

08.3

Эффективные массы и характерные скорости носителей в низкоразмерных структурах $A_N B_{8-N}$

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2019 г.

Принято к публикации 9 октября 2019 г.

На основании простых структурных моделей и предложенной ранее теории получены оценки значений ширин запрещенных зон, эффективных масс и характерных скоростей носителей для листов, зигзагообразных нанолент и цепочек 22 графеноподобных соединений $A_N B_{8-N}$. Показано, что декорирование нанолент и цепочек атомами A и B приводит к кардинальному изменению их электронного спектра.

Ключевые слова: графеноподобное соединение, нанолента, цепочка, декорирование, эффективная масса, характерная скорость.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48942.18035

В результате возникшего после открытия уникальных свойств графена интереса к двумерным (2D) структурам с гексагональной решеткой был выявлен и теоретически исследован целый ряд графеноподобных соединений (ГПС) [1–6]. В этом ряду несомненный интерес представляют 2D-аналоги классических бинарных полупроводников $A_N B_{8-N}$ [4,7–12]. В работе [13] для описания электронной структуры таких соединений была предложена простая модель, допускающая аналитическое рассмотрение. В окрестности зонных экстремумов спектр такой системы имеет вид

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\Delta^2 + c^2 k^2}, \quad (1)$$

где $c = 3at/2\hbar$ — характерная скорость, a — расстояние между ближайшими соседями, t — энергия перехода электрона между ближайшими соседями (кинетический обмен), \hbar — приведенная постоянная Планка, $\Delta = |\varepsilon_a - \varepsilon_b|$ — энергетическая щель между p -уровнями атомов A и B , \mathbf{k} — волновой вектор, отсчитываемый от точки Дирака $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$, верхний знак относится к электронам π^* -зоны (зоны проводимости), нижний — к дыркам π -зоны (валентной зоны). Здесь и далее начало отсчета энергии совмещено с центром запрещенной зоны ($\varepsilon_a + \varepsilon_b = 0$) шириной $E_g = 2\Delta$. Легко показать, что эффективные массы электронов (дырок) $m_{e(h)}$ даются выражением $m_{e,h}^{-1} = \pm c^2/\Delta$.

Результаты расчетов относительных ширин щели $\delta = \Delta/t$ и эффективных масс $m^* = m_e/m_0 = |m_h|/m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, представлены на рис. 1 (значения a и t приведены в [13], для вычисления Δ были использованы таблицы атомных термов Хермана–Скиллмана [14] и Манна [15]). Из рис. 1 следует прежде всего, что $m^* \propto \delta$. Этот результат легко объяснить. Действительно, в соответствии с методом связывающих орбиталей (МСО) Харрисона энергия перехода $t = \eta_{pp\ell}(\eta^2/m_0 a^2)$, где $\eta_{pp\ell} \equiv \eta = 0.63$ — коэффициент

для π -связи p -орбиталей [16]. Тогда эффективную массу можно переписать в виде $m^* = \mu\delta$, где $\mu = 4/9\eta \approx 0.71$. Таким образом, величина эффективной массы пропорциональна отношению потенциальной энергии щели к энергии кинетического обмена. Кроме того, необходимо подчеркнуть качественное соответствие вариаций в ряду $\text{AlN} \rightarrow \text{InSb}$ полученных нами значений m^* и значений $m_{e,h}^* = m_{e,h}/m_0$, вычисленных в работе [10] (рис. 1, б). Отметим, что наши значения m^* существенно завышены по сравнению с m_e^* [10], тогда как согласие между эффективными массами m^* и m_h^* вполне удовлетворительно.

Перейдем теперь к нанолентам, вырезанным из ГПС. В работе [17] для наноленты с зигзагообразными краями (ZNR — zigzag-type nanoribbon) была использована структурная модель, изображенная на рис. 2, а. Соответствующий электронный спектр имеет вид

$$E_l(k) = \pm R_{\pm}(k),$$

$$R_{\pm}(k) = \{4\Delta^2 + t^2[(1 + 4\Phi)^{1/2} \pm 1]^2\}^{1/2}/2. \quad (2)$$

Здесь $\Phi = 4 \cos^2(ka)$, k — волновой вектор для движения электрона вдоль наноленты, индекс l нумерует зоны ($l = 1$ соответствует знакам плюс перед $R(k)$ и в квадратных скобках, $l = 2$ — плюсу перед $R(k)$ и минусу в квадратных скобках, $l = 3$ — минусам в обоих случаях, $l = 4$ — минусу перед $R(k)$ и плюсу в квадратных скобках; таким образом, $E_1(k) = -E_4(k)$ и $E_2(k) = -E_3(k)$). Зависимости $E_l(k)$ для ZNR карбида кремния приведены в [17]. Как показано в [17], электронную эффективную массу для зоны $E_1(k)$ можно представить в виде $m_1^{-1} = c_1^2/\Delta_1$, где $c_1 = 2\sqrt{2}at/\hbar$ и $\Delta_1 = \sqrt{\Delta^2 + t^2}$, или $m_1^* = \mu_1\sqrt{1 + \delta^2}$, где $\mu_1 = 1/8\eta \approx 0.20$. Значения $m_1^* = \mu_1\sqrt{1 + \delta^2}$ представлены в табл. 1 и 2. При $k \rightarrow \pi/2a$ имеем $R_-(q) \approx \Delta + 8t^2(qa)^4/\Delta$ (q отсчитывается от границы зоны Бриллюэна), что не позволяет

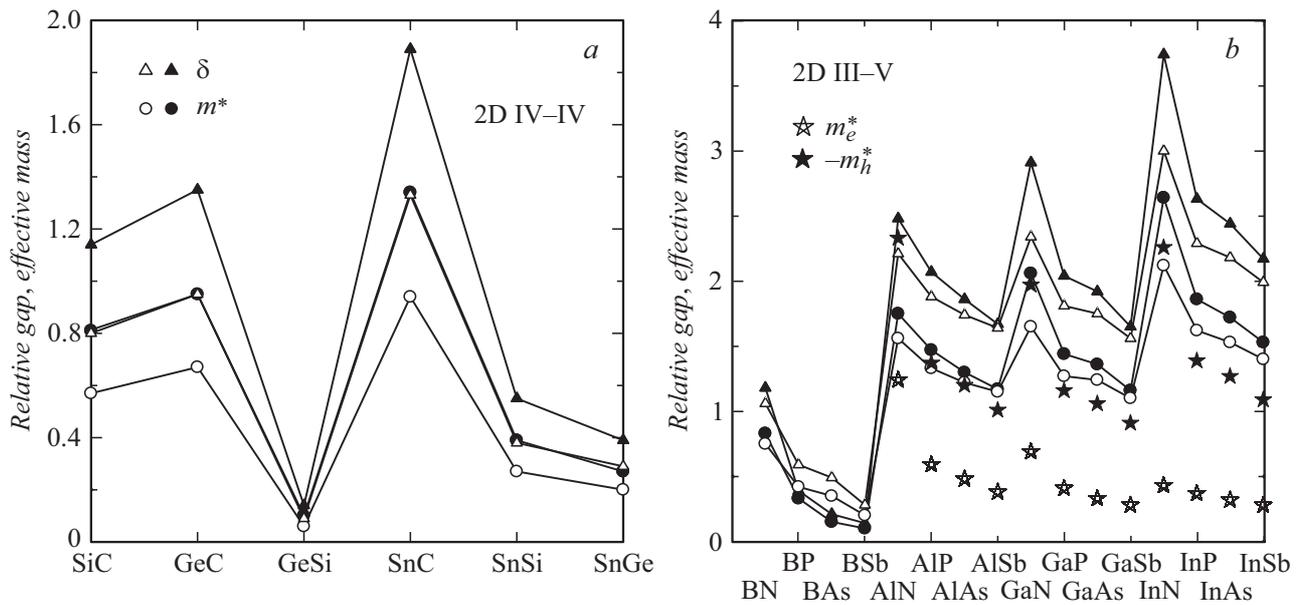


Рис. 1. Значения относительной ширины щели $\delta = \Delta/t$ и эффективной массы m^* для 2D-соединений IV–IV (a) и III–V (b). Светлыми (темными) треугольниками и кружками обозначены результаты расчета по таблицам Хермана–Скиллмана (Манна). На части b светлыми звездочками показаны значения эффективных масс электронов m_e^* , темными звездочками — модули эффективных масс дырок m_h^* (по данным [10]).

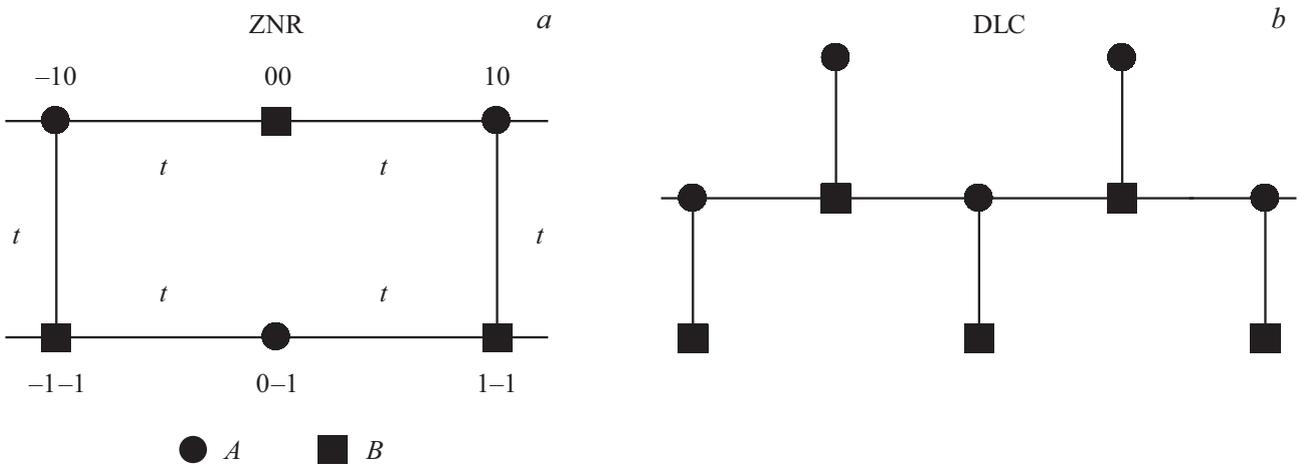


Рис. 2. Структурные модели зигзагообразной наноленты (a) и декорированной линейной цепочки (b).

вести понятие эффективной массы (плоский участок зоны). Значения ширин запрещенных зон $E_g = 2t\sqrt{1 + \delta^2}$ для ГПС представлены на рис. 3. Для примера: в случае графеновой ZNR из выражения (2) при $\Delta = 0$ получаем $E_{Gr}(k) = \pm t\Phi(k)$, где нуль энергии совмещен с точкой Дирака. Тогда эффективная масса электрона $m_{Gr}^{-1} = c_{Gr}^2/t_{Gr}$, где $c_{Gr} = 2\sqrt{2}a_{Gr}t_{Gr}/\hbar$. Поскольку $a_{Gr} = 1.42 \text{ \AA}$ и $t_{Gr} = 2.38 \text{ eV}$ (рассчитано по МСО), получаем $m_{Gr}^* = 0.20$ [17].

Усложним теперь структурную модель наноленты, декорируя зубцы ZNR собственными атомами, т.е. присоединяя к атомам B типа 00 и атомам A типа 0-1 (рис. 2, a) соответственно атомы A и B и полагая, что

вновь образованные связи A–B те же, что в исходной ZNR. Такая нанолента (DZNR) уже не является ни ZNR, ни ANR (armchair-type nanoribbon), поскольку присоединенные внешние атомы имеют только одного ближайшего соседа. Как показано в [17], электронный спектр определяется из уравнения

$$[1 - g_a g_b t^2 (1 + \Phi)]^2 - g_a g b t^2 (1 - g_a g b t^2)^2 = 0, \quad (3)$$

где $g_{a(b)}(\omega) = (\omega - \epsilon_{a(b)} + 0^+)^{-1}$. Так как уравнение (3) в общем виде не может быть решено аналитически, рассмотрим некоторые частные случаи.

На границе одномерной зоны Бриллюэна наноленты, т.е. при $k \rightarrow \pi/2a$, в первом приближении по $\Phi \ll 1$

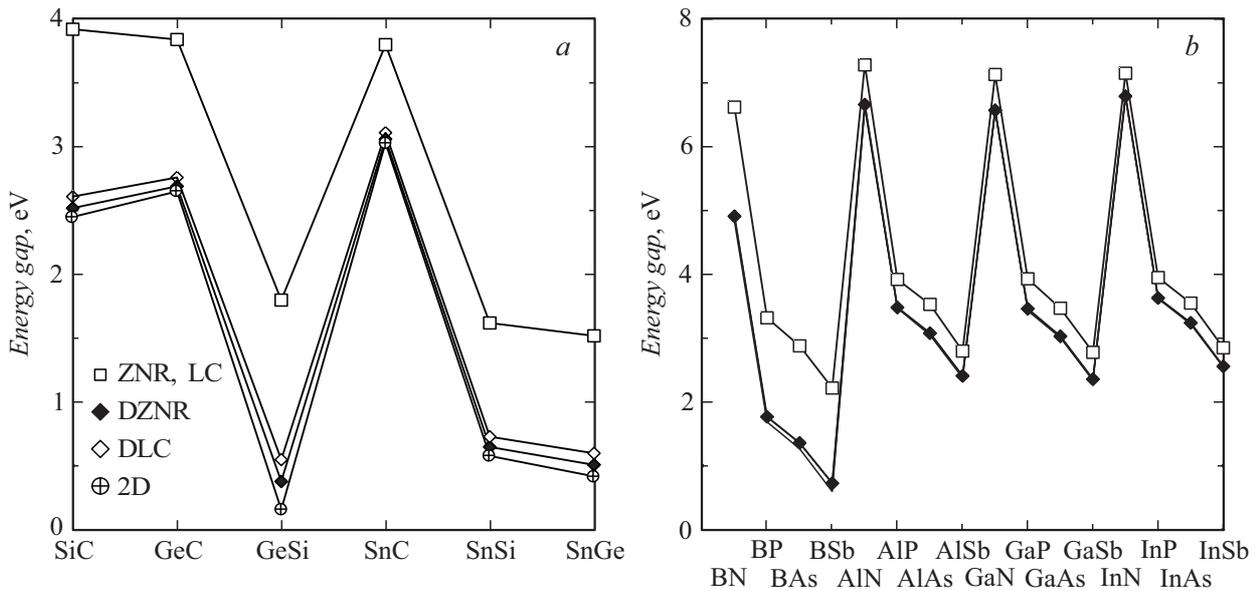


Рис. 3. Значения ширин запрещенных зон E_g для недекорированных и декорированных зигзагообразных нанолент (ZNR и DZNR) и линейных цепочек (LC и DLC) соединений IV–IV (a) и III–V (b), рассчитанные по таблицам [14]. Для сравнения приведены значения E_g ГПС (2D). В выбранном масштабе значения E_g для DZNR, DLC и 2D на части b сливаются. Для 2D, ZNR и LC запрещенные зоны соответствуют границам зон Бриллюэна, для DZNR и DLC — центру одномерной зоны Бриллюэна.

получаем

$$E_2(q) \approx \sqrt{\Delta^2 + t^2} \left(1 + \frac{2(qa)^2 t^2}{\Delta^2 + t^2} \right),$$

$$E_{1,3}(q) \approx \sqrt{\Delta^2 + t^2} \left(1 \pm \frac{\sqrt{2} q a t^2}{\Delta^2 + t^2} \right), \quad (4)$$

где $q = (\pi/2a) - k$, знак плюс относится к индексу 1, а знак минус — к индексу 3 (при $k = \pi/2a$ имеем трехкратное вырождение). Зоне E_2 отвечает электронная эффективная масса $m_2^{-1} \approx c_2^2 / \sqrt{\Delta^2 + t^2}$, где $c_2 = 2at/\hbar$, откуда $m_2^* = \mu_2 \sqrt{1 + \delta^2}$, где $\mu_2 = 1/4\eta$, так что $\mu_2 = 2\mu_1$ и $m_2^* = 2m_1^*$. Зоны E_1 и E_3 , обладающие линейным спектром, характеризуются скоростями $c_{1,3} \approx \pm \sqrt{2} at / \hbar \sqrt{1 + \delta^2}$, результаты расчета которых приведены в табл. 1 и 2. Для 2D-соединений IV–IV среднее значение $\langle c_1 \rangle$ равно $0.38 \cdot 10^6$ м/с. Что же касается 2D-соединений III–V, то для соединений бора $\langle c_1 \rangle = 0.49 \cdot 10^6$ м/с, для соединений алюминия и галлия $\langle c_1 \rangle = 0.21 \cdot 10^6$ м/с, для соединений индия $\langle c_1 \rangle = 0.16 \cdot 10^6$ м/с. Для сравнения в случае листа графена имеем $c_{Gr} = 3a_{Gr} t_{Gr} / 2\hbar \approx 0.77 \cdot 10^6$ м/с. В связи с этим отметим, что в соответствии с большинством оценок $t_{Gr} = 2.7 - 3$ эВ. Если, однако, использовать $\eta_{pp\pi} = \eta' = 0.81$, что соответствует первоначальному варианту МСО [14], получим $t_{Gr} = 2.84$ эВ и $c_{Gr} \approx 0.92 \cdot 10^6$ м/с. С таким η' рассчитанные нами значения коэффициентов μ уменьшаются в 1.28 раза, уменьшаются и значения эффективных масс. Мы, однако, будем по-прежнему использовать коэффициент η .

Пусть теперь $g_a g_b t^2 = t^2 / (\omega^2 - \Delta^2) \gg 1$. Тогда для нижней по энергии положительной ветви энергетическо-

Таблица 1. Значения отношения $\delta = \Delta/t$, эффективные массы m_1^* , \bar{m}^* и характерные скорости c_1 (в ед. 10^6 м/с) для низко-размерных структур соединений IV–IV

Параметр	SiC	GeC	GeSi	SnC	SnSi	SnGe
δ [14]	0.80	0.95	0.09	1.33	0.38	0.29
δ [15]	1.14	1.35	0.14	1.89	0.55	0.39
ZNR						
m_1^* [14]	0.25	0.27	0.20	0.33	0.21	0.21
m_1^* [15]	0.30	0.33	0.20	0.42	0.23	0.21
DZNR						
c_1 [14]	0.46	0.40	0.45	0.30	0.39	0.39
c_1 [15]	0.38	0.33	0.44	0.24	0.36	0.38
LC						
\bar{m}^* [14]	0.32	0.38	0.04	0.53	0.15	0.12
\bar{m}^* [15]	0.45	0.54	0.06	0.75	0.22	0.15

го спектра получим

$$E_3(k) \approx \sqrt{\Delta^2 + t^2 / [2 + (1 + \Phi)^2]}. \quad (5)$$

В центре зоны Бриллюэна наноленты имеем

$$E_3(0) = \Delta_3 \approx t \sqrt{\delta^2 + 1/27},$$

так что исходное предполагаемое неравенство выполняется. Таким образом, при декорировании, т.е. при переходе от ZNR к DZNR, запрещенная зона смещается от границы зоны Бриллюэна к ее центру. Ширины запрещенных зон $E_g = 2\Delta_3$ для DZNR представлены на рис. 3. Из (5) находим $m_3^* \approx (27^2/20\eta) \sqrt{\delta^2 + 1/27}$. При

Таблица 2. Значения отношения $\delta = \Delta/t$, эффективные массы m_1^* , \bar{m}^* и характерные скорости c_1 (в ед. 10^6 m/s) для низкоразмерных структур соединений III–V

Параметр	BN	BP	BAs	BSb	AlN	AlP	AlAs	AlSb	Параметр	GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb
δ [14]	1.06	0.59	0.49	0.28	2.21	1.88	1.74	1.64	δ [14]	2.34	1.81	1.75	1.56	3.00	2.29	2.18	1.99
δ [15]	1.18	0.39	0.21	0.14	2.48	2.07	1.86	1.67	δ [15]	2.91	2.04	1.92	1.65	3.74	2.63	2.44	2.17
ZNR									ZNR								
m_1^* [14]	0.29	0.23	0.22	0.21	0.48	0.42	0.40	0.38	m_1^* [14]	0.50	0.41	0.40	0.37	0.63	0.50	0.48	0.44
m_1^* [15]	0.31	0.21	0.20	0.20	0.53	0.46	0.42	0.39	m_1^* [15]	0.61	0.45	0.43	0.38	0.77	0.56	0.52	0.47
DZNR									DZNR								
c_1 [14]	0.49	0.49	0.48	0.47	0.24	0.21	0.22	0.21	c_1 [14]	0.22	0.22	0.22	0.22	0.16	0.17	0.17	0.17
c_1 [15]	0.46	0.53	0.53	0.48	0.22	0.20	0.21	0.21	c_1 [15]	0.18	0.20	0.20	0.21	0.13	0.15	0.15	0.16
LC									LC								
\bar{m}^* [14]	0.42	0.23	0.19	0.11	0.88	0.75	0.69	0.65	\bar{m}^* [14]	0.93	0.72	0.69	0.62	1.19	0.91	0.87	0.79
\bar{m}^* [15]	0.47	0.15	0.08	0.06	0.98	0.82	0.74	0.66	\bar{m}^* [15]	1.15	0.81	0.76	0.65	1.48	1.04	0.97	0.86

$\delta = 1$ имеем $m_3^* \approx 58$ [17], что по порядку величины ближе к поляронным, а не электронным эффективным массам. Для GeSi при $\delta = 0.09$ получаем $m_3^* \approx 12$. Таким образом, для DZNR вблизи центра зоны Бриллюэна дисперсия практически отсутствует.

Обратимся теперь к цепочечным структурам. Для линейной цепочки (LC) закон дисперсии имеет вид

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2 \Phi}. \quad (6)$$

Таким образом, эффективная масса электрона есть $\bar{m}^* = \bar{\mu} \delta$, где $\bar{\mu} = 1/4\eta$, что совпадает с μ_2 для DZNR. Значения \bar{m}^* представлены в табл. 2. Здесь и далее для цепочек (как и выше для нанолент) мы используем те же значения a , которые использовались для 2D-листов (см. подробнее [17]).

Для декорированной линейной цепочки (DLC), изобразленной на рис. 2, b , получим

$$E_l(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + \frac{1}{2} t^2 (2 + \Phi \pm \sqrt{\Phi(4 + \Phi)})}. \quad (7)$$

Тогда вблизи границы зоны Бриллюэна имеем

$$E_l(q) \approx \pm (\Delta^2 + t^2)^{1/2} \left(1 \pm \frac{q a t^2}{\Delta^2 + t^2} \right), \quad (8)$$

откуда находим характерные скорости $c_{\pm} \approx \pm a t / \eta \sqrt{1 + \delta^2}$, величины которых в $\sqrt{2}$ меньше, чем $c_{1,3}$ для DZNR. Следовательно, для соединений элементов IV группы $\langle c_1 \rangle$ равно $0.27 \cdot 10^6$ m/s, для соединений бора $\langle c_1 \rangle = 0.35 \cdot 10^6$ m/s, для соединений алюминия и галлия $\langle c_1 \rangle = 0.15 \cdot 10^6$ m/s, для соединений индия $\langle c_1 \rangle = 0.11 \cdot 10^6$ m/s.

Для центра зоны Бриллюэна из (7) получим $\bar{m}_-^* = \bar{\mu}_- \sqrt{1 + \delta^2}$, где $\bar{\mu}_- \approx 1/[(3\sqrt{2}/4) - 1]\eta$. При $\delta = 1$ имеем $m_-^* \approx 37$, что по порядку величины соответствует эффективным массам низкоэнергетической зоны $E_3(k)$ DZNR. Ширина запрещенной зоны $E_g = 2t\sqrt{\delta^2 + (1.5 - \sqrt{2})}$ для DLC представлена на рис. 3.

В заключение, во-первых, отметим, что (как следует из табл. 1 и 2) для большинства ГПС, для которых $\delta \sim 1$ и $\delta > 1$, имеет место неравенство $m^* > \bar{m}^* > m_1^*$. При $\delta < 1$ имеем $m^* > \bar{m}^*$, m_1^* , соотношения же между \bar{m}^* и m_1^* зависят как от конкретного соединения, так и от использованных таблиц атомных термов. Во-вторых, показано, что декорирование узкой зигзагообразной наноленты и линейной цепочки собственными атомами приводит к резким изменениям их электронного спектра: на границе зоны Бриллюэна возникает линейная дисперсия (при наличии щели), а запрещенная зона смещается в центр зоны Бриллюэна, причем края зоны проводимости (валентной зоны) характеризуются тяжелыми электронами (дырками).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Geim A.K., Grigorieva I.V. // Nature. 2013. V. 499. N 7459. P. 419–425.
- [2] Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. 2013. V. 113. N 5. P. 3766–3798.
- [3] Mukhopadhyay G., Behera H. // World J. Eng. 2013. V. 10. N 1. P. 39–48.
- [4] Tong C.-J., Zhang H., Zhang Y.-N., Liu H., Liu L.-M. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 17971–17978.
- [5] Антонова И.В. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 1. С. 67–82.
- [6] Roldán R., Chirolli L., Prada E., Silva-Guillén J.A., San Josea P., Guinea F. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. N 15. P. 4387–4399.
- [7] Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M., Bekaroglu E., Akturk E., Senger R.T., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 15. P. 155453.
- [8] Suzuki T., Yokomizo Y. // Physica E. 2010. V. 42. N 10. P. 2820–2825.
- [9] Wang S. // J. Phys. Soc. Jpn. 2010. V. 79. N 6, P. 064602.
- [10] Zhuang H.L., Singh A.K., Hennig R.G. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. N 16. P. 165415.

- [11] *Singh A.K., Zhuang H.L., Hennig R.G.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. N 24. P. 245431.
- [12] *Kecik D., Onen A., Konuk M., Gürbüz E., Ersan F., Cahangirov S., Aktürk E., Durgun E., Ciraci S.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. N 1. P. 011105.
- [13] *Давыдов С.Ю.* // ФТГ. 2016. Т. 58. В. 4. С. 779–790.
- [14] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
- [15] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 4. P. 2121–2132.
- [16] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [17] *Давыдов С.Ю.* // ФТП. 2019. Т. 53. В. 1. С. 83–88.