

12,18

# Модель графаноподобных соединений $h$ - $AB-C$ : аналитические оценки

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2020 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2020 г.

Принята к публикации 2 ноября 2020 г.

По аналогии с графаном и флюорографеном, предложена модель графаноподобных соединений  $h$ - $AB-C$ , где атомы  $A$  и  $B$  занимают узлы плоской гексагональной решетки, а атомы  $C$ , связанные с атомами  $A$  и  $B$ , расположены по противоположным сторонам от  $AB$ -плоскости. Численные оценки выполнены для соединений  $h$ - $A_3B_5-C_4$ , где атомы  $A$ ,  $B$  и  $C$  принадлежат к одному и тому же ряду периодической системы. Получены аналитические выражения для электронного спектра, квантовой емкости, локальных дефектных состояний, силовых констант и характерных фононных частот.

**Ключевые слова:** графан, дисперсия электронов, квантовая емкость, дефектные состояния, упругие и фононные характеристики.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50596.231

## 1. Введение

Графан и флюорографен — гидрогенизированный и фторированный графен, — были „изобретены“ теоретиками [1,2] и лишь затем синтезированы [3–5]. Различные их свойства исследовались в работах [6–14]. То же относится к достаточно широкому кругу двумерных (2D) материалов, обладающих, в отличие от графена, щелью в электронном спектре [15–17]. Среди таких материалов заметное место заняли графаноподобные соединения, являющиеся 2D-аналогами классических 3D-полупроводников  $A_NB_{8-N}$  [16–20]. Здесь мы рассмотрим электронный спектр специфических графаноподобных соединений вида  $h$ - $AB-C$  и его аппроксимацию, рассчитаем квантовые емкости и оценим энергию и заполнение локальных уровней, наводимых вакансиями. Обсудим также упругие и фононные характеристики.

## 2. Электронный спектр

Как и в работе [21], начнем с набора двух различных асимметричных димеров, состоящих из атомов  $A$  и  $C$  и  $B$  и  $C$ , связанных соответственно матричными элементами  $t_{ac}$  и  $t_{bc}$ . Теперь построим из этих димеров гексагональную двумерную решетку, включив взаимодействие  $t_{ab}$  между ближайшими  $A$  и  $B$ . При этом, атомы  $C$  расположены поочередно по разным сторонам плоскости  $(x, y, 0)$ , содержащей атомы  $A$  и  $B$ : например, атомы  $C$ , связанные с атомами  $A$ , находятся над  $AB$ -плоскостью, а атомы  $C$ , связанные с атомами  $B$ , расположены под  $AB$ -плоскостью (см. рис. 1, где изображен гексагональный фрагмент этой структуры). Как

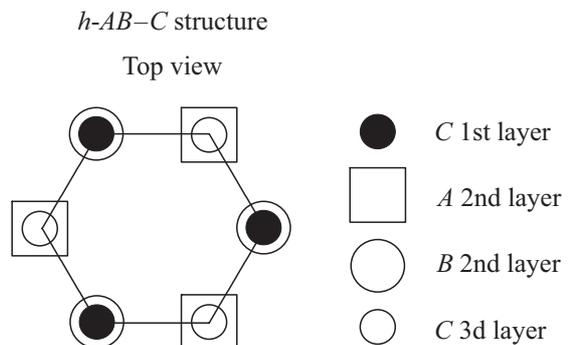
показано в [21], функция Грина такого  $AB-C$ -соединения может быть представлена в виде

$$G^{AA(BB)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{G^{A(B)}(\omega)}{1 - t_{ab}^2 G^A(\omega) G^B(\omega) f^2(\mathbf{k})},$$

$$G^{A(B)}(\omega) = \frac{g^{A(B)}(\omega)}{1 - t_{a(b)x}^2 g^{A(B)}(\omega) g^C(\omega)},$$

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2)}. \tag{1}$$

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $g^{A(B)}(\omega) = (\omega - \varepsilon_{a(b)} + i0^+)^{-1}$ ,  $g^C(\omega) = (\omega - \varepsilon_c + i0^+)^{-1}$ ,  $\varepsilon_{a,b,c}$  — энергии уровней атомов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ;  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  — волновой вектор для движения электрона в плоскости  $(x, y)$ ,  $a$  — расстояние между ближайшими атомами  $A$  и  $B$ ; матричные элементы принимаем равными  $t_{ab} = t$  и  $t_{ac} = t_{bc} = t_{\perp}$ . Последнее



**Рис. 1.** Гексагональный фрагмент трехслойной структуры  $h$ - $AB-C$ .

**Таблица 1.** Оценки энергетических параметров и результаты расчетов для соединений  $h-A_3B_5-C_4$ . (Для атомных уровней и параметра  $\delta$ , силовых констант и характерных частот первое значение получено с использованием таблиц атомных термов Хермана–Скиллмана [22], второе значение — по таблицам Манна [23]. Значения  $t$  и  $a$  взяты из [20])

Структура $\rightarrow$	$h-BNC_2$	$h-AIPSi_2$	$h-GaAsGe_2$	$h-InSbSn_2$
$-(\varepsilon_a + \varepsilon_b)/2, eV$	17.79; 19.84	13.61; 14.97	14.35; 15.24	12.46; 13.09
$-\varepsilon_c, eV$	17.52; 19.38	13.55; 14.79	14.38; 15.16	12.50; 13.04
$\delta$	2.42; 2.71	3.50; 4.26	2.98; 3.69	2.34; 2.95
$t, eV$	2.28	0.92	0.86	0.64
$\Delta E(K), eV$	2.28	3.88	3.33	2.64
$W_1 = W_4, eV$	4.17	0.84	0.85	0.60
$W_C = W_V, eV$	0.75	0.04	0.04	0.03
$E_g, eV$	0.66	0.34	0.34	0.30
$a, \text{Å}$	1.45	2.28	2.36	2.76
$C_Q^*, mF/cm^2$	1.6	11	10	10

Примечание. В расчетах использовалось среднее значение параметра  $\delta$ .

равенство означает, что атомы  $C$  лежат в плоскостях  $(x, y, \pm d)$ , где  $d$  — длины связей  $A-C$  и  $B-C$ . Такая структура может быть охарактеризована как графано- или флюорографаноподобная.

Электронный спектр системы находим из уравнения  $ReD(\omega, \mathbf{k}) = 0$ , где

$$D(\omega, \mathbf{k}) = [1 - t_{\perp}^2 g^A(\omega) g^C(\omega)] [1 - t_{\perp}^2 g^B(\omega) g^C(\omega)] - t^2 g^A(\omega) g^B(\omega) f^2(\mathbf{k}), \quad (2)$$

откуда получаем

$$(\omega^2 - \delta^2)(\omega - \varepsilon_c)^2 - 2\omega(\omega - \varepsilon_c)t_{\perp}^2 + t_{\perp}^4 - (\omega - \varepsilon_c)^2 t^2 f^2(\mathbf{k}) = 0, \quad (3)$$

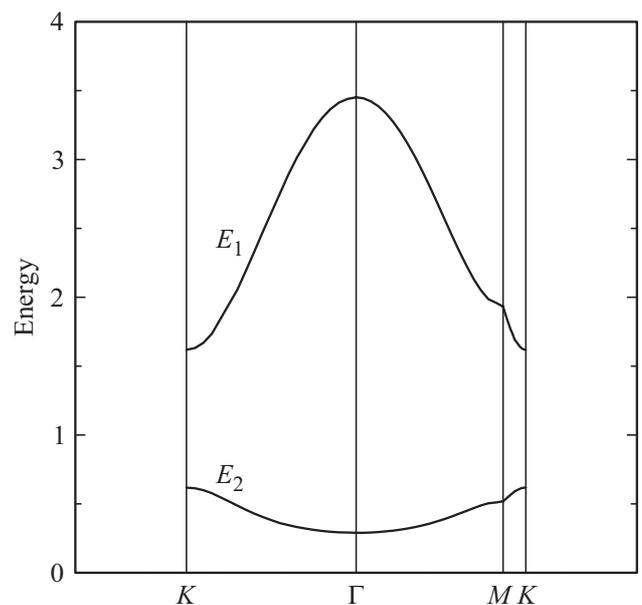
где мы положили  $(\varepsilon_a + \varepsilon_b)/2 = 0$ ,  $|\varepsilon_a - \varepsilon_b| = 2\delta$ .

Уравнение (3) не имеет аналитического решения. Рассмотрим графано-подобную структуру, представляющую собой гексагональный нитрид бора, атомы которого связаны с атомами углерода, или  $h-BNC_2$  (здесь и далее конкретные соединения  $h-A_3B_5-C$  в соответствии с правилами химической номенклатуры обозначаются как  $h-ABC_2$ ). Исходя из таблиц атомных термов Хермана–Скиллмана [22] и Манна [23] получаем соответственно  $(\varepsilon_B + \varepsilon_N)/2 = -17.79 eV$ ,  $\varepsilon_C = -17.52 eV$  и  $(\varepsilon_B + \varepsilon_N)/2 = -19.84 eV$ ,  $\varepsilon_C = -19.38 eV$ , где энергия отсчитывается от вакуума. Полагая для простоты  $(\varepsilon_B + \varepsilon_N)/2 = \varepsilon_C = 0$ , получим из уравнения (3) четыре электронные зоны  $E_p(\mathbf{k})$  вида

$$\begin{aligned} E_1(\mathbf{k}) &= \sqrt{[\delta^2 + 2t_{\perp}^2 + t^2 f^2(\mathbf{k}) + R(\mathbf{k})]/2} = -E_4(\mathbf{k}), \\ E_2(\mathbf{k}) &= E_C(\mathbf{k}) = \sqrt{[\delta^2 + 2t_{\perp}^2 + t^2 f^2(\mathbf{k}) - R(\mathbf{k})]/2} \\ &= -E_3(\mathbf{k}) = -E_V(\mathbf{k}), \\ R(\mathbf{k}) &= \sqrt{[\delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})]^2 + 4t_{\perp}^2 [\delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})]} \quad (4) \end{aligned}$$

и индексы  $C$  и  $V$  относятся соответственно к зоне проводимости и валентной зоне. Согласно оценкам [20,24], положим  $\delta/t = 1$  (см. также табл. 1). На рис. 2 изображены зоны  $E_{1,2}(\mathbf{k})$  при  $t_{\perp}/t = 1$  ( $\Gamma, K, M$  — точки двумерной зоны Бриллюэна). Как и в случае графана и флюорографана, ширина запрещенной зоны  $E_g = 2E_2(\Gamma)$  [21,25]. Однако, в отличие от графана и флюорографана, спектр  $h-BN-C$  имеет ненулевую К-щель  $\Delta E(K) = E_1(K) - E_2(K)$ , равную 1 в ед.  $t$ .

Как следует из табл. 1, равенство  $(\varepsilon_a + \varepsilon_b)/2 = \varepsilon_c$  приближенно выполняется не только для  $h-BNC_2$ , но и для соединений  $h-A_3B_5-C_4$ , где атомы  $A, B, C$  принадлежат к одному ряду периодической системы. Рассмотрим



**Рис. 2.** Дисперсия электронов в структуре  $h-BNC_2$  при  $\delta/t = 1$  и  $t_{\perp}/t = 1$ . Изображены только зоны  $E_1(\mathbf{k})$  и  $E_2(\mathbf{k}) = E_C(\mathbf{k})$ , соответствующие положительной энергии, измеряемой в ед.  $t$ .

характерные зонные энергии (в ед.  $t$ ):

$$E_{1,2}(K) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta^2 + 2t_{\perp}^2 \pm \delta^2 r_K)^{1/2}, \quad r_K = \sqrt{1 + 4t_{\perp}^2/\delta^2},$$

$$E_{1,2}(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta^2 + 2t_{\perp}^2 + 9 \pm (\delta^2 + 9)r_{\Gamma})^{1/2},$$

$$r_{\Gamma} = \sqrt{1 + 4t_{\perp}^2/(\delta^2 + 9)},$$

$$E_{1,2}(M) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta^2 + 2t_{\perp}^2 + 1 \pm (\delta^2 + 1)r_M)^{1/2},$$

$$r_M = \sqrt{1 + 4t_{\perp}^2(\delta^2 + 1)}. \quad (5)$$

Параметры структур  $h$ - $A_3B_5-C_4$  и рассчитанные значения  $\Delta E(K)$ ,  $W_1 = W_4 = E_1(\Gamma) - E_1(K)$ ,  $W_C = W_V = E_2(K) - E_2(\Gamma)$  представлены в табл. 1. Из этой таблицы следует, во-первых, что зонные характеристики  $h$ - $BN-C$  (за исключением  $\Delta E(K)$ ) резко отличаются от характеристик остальных соединений  $h$ - $ABC_2$ , что связано с различиями значений матричных элементов  $t \propto a^{-2}$  [20,22] (см. табл. 1). Во-вторых, соединения  $h$ - $AlPSi_2$ ,  $h$ - $GaAsGe_2$ ,  $h$ - $InSbSn_2$  обладают аномально узкими валентными зонами и зонами проводимости ( $W_C = W_V \ll E_g$ ). И, наконец, все рассмотренные соединения характеризуются широкими щелями  $\Delta E(K) \gg E_g$ .

### 3. Квантовая емкость

Легко показать аналитически, что в окрестности точки  $\Gamma$  спектр структур  $h$ - $A_3B_5-C_4$  имеет параболический характер (на что указывает также рис. 2). Таким спектрам в 2D-системах отвечают плотности состояний вида  $\rho(\omega) = \text{const}$  [26]. Поэтому положим:  $\rho_C(\omega) = \rho_V(\omega) = 2/W_C$ , если  $E_C(\Gamma) \leq |\omega| \leq E_C(K)$ ;  $\rho_1(\omega) = \rho_4(\omega) = 2/W_1$ , если  $E_1(K) = E_C(K) \leq |\omega| \leq E_1(\Gamma)$ ; вне указанных энергетических интервалов соответствующие плотности состояний равны нулю.

Перейдем теперь к оценкам квантовой емкости  $C_Q$  [26–29]. В силу того, что  $\Delta E(K) \gg E_g \gg W_C = W_V$ , для расчета квантовой емкости структур  $h$ - $A_3B_5-C_4$  достаточно учитывать только плотности состояний  $\rho_C(\omega)$  и  $\rho_V(\omega)$ . Применяя к графану выражение для  $C_Q$ , предложенное в [28] для двумерной наноструктуры, запишем для графана

$$C_Q = (e^2/4TS) \int_0^{\infty} \rho_C(\omega) A(\omega, V^*) d\omega,$$

$$A(\omega, V^*) = \text{sch}^2[(\omega - V^*)/2T] + \text{sch}^2[(\omega + V^*)/2T], \quad (6)$$

где  $V^* = eV_{el}$  — сдвиг электронных состояний в электростатическом поле,  $V_{el}$  — внешний электростатический потенциал,  $e$  — величина заряда электрона,  $T$  — температура в энергетических единицах,  $S = 3\sqrt{3}a^2/4$  — площадь, приходящаяся на один атом  $AB$ -листа; считаем, что при  $V^* = 0$  химический потен-

циал совпадает с центром запрещенной зоны графана. Вводя безразмерные параметры  $x = \omega/2T$ ,  $v^* = V^*/2T$ ,  $e_g = E_g/2T$ ,  $e_c = E_C(K)/2T$ , и воспользовавшись результатами работы [21,25], из (6) получим

$$C_Q(V^*) = (e^2/2S)I, \quad (7)$$

$$I = (2/W_C) [\text{th}(e_c + v^*) + \text{th}(e_c - v^*) - \text{th}(e_g/2 + v^*) - \text{th}(e_g/2 - v^*)]. \quad (8)$$

Так как при комнатной температуре  $e_g/2 \gg 1$ , приближенно имеем

$$C_Q(V^*) \approx \frac{16e^2 \text{ch}(V^*/T) \exp(-E_g/T)}{3\sqrt{3}a^2 W_C} \eta,$$

$$\eta = 1 - \exp(-W_C/T). \quad (9)$$

Тогда получим  $C_Q(0) = 0$  для всех соединений  $h$ - $A_3B_5-C_4$ , также как для графана и флюорографана [21,25]. Значения  $C_Q^* \equiv C_Q(E_g/2)$  приведены в табл. 1 (для графана и флюорографана  $C_Q^* \approx 0.2 \text{ mF/cm}^2$  [21,25]). Малая величина  $C_Q^*$  для  $h$ - $BN-C$  по сравнению с другими рассмотренными соединениями  $h$ - $A_3B_5-C_4$  связана с его сравнительно широкой зоной проводимости.

### 4. Локальные состояния дефектов

Рассмотрим локальные дефектные состояния, воспользовавшись моделью Костера–Слэтера [30,31]. Полагая, что возмущение, вносимое дефектом, сосредоточено в одном узле решетки и равно  $V$ , плотность состояний на дефекте  $\rho_d(\omega)$  можно приближенно представить в виде

$$\rho_d(\omega) \approx \frac{\rho(\omega)}{[1 - VL(\omega)]^2 + [\pi V\rho(\omega)]^2},$$

$$L(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (10)$$

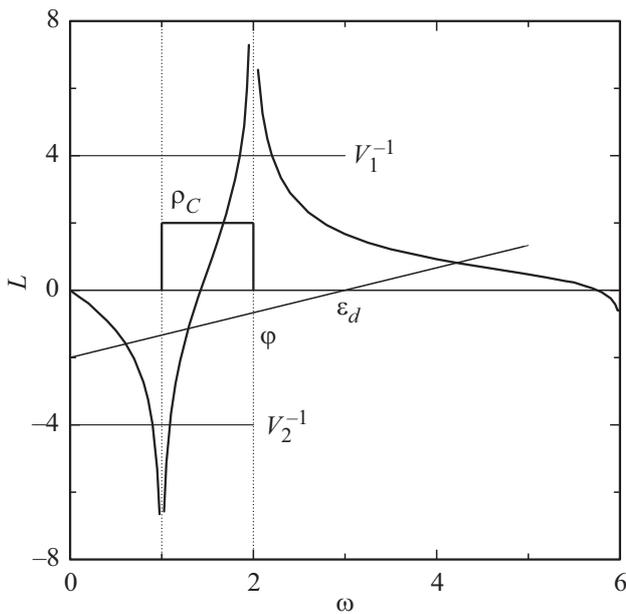
где  $\rho(\omega)$  — плотность состояний соединения  $h$ - $A_3B_5-C_4$ ,  $P$  — символ главного значения интеграла [21]. Легко показать, что

$$L(\omega) = \frac{2}{W_1} \ln \left| \frac{(E_1(\Gamma) + \omega)(E_1(K) - \omega)}{(E_1(K) + \omega)(E_1(\Gamma) - \omega)} \right| + \frac{2}{W_C} \ln \left| \frac{(E_C(K) + \omega)(E_C(\Gamma) - \omega)}{(E_C(\Gamma) + \omega)(E_C(K) - \omega)} \right| \equiv L_1(\omega) + L_C(\omega). \quad (11)$$

Функция  $L(\omega)$  представлена на рис. 3, где принято  $W_C = 1$ ,  $\Delta E(K) = 4$ ,  $W_1 = W_4 = 8$  в ед.  $E_C(\Gamma) = E_g/2 = 1$ . Энергии уровней дефекта определяется корнями уравнения

$$L(\omega) = V^{-1}. \quad (12)$$

Далее мы будем рассматривать только локальные состояния  $\omega_l$ , лежащие в запрещенной зоне



**Рис. 3.** Функция  $L(\omega)$  для плотностей состояний  $\rho_C(\omega)$  и  $\rho_1(\omega)$  (жирные линии). Вертикальными штриховыми линиями изображены асимптоты, соответствующие краям зоны  $E_C(\mathbf{k})$ . Тонкими линиями изображены функции  $V^{-1}$  (модель Костера–Слэтера) и  $\varphi(\omega) = (\omega - \varepsilon_d)/V_d^2$  (модель Халдейна–Андерсона); точки пересечения этих линий с графиком  $L(\omega)$  определяют положения уровней дефекта. На рисунке представлена только область положительных энергий на участке от середины запрещенной зоны до дна зоны  $E_1(\mathbf{k})$ , так как  $\rho_{C,1}(\omega) = \rho_{C,1}(-\omega)$ ,  $L(\omega) = -L(-\omega)$ . Энергетические величины измерены в ед.  $E_g/2$  ( $W_C = 1$ ,  $\Delta E(\mathbf{K}) = 4$ ,  $W_1 = 8$ ), функции  $L(\omega)$  и  $\rho_C(\omega)$  — в ед.  $2/E_g$ .

$-E_g/2 \leq \omega_l \leq E_g/2$  и в К-щели  $E_1(\mathbf{K}) \geq \omega_l \geq E_C(\mathbf{K})$ ,  $-E_1(\mathbf{K}) \leq \omega_l \leq -E_C(\mathbf{K})$ . Схема нахождения энергии таких состояний представлена на рис. 2: значения  $\omega_l$  определяются пересечением прямых  $V_{1,2}^{-1}$  ( $V_1 > 0$ ,  $V_2 < 0$ ) с графиком  $L(\omega)$ . Плотности состояний таких уровней  $\rho_l(\omega)$ , их числа заполнения (при нулевой температуре)  $n_l$  и фактор заполнения  $\nu_l$  определяются соответственно выражениям

$$\rho_l(\omega) = \nu_l \delta(\omega - \omega_l), \quad n_l = \nu_l \Theta(E_F - \omega_l),$$

$$\nu_l \approx |V^2 dL(\omega)/d\omega|_{\omega_l}^{-1}, \quad (13)$$

где  $dL(\omega)/d\omega = dL_1(\omega)/d\omega + dL_C(\omega)/d\omega$  и

$$\frac{dL_1(\omega)}{d\omega} = -\frac{4}{W_1} \left( \frac{E_1(\mathbf{K})}{E_1^2(\mathbf{K}) - \omega^2} - \frac{E_1(\Gamma)}{E_1^2(\Gamma) - \omega^2} \right), \quad (14)$$

$$\frac{dL_C(\omega)}{d\omega} = -\frac{4}{W_C} \left( \frac{E_C(\Gamma)}{E_C^2(\Gamma) - \omega^2} - \frac{E_C(\mathbf{K})}{E_C^2(\mathbf{K}) - \omega^2} \right). \quad (15)$$

В модели Костера–Слэтера вакансиям отвечает предел  $|V| \rightarrow \infty$  [21,25]. В этом пределе вблизи центра запрещенной зоны возникает локальное состояние  $\omega_{l0} \sim 0$ , другое локальное состояние  $\omega_{lK}$  образуется в К-щели

при  $L(\omega) \rightarrow 0$ , или при  $L_1(\omega) \rightarrow L_C(\omega)$  (см. рис. 3). В нашем случае подобные состояния реализуются при  $|V| \gg E_1(\mathbf{K})$ , причем для вакансий атомов  $A$ ,  $B$  и  $C$  значения возмущения  $V$  будут различаться.

В силу трудности определения значения возмущения  $V$ , модель Костера–Слэтера носит достаточно иллюстративный характер (см. подробнее [21,25]). Перейдем поэтому к более удобной для наших целей модели дефекта Халдейна–Андерсона [31,32], в которой плотность состояний на точечном дефекте равна

$$\rho_d(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma(\omega)^2}, \quad (16)$$

где полуширина и энергетический сдвиг уровня дефекта  $\varepsilon_d$  равны соответственно  $\Gamma(\omega) = \pi V_d^2 \rho(\omega)$  и  $\Lambda(\omega) = V_d^2 L(\omega)$ ,  $V_d$  — потенциал взаимодействия дефекта с матрицей  $hAB-C$ . Энергии дефектных состояний определяются корнями уравнения

$$\omega - \varepsilon_d - \Lambda(\omega) = 0. \quad (17)$$

Схема решения уравнения (17) приведена на рис. 3. Плотности состояний, лежащих в запрещенной зоне, и их числа заполнения определяются выражениями (13), а факторы заполнения равны  $\nu_l = |1 - d\Lambda(\omega)/d\omega|_{\omega_l}^{-1}$ .

Рассмотрим в качестве примера случай  $\varepsilon_d = \varepsilon_c = 0$ . Тогда энергия локального состояния  $\omega_{l0} = 0$ , а соответствующий фактор заполнения  $\nu_{l0}$  есть

$$\nu_{l0} = \left[ 1 + 4V_d^2 \left( \frac{1}{E_C(\Gamma)E_C(\mathbf{K})} + \frac{1}{E_1(\Gamma)E_1(\mathbf{K})} \right) \right]^{-1}. \quad (18)$$

Полагая  $\Delta E(\mathbf{K}) \gg E_g/2$ , можно пренебречь вторым слагаемым в круглых скобках. Более того, для соединений  $h\text{-AlPSi}_2$ ,  $h\text{-GaAsGe}_2$  и  $h\text{-InSbSn}_2$ , для которых выполняется условие  $W_C \ll E_g/2$ , получим  $\nu_{l0} \approx (1 + 16V_d^2/E_g^2)^{-1}$ .

Энергия лежащего в К-щели локального уровня  $\omega_{lK}$  определяется решением уравнения  $\omega = V_d^2 L(\omega)$  в энергетическом интервале  $E_1(\mathbf{K}) \geq \omega \geq E_C(\mathbf{K})$ . Из рис. 3 легко видеть, что при  $V_d \rightarrow 0$  имеем  $\omega_K \sim E_C + \varepsilon_{CK}$ , где  $\varepsilon_{CK} \ll E_C(\mathbf{K})$ . Соответствующий фактор заполнения  $\nu_{lK} \sim (1 + 2V_d^2/W_C \varepsilon_{CK})^{-1}$ . Если  $V_d \rightarrow \infty$ , то значение  $\omega_{lK}$  близко к корню уравнения  $L_C(\omega) = -L_1(\omega)$ . При  $W_C \ll W_1$  (см. табл. 1) получим  $\omega_{lK} \sim E_1(\mathbf{K}) - \varepsilon_{1K}$  ( $\varepsilon_{1K} \ll E_1(\mathbf{K})$ ) и  $\nu_{lK} \sim W_1 \varepsilon_{1K} / 2V_d^2$ . Таким образом, с ростом  $V_d$  от 0 до  $\infty$  локальный уровень  $\omega_{lK}$  смещается от потолка зоны проводимости  $E_C(\mathbf{k})$  до дна зоны  $E_1(\mathbf{k})$ . Подчеркнем, что рассмотренный нами случай не является чисто иллюстративным, так как расчеты из первых принципов дают для водородной вакансии в графене [33] и для вакансии фтора в флюорографене [34] локальные состояния, лежащие вблизи центра запрещенной зоны (см. подробнее [21,25]).

Аналогичным образом могут быть рассмотрены и другие предельные случаи, например  $|\varepsilon_d| \gg E_g/2$ , на чем, однако, здесь мы останавливаться не будем. Отметим

**Таблица 2.** Оценки упругих и фоновых характеристик для соединений  $h$ - $A_3B_5$ - $C_4$

Структура $\rightarrow$	$h$ - $BNC_2$	$h$ - $AIPSi_2$	$h$ - $GaAsGe_2$	$h$ - $InSbSn_2$
$V_2, eV,$	11.67	4.85	4.41	3.22
$\alpha_c^{ab}, \alpha_c^{ac}, \alpha_c^{bc}$	0.98, 0.99, 1.00	0.99, 0.97, 0.99	0.90, 0.97, 0.97	0.96, 0.96, 0.96
$k_{\parallel} = k_{\perp}, eV/\text{\AA}^2$	22.2	3.73	3.17	1.69
$\Omega_{\perp}, \text{cm}^{-1}$	707	191	106	64
$\Omega_{\parallel}, \text{cm}^{-1}$	1395	374	217	124

также, что локальные уровни, лежащие в нижней К-щели ( $-E_1(K) \leq \omega \leq -E_C(K)$ ), могут представлять интерес для оже-переходов.

### 5. Упругие и фоновые характеристики

Рассмотрим реакцию структуры  $h$ - $AB$ - $C$  на деформацию сжатие-растяжение в направлении связей  $A$ - $C$  и  $B$ - $C$ . Воспользовавшись результатами работы [35], согласно которым силовые константы центрального взаимодействия  $k_{ac}$  и  $k_{bc}$  равны

$$k_{a(b)c} = 4\alpha_c^{a(b)c} V_2 [2(\alpha_c^{a(b)c})^2 - 1] / d^2, \quad (19)$$

где  $V_2$  — ковалентная энергия,  $\alpha_c^{a(b)c} = V_2 / \sqrt{V_2^2 + (V_3^{a(b)c})^2}$  — ковалентность связи  $A(B)$ - $C$ . Определив результирующую силовую константу  $k_{\perp}$  выражением  $k_{\perp}(x_{ac} + x_{bc}) = k_{ac}x_{ac} + k_{bc}x_{bc}$ , где  $x_{ac}$  и  $x_{bc}$  — смещения атома  $C$  в димерах  $A$ - $C$  и  $B$ - $C$ , и учитывая, что  $k_{ac}x_{ac} = k_{bc}x_{bc}$ , получим

$$k_{\perp} = \frac{2k_{ac}k_{bc}}{k_{ac} + k_{bc}}. \quad (20)$$

Перейдем к численным оценкам. Считая, что  $\sigma$ -связь атомов  $A(B)$  и  $C$  осуществляется  $sp^3$ -орбиталями, имеем  $V_2 = \eta_{sp^3}(\hbar^2/m_0d^2)$ , где  $\eta_{sp^3} = 3.22$  [36], и полагая для простоты  $d = a$ , получим значения  $V_2 = 11.67, 4.85, 4.41, 3.22$  eV для  $h$ - $BN$ - $C, h$ - $AlP$ - $Si, h$ - $GaAs$ - $Ge, h$ - $InSb$ - $Sn$  соответственно. Полярная энергия  $V_3^{a(b)c} = |\epsilon_{sp^3}^c - \epsilon_{sp^3}^{a(b)}|/2$ , где  $\epsilon_{sp^3}^{a(b)c} = (\epsilon_s^{a(b)c} + 3\epsilon_p^{a(b)c})/4$  [22,36]. Аналогичные выражения можно записать и для связи  $A$ - $B$ . Воспользовавшись таблицами Манна [23], получим значения ковалентности связей, приведенные в табл. 2. Для оценок в настоящей работе будем приближенно полагать, что все значения ковалентностей  $\alpha_c^{a(b)c}$  и  $\alpha_c^{ab}$  равны 1. Тогда приближенно получаем  $k_{ac} = k_{bc} = k_{ab}$ , так что  $k_{\parallel} = k_{\perp} \approx 4V_2/a^2$ . Результаты расчета представлены в табл. 2. Убыль силовых констант в ряду  $h$ - $BN$ - $C \rightarrow h$ - $InSb$ - $Sn$  обусловлена ростом  $a$ , так как  $k_{\parallel} = k_{\perp} \propto a^{-4}$ . Отметим, что согласно [25] характерная энергия электрон-фононной связи  $\lambda = w^2/k_{\perp} \approx V_2$ , где  $w$  — деформационный фактор.

Обратимся теперь к оценкам частот характерных фононов. Полагая, как и в [25], характерную частоту

нормальных колебаний атома  $C$  массой  $M_C$  относительно неподвижного  $AB$ -листа равной  $\Omega_{\perp} = \sqrt{k_{\perp}/M_C}$ , получим результаты, представленные в табл. 2. Величину частоты оптических колебаний в плоскости  $AB$ -листа, отвечающих точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, оценим выражением  $\Omega_{\parallel} = \sqrt{2k_{\parallel}/M_{AB}}$ , где эффективная масса  $M_{AB} = M_A M_B / (M_A + M_B)$ . Результаты расчета приведены в табл. 2. Убыль частот в ряду  $h$ - $BN$ - $C \rightarrow h$ - $InSbSn_2$  обусловлена как уменьшением  $k_{\parallel}$ , так и ростом соответствующих масс. По данным работы [37] экспериментальное значение частоты G-пика раман-спектра гексагонального двумерного нитрида бора ( $h$ - $BN$ ) равно  $1367 \text{ cm}^{-1}$ , что вполне удовлетворительно согласуется с нашей оценкой  $\Omega_{\parallel}$  для  $h$ - $BN$ - $C$ . По аналогии с результатами [37] можно предположить, что частоты  $\Omega_{\perp}$  графаноподобных материалов перекрываются с их зонами акустических колебаний.

### 6. Заключение

Итак, в настоящей статье мы рассмотрели новые 2D-материалы типа  $h$ - $AB$ - $C$ , являющиеся усложненными аналогами графана и флюорографена. Оценки для структур  $h$ - $A_3B_5$ - $C_4$  показали, во-первых, что эти соединения являются узкозонными полупроводниками. Во-вторых, оказалось, что все рассмотренные характеристики  $h$ - $BNC_2$  существенно отличаются от аналогичных характеристик  $h$ - $AIPSi_2, h$ - $GaAsGe_2$  и  $h$ - $InSbSn_2$ . Так, например, три последние соединения обладают чрезвычайно узкими валентными зонами и зонами проводимости  $0.04$ – $0.03$  eV, что напоминает поверхностные зоны 3D-полупроводников [38,39]. Упругость соединений  $h$ - $AIPSi_2, h$ - $GaAsGe_2$  и  $h$ - $InSbSn_2$  и их фоновые частоты также значительно ниже, чем у  $h$ - $BNC_2$ . Такие отличия имеют место вследствие малости расстояния между ближайшими соседями и (в случае фононов) малой массы атомов B, C и N. Хотелось бы надеяться, что такие материалы найдут соответствующее приборное применение.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
- [2] O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernández-Nieves, B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **82**, 195436 (2010).
- [3] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science* **323**, 610 (2009).
- [4] R. Zboril, F. Karlicky, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, V. Georgakilas, K. Safarova, D. Jancik, C. Trapalis, M. Otyepka. *Small* **6**, 2885 (2010).
- [5] K.-J. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.-M. Park, R. Mendelsberg, V. Radmilovic, R. Kostecki, T.J. Richardson, E. Rotenberg. *ACS Nano* **5**, 1042 (2011).
- [6] H. Sahin, C. Ataca, S. Ciraci. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222510 (2009).
- [7] S. Lebègue, M. Klintonberg, O Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B* **79**, 245117 (2009).
- [8] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **77**, 35427 (2008).
- [9] M.R. Thomsen, M.M. Ervasti, A. Harju, T.G. Pedersen. *Phys. Rev. B* **92**, 195408 (2015).
- [10] H.-C. Huang, S.-Y. Lin, C.-L. Wu, M.-F. Lin. *Carbon* **103**, 84 (2016).
- [11] H.-Y. Lu, L. Hao, R. Wang, C.S. Ting. *Phys. Rev. B* **93**, 241410(R) (2016).
- [12] L. Hao, H.-Yan Lu, C.S. Ting. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 024003 (2019); arXiv: 1812.0777v1.
- [13] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li. *Adv. Sci.* **3**, 1500413 (2016). DOI: 10.1002/advs.201500413.
- [14] D.D. Chronopoulos, A. Bakandritsos, M. Pykal, R. Zboril, M. Otyepka. *Appl. Mater. Today* **9**, 60 (2017).
- [15] [A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [16] C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, L.-M. Liu. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17971 (2014).
- [17] И.В. Ангонова. *ФТП* **50**, 67 (2016).
- [18] H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig. *Phys. Rev. B* **87**, 165415 (2013).
- [19] D. Kecik, A. Onen, M. Konuk, E. Gürbüz, F. Ersan, S. Cahangirov, E. Aktürk, E. Durgun, S. Ciraci. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 011105 (2018).
- [20] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 779 (2016).
- [21] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **62**, 2151 (2020).
- [22] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел.* Мир, М. (1983).
- [23] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
- [24] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **60**, 1815 (2018).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **63**, 158 (2021).
- [26] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern. *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
- [27] S. Luryi. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 501 (1988).
- [28] D.L. John, L.C. Castro, D.L. Pulfrey. *J. Appl. Phys.* **96**, 5180 (2004).
- [29] J. Guo, Y. Yoon, Y. Ouyang. *Nano Lett.* **7**, 1935 (2007).
- [30] Дж. Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры.* Мир, М. (1969).
- [31] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем.* Изд-во „Лань“, СПб (2014).
- [32] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **6**, 2553 (1976).
- [33] S. Lebègue, M. Klintonberg, O. Eriksson, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B* **79**, 245117 (2009).
- [34] S. Yuan, M. Rösner, A. Schulz, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 047403 (2015).
- [35] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 819 (2015).
- [36] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [37] Q. Cai, D. Scullion, A. Falin, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, E.J.G. Santos, L.H. Lia. *Nanoscale* **9**, 3059 (2017).
- [38] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников.* Мир, М. (1990).
- [39] V.E. Henrich, P.A. Cox. *The surface science of metal oxides.* Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).

*Редактор Т.Н. Василевская*