

Синтез монокристаллов черного фосфора, исследование атомной и электронной структуры их поверхности.

А.А. Загитова^{1,2}, С.И. Божко¹, А.М. Ионов¹, В.И. Кулаков¹

¹Институт физики твердого тела РАН

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

В связи с интересом к двумерным материалам исследователи обратили внимание на слоистый черный фосфор, который имеет характерную «гофрированную» структуру и проявляет анизотропные электрофизические свойства [1-4]. В данной работе рассматриваются процесс синтеза, атомная и электронная структура монокристаллов черного фосфора.

Для получения кристаллов черного фосфора использовались два подхода. В первом методе красный фосфор помещался в ячейку высокого давления ($p=11$ ГПа) при $T=860$ (880) °С. Во втором случае использовался метод газовой фазной 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 ~ 600 °С в течение 5 дней.

Кристаллы имели орторомбическую сингонию (пр. гр. $Cmca$, $a=3,31$ Å, $b=10,47$ Å и $c=4,37$ Å). Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлены на рис.1а, б. Гофрированная структура поверхности показана на изображении сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (рис.1в).

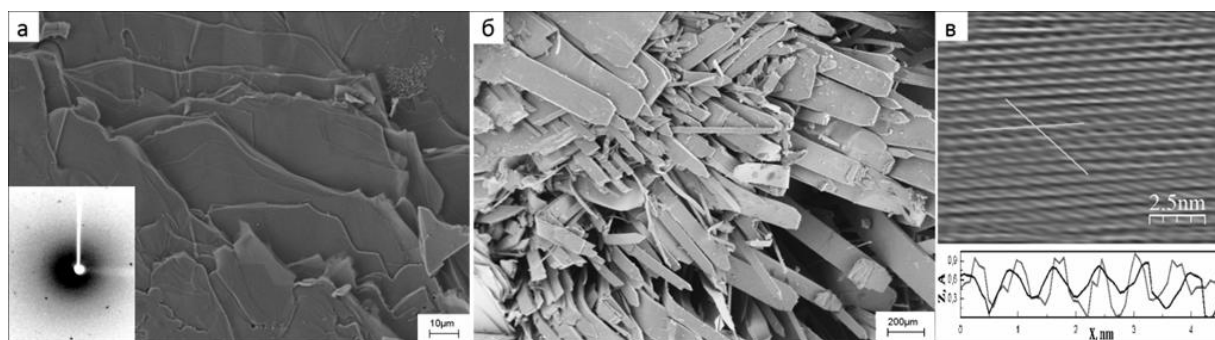


Рис. 1. СЭМ изображения образцов, полученных методом: а) высокого давления (вставка: рентгенограмма качания), б) газовой фазной реакции. в) СТМ изображение (вставка: профили вдоль линий).

Анализ стабильности поверхности черного фосфора проводился методом фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для чистой поверхности (после травления ионами аргона в сверхвысоком вакууме) и после экспозиции в атмосферных условиях от нескольких часов до 100 дней (рис.2а). После экспозиции наблюдается дополнительный P2р пик с энергией связи 135 эВ, соответствующий окислу P_2O_5 . В спектре валентной зоны чистого образца присутствуют особенности при энергиях 2,8, 5, 6,5, 11 и 14 эВ, тогда как после экспозиции в атмосфере происходит подавление пиков (2,8, 5 и 6,5 эВ), отвечающих черному фосфору, и проявляются особенности (в диапазоне от 5 до 12 эВ), относящиеся к окисленному фосфору (рис.2б). Атомно-силовая микроскопия (АСМ) обнаружила на поверхности образцов после экспозиции на воздухе (72ч) островки высотой порядка 5 нм и шириной 50 нм (рис.2в) окисленного фосфора, в согласии с данными РФЭС и литературой [3]. Расчет электронной структуры методом теории функционала плотности, представленный на рис.2б, хорошо согласуется с экспериментом.

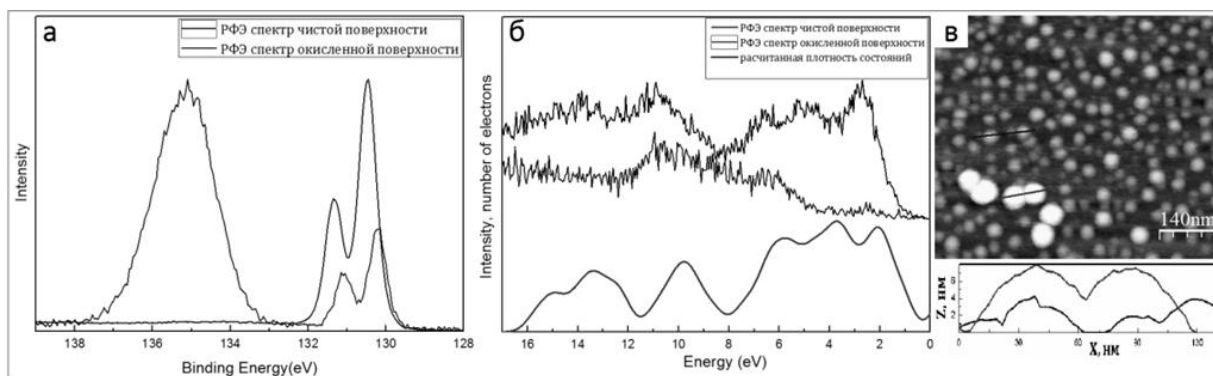


Рис. 2. а) Спектр P2p состояний фосфора после травления ионами аргона и после выдержки монокристалла при атмосферных условиях около 100 дней. б) РФЭ спектры валентной зоны чистого и окисленного фосфора и теоретический расчет плотности состояний. в) АСМ-изображение окисленной поверхности Р (вставка: профили вдоль линий)

В результате работы были синтезированы монокристаллы черного фосфора, исследована электронная и атомная структура слоистой поверхности. С помощью АСМ рассмотрены слои фосфора, полученные механическим отщеплением от монокристалла. В дальнейшем планируется изучить физические свойства слоистого фосфора.

Литература

1. *Liu H. et al.* Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility // *ASC Nano*, 2014, Vol. 8, No. 4, pp. 4033-4041.
2. *Qiao J. et al.* High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few- layer black phosphorus // *Nat. Commun.*, 2014, Vol. 5, P. 4475.
3. *Kang J. et al.* Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus // *ACS Nano*, 2015, Vol. 9, No. 4, pp. 3596–3604.
4. *Edmonds M. T. et.al.* Creating a Stable Oxide at the Surface of Black Phosphorus // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, Vol. 7, No. 27, pp. 14557-14562.