной зоны для объемного кристалла (0.3-0.35 эВ) согласуется с литературными данными;
- проведены транспортные измерения монокристаллов черного фосфора, качественно объяснены температурная зависимость сопротивления в области от 1.5 до 300 К, энергии активации примесей составили 7,10 и 16 мэВ. Линейный характер зависимости электропроводности от температуры в логарифмическом масштабе ниже 10 К и наличие отрицательного магнетосопротивления при 0.5 К в магнитных полях от 0 до 0.95 Тл указывают на наличие слабой локализации для двумерного случая;
- в результате геометрической оптимизации структуры объемного фосфора с использованием функционала optPBE-vdW были получены параметры решетки ($a=4.46$, $b=3.34$, $c=10.71$ Å), согласующиеся с данными рентгеноструктурного анализа ($a=4.37$, $b=3.31$, $c=10.47$ Å). Использование гибридного функционала HSE06 позволяет получить для

монослоя значение ширины запрещенной зоны 1.65 эВ, близкое к литературным экспериментальным данным. Результаты расчета плотности состояний для валентной зоны хорошо согласуются с экспериментальными данными РФЭС.

Результаты работы доложены на конференциях:

- Загитова А.А., Божко С.И., Ионов А.М., Кулаков В.И. Черный фосфор: синтез монокристаллов и их характеристика, III Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», 1-4 декабря 2015 г., г. Уфа
- Загитова А.А. Исследование атомной и электронной структуры поверхности монокристаллов черного фосфора, полученных при высоком давлении, XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 18-21 октября 2016 г., г. Москва
- Загитова А.А., Ионов А.М., Божко С.И., Кулаков В.И. Синтез монокристаллов черного фосфора, исследование атомной и электронной структуры их поверхности, 59-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием, 21-26 ноября 2016 г., г. Долгопрудный
- Загитова А.А. Изучение атомной и электронной структуры поверхности монокристаллов черного фосфора, XVIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, 28 ноября- 2 декабря 2016 г., г. Санкт-Петербург
- Загитова А.А., Ионов А.М., Божко С.И., Кулаков В.И. Изучение атомной и электронной структуры поверхности монокристаллов черного фосфора, 19-ая Всероссийская молодежная научная школа-семинар «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники», 6-8 декабря 2016 г., г. Ульяновск

Благодарности

Автор работы выражает большую признательность и благодарность С.И. Божко за руководство и помошь в течение написания дипломной работы, А.М Ионову за полезные консультации и помошь в поиске ответов на возникающие вопросы, В.И. Кулакову за помошь в синтезе монокристаллов черного фосфора, В.Н. Звереву за предоставленную возможность проведения низкотемпературных измерений в магнитном поле, а также Р.Н. Можчилю, С.В. Чекмазову и А.С Ксензу за помошь в освоении методик, использованных в данной работе. Также хочется выразить благодарность всему коллективу лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников, в которой выполнялась работа, и преподавателям кафедры физики твердого тела за полезные курсы во время обучения.

Список литературы

- [1] L.A. Falkovsky Peierls distortion and electron bands in phosphorus allotropes, 2014.
- [2] Yau S. L. et al. STM of the (010) surface of orthorhombic phosphorus //Chemical physics letters. — 1992. — Т. 198. — №. 3-4. — С. 383-388.
- [3] Qiao J. et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus //Nature communications. — 2014. — Т. 5.
- [4] Keyes R. W. The electrical properties of black phosphorus //Physical Review. — 1953. — Т. 92. — №. 3. — С. 580.
- [5] Warschauer D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus //Journal of Applied Physics. — 1963. — Т. 34. — №. 7. — С. 1853-1860.
- [6] Akahama Y., Endo S., Narita S. Electrical properties of black phosphorus single crystals //Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Т. 52. — №. 6. — С. 2148-2155.
- [7] Baba M. et al. Hall effect and two-dimensional electron gas in black phosphorus //Jpn. J. Appl. Phys. — 1991. — Т. 30. — С. 1753-1758.
- [8] Liu H. et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. — 2014.
- [9] Takao Y., Asahina H., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach //Journal of the Physical Society of Japan. — 1981. — Т. 50. — №. 10. — С. 3362-3369.

- [10] Goodman N. B., Ley L., Bullett D. W. Valence-band structures of phosphorus allotropes //Physical Review B. — 1983. — T. 27. — №. 12. — C. 7440.
- [11] Cai Y., Zhang G., Zhang Y. W. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene //arXiv preprint arXiv:1409.8418. — 2014.
- [12] Rudenko A. N., Katsnelson M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single-and bilayer black phosphorus //Physical Review B. — 2014. — T. 89. — №. 20. — C. 201408.
- [13] Liang L. et al. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials //Nano letters. — 2014. — T. 14. — №. 11. — C. 6400-6406.
- [14] Rodin A. S., Carvalho A., Neto A. H. C. Strain-induced gap modification in black phosphorus //Physical review letters. — 2014. — T. 112. — №. 17. — C. 176801.
- [15] Peng X., Wei Q., Copple A. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene //Physical Review B. — 2014. — T. 90. — №. 8. — C. 085402.
- [16] Li L. et al. Black phosphorus field-effect transistors //Nature nanotechnology. — 2014. — T. 9. — №. 5. — C. 372-377.
- [17] Han C. Q. et al. Electronic structure of black phosphorus studied by angle-resolved photoemission spectroscopy //Physical Review B. — 2014. — T. 90. — №. 8. — C. 085101.
- [18] Fei R. et al. Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene //Nano letters. — 2014. — T. 14. — №. 11. — C. 6393-6399.
- [19] Du Y. et al. Auxetic black phosphorus: a 2D material with negative poissons ratio //Nano Letters. — 2016. — T. 16. — №. 10. — C. 6701-6708.

- [20] Bridgman P. W. TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS //Journal of the American Chemical Society. — 1914. — T. 36. — №. 7. — C. 1344-1363.
- [21] Krebs H., Weitz H., Worms K. H. Über die struktur und eigenschaften der halbmetalle. Viii. Die katalytische darstellung des schwarzen phosphors //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1955. — T. 280. — №. 1-3. — C. 119-133.
- [22] Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus //Acta Crystallographica. — 1965. — T. 19. — №. 4. — C. 684-685.
- [23] Lange S., Schmidt P., Nilges T. Au₃SnP₇@ black phosphorus: an easy access to black phosphorus //Inorganic chemistry. — 2007. — T. 46. — №. 10. — C. 4028-4035.
- [24] Nilges T., Kersting M., Pfeifer T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals //Journal of Solid State Chemistry. — 2008. — T. 181. — №. 8. — C. 1707-1711.
- [25] Köpf M. et al. Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus //Journal of Crystal Growth. — 2014. — T. 405. — C. 6-10.
- [26] Kang J. et al. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus //ACS nano. — 2015. — T. 9. — №. 4. — C. 3596-3604.
- [27] Lu W. et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization //Nano Research. — 2014. — T. 7. — №. 6. — C. 853-859.
- [28] Zhang J. L. et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus //Nano Letters. — 2016. — T. 16. — №. 8. — C. 4903-4908.
- [29] Edmonds M. T. et al. Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus //ACS applied materials and interfaces. — 2015. — T. 7. — №. 27. — C. 14557-14562.

- [30] Dion M. et al. Van der Waals density functional for general geometries //Physical review letters. — 2004. — T. 92. — №. 24. — C. 246401.
- [31] Klimes J., Bowler D. R., Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional //Journal of Physics: Condensed Matter. — 2009. — T. 22. — №. 2. — C. 022201.

Приложение 1

Слабая локализация

Слабой локализацией называется явление квантовой интерференции электронов проводимости, возникающей на фоне диффузного движения при большом количестве упругих рассеивателей. При температурах столь низких, что сопротивление проводника определяется рассеянием электронов на случайном потенциале, создаваемом, например, хаотически расположеными примесями, квантовая интерференция приводит к поправкам к классической электропроводности.

Происхождение поправок можно понять из следующих рассуждений. Рассмотрим неупорядоченный проводник в котором $l \gg \lambda$ (l — длина свободного пробега электрона, λ — длина волны электрона). Для того, чтобы попасть из точки А в точку В (рис.7.4) частица, испытывая упругое рассеяние, может двигаться по разным траекториям.

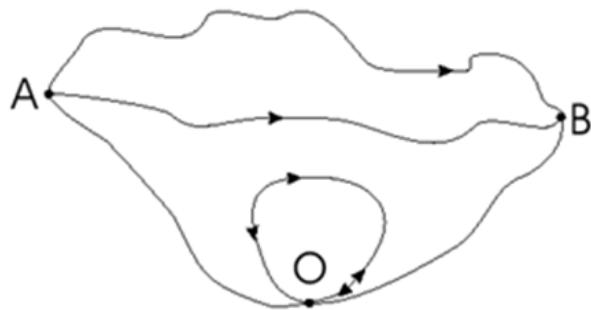


Рис. 7.4: Возможные траектории частицы.

Полная вероятность W такого процесса равна квадрату модуля суммы всех амплитуд вероятности пройти частице по всевозможным траекториям:

$$W_{AB} = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \left| \sum_i A_i \right|^2 + + \sum_{i \neq j} A_i A_j$$

Первое слагаемое описывает сумму вероятностей прохождения по всевозможным путям из точки А в точку В, а второе- интерференцию разных амплитуд. Интерференция большинства амплитуд не дает вклада в полную вероятность, однако имеются особые траектории с самопересечением. Каждой такой траектории можно сопоставить две амплитуды A_1 и A_2 , соответствующие обходу по и против часовой стрелки. Вероятность обнаружить частицу в точке О увеличивается в два раза, если учесть интерференцию:

$$W_O = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1||A_2| = 4|A_1|^2 \quad (7.1)$$

Электрон оказывается «локализованным» в точке О, то есть снижается вероятность обнаружить частицу в точке В, что соответствует уменьшению электропроводности. Это явление и получило название слабой локализации.

При упругих столкновениях с рассеивающими центрами закон изменения фазы волновой функции со временем, $\exp(i\varepsilon_j t/\hbar)$, остается прежним. Обозначим за $1/\tau$ вероятность таких актов рассеяния. Помимо упругого рассеяния существуют и рассеяния, приводящие к сбоям фазы волновой функции. Обозначим за τ_φ время сбоя фазы. Движение электрона можно представлять как диффузию с сохранением фазы между актами сбоя фазы волновой функции. Необходимым условием возникновения квантовых поправок за счет интерференции является условие фазовой когерентности $\tau_\varphi \gg \tau$.

Оценка поправки к классической проводимости $\Delta\sigma$ определяется выражением:

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\hbar} \begin{cases} L\varphi & d=3 \\ \ln\frac{L\varphi}{l} & d=2 \\ const - \frac{1}{L\varphi} & d=1 \end{cases}, \quad (7.2)$$

где $L\varphi$ – длина сбоя фазы, l – длина свободного пробега электрона. Длина сбоя фазы определяется временем сбоя фазы и коэффициентом диффузии D:

$$L_\varphi = \sqrt{D\tau_\varphi}$$

Размерность конкретного образца определяется из сравнения его характерных размеров с L_φ . К примеру, пленка толщиной $a \ll L_\varphi$ считается двумерной. Поправки для любой размерности в (7.2) отрицательны, поэтому, начиная с некоторой температуры, электропроводность проводника падает.

Температурная зависимость в выражении (7.2) входит через L_φ . Каким бы ни был механизм неупругого рассеяния электронов, определяющий время потери фазы, величины τ_φ и L_φ являются степенными функциями температуры, и для двумерного случая получаем :

$$\Delta\sigma \propto \frac{e^2}{2\pi\hbar} \ln T$$

Когда электрон проходит по замкнутому контуру в магнитном поле, то у его волновой функции появляется дополнительный фазовый множитель. Разность фаз волн, прошедших по замкнутому контуру по и против часовой стрелки, равна

$$\Delta\phi = \frac{2\pi BS}{\Phi_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0},$$

где $\Phi_0 = c\hbar/2e$ — квант магнитного потока (c -скорость света, \hbar - постоянная Планка, e -заряд электрона), Φ — магнитный поток, пронизывающий контур S — проекция площади петли на плоскость, перпендикулярную направлению магнитного поля.

Площадь S проекции замкнутого контура на плоскость, перпендикулярную полю, порядка среднего расстояния $r(t)$, на которое электрон уйдет от начала координат за время t . Поэтому

$$\Delta\phi = \frac{2\pi BS}{\Phi_0} \approx \frac{Br^2}{\Phi_0} \approx \frac{BDt}{\Phi_0}$$

Наличие разности фаз означает, что вместо соотношения (7.1) имеет место

$$W_O = |A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1||A_2|\cos\varphi = 2|A_1|^2(1 + \cos\varphi),$$

а среднее значение $\langle \cos \varphi \rangle = 0$, так что магнитное поле разрушает интерференционную добавку. Таким образом, магнитное поле уменьшает отрицательную поправку к проводимости, то есть увеличивает проводимость. Другими словами, слабое магнитное поле позволяет обнаружить слабую локализацию путем ее разрушения и появления отрицательного магнетосопротивления.

Чем больше время t и площадь S , сформировавшихся за это время замкнутых траекторий, тем меньшее магнитное поле B разрушает интерференцию. Времена $t > \tau_\varphi$ нас не интересуют, так как на этих временах интерференция разрушена неупругими столкновениями. При $t = \tau_\varphi$ получим значение поля, которое начинает разрушать слабую локализацию:

$$B_\varphi = \frac{c\hbar}{e} (D\tau_\varphi)^{-1} = \frac{c\hbar}{eL_\varphi^2}$$

Введем магнитное время $\tau_B = \frac{\Phi_0}{BD} \approx \frac{r_B^2}{D}$. Когда $B > B_\varphi$ и $\tau_B < \tau_\varphi$ в двумерном случае:

$$\Delta\sigma(B) - \Delta\sigma(0) \approx 2\frac{e^2}{\hbar} \ln \frac{L_\varphi}{r_B} \quad , l \ll r_B \ll L_\varphi$$

Интерференция полностью разрушается в поле $B_l = \frac{c\hbar}{el^2}$, когда $t = \tau_\varphi$.

Приложение 2

Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (DFT) — метод расчета электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии, применяемый, в частности, для расчета электронной структуры молекул и конденсированного вещества. В данной теории многоэлектронная волновая функция системы, которая зависит от $3N$ переменных (по 3 пространственные координаты на каждый из N электронов системы), заменяется на электронную плотность $n(\vec{r})$, являющейся функцией лишь трех пространственных координат.

Началу теории электронной плотности положили две теоремы Хоэнберга и Кона, сформулированные и доказанные в 1964 году:

Теорема 1: Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$, потенциал $V(\vec{r})$ определяет однозначно (с точностью до несущественной константы) электронную плотность основного состояния $n(\vec{r})$.

Теорема 2: Существует универсальный функционал $E[n(\vec{r})]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $V(\vec{r})$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $V(\vec{r})$ экстремум $E[n(\vec{r})]$ достигается для электронной плотности основного состояния n_0 .

Из этих теорем следует, что любая наблюдаемая величина квантовой системы может быть получена из знания об электронной плотности этой системы, и энергия системы в основном состоянии является однозначным функционалом $E[n(\vec{r})]$ плотности.

Сами теоремы Кона-Хоэнберга не дают способа вычисления энергии системы. Началом использования DFT стало введение формализма Кона-

Шэма. Запишем Гамильтониан электронной системы в виде:

$$H = T + V + U \quad , \quad (7.3)$$

где T — оператор кинетической энергии системы электронов, V — внешний потенциал, U — потенциал, описывающий электрон-электронное взаимодействие. Тогда из вариационного принципа можно получить

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V + U | \Psi \rangle \quad , \quad (7.4)$$

при условии, что варьируемая функция нормирована ($\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$). Известно, что плотность электронов определяется формулой

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots r_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (7.5)$$

Кон и Хоэнберг показали, что по заданной плотности частиц $n_0(r)$ можно найти волновую функцию основного состояния:

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0(\vec{r})] \quad , \quad (7.6)$$

следовательно, подставляя (7.6) в выражение (7.4), для энергии основного состояния электронной системы получаем:

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad , \quad (7.7)$$

Вклад $V[n]$ можно представить через плотность частиц:

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (7.8)$$

Функционалы $T[n]$ и $U[n]$ одинаковы для всех систем, а $V[n]$ зависит от рода системы. Для заданной системы $V[n]$ известен, и если известны также $T[n]$ и $U[n]$, то можно минимизировать функционал

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (7.9)$$

относительно n . В результате минимизации определяется плотность частиц в основном состоянии n_0 , следовательно, получаются все наблюдаемые в основном состоянии физические величины.

Функционал (7.9) может быть записан как эффективный функционал плотности частиц в одночастичной системе:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle , \quad (7.10)$$

где T_s — кинетическая энергия свободной частицы, а V_s — эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно, что $n_s(\vec{r}) = n(\vec{r})$, если V_s взят в виде:

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (7.11)$$

Решение так называемых уравнений Кона-Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) , \quad (7.12)$$

дает орбитали φ_i , по которым восстанавливается электронная плотность исходной системы:

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (7.13)$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] , \quad (7.14)$$

где второе слагаемое — слагаемое Хартри — описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание, а последнее слагаемое — обменно-корреляционный потенциал.

Поскольку слагаемое Хартри и член с обменно-корреляционной энергией зависят от плотности, которая зависит от φ_i , которая, в свою очередь, зависит от V_s , решение самосогласованных уравнений Кона-Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений.

Обменно-корреляционная энергия

Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности, заключается в том, что точные аналитические выражения для функ-

ционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Для остальных случаев существуют различные приближения. В приближении локальной плотности (LDA), к примеру, принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$$V_{XC} = \int v_{XC}(n) n(\vec{r}) d^3r \quad (7.15)$$

В более усовершенствованном методе, так называемом обобщенном градиентном приближении (GGA), выражение для обменно-корреляционной энергии разлагается по степеням градиента плотности, то есть учитывается градиент плотности в точке рассмотрения:

$$V_{XC} = \int v_{XC}(n, |\nabla n|) n(\vec{r}) d^3r \quad (7.16)$$