



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2023.2.5>

УДК 004.942, 538.935
ББК 22.379, 32.972.1

Дата поступления статьи: 16.12.2022
Дата принятия статьи: 23.04.2023



**ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕНЗОРА ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ
В ϵ - И ξ -ФОСФОРЕНЕ МЕТОДОМ ТЕОРИИ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ¹**

Полина Вячеславовна Бадикова

Аспирант кафедры физики,
Волгоградский государственный технический университет
polin.badicova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0542-1149>
просп. им. В.И. Ленина, 28, 400005 г. Волгоград, Российская Федерация

Дмитрий Викторович Завьялов

Доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики,
Волгоградский государственный технический университет
sinegordon@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9497-9613>
просп. им. В.И. Ленина, 28, 400005 г. Волгоград, Российская Федерация

Владимир Игоревич Конченков

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики,
Волгоградский государственный технический университет
kontchenkov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2525-0191>
просп. им. В.И. Ленина, 28, 400005 г. Волгоград, Российская Федерация

Екатерина Сергеевна Сивашова

Аспирант кафедры физики,
Волгоградский государственный технический университет
laei@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0338-9133>
просп. им. В.И. Ленина, 28, 400005 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В работе из закона дисперсии электронов в зоне проводимости различных аллотропных модификаций фосфорена, рассчитанного с помощью теории функционала плотности, получен тензор эффективной массы. Для расчетов использовался пакет квантовохимического моделирования, OpenMX, который значительно сокращает время расчетов для систем, состоящих из сотен и тысяч атомов. Сравнение полученных результатов тензоров для черного и синего фосфорена с другими работами показало корректность используемых методов, которые в дальнейшем были применены для других, менее изученных аллотропных модификаций фосфорена. В частности, были изучены ϵ - и ξ -фосфорен, которые отличаются негексагональной кристаллической решеткой с непрямой запрещенной зоной. Это может быть интересно с точки зрения обнаружения в этих материалах интересных акусто-электронных свойств, например, резонансного поглощения акустических волн. Проведены параллели между аллотропами. С точки зрения тензоров эффективной массы ϵ -фосфорен изотропен как и синий, а ξ -фосфорен, напротив, имеет неизотропную структуру, как у черного фосфорена. Полученные в ходе исследования результаты могут быть использованы в дальнейшем изучении физических свойств материалов, например, таких, как проводимость, фотогальванические и акусто-электронные эффекты.

Ключевые слова: фосфорен, теория функционала плотности, аллотроп, проводимость, эффективная масса.

Фосфорен, однослойная форма фосфора, привлекает внимание исследователей необычными физическими свойствами (высокая подвижность зарядов, оптическое и УФ-поглощение) и возможностью практического приложения в оптоэлектронике [10; 11]. В отличие от графена, у фосфорена есть запрещенная зона. Ширина запрещенной зоны фосфорена находится в Γ -точке зоны Бриллюэна, при этом вершина валентной зоны почти плоская. С точки зрения применения в оптоэлектронике, наличие запрещенной зоны с прямыми переходами представляет собой преимущество, поскольку легче изготавливать стабильные устройства [11].

Черный (α -P) [6] и синий фосфорен (β -P) [12] являются наиболее стабильными аллотропами семейства фосфора. В ряде работ, например [5], черный фосфорен рассматривается как типичный пример двумерного материала с сильной анизотропией зоны проводимости. Как новый потенциальный полупроводниковый материал, синий фосфорен демонстрирует преимущество своей широкой непрямой запрещенной зоны. Кроме того, были предложены другие аллотропы, в том числе ϵ -P, ξ -P. Согласно теоретическим исследованиям, эти аллотропы обладают разнообразными электронными, оптическими

и механическими свойствами, что открывает возможности для создания новых наноразмерных устройств [3; 7; 9]. На рисунке 1 показана кристаллическая структура фосфорена [4].

В работе был рассчитан тензор эффективной массы для различных аллотропов фосфорена. Для проверки корректности расчетов были рассмотрены ранее изученные модификации — α -P и β -P. Далее полученные методики были применены к двум малоизученным модификациям, что поможет детально изучить отклик носителей заряда на внешние поля в их зоне проводимости. Исследования зонной структуры фосфорена проводились с использованием пакета OpenMX (Open source package for Material eXplorer) — программы для моделирования наноразмерных материалов на основе теории функционала плотности (англ. density functional theories (DFT)) [8]. В работе использовались следующие параметры расчета: в качестве базиса атомных волновых функций брались оптимизированные функции PAO (Polarized atomic orbital), обменно корреляционный потенциал PBE. Элементарная ячейка берется согласно рисунку 1 с параметрами из таблицы 1.

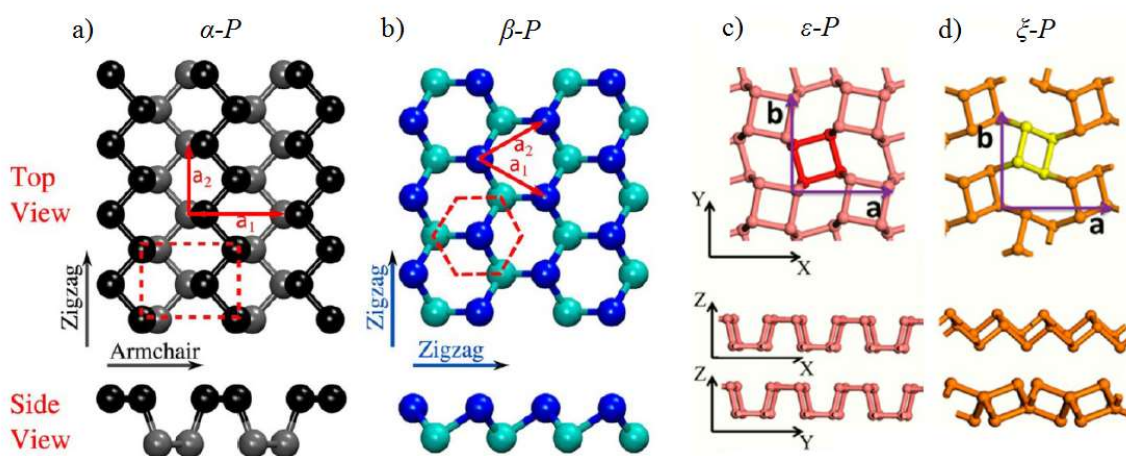


Рис. 1. Кристаллическая структура а) α -P; б) β -P [4]; в) ϵ -P; г) ξ -P [7]

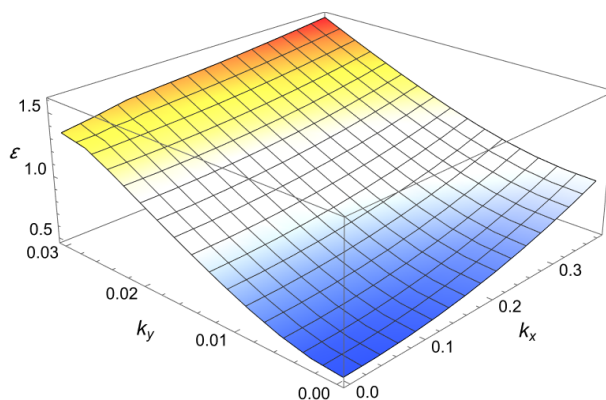


Рис. 2. Закон дисперсии носителей тока в зоне проводимости α -P вблизи Γ -точки. Проекция волнового вектора k_x, k_y измеряются в единицах $2\pi/a_{1,2}$

В таблице 1 представлены параметры решетки для разных типов фосфорена. На рисунке 2 показан закон дисперсии носителей тока в зоне проводимости фосфорена вблизи Г-точки зоны Бриллюэна, рассчитанный с помощью пакета OpenMX в рамках теории функционала плотности.

Таблица 1

Параметры решетки различных типов фосфорена

	α -P	β -P	ε -P	ξ -P
$a_1, \text{Å}$	3,299	3,15	5,403	6,47
$a_2, \text{Å}$	4,62	3,15	5,403	5,35

На основе интерполяции полученной при помощи DFT-расчета зависимости, показанной на рисунке 2, был рассчитан тензор обратной эффективной массы (в единицах обратной массы свободного электрона):

$$\left(\frac{1}{m_{\text{eff}}}\right)_{x,y} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y}. \quad (1)$$

Тензор эффективных масс для α -P имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 1,285 & 0,0 \\ 0,0 & 0,125 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что эффективные массы во взаимно перпендикулярных направлениях в фосфорене сильно отличаются, что означает резкую анизотропию его кинетических коэффициентов.

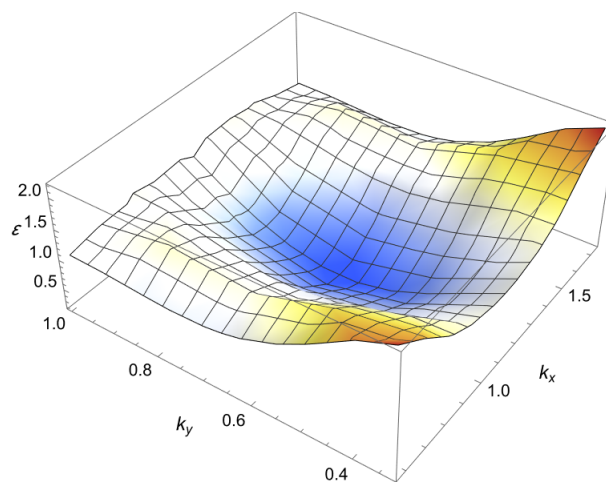


Рис. 3. Закон дисперсии носителей тока в зоне проводимости β -P вблизи К-точки. Проекция волнового вектора k_x измеряется в единицах $\pi/3a_1$, проекция k_y — в единицах $2\pi/3\sqrt{3}a_2$

В отличие от α -P, β -P имеет изотропную структуру, что отражается в значениях тензора эффективной массы, рассчитанных в К-точке (рис. 3):

$$\begin{pmatrix} 0,341 & 0,0 \\ 0,0 & 0,339 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Тензоры (2) и (3) хорошо коррелируют с полученными ранее при помощи других методов и программного обеспечения [2], что показывает корректность проведенных нами расчетов при помощи OpenMX.

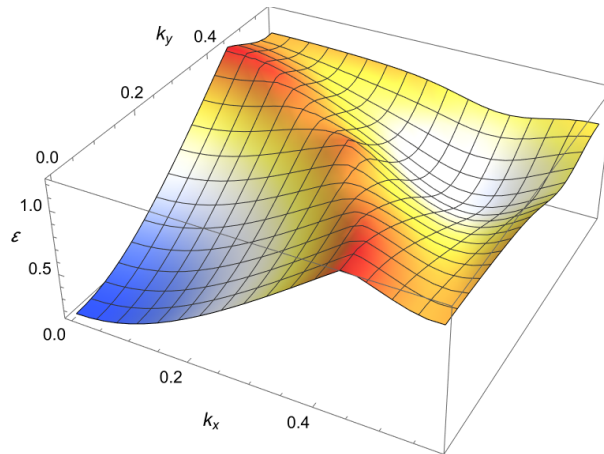


Рис. 4. Закон дисперсии носителей тока в зоне проводимости ε-Р вблизи Γ-точки. Проекции волнового вектора k_x, k_y измеряются в единицах $2\pi/a_{1,2}$

Рассмотрим теперь тензоры обратной эффективной массы для ε-Р и ξ-Р. Расчет показывает, что ε-Р имеет схожую с β-Р структуру зоны проводимости, спектр ε-Р изотропен, но имеет минимум в Γ-точке (рис. 4):

$$\begin{pmatrix} 0,445 & 0,0 \\ 0,0 & 0,446 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

В свою очередь, ξ-Р ближе по структуре к α-Р (рис. 5). Тензор обратных эффективных масс ξ фосфорена имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 3,127 & 1,452 \\ 1,452 & 4,187 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

После приведения к главным осям и обращения получаем тензор эффективных масс:

$$\begin{pmatrix} 0,474 & 0,0 \\ 0,0 & 0,192 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Полученные результаты будут использованы в дальнейших исследованиях. В частности анизотропия тензоров эффективных масс в α- и ξ-фосфорене может привести к ярким особенностям фотогальванических эффектов.

В свою очередь, наличие непрямой запрещенной зоны в ξ-фосфорене приводит к возможности проявления в этом материале сильного акусто-электрического эффекта.

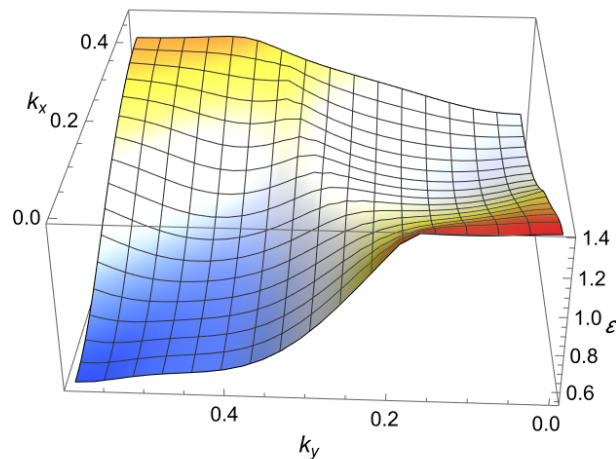


Рис. 5. Закон дисперсии носителей тока в зоне проводимости ξ -Р вблизи минимума. Проекции волнового вектора k_x, k_y измеряются в единицах $2\pi/a_{1,2}$

Для расчетов был использован кластер ВолгГТУ [1].

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке гранта ВолгГТУ № 54/470-22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вычислительный кластер ВолгГТУ. — Электрон. текстовые дан. — Режим доступа: <https://cluster.vstu.ru/>. — Загл. с экрана.
2. Cai, Y. Layer-Dependent Band Alignment and Work Function of Few-Layer Phosphorene / Y. Cai, G. Zhang, Y. W. Zhang // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — Article ID: 6677. — DOI: <https://doi.org/10.1038/srep06677>
3. Electronic Structure and Simulated STM Images of Non-Honeycomb Phosphorene Allotropes / S. Kaur, A. Kumar, S. Srivastava, K. Tankeshwar // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 1942. — Article ID: 080020. — DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5028854>
4. Jain, A. Strongly Anisotropic In-Plane Thermal Transport in Single-Layer Black Phosphorene / A. Jain, A. McGaughey // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5. — Article ID: 8501. — DOI: <https://doi.org/10.1038/srep08501>
5. Kryuchkov, S. V. Nonlinear Electromagnetic Waves in Semi-Dirac Nanostructures with Superlattice / S. V. Kryuchkov, E. I. Kukhar // European Physical Journal B. — 2020. — Vol. 93. — Article ID: 62. — DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-100575-4>
6. Kumar, U. Anisotropic Nonlinear Optical Response of Phosphorene / U. Kumar, V. Kumar, Enamullah // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. — 2019. — Vol. 108. — P. 288–295. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.003>
7. Nine New Phosphorene Polymorphs with Non-Honeycomb Structures: A Much Extended Family / M. Wu, H. Fu, L. Zhou, K. Yao, X. Ch. Zeng // Nano Letters. — 2017. — Vol. 15, iss. 1. — P. 3557–3562. — DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01041>
8. Ozaki, T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures / T. Ozaki // Physical Review B. — 2003. — Vol. 67. — Article ID: 155108. — DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>

9. Ψ -Phosphorene: A New Allotrope of Phosphorene / H. Wang, X. Li, Zh. Liu, J. Yang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19. — P. 2402–2408. — DOI: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/CP/C6CP07944J>
10. Phosphorene — an Emerging Two-Dimensional Material: Recent Advances in Synthesis, Functionalization, and Applications / V. Chaudhary, P. Neugebauer, O. Mounkachi, S. Lahbabi, A. El. Fatimy // *2D Materials*. — 2022. — Vol. 9. — Article ID: 032001. — DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac6dc2>
11. Phosphorene: From Theory to Applications / A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. Castro Neto // *Nature Review Materials*. — 2016. — Vol. 1. — Article ID: 16061. — DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>
12. Zhang, J. Tuning of the Optical Properties of Monolayer Blue Phosphorene / J. Zhang, H. Zhang // *Plasmonics*. — 2021. — Vol. 16. — P. 1213–1221. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01350-0>

REFERENCES

1. *Vychislitelnyy klaster VolgGTU* [Computing Cluster of VolgSTU]. URL: <https://cluster.vstu.ru/>.
2. Cai Y., Zhang G., Zhang Y.W. Layer-Dependent Band Alignment and Work Function of Few-Layer Phosphorene. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, article ID: 6677. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep06677>
3. Kaur S., Kumar A., Srivastava S., Tankeshwar K. Electronic Structure and Simulated STM Images of Non-Honeycomb Phosphorene Allotropes. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1942, article ID: 080020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5028854>
4. Jain A., McGaughey A. Strongly Anisotropic In-Plane Thermal Transport in Single-Layer Black Phosphorene. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article ID: 8501. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep08501>
5. Kryuchkov S.V., Kukhar E.I. Nonlinear Electromagnetic Waves in Semi-Dirac Nanostructures with Superlattice. *European Physical Journal B*, 2020, vol. 93, article ID: 62. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-100575-4>
6. Kumar U., Kumar V., Enamullah Anisotropic Nonlinear Optical Response of Phosphorene. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, vol. 108, pp. 288-295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.003>
7. Wu M., Fu H., Zhou L., Yao K., Zeng X.Ch. Nine New Phosphorene Polymorphs with Non-Honeycomb Structures: A Much Extended Family. *Nano Letters*, 2017, vol. 15, iss. 1, pp. 3557-3562. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01041>
8. Ozaki T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures. *Physical Review B*, 2003, vol. 67, article ID: 155108. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
9. Wang H., Li X., Liu Zh., Yang J. Ψ -Phosphorene: A New Allotrope of Phosphorene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, pp. 2402-2408. DOI: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/CP/C6CP07944J>
10. Chaudhary V., Neugebauer P., Mounkachi O., Lahbabi S., Fatimy A.El. Phosphorene — an Emerging Two-Dimensional Material: Recent Advances in Synthesis, Functionalization, and Applications. *2D Materials*, 2022, vol. 9, article ID: 032001. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac6dc2>
11. Carvalho A., Wang M., Zhu X., Rodin A.S., Su H., Castro Neto A.H. Phosphorene: From Theory to Applications. *Nature Review Materials*, 2016, vol. 1, article ID: 16061. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>
12. Zhang J., Zhang H. Tuning of the Optical Properties of Monolayer Blue Phosphorene. *Plasmonics*, 2021, vol. 16, pp. 1213-1221. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01350-0>

**CALCULATION OF THE EFFECTIVE MASS TENSOR
IN ε - AND ξ -PHOSPHORENE
BY THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY METHOD**

Polina V. Badikova

Postgraduate Student, Department of Physics,
Volgograd State Technical University
polin.badicova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0542-1149>
Prosp. Lenina, 28, 400005 Volgograd, Russian Federation

Dmitry V. Zav'yalov

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics,
Volgograd State Technical University
sinegordon@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9497-9613>
Prosp. Lenina, 28, 400005 Volgograd, Russian Federation

Vladimir I. Konchenkov

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Physics,
Volgograd State Technical University
kontchenkov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2525-0191>
Prosp. Lenina, 28, 400005 Volgograd, Russian Federation

Ekaterina S. Sivashova

Postgraduate Student, Department of Physics,
Volgograd State Technical University
laei@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0338-9133>
Prosp. Lenina, 28, 400005 Volgograd, Russian Federation

Abstract. In this work, the effective mass tensor was obtained from the law of dispersion of electrons in the conduction band of various allotropic modifications of phosphorene, calculated using the density functional theory. For calculations, we used the quantum chemical modeling package, OpenMX, which significantly reduces the calculation time for systems consisting of hundreds and thousands of atoms. Comparison of the obtained results of tensors for black and blue phosphorene with other works showed the correctness of the methods used, which were subsequently applied to other less studied allotropic modifications of phosphorene. In particular, ε - and ξ -phosphorene were studied, which are characterized by a non-hexagonal crystal lattice with an indirect band gap. This may be of interest from the point of view of discovering interesting acoustic-electronic properties in these materials, for example, resonant absorption of acoustic waves. Parallels between allotropes are drawn. From the point of view of effective mass tensors, ε -phosphorene is isotropic, like blue phosphorene,

while ξ -phosphorene, on the contrary, has a non-isotropic structure, like black phosphorene. The results obtained during the study can be used in further study of the physical properties of materials, such as conductivity and photovoltaic effects.

Key words: phosphorene, density functional theory, allotrope, conductivity, effective mass.