

# Квазиклассические оценки постоянной решетки и ширины запрещенной зоны кристалла: двумерный нитрид бора

© Л.С. Чхартишвили

Грузинский технический университет,  
380075 Тбилиси, Грузия

E-mail: chkharti2003@yahoo.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 января 2004 г.)

Обоснован квазиклассический метод оценки структурных и энергетических параметров кристалла. В начальном приближении распределения плотности заряда и потенциала представляются ступенчатыми функциями, что позволяет энергию основного состояния кристалла и матричные элементы определяющего его электронное строение секулярного уравнения выразить конечными суммами. Погрешность такого подхода, позволяющего избежать появления неконтролируемых ошибок, которые возникают при обрыве бесконечных рядов, не превышает нескольких процентов. Посредством квазиклассических расчетов получены значения постоянной решетки и ширины запрещенной зоны двумерного нитрида бора:  $a = 2.64 \text{ \AA}$  и  $E_g = 6.22 \text{ eV}$  соответственно.

Разработка теоретических подходов, не требующих больших вычислительных усилий и дающих разумную точность предсказания физических параметров, имеет важное значение для веществ, реализующихся в многообразных структурных модификациях. К таким веществам относится нитрид бора BN, который встречается в виде двухатомной молекулы, двумерных нанотрубочных и фуллереноподобных поверхностей, трехмерных гексагонального ( $h$ -BN), ромбоэдрического ( $r$ -BN), кубического сфалеритоподобного ( $c$ -BN) и вюрцитоподобного ( $w$ -BN) кристаллов, а также в виде аморфизированных пленок. Ряд структурных и энергетических характеристик молекулы BN [1,2] и кристаллов  $h$ -BN [2,3],  $c$ -BN [4],  $w$ -BN [5] был рассчитан с помощью нового метода, основанного на использовании квазиклассического приближения. В настоящей работе в рамках аналогичного подхода предсказываются значения постоянной решетки и ширины запрещенной зоны плоского бесконечного слоя, который должен обладать наименьшей среди двумерных структур нитрида бора молярной энергией. Изучение этого гипотетического объекта интересно и тем, что из подобных слоев построены структуры  $h$ -BN и  $r$ -BN, а его плоские или искривленные фрагменты ограничивают молекулы фуллеренов и нанотрубки.

Настоящая работа состоит из двух частей. В первой обосновывается квазиклассический метод. Вторая посвящена вычислениям энергии связывания (ЭС) и плотности электронных состояний (ПЭС) двумерного кристалла нитрида бора в начальном квазиклассическом приближении и сопоставлению полученных оценок структурных и энергетических параметров с аналогичными данными для других модификаций нитрида бора.

## 1. Квазиклассический метод расчета структуры и электронного строения кристалла

1.1. Вещество как квазиклассическая электронная система. Со времен создания мо-

дели Бора для атома водорода продолжают успешные исследования по построению полуклассических моделей легких атомов [6]. Полезность подобного подхода была продемонстрирована [7] и для описания периодического движения электронов в малых молекулах. В случае многоэлектронных систем приемлемую точность в состоянии обеспечить такое приближение самосогласованного поля, в рамках которого экстремум полной энергии ищется в классе квазиклассических волновых функций [8]. Как известно, тяжелые атомы могут быть рассчитаны в рамках теории функционала плотности (ТФП), использующей квазиклассическое разложение функционала энергии. Аналогичный метод оказывается пригодным и для атомных кластеров и конденсированных фаз [9].

Однако из-за сингулярностей в узлах расположения ядер, а также эффектов электронных оболочек атомные, молекулярные и кристаллические потенциалы не удовлетворяют стандартному квазиклассическому условию Венцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ). Причину успеха подобных подходов можно понять на основе квазиклассических выражений для энергий связанных электронных состояний, полученных Масловым [10]. Из них следует, что точные и ВКБ-спектры близки независимо от плавности потенциала, если  $2\Phi_0 R_0^2 \gg 1$ , где  $\Phi_0$  и  $R_0$  — характерные величины потенциала и радиуса его действия соответственно (здесь и далее все соотношения приводятся в атомной системе единиц).

Экспоненциальное спадание атомных орбиталей на больших расстояниях позволяет в рамках модифицированных моделей Томаса–Ферми провести параметризацию распределения электронной плотности в атоме, предполагающие введение атомного радиуса  $R < \infty$ , заметно превосходящего радиус Бора ( $R \gg 1$ ), за которым электронная плотность считается равной нулю [11]. Это эквивалентно начальному приближению в квазиклассических моделях атома, когда пренебрегают парциальными электронными плотностями в классически запрещенных областях. Соответствующий потенциал  $\Phi_i(r)$

эффективного поля, действующего на  $i$ -й электрон в атоме с номером  $Z \geq 1$ , можно представить в форме  $\Phi_i(r) = (Z/R)F_i(r/R)/(r/R)$ , где  $0 \leq r \leq R$  — расстояние от центра, а  $0 \leq F_i(r/R) \leq 1$  — фактор экранирования ядра остальными электронами. Следовательно,  $\Phi_0 \sim Z/R$  и  $R_0 \sim R$ ; условие квазиклассичности электронного энергетического спектра для атома принимает вид  $2ZR \gg 1$ . Таким образом, атомы и их структуры — молекулы и кристаллы — действительно являются квазиклассическими электронными системами в смысле критерия Маслова.

1.2. Квазиклассическая параметризация распределений электронной плотности и потенциала в атоме. Потенциальная энергия  $i$ -го электрона (с энергией  $E_i < 0$  и орбитальным квантовым числом  $l_i$ ) равна  $-\Phi_i(r)$ , поэтому радиусы  $r'_i$  и  $r''_i$  классических точек поворота ( $r'_i < r''_i$ ) для него могут быть найдены как корни уравнения  $E_i = -\Phi_i(r) + l_i(l_i + 1)/2r^2$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, Z$ ).

Пусть  $\tilde{\Phi}_i(r)$  является потенциалом поля, создаваемого  $i$ -м электроном. Тогда потенциал поля, создаваемого электронным облаком атома, можно выразить как сумму потенциалов  $\tilde{\Phi}_i(r)$

$$\tilde{\Phi}(r) = \sum_{i=1}^Z \tilde{\Phi}_i(r), \tag{1}$$

а потенциал поля, действующего на произвольный  $i$ -й электрон атома, будет равняться сумме потенциалов кулоновского поля ядра и поля, создаваемого всеми электронами атома, за исключением потенциала поля самого рассматриваемого электрона,

$$\Phi_i(r) = Z/r + \tilde{\Phi}(r) - \tilde{\Phi}_i(r), \quad i = 1, 2, 3, \dots, Z. \tag{2}$$

Просуммируем эти выражения по электронам. В результате стоящие в правых частях слагаемые, которые не зависят от номера электрона, просто умножаются на полное число  $Z$  электронов в атоме, а сумма потенциалов  $\tilde{\Phi}_i(r)$  даст  $\tilde{\Phi}(r)$ . Решением полученного соотношения относительно  $\tilde{\Phi}(r)$  будет

$$\tilde{\Phi}(r) = -\frac{1}{Z-1} \left( \frac{Z^2}{r} - \sum_{i=1}^Z \Phi_i(r) \right). \tag{3}$$

Отсюда найдем потенциальную энергию взаимодействия ядра атома с электронным облаком  $Z\tilde{\Phi}(r)$ . Поскольку в основном состоянии их относительно движению должно соответствовать нулевое значение орбитального квантового числа, для подобной системы радиус одной из классических точек поворота оказывается равным нулю, а радиус  $\tilde{r}$  другой классической точки поворота является корнем уравнения  $\tilde{E} = Z\tilde{\Phi}(\tilde{r})$ , где  $\tilde{E}$  обозначает собственное значение энергии относительного движения электронного облака и ядра.

Квазиклассическую параметризацию распределений электронной плотности и потенциала в атоме можно осуществить в аналитической форме, если действующие на электроны эффективные поля представить с помощью кулоноподобных потенциалов  $\Phi_i(r) = Z_i/r$ , где  $Z_i = n_i \sqrt{-2E_i}$  являются эффективными зарядами, зависящими от главных квантовых чисел состояний  $n_i$ . Это дает

$$\begin{aligned} r'_i &= \left( n_i - \sqrt{n_i^2 - l_i(l_i + 1)} \right) / \sqrt{-2E_i}, \\ r''_i &= \left( n_i + \sqrt{n_i^2 - l_i(l_i + 1)} \right) / \sqrt{-2E_i}. \end{aligned} \tag{4}$$

В таком случае эффективное поле взаимодействия между ядром и электронным облаком также оказывается кулоноподобным и, если считать, что ядро имеет бесконечную массу и, следовательно, неподвижно (т.е. приведенную массу системы ядро–электронное облако принять равной суммарной массе  $Z$  электронов атома), радиус точки поворота для движения электронного облака относительно ядра получается равным

$$\tilde{r} = \frac{2(Z-1)}{Z^2 \left( Z^2 - \sum_{i=1}^Z Z_i \right)^2}. \tag{5}$$

Начальное квазиклассическое приближение для классически запрещенных областей означает пренебрежение экспоненциально спадающими парциальными электронными плотностями, а для классически доступных областей оно равносильно пренебрежению осцилляциями указанных плотностей. В результате приходим к случаю, когда радиальная зависимость усредненной по направлениям парциальной плотности заряда  $i$ -го электронного состояния в атоме представляется кусочно-постоянной функцией, которая равна нулю в классически запрещенных областях,

$$\rho_i(r) = \begin{cases} 0, & r < r'_i, \\ -3/4\pi(R''_i^3 - r'^3_i), & r'_i \leq r \leq r''_i, \\ 0, & r''_i < r. \end{cases} \tag{6}$$

Аналогичное усреднение для движения электронного облака как целого относительно ядра эквивалентно усреднению заряда ядра по объему сферы с радиусом  $\tilde{r}$

$$\tilde{\rho}(r) = \begin{cases} 3Z/4\pi\tilde{r}^3, & 0 \leq r \leq \tilde{r}, \\ 0, & \tilde{r} < r. \end{cases} \tag{7}$$

Суммирование подобных вкладов дает распределение полной плотности электрического заряда в атоме в форме ступенчатой радиальной функции

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \tilde{\rho}(r) + \sum_{i=1}^Z \rho_i(r) = \rho_k, \\ r_{k-1} &\leq r < r_k, \quad k = 1, 2, 3, \dots, q, \end{aligned} \tag{8}$$

где  $\rho_k$  — постоянные, определяемые по радиусам классических точек поворота, а  $r_k$  совпадают со значениями этих радиусов. При этом  $0 \equiv r_0 < r_1 < r_2 < \dots < r_q < r_{q+1} < \infty$ ;  $q \leq 2Z$  — число слоев с однород-

ными плотностями заряда;  $r_q$  играет роль квазиклассического атомного радиуса: когда  $r > r_q$ , плотность заряда обращается в нуль. Математически такое представление эквивалентно объемному усреднению в слоях  $r_{k-1} \leq r < r_k$ .

Если теперь по теореме Гаусса рассчитать поля, создаваемые заряженными слоями с плотностями  $\rho_k$ , а далее сложить их, атомный потенциал получится в виде непрерывно дифференцируемой кусочно-аналитической функции

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= a_k/r + b_k r^2 + c_k, \quad r_{k-1} \leq r \leq r_k, \\ a_k &= \sum_{i=1}^{k-1} 4\pi\rho_i (r_i^3 - r_{i-1}^3)/3 - 4\pi\rho_k r_{k-1}^3/3, \\ b_k &= -2\pi\rho_k/3, \\ c_k &= \sum_{i=k+1}^q 2\pi\rho_i (r_i^2 - r_{i-1}^2) + 2\pi\rho_k r_k^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Но поскольку энергия электронной системы является однозначным функционалом электронной плотности, целесообразно, чтобы и этот потенциал был аппроксимирован в ступенчатом виде. Адекватный способ заключается в усреднении по объему

$$\begin{aligned} \varphi(r) &\approx \frac{3a_k(r_k^2 - r_{k-1}^2)}{2(r_k^3 - r_{k-1}^3)} + \frac{3b_k(r_k^5 - r_{k-1}^5)}{5(r_k^3 - r_{k-1}^3)} + c_k = \varphi_k, \\ r_{k-1} &\leq r < r_k. \end{aligned} \quad (10)$$

1.3. Квазиклассическая энергия кристалла в основном состоянии. Если  $\mathbf{d}_{(i)}$  являются базисными векторами элементарной ячейки кристалла, равновесному положению центра атома ( $i$ )-типа, который принадлежит ячейке с трансляционным вектором  $\mathbf{t}$ , соответствует точка  $\mathbf{d}_{(i)} + \mathbf{t}$ . Поэтому суммарную плотность заряда ядра и электронов этого атома и потенциала создаваемого им поля в точке  $\mathbf{r}$  в адиабатическом приближении можно представить функциями вида  $\rho_{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{t})$  и  $\varphi_{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{t})$ . Потенциальная энергия ( $t$ )-атома центральной элементарной ячейки ( $\mathbf{t} = 0$ ) вычисляется как  $1/2$  объемного интеграла от произведения соответствующей плотности заряда  $\rho_{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)})$  на суперпозицию потенциалов  $\varphi_{(k)}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(k)} - \mathbf{t})$  всех ( $k$ )-атомов кристалла, а последующее суммирование по базису центральной элементарной ячейки с  $N$  атомами дает ее потенциальную энергию. При расчете статической энергии кристалла (который является системой с кулоновским взаимодействием), приходящейся на элементарную ячейку, согласно теореме вириала, появляется еще один множитель  $1/2$

$$E_{\text{stat}} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{t}} \sum_{(i)=1}^N \sum_{(k)=1}^N \int d\mathbf{r} \rho_{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)}) \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(k)} - \mathbf{t}). \quad (11)$$

Через  $r_{(i)j}$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, q_{(i)}$ ) обозначим внешние радиусы слоев однородности в ( $i$ )-атоме ( $q_{(i)}$  — число

слоев). Тогда объем пересечения  $j$ -го слоя ( $i$ )-атома центральной элементарной ячейки с  $l$ -м-слоем ( $k$ )-атома смещенной на  $\mathbf{t}$ -вектор ячейки равен

$$\begin{aligned} V_{(ik)jl}(r_{(ik)\mathbf{t}}) &= V(r_{(i)j}, r_{(k)l}, r_{(ik)\mathbf{t}}) + V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l-1}, r_{(ik)\mathbf{t}}) \\ &\quad - V(r_{(i)j}, r_{(k)l-1}, r_{(ik)\mathbf{t}}) - V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l}, r_{(ik)\mathbf{t}}). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $\mathbf{r}_{(ik)\mathbf{t}} = \mathbf{d}_{(k)} + \mathbf{t} - \mathbf{d}_{(i)}$  — радиус-вектор ( $i$ )-атома относительно ( $k$ )-атома, а  $V(R_1, R_2, D_{12})$  — универсальная, непрерывно дифференцируемая кусочно-аналитическая алгебраическая функция (ее явная форма была приведена в [12] при постановке задачи квазиклассического расчета зонной структуры кристалла), определяющая объем области пересечения двух сфер с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , центры которых удалены на расстояние  $D_{12}$ . Если теперь ввести плотности заряда  $\rho_{(i)j}$  и потенциала  $\varphi_{(i)j}$  в атомных слоях, статическая энергия элементарной ячейки кристалла в начальном квазиклассическом приближении запишется в виде

$$E_{\text{stat}} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{t}} \sum_{(i)=1}^N \sum_{(k)=1}^N \sum_{j=1}^{q_{(i)}} \sum_{l=1}^{q_{(k)}} \rho_{(i)j} \varphi_{(k)l} V_{(ik)jl}(r_{(ik)\mathbf{t}}). \quad (13)$$

Когда воздействующие атомы фиксированы в своих узлах (это эквивалентно усреднению их колебаний во времени), потенциальная энергия ( $i$ )-атома центральной элементарной ячейки, смещенного на вектор  $\mathbf{r}$  от положения равновесия, составляет

$$\begin{aligned} U_{(i)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{t}}' \sum_{(k)=1}^N \int d\mathbf{r}' (\rho_{(i)}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{r}) \\ &\quad \times \varphi_{(k)}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_{(k)} - \mathbf{t}) + \rho_{(k)}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_{(k)} - \mathbf{t}) \varphi_{(i)}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{r})). \end{aligned} \quad (14)$$

Штрих у знака суммирования указывает на исключение членов с  $\mathbf{t} = 0$  и  $(k) = (i)$ . Приводимая формула симметризована относительно вкладов взаимодействующих зарядов, поскольку при квазиклассической параметризации плотности заряда и потенциала были использованы не связанные уравнением Пуассона аппроксимации.

Приближение центрального поля для составляющих атомов позволяет данное выражение потенциальной энергии представить в виде суммы вкладов, которые являются функциями только квадратов расстояний от точки  $\mathbf{r} + \mathbf{d}_{(i)}$  до точки  $\mathbf{d}_{(k)} + \mathbf{t}$ ,

$$U_{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}}' \sum_{(k)=1}^N U_{(ik)\mathbf{t}}(r_{(ik)\mathbf{t}}^2 - 2r_{(ik)\mathbf{t}}\mathbf{r} + r^2). \quad (15)$$

Для оценки энергии малых колебаний решетки разложим каждую из подобных составляющих в степенной ряд по переменным частям аргументов и сохраним только постоянные и линейные члены. Из них за колебания ответственны члены

$$U_{(i)\text{vibr}}(r) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{t}}' \sum_{(k)=1}^N \frac{dU_{(ik)\mathbf{t}}(r_{(ik)\mathbf{t}})}{dr_{(ik)\mathbf{t}}} \frac{\mathbf{r}^2}{r_{(ik)\mathbf{t}}}. \quad (16)$$

При реализации квазиклассической схемы парные потенциальные энергии  $U_{(ik)t}(r_{(ik)t})$  представляют собой линейные комбинации функций  $V(r_{(i)j}, r_{(k)l}, r_{(ik)t})$ , определяющих объемы областей пересечения слоев однородности плотности заряда и потенциала во взаимодействующих атомах. Следовательно, частоты решеточных колебаний выражаются частными производными  $\partial V(R_1, R_2, D_{12})/\partial D_{12}$ . Конкретно, если  $M_{(i)}$  обозначает массу  $(i)$ -атома, молярная энергия нулевых колебаний кристалла равна

$$E_{\text{vibr}} = \frac{3}{2} \sum_{(i)=1}^N \sqrt{\sum_{\mathbf{t}} \sum_{(k)=1}^N \sum_{j=1}^{q(i)} \sum_{l=1}^{q(k)} \frac{\rho_{(i)j} \varphi_{(k)l} + \rho_{(k)l} \varphi_{(i)j}}{2M_{(i)} r_{(ik)t}} \frac{\partial V_{(ik)jl}(r_{(ik)t})}{\partial r_{(ik)t}}}. \quad (17)$$

1.4. Квазиклассический расчет электронного строения кристалла. В начальном квазиклассическом приближении потенциалы  $\varphi_{(k)}(|\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(k)} - \boldsymbol{\tau}|)$  ( $(k) = 1, 2, 3, \dots, N$ ) составляющих кристалл атомов выражаются радиальными ступенчатыми функциями с центрами в узлах решетки, а кристаллический потенциал

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\tau}} \sum_{(k)=1}^N \varphi_{(k)}(|\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(k)} - \boldsymbol{\tau}|), \quad (18)$$

представленный в виде их суперпозиции, является трехмерной кусочно-постоянной функцией. Здесь  $(k)$  и  $\boldsymbol{\tau}$  — индексы суммирования по атомам элементарной ячейки и ячейкам кристалла соответственно. В том же приближении базисные функции для метода ЛКАО аппроксимируем квадратными корнями из парциальных электронных плотностей,  $\psi_{(i)j}(|\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{t}|) = \sqrt{-\rho_{(i)j}}(|\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{t}|)$ . От нуля они будут отличны только внутри соответствующих классически доступных областей  $r'_{(i)j} \leq |\mathbf{r} - \mathbf{d}_{(i)} - \mathbf{t}| \leq r''_{(i)j}$  ( $r'_{(i)j}$  и  $r''_{(i)j}$  — радиусы внутренней и внешней классических точек поворота  $j$ -го электрона  $(i)$ -атома,  $j = 1, 2, 3, \dots, Z_{(i)}$ ;  $Z_{(i)}$  — зарядовое число ядра атома). Разумеется, подобный базис не передает угловую зависимость и знакопеременный характер поведения атомных орбиталей, однако он обеспечивает получение распределения электронной плотности в атоме в начальном квазиклассическом приближении.

Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана кристалла  $H$

$$H_{(i)j(k)l}(\mathbf{p}) = -\frac{3}{4\pi} \sum_{\mathbf{t}} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \sum_{(k)=1}^N \sum_{\lambda=1}^{q(k)} \varphi_{(k)\lambda} \frac{V_{(ik\kappa)j\lambda}(r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}})}{\sqrt{(r''_{(i)j} - r'^3_{(i)j})(r''_{(k)l} - r'^3_{(k)l})}} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{t}), \quad (19)$$

взятые между блоховскими суммами таких кусочно-постоянных базисных функций, сводятся к матрич-

ным элементам от потенциальной энергии электрона —  $\varphi(\mathbf{r})$  и записываются в форме линейных комбинаций объемов пересечений триад сфер, центрированных в узлах решетки, с радиусами, равными радиусам классических точек поворота частиц составляющих кристалл атомов. Здесь  $\mathbf{p}$  — квазиимпульс электрона,

$$\begin{aligned} V_{(ik\kappa)j\lambda}(r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) = & \\ = & V(r_{(i)j}, r_{(k)l}, r_{(k)\lambda}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & + V(r_{(i)j}, r_{(k)l-1}, r_{(k)\lambda-1}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & + V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l}, r_{(k)\lambda-1}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & + V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l-1}, r_{(k)\lambda}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & - V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l}, r_{(k)\lambda}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & - V(r_{(i)j}, r_{(k)l-1}, r_{(k)\lambda}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & - V(r_{(i)j}, r_{(k)l}, r_{(k)\lambda-1}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \\ & - V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l-1}, r_{(k)\lambda-1}, r_{(ik)t}, r_{(ik)\boldsymbol{\tau}}, r_{(k\kappa)t-\boldsymbol{\tau}}) \quad (20) \end{aligned}$$

является объемом пересечения  $j$ -го слоя  $(i)$ -атома с  $l$ -м слоем  $(k)$ -атома и  $\lambda$ -м слоем  $(\kappa)$ -атома, смещенных соответственно на  $\mathbf{t}$ - и  $\boldsymbol{\tau}$ -векторы ячеек. Через  $V(R_1, R_2, R_3, D_{12}, D_{13}, D_{23})$  обозначена универсальная функция, определяющая объем области пересечения трех сфер с радиусами  $R_1, R_2, R_3$ , центры которых удалены друг от друга на расстояния  $D_{12}, D_{13}, D_{23}$ . Эта функция представляет собой кусочно-аналитическую непрерывно дифференцируемую комбинацию алгебраических и обратных тригонометрических функций (явное решение соответствующей геометрической задачи дано в [13]).

Что же касается элементов матрицы  $S$  интегралов перекрытия между блоховскими суммами кусочно-постоянных базисных функций, то они будут равны

$$S_{(i)j(k)l}(\mathbf{p}) = -\frac{3}{4\pi} \times \sum_{\mathbf{t}} \frac{V_{(ik)jl}(r_{(ik)t})}{\sqrt{(r''_{(i)j} - r'^3_{(i)j})(r''_{(k)l} - r'^3_{(k)l})}} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{t}) \quad (21)$$

Теперь законы дисперсии  $E = E(\mathbf{p})$  электронных энергетических зон и распределение ПЭС можно установить при решении секулярного уравнения  $\det(H - ES) = 0$ , используя в процедуре самосогласования в качестве исходного приближения для параметров  $\rho_{(i)j}$  и  $\varphi_{(i)j}$  их значения в изолированных атомах.

Особо следует подчеркнуть, что в начальном квазиклассическом приближении благодаря конечности атомных радиусов матричные элементы определяющего электронного строения кристалла секулярного уравнения, как и его энергия в основном состоянии, выражаются суммами, которые содержат конечное число отличных от нуля

Квазиклассические параметры распределений плотности заряда и потенциала в изолированных атомах бора и азота (в атомных единицах)

$j$	$r_{(B)j}$	$\rho_{(B)j}$	$\varphi_{(B)j}$	$r_{(N)j}$	$\rho_{(N)j}$	$\varphi_{(N)j}$
1	$2.759 \cdot 10^{-2}$	$+5.687 \cdot 10^4$	$2.105 \cdot 10^2$	$9.446 \cdot 10^{-3}$	$+1.983 \cdot 10^6$	$8.785 \cdot 10^2$
2	$5.098 \cdot 10^{-1}$	$-3.611$	8.882	$3.577 \cdot 10^{-1}$	$-1.045 \cdot 10$	$2.023 \cdot 10$
3	$7.441 \cdot 10^{-1}$	$-7.342 \cdot 10^{-3}$	3.653	$5.498 \cdot 10^{-1}$	$-1.939 \cdot 10^{-2}$	8.465
4	4.021	$-1.028 \cdot 10^{-2}$	$2.061 \cdot 10^{-1}$	2.909	$-4.127 \cdot 10^{-2}$	$5.097 \cdot 10^{-1}$
5	4.337	$-2.941 \cdot 10^{-3}$	$6.135 \cdot 10^{-4}$	3.204	$-2.188 \cdot 10^{-2}$	$3.993 \cdot 10^{-3}$

слагаемых. По этой причине данный подход свободен от неконтролируемых погрешностей, возникающих при обрезании бесконечных рядов.

## 2. Расчет структурных и электронных характеристик двумерного кристалла нитрида бора в начальном квазиклассическом приближении

2.1. Кристаллическая структура двумерного нитрида бора и квазиклассические параметры составляющих его атомов. Кристалл двумерного нитрида бора представляет собой плоский слой, который построен из правильных шестиугольников с вершинами, занимаемыми поочередно атомами бора и азота (рис. 1). Базисными векторами для него являются  $\mathbf{t}_1 = a(1/2, \sqrt{3}/2)$  и  $\mathbf{t}_2 = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$ , где  $a$  — постоянная решетки, определяемая как кратчайшее расстояние между одноименными атомами. Длина связей между соседними разноименными атомами равна  $d = a/\sqrt{3}$ . Элементарная ячейка содержит по одному атому В и N с радиус-векторами  $\mathbf{d}_{(B)} = a(0, 1/\sqrt{3})$  и  $\mathbf{d}_{(N)} = a(0, -1/\sqrt{3})$  относительно центра соответствующего шестиугольника. Первая зона Бриллюэна двумерного нитрида бора также имеет шестиугольную форму (рис. 2).

Необходимые для расчетов квазиклассические параметры составляющих атомов бора и азота в изолированных состояниях нами были вычислены в схеме кулоноподобных эффективных атомных потенциалов (см. таблицу). Для квазиклассических радиусов были получены следующие значения:  $R_{(B)} = 2.30 \text{ \AA}$  и  $R_{(N)} = 1.70 \text{ \AA}$ .

2.2. Квазиклассическая энергия связывания двумерного нитрида бора. Молярная ЭС  $E_{\text{bind}}$  двумерного кристалла нитрида бора в начальном квазиклассическом приближении была рассчитана нами как разность сумм энергий изолированных атомов бора и азота и статической и колебательной энергий, приходящихся на элементарную ячейку. Полученная зависимость этой величины от постоянной решетки (рис. 3) имеет максимум  $E_{\text{bind}} = 23.0 \text{ eV}$  в точке  $a = 2.64 \text{ \AA}$ , что должно соответствовать состоянию равновесия для уединенного слоя. Вносимая нулевыми колебаниями поправка оценивается как  $E_{\text{vibr}} = 0.242 \text{ eV}$ .

Правдоподобность этих предсказаний квазиклассического подхода целесообразно проанализировать, сопоставив их с имеющимися данными по когезионным характеристикам слоистого кристалла  $h\text{-BN}$ . По стандартным термохимическим данным [14], ЭС  $h\text{-BN}$  составляет 13.0 eV. Полуэмпирические расчеты [15], проведенные с использованием двух вариантов метода ЛКАО и подхода периодического малого кластера, привели к значениям 14.5, 16.0 и 14.4 eV. При построении модельного потенциала классического силового поля в [16] была получена более низкая полуэмпирическая оценка: 11.5 eV, а оптимизация параметров структуры в ТФП ведет к теоретическому значению ЭС 12.5 eV [17]. Таким

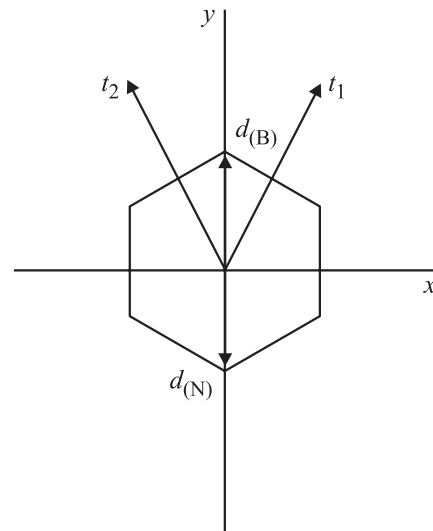


Рис. 1. Кристаллическая структура двумерного нитрида бора.

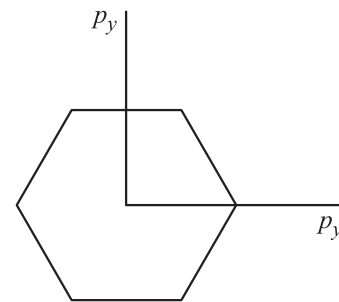
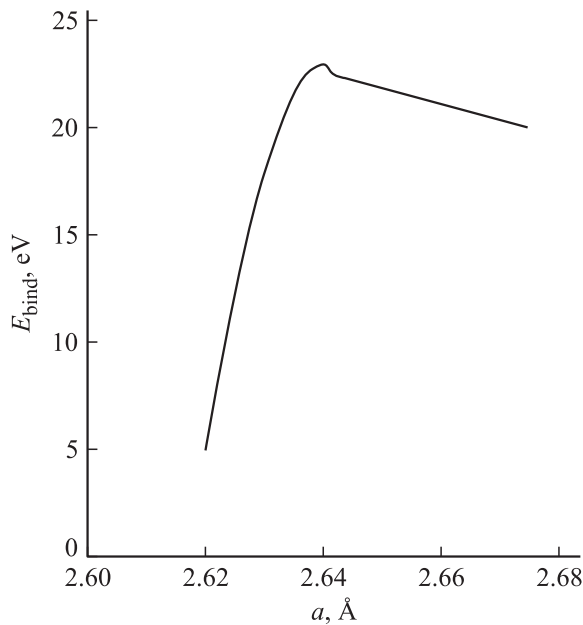


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна двумерного нитрида бора.



**Рис. 3.** Квазиклассически рассчитанная молярная энергия связывания двумерного кристалла нитрида бора в зависимости от постоянной решетки.

образом, значение молярной ЭС слоистого кристалла *h*-BN ожидается в интервале между 11.5 и 16.0 eV.  $E_{bind} = 23.0$  eV, рассчитанная нами квазиклассическим методом для уединенного слоя, заметно больше. Однако при сопоставлении этих величин следует учесть, что межслоевые связи гораздо слабее внутрислоевых и в слоистых структурах нитрида бора каждый из атомов участвует в пяти связях, из которых только три являются внутрислоевыми. Поэтому, если пренебречь межслоевой энергией по сравнению с внутрислоевой, молярную ЭС подобных модификаций можно считать равной 3/5 от молярной ЭС уединенного слоя. Используя наш результат (23.0 eV), получим 13.8 eV — значение, находящееся вблизи центра указанного энергетического интервала. Что же касается колебательных энергий слоя и слоистого кристалла, то допустимо их прямое сравнение, так как атомы низкоразмерной системы в физическом пространстве способны совершать колебания в трех независимых направлениях. Наш квазиклассический результат  $E_{vibr} = 0.242$  eV для двумерного нитрида бора довольно хорошо согласуется с полуэмпирически рассчитанным [16] значением 0.225 eV энергии нулевых колебаний *h*-BN, а с оценкой 0.35 eV, полученной в [17] по теоретическому фоновому спектру, совпадает по порядку величины.

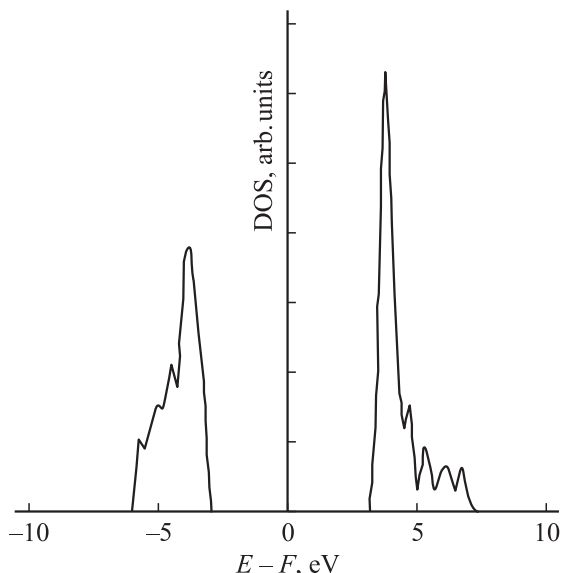
Найденному в начальном квазиклассическом приближении равновесному значению постоянной решетки двумерного нитрида бора соответствует длина B–N связей в  $d = 1.52$  Å, что находится в разумной близости (с отклонением в 4.6%) от длины связей  $d = 1.45$  Å, наблюдаемой внутри слоев реальных кристаллов *h*-BN. На первый взгляд неожиданно, что результат для уединенного

слоя обнаруживает еще лучшее согласие (в пределах 2.6–3.8%) с длинами связей в тетраэдрически координированных модификациях *c*-BN (1.57 Å) и *w*-BN (1.56 и 1.58 Å). Здесь стоит обратить внимание на схожесть двумерного нитрида бора с трехмерными кристаллами *c*-BN и *w*-BN в том отношении, что эти структуры не содержат межслоевых связей, которые присутствуют в слоистой модификации *h*-BN.

Благодаря конечности возникающих энергетических сумм начальное квазиклассическое приближение позволило нам найти равновесное значение длины связи для бесконечного листа нитрида бора. Интересно сравнить его с результатами *ab initio* расчетов, которые с помощью нескольких вариантов метода Хартри–Фока (ХФ) и ТФП удалось осуществить в [18] для плоской молекулы  $B_{12}N_{12}$ , состоящей из семи шестичленных колец. Подобная структура по сути является фрагментом двумерного кристалла нитрида бора, но из-за конечности его геометрия оказывается определенным образом искаженной. Наименьшие отклонения валентных углов от идеальных значений  $120^\circ$  обнаружилось (как и следовало ожидать) у связей атомов центрального шестигольника:  $-(2.52-2.65)^\circ$  для В и  $+(2.52-2.65)^\circ$  для N. Длины соответствующих связей (1.52–1.54 и 1.55–1.58 Å) также находятся в хорошем согласии с квазиклассическим результатом  $d = 1.52$  Å, полученным для идеального бесконечного слоя нитрида бора.

2.3. Плотность электронных состояний двумерного нитрида бора. При расчете электронной структуры двумерного нитрида бора в начальном квазиклассическом приближении методом ЛКАО в качестве базиса использовались кусочно-постоянные аппроксимации валентных орбиталей  $2s$  и  $2p$  составляющих атомов В и N. Постоянная решетки принималась равной  $= 2.64$  Å, что в указанном приближении должно соответствовать равновесному состоянию. Полученная ПЭС в валентной зоне и зоне проводимости представлена на рис. 4 относительно уровня Ферми. Согласно этим результатам, двумерный нитрид бора, подобно его трехмерным кристаллическим модификациям, является диэлектриком: для ширины запрещенной зоны предсказывается значение  $E_g = 6.22$  eV.

Рассчитанную ПЭС уединенного слоя нитрида бора прежде всего следует сопоставить с аналогичными данными для слоистой модификации *h*-BN. ПЭС в валентной зоне и зоне проводимости *h*-BN вычислялась методом ортогонализированных плоских волн [19], в приближении сильной связи [20], линейным методом присоединенных плоских волн полного потенциала [21], в рамках приближения локальной плотности (ПЛП) с использованием ортогонализированных ЛКАО [22]. Кроме того, теоретические кривые подвергались модификациям с учетом экспериментальных данных по рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [23] и электронной спектроскопии для химического анализа [24]. В [2] также квазиклассическим методом, но при другой схеме параметризации была рассчитана ПЭС *h*-BN. Можно



**Рис. 4.** Квазиклассически рассчитанная плотность электронных состояний двумерного кристалла нитрида бора относительно уровня Ферми.

заключить, что общие очертания распределений для двумерного нитрида бора и кристалла *h*-BN одинаковы. Однако на базе имеющихся для трехмерного кристалла *h*-BN данных вряд ли можно интерпретировать локальные особенности ПЭС двумерного слоя нитрида бора или же оценивать величины характерных энергетических интервалов.

Рассчитанную электронную структуру двумерного нитрида бора можно сравнить и с соответствующими данными для нанотрубок, которые также имеют свою специфику. Расчеты для многослойных нанотрубок нитрида бора указывают [25] на то, что и они должны быть диэлектриками. Например, в ПЛП ширина запрещенной зоны оценена в 5.5 eV. При этом она оказывается слабо зависящей от радиусов кривизны, киральности и числа слоев. Еще одним классом структур нитрида бора, в определенном смысле родственных уединенному слою, являются фуллереновые молекулы  $B_mN_m$  приблизительно сферической формы, ограниченные плоскими кольцами из атомов В и N. Для фуллеренов  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{24}N_{24}$  и  $B_{60}N_{60}$  с помощью полуэмпирического метода модифицированного пренебрежения диатомическим перекрытием в [26] была вычислена так называемая НОМО–LUMO запрещенная зона, определяемая как энергетический интервал между уровнями верхней заполненной молекулярной орбитали и нижней пустой. Были получены соответственно значения 7.98, 8.34 и 8.73 eV. Отсюда можно сделать вывод, что при увеличении числа атомов *m*, когда увеличиваются углы между соседними гранями молекулы, величина НОМО–LUMO запрещенной зоны стабилизируется в районе ~ 9 eV. Эта оценка ширины запрещенной зоны двумерного нитрида бора несколько выше нашего результата, но она и должна быть завышенной, если при переходе к

бесконечной периодической структуре уровни НОМО и LUMO расщепляются соответственно на валентную зону и зону проводимости. Кроме того, погрешность, возникающая при подобном отнесении молекулярных состояний к кристаллическим, связана с тем, что гранями фуллеренов  $B_mN_m$  служат не только шестичленные кольца.

Недавно параметры электронной структуры двумерного нитрида бора были рассчитаны [27] стандартным методом ХФ, методом ХФ с включением весовой функции в обменной части матрицы Фока и в рамках ТФП. Для ширины запрещенной зоны в рамках обоих вариантов метода ХФ получены совпадающие значения: 13.7 eV, тогда как ТФП дала 4.30 eV. Как было подчеркнуто самими авторами, ТФП систематически занижает значение ширины запрещенной зоны. Это обстоятельство, по-видимому, является лишь одной из двух возможных причин расхождения результатов. Вторая состоит в том, что значение 13.7 eV, полученное методом ХФ, представляется чрезмерно завышенным для ширины запрещенной зоны какой-либо из модификаций нитрида бора.

В заключение следует отметить, что во всех указанных расчетах электронного строения *h*-BN, нанотрубки нитрида бора, фуллеренов  $B_mN_m$  и двумерного слоя в качестве длины внутрислойных связей *d* использовалось значение, соответствующее реальной структуре *h*-BN, что на ~ 5% меньше квазиклассического результата, полученного в настоящей работе для двумерного нитрида бора. Следуя идее интерполяционной схемы Харрисона для энергетических параметров твердых тел, можно положить  $E_g \sim 1/d^2$ . Тогда при подстановке квазиклассической длины связи приведенные оценки снизятся на ~ 10%.

## Список литературы

- [1] Л. Чхартишвили, Д. Лежава, О. Цагарейшвили, Д. Гулуа. Тр. Акад. МВД Грузии **1**, 295 (1999).
- [2] L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. J. Solid State Chem. **154**, 148 (2000).
- [3] Л. Чхартишвили, Д. Лежава. Тр. Грузин. техн. ун-та **6(439)**, 87 (2001).
- [4] L. Chkhartishvili. J. Solid State Chem. **177**, 395 (2004).
- [5] L. Chkhartishvili. Proc. of the 1st Int. Boron Symp. Dumlupinar University, Ankara (2002). P. 139.
- [6] V. Bagchi, P. Holody. Am. J. Phys. **56**, 746 (1988).
- [7] A.-N.V. Popa. Rep. Inst. Atom. Phys. E **12**, 1 (1991).
- [8] К.М. Магомедов, П.М. Омарова. Квазиклассический расчет электронных систем. Махачкала (1989).
- [9] M. Brack. Rev. Mod. Phys. **65**, (Pt I), 677 (1993).
- [10] В.П. Маслов. Теория возмущений и асимптотические методы. Изд-во МГУ, М. (1965).
- [11] W. Stich, E.K.U. Gross, P. Malzacher, R.M. Dreizler. Z. Phys. A **309**, 5 (1982).
- [12] Л. Чхартишвили. Тр. Грузин. техн. ун-та **3(411)**, 45 (1996).
- [13] Л. Чхартишвили. Мат. заметки **65**, 466 (2001).

- [14] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (Ser. 1) / Ed. D.D. Wagmann, W.H. Evans, V.B. Parker, J. Halow, S.M. Bairly, R.H. Shumn. US Department of Commerce: National Bureau of Standards, Washington (1968). P. 270.
- [15] A. Zunger. J. Phys. C **7**, 76; 96 (1974).
- [16] Ch.M. Marian, M. Gastreich, J.D. Gale. Phys. Rev. B **62**, 3117 (2000).
- [17] K. Albe. Phys. Rev. B **55**, 6203 (1997).
- [18] D.L. Strout. J. Phys. Chem. A **104**, 3364 (2000).
- [19] М.С. Нахмансон, В.П. Смирнов. ФТТ **13**, 905; 3288 (1971).
- [20] J. Zupan. Phys. Rev. B **6**, 2477 (1972).
- [21] K.T. Park, K. Terakura, N. Hamada. J. Phys. C **20**, 1241 (1987).
- [22] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **44**, 7784 (1991).
- [23] J. Barth, C. Kunz, T.M. Zimkina. Solid State Commun. **36**, 453 (1980).
- [24] D.J. Joyner, D.M. Hercules. J. Chem. Phys. **72**, 1095 (1980).
- [25] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. Science **269**, 966 (1995).
- [26] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.M. Sheichenko. J. Solid State Chem. **154**, 214 (2000).
- [27] Р.А. Эварестов, И.И. Тупицын. ФТТ **44**, 1582 (2002).