

12,18

Гексагональные двумерные слои соединений $A_N B_{8-N}$ на металлах

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2015 г.)

Методом сильной связи с использованием низкоэнергетического приближения получены аналитические выражения для плотностей состояний свободных графеноподобных соединений $A_N B_{8-N}$ и плоских и измятых (buckled) эпитаксиальных монослоев на металлической подложке. Анализируются характерные особенности плотностей состояний в функции от величины константы связи слой — подложка и фактора измятости. Для свободных слоев сделаны оценки величин энергетических щелей и эффективной массы носителей. Для эпитаксиальных слоев выполнены оценки перехода заряда и энергии связи между слоем и подложкой.

1. Введение

Интерес к теоретическому описанию разнообразных двумерных (2D) структур в последнее время заметно растет (см., например, статьи [1–6] и ссылки, приведенные там). При этом значительное внимание уделяется графеноподобным соединениям (ГПС) $A_N B_{8-N}$ [7–14] и структурам, построенным на их основе [15–19]. Дело в том, что в отличие от графена, силицена и германена, в свободном состоянии являющихся полуметаллами, или бесщелевыми полупроводниками, соединения $A_N B_{8-N}$ (при $A \neq B$) характеризуются отличными от нуля значениями ширины запрещенной зоны. Именно это обстоятельство делает соединения $A_N B_{8-N}$ перспективными элементами приборных структур.

Если, однако, обращаться к реальным приборным структурам, то следует рассматривать не свободные 2D-листы, а многослойные структуры, или, как минимум, эпитаксиальные слои, сформированные на твердотельных подложках. При этом подложка играет роль не только опоры для 2D-слоев, но может способствовать их образованию и устойчивости [12,13]. В настоящей работе мы рассмотрим металлические подложки.

В цитированных выше статьях (как и в подавляющем числе других работ в этой области) представлены результаты численных расчетов, выполненных на основе различных вариантов формализма функционала плотности. Здесь нами будет использован подход, основанный на теории функций Грина и методе сильной связи [20]. Такой подход дает возможность получить аналитические выражения для электронного спектра и плотности состояний эпитаксиальных слоев.

2. Общие соотношения

Для нахождения функции Грина

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G^{AA} & G^{AB} \\ G^{BA} & G^{BB} \end{pmatrix} \quad (1)$$

гексагонального монослоя чередующихся атомов A и B , находящегося на твердотельной подложке, воспользуемся адсорбционным подходом [21] и представим функцию Грина невзаимодействующих между собой адсорбированных атомов A и B в виде

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g^A & 0 \\ 0 & g^B \end{pmatrix},$$

$$g^{A(B)}(\omega) = (\Omega_{a(b)} + i\Gamma_{a(b)}(\omega))^{-1} \quad (2)$$

где $\Omega_{a(b)} = \omega - \tilde{\epsilon}_{a(b)}$, $\tilde{\epsilon}_{a(b)} = \epsilon_{a(b)} + \Lambda_{a(b)}(\omega)$, ω — энергетическая переменная, $\epsilon_{a(b)}$ — энергия p -орбитали атома $A(B)$,

$$\Gamma_{a(b)}(\omega) = \pi V_{a(b)}^2 \rho_{\text{sub}}(\omega) \quad (3)$$

есть функция полуширины квазиуровня атома $A(B)$, $V_{a(b)}$ — матричный элемент взаимодействия атома $A(B)$ с подложкой, $\rho_{\text{sub}}(\omega)$ — плотность состояний подложки,

$$\Lambda_{a(b)}(\omega) = P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{a(b)}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (4)$$

есть функция сдвига квазиуровня атома $A(B)$ (P — символ главного значения). При записи выражений (2)–(4) предполагается, что все атомы A находятся в эквивалентных позициях, то же относится и к атомам B .

На рис. 1 представлен участок 2D-структуры, необходимый для вывода выражений для функций Грина $G_{i,j}^{A(B)}(\omega, \mathbf{k})$, где i, j — номера узлов решетки. Координаты (x, y) пронумерованных на рис. 1 атомов в единицах расстояния между ближайшими соседями a есть: 0 — (0,0), 1 — $(-\sqrt{3}/2, 1/2)$, 2 — $(\sqrt{3}/2, 1/2)$, 3 — (0, -1), 11 — $(-\sqrt{3}/2, 0)$, 21 — $(\sqrt{3}/2, 0)$, 12 — $(-\sqrt{3}/2, 3/2)$, 22 — $(\sqrt{3}/2, 3/2)$, 31 — $(-\sqrt{3}/2, -3/2)$,

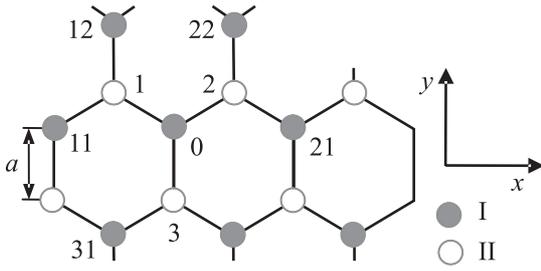


Рис. 1. К выводу выражения (6): I — атомы, принадлежащие подрешетке A, II — подрешетке B; числа обозначают номера узлов.

$32 - (\sqrt{3}/2, -3/2)$. Включив взаимодействие t (энергию перехода) между p_z -орбиталями ближайших атомов A и B и используя уравнения Дайсона [20,21], получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} G_{0,0}^{AA} &= g_{0,0}^A + g_{0,0}^{AA}t(G_{1,0}^{AB} + G_{2,0}^{BA} + G_{3,0}^{BA}), \\ G_{1,0}^{BA} &= g_{11}^B t(G_{0,0}^{AB} + G_{11,0}^{AA} + G_{12,0}^{AA}), \\ G_{2,0}^{BA} &= g_{22}^B t(G_{0,0}^{AA} + G_{22,0}^{AA} + G_{21,0}^{AA}), \\ G_{3,0}^{BA} &= g_{33}^B t(G_{0,0}^{AA} + G_{31,0}^{AA} + G_{32,0}^{AA}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $g_{ij}^{A(B)} = g^{A(B)}\delta_{ij}$ и δ_{ij} — символ Кронекера. С учетом трансформационных свойств [20,21], функция Грина $G_{i,j}^{AA(BB)}$ принимает вид

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

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2)}, \quad (6)$$

или

$$G^{AA(BB)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\Omega_{b(a)} + i\Gamma_{b(a)}(\omega)}{(\Omega_a + i\Gamma_a(\omega))(\Omega_b + i\Gamma_b(\omega)) - t^2 f^2(\mathbf{k})}, \quad (7)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — волновой вектор для движения электрона в плоскости листа. Электронный спектр системы определяется из уравнения $\Omega_a \Omega_b = t^2 f^2(\mathbf{k})$, что дает

$$\begin{aligned} E_{\pm}(\omega, \mathbf{k}) &= \varepsilon(\omega) \pm R(\omega, \mathbf{k}), \\ R(\omega, \mathbf{k}) &= \sqrt{\Delta^2(\omega) + t^2 f^2(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\varepsilon(\omega) = (\tilde{\varepsilon}_a + \tilde{\varepsilon}_b)/2$, $\Delta(\omega) = (\tilde{\varepsilon}_a - \tilde{\varepsilon}_b)/2$, откуда $\Omega_{a(b)} = \omega - \varepsilon(\omega) \mp \Delta(\omega)$. Отметим, что выражение (8) описывает для знака минус валентную π -зону, а для знака плюс — π^* -зону проводимости.

Плотность состояний эпитаксиальных ГПС в расчете на атом равна

$$\begin{aligned} \rho_{AB}(\omega) &= \rho_A(\omega) + \rho_B(\omega), \\ \rho_{A(B)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G^{AA(BB)}(\omega, \mathbf{k}), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\rho_{A(B)}(\omega)$ — плотность состояний на адатоме A(B), $N = N_A = N_B$ — число атомов в подрешетках A и B (число элементарных ячеек), суммирование ведется по первой зоне Бриллюэна. Действительная и мнимая части функции Грина (7) приведены в Приложении (формулы (П1)–(П3)).

3. Свободные двумерные слои $A_N B_{8-N}$

В случае свободных (не связанных с подложкой) ГПС имеем $\Gamma_a(\omega) = \Gamma_b(\omega) = 0$, $\Lambda_a(\omega) = \Lambda_b(\omega) = 0$, так что $E_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$, где $\varepsilon = (\varepsilon_a + \varepsilon_b)/2$, $\Delta = (\varepsilon_a - \varepsilon_b)/2$. Здесь и в дальнейшем используем для электронного спектра низкоэнергетическое приближение, положив $f(\mathbf{k}) \approx (3a/2)|\mathbf{q}|$, где $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ — волновой вектор точки Дирака [22]. Тогда для соединений $A_N B_{8-N}$ ширина щели в спектре при $\mathbf{q} = 0$ равна $2|\Delta| = |\varepsilon_a - \varepsilon_b|$. Для графена, силицена и германена щель отсутствует.

Для свободных ГПС плотность состояний равна

$$\begin{aligned} \rho_{AB}^0(\omega, \mathbf{k}) &= \rho_A^0(\omega, \mathbf{k}) + \rho_B^0(\omega, \mathbf{k}) \\ &= \delta(\Omega - R(\mathbf{k})) + \delta(\Omega + R(\mathbf{k})), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\Omega = \omega - \varepsilon$. Используя низкоэнергетическое приближение и переходя в (9) от суммирования к интегрирова-

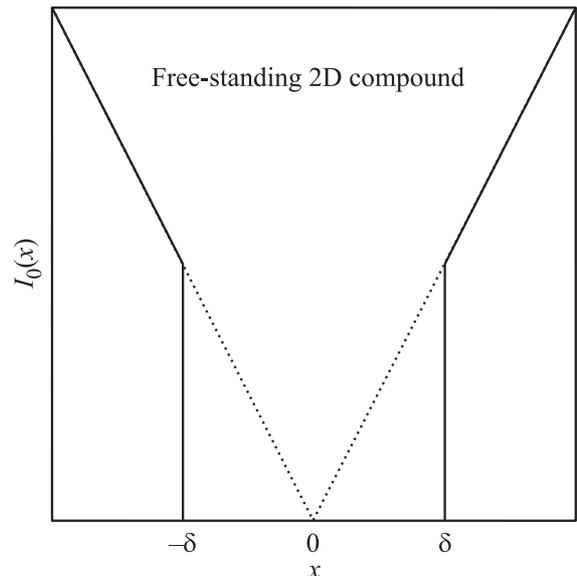


Рис. 2. Зависимость приведенной плотности состояний $I_0(x)$ от приведенной энергии $x = \Omega/t$ для свободного монослоя $A_N B_{8-N}$. Пунктирная линия отвечает случаю $\delta = |\Delta|/t = 0$ (графен, силицен, германен).

Таблица 1. Значения ширины щели $2\Delta = \varepsilon_p^A - \varepsilon_p^B$ (eV) в сопоставлении с результатами расчетов из первых принципов [7,8,11] для свободных гексагональных 2D-соединений IV–IV

Соединение	SiC	GeC	GeSi	SnC	SnSi	SnGe
Настоящая работа, таблицы [23]	2.45	2.65	0.16	3.03	0.58	0.42
Настоящая работа, таблицы [24]	3.48	3.74	0.26	4.31	0.83	0.57
[7]	2.52*	2.09	0.02	1.18*	0.23	0.23
Структура	4.19*	3.83	0.00	6.18*	0.68	0.40
	F	F	B	F	B	B
[8]	3.526	3.160	0.275	–	–	–
[11]	2.547*	2.108	–	–	–	–

Примечание. * Непрямая щель, плоская F (flat) и B (buckled) структуры, верхние результаты работы [7] получены в рамках формализма функционала плотности без учета градиентной поправки, нижние — с учетом этой поправки.

Таблица 2. Значения ширины щели $2\Delta = \varepsilon_p^A - \varepsilon_p^B$ (eV) в сопоставлении с результатами расчетов из первых принципов [7,8,10–12] для свободных гексагональных 2D-соединений III–V

Соединение	BN	BP	BA _s	BS _b	AlN	AlP	AlAs	AlS _b
Настоящая работа, таблицы [23]	4.83	1.69	1.27	0.60	6.61	3.47	3.05	2.38
Настоящая работа, таблицы [24]	5.41	1.11	0.55	–0.29	7.43	3.83	3.27	2.43
[7]	4.61	0.82	0.71	0.39	3.08*	–	–	1.49*
	6.36*	1.81	1.24	0.23	5.57*	–	–	2.16
Структура	F	F	F	F	F	–	–	B
[8]	6.377	1.912	1.594	–	–	3.453*	2.938*	–
[10]	4.48–6.07	0.82–1.36	0.72–1.18	0.29–0.61	–	–	–	–
[11]	4.606	–	–	–	3.037*	–	–	–
[12]	–	–	–	–	4.85	3.24	2.49	2.07
					5.03	3.93	3.08	2.17
Структура					F	F	B	B

Соединение	GaN	GaP	GaAs	GaS _b	InN	InP	InAs	InS _b
Настоящая работа, таблицы [23]	6.57	3.43	3.01	2.34	6.78	3.64	3.22	2.55
Настоящая работа, таблицы [24]	8.17	3.87	3.31	2.47	8.47	4.17	3.61	2.77
[7]	2.27*	1.92*	1.29*	–	0.62*	1.18*	0.86*	0.68*
	5.00*	3.08*	2.96*	–	5.76*	2.88*	2.07*	1.84*
Структура	F	B	B	–	F	B	B	B
[8]	–	3.054*	2.475*	–	–	–	–	–
[11]	3.462*	–	–	–	–	–	–	–
[12]	3.23	2.51	1.83	1.43	1.52	1.80	1.41	1.25
Структура	4.00	3.21	2.39	1.88	1.57	2.32	1.81	1.62
	F	B	B	B	F	B	B	B

Примечание. * Прямая щель в точке Г; верхние результаты работ [7,12] получены в рамках формализма функционала плотности без учета градиентной поправки, нижние — с учетом этой поправки; остальные обозначения те же, что и в табл. 1.

нию (см. Приложение, формулы (П4)–(П6)), получим

$$\rho_{AB}^0(\Omega) = \begin{cases} \frac{1}{\pi\sqrt{3}} \frac{|\Omega|}{t^2}, & |\Omega| \geq |\Delta|, \\ 0, & |\Omega| < |\Delta|. \end{cases} \quad (11)$$

Приведенная плотность состояний $\bar{\rho}_{AB}^0(x) = \rho_{AB}^0(x)(\pi\sqrt{3}t) \equiv I_0(x)$ в функции от безразмерной энергии $x = \Omega/t$ представлена на рис. 2, где $\delta = |\Delta|/t$ — безразмерная полуширина щели. При $\Delta = 0$ выражение (11) переходит в плотность состояний свободного однослойного графена $\rho_g(\Omega) = |\Omega|/\pi\sqrt{3}t^2$ и совпадает с выражением (15) работы [22] без учета вырождения.

В табл. 1 и 2 приведены значения $2\Delta = \varepsilon_p^A - \varepsilon_p^B$ ($\varepsilon_p^{A(B)}$ — энергия p -состояния атома $A(B)$), вычисленные по таблицам атомных термов Хермана–Скиллмана [23] и Манна [24] (см. также [25]). Там же представлены результаты расчетов из первых принципов, выполненные в рамках различных вариантов метода функционала плотности [7,8,10–12]. Как показано в [7,11,12] (см. также приведенные там ссылки на более ранние публикации), некоторые ГПС, находясь в свободном состоянии, имеют не плоскую (flat structure — F), а определенным образом перестроенную структуру, где атомы подрешеток располагаются не в одной, а в двух достаточно близко расположенных плоскостях. Такую структуру иногда называют измятой (buckled structure — B). В то же время расчеты [10] показывают, что плоская структура выгодна во всех рассмотренных случаях, а в [8,10] возможность появления измятой структуры игнорировалась. Следует также отметить, что в работах [7,8,10–12] для некоторых ГПС максимумы валентной зоны и минимумы зоны проводимости относятся к разным точкам зоны Бриллюэна (непрямые щели), что отмечено „звездочками“ в табл. 1, 2. В настоящей работе для свободных ГПС измятую структуру мы не рассматриваем, наличие же непрямой щели несовместимо с формулой (8) (см. также [10]).

Сравнение значений $2\Delta = \varepsilon_p^A - \varepsilon_p^B$ с результатами расчетов [7,8,10–12] (с учетом их разброса, вызванного использованием различных вариантов метода функционала плотности), показывает удовлетворительное согласие за исключением случаев GaN и InN. (Для BSb получаем $\Delta < 0$, что означает не отсутствие щели вследствие перекрытия валентной и проводящей зон, а наличие неравенства $\varepsilon_p^A < \varepsilon_p^B$. Щель же в данном случае равна $2|\Delta|$). Вообще говоря, хорошо известно, что методы сильной связи, как правило, переоценивают ширину запрещенной зоны.

Плотности состояний свободных ГПС, полученные путем численных расчетов, приведены в [9,10,12,26]. Сравнение показывает, что использованное нами низкоэнергетическое приближение для π -электронов вполне приемлемо для описания плотности состояний ГСП в области щели и краев зон.

Воспользовавшись (8), легко показать, что для свободных 2D-ГПС с собственной проводимостью ($E_F = \varepsilon$) обратные эффективные массы электронов и дырок равны

Таблица 3. Расстояния между ближайшими соседями a (в Å), энергия перехода t (в eV), отношения Δ/t для свободных гексагональных 2D-соединений IV–IV

Соединение	SiC	GeC	GeSi	SnC	SnSi	SnGe
a	1.77	1.86	2.31	2.05	2.52	2.57
t	1.53	1.39	0.90	1.14	0.76	0.73
Δ/t ,	0.80	0.95	0.09	1.33	0.38	0.29
таблицы [23]						
Δ/t ,	1.14	1.35	0.14	1.89	0.55	0.39
таблицы [24]						
m_e/m_0 ,	0.57	0.67	0.06	0.94	0.27	0.20
таблицы [23]						
m_e/m_0 ,	0.81	0.95	0.10	1.34	0.39	0.27
таблицы [24]						
3D ϕ_{AB} , eV	4.95 [38]	–	4.51 [39]	–	–	–

Примечание. Значение работы выхода SiC дано для 6H-политипа, за работу выхода принято среднее арифметическое работ выхода Si и Ge.

соответственно $m_{e,h}^{-1} = \pm \hbar^{-2} (\partial^2 R(q)/\partial q^2)_{q=0}$ (\hbar — приведенная постоянная Планка), откуда находим

$$\frac{1}{m_{e,h}} = \pm \frac{v_F^2}{|\Delta|}, \quad v_F = \frac{3at}{2\hbar}. \quad (12)$$

Здесь мы по аналогии с графеном [22] ввели скорость Ферми v_F , хотя в свободных невырожденных полупроводниковых ГПС нет электронов с фермиевской энергией. Согласно методу связывающих орбиталей Харрисона, матричный элемент π -взаимодействия p_z -орбиталей $t = \eta_{pp\pi}(\hbar^2/m_0 a^2)$, где $\eta_{pp\pi} = 0.63$, m_0 — масса свободного электрона [23–25]. Таким образом, $v_F \propto a^{-1}$.

В табл. 3 и 4 представлены значения a , вычисленные из первых принципов различными авторами. Из таблиц следует, что отношение скоростей $v_F(AB)/v_F(\text{Gr}) = a(\text{Gr})/a(AB)$ всегда меньше 1, так как $a(AB) > a(\text{Gr}) = 1.42 \text{ \AA}$. Там же приведены значения и соответствующие отношения Δ/t . Необходимо отметить следующее: для графена $t \approx 2.38 \text{ eV}$, откуда $v_F \approx 0.74 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, тогда как экспериментальное значение $v_F(\text{Gr}) \approx 1.1 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ [27]. Поэтому в рамках приближения сильной связи обычно принимают $t \sim 3 \text{ eV}$. Мы, однако, здесь и в дальнейшем для всех оценок будем пользоваться теорией Харрисона [23–25].

В табл. 3 и 4 представлены отношения m_e/m_0 ($= -m_h/m_0$), вычисленные по формуле (12), в сопоставлении с результатами расчетов [13]. Для дырок согласие можно считать вполне удовлетворительным, для электронов полученное нами отношение m_e/m_0 значительно выше, чем в [13].

4. Плоские эпитаксиальные слои

Рассмотрим теперь эпитаксиальные слои ГПС, для которых положим $\Gamma_a(\omega) = \Gamma_b(\omega) = \Gamma(\omega)$, $\Lambda_a(\omega) = \Lambda_b(\omega) = \Lambda(\omega)$, но $\varepsilon_a \neq \varepsilon_b$. Здесь требуются некоторые пояс-

Таблица 4. Расстояния между ближайшими соседями a (в Å), энергия перехода t (в eV), отношения Δ/t для свободных гексагональных 2D-соединений III–V

Соединение	BN	BP	BA _s	BS _b	AlN	AlP	AlAs	AlSb
a [7,8]	1.45	1.83	1.93	2.12	1.79	2.28*	2.34*	2.57
a [10,12]	1.44	1.84	1.93	2.13	1.80	2.27	2.34	2.54
t	2.28	1.43	1.29	1.07	1.50	0.92	0.88	0.73
Δ/t , таблицы [23]	1.06	0.59	0.49	0.28	2.21	1.88	1.74	1.64
Δ/t , таблицы [24]	1.18	0.39	0.21	-0.14	2.48	2.07	1.86	1.67
m_e/m_0 , таблицы [23]	0.75	0.42	0.35	0.20	1.56	1.33	1.22	1.15
m_e/m_0 , таблицы [24]	0.83	0.33	0.15	0.10	1.75	1.47	1.30	1.17
m_e/m_0 , $ m_k /m_0$, [13]	–	–	–	–	1.24 2.33	0.59 1.37	0.48 1.20	0.38 1.01
3D ϕ_{AB} , eV [38]	–	–	–	–	–	4.80	4.58	4.41

Соединение	GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb
a [7,8]	1.85	2.25	2.36	–	2.06	2.46	2.55	2.74
a [10,12]	1.88	2.26	2.34	2.53	2.10	2.45	2.53	2.70
t	1.40	0.95	0.86	0.75	1.13	0.79	0.74	0.64
Δ/t , таблицы [23]	2.34	1.81	1.75	1.56	3.00	2.29	2.18	1.99
Δ/t , таблицы [24]	2.91	2.04	1.92	1.65	3.74	2.63	2.44	2.17
m_e/m_0 , таблицы [23]	1.65	1.27	1.24	1.10	2.12	1.62	1.53	1.40
m_e/m_0 , таблицы [24]	2.06	1.44	1.36	1.16	2.64	1.86	1.72	1.53
m_e/m_0 , $ m_h /m_0$, [13]	0.69 1.97	0.41 1.16	0.33 1.06	0.28 0.91	0.43 2.26	0.37 1.39	0.32 1.27	0.28 1.09
3D ϕ_{AB} , eV [39]	–	4.70	4.67	4.25	–	4.80	5.07	4.62

Примечание. Значения a , отмеченные звездочкой, взяты из работы [8], остальные — из работы [7]; значения t рассчитывались с использованием a из первой строки таблицы.

нения. Согласно теории Харрисона [23–25], матричные элементы $V_{a(b)} = \eta^{a(b)}(\hbar^2/m_0 d_{a(b)}^2)$, входящие в выражения (3) и (4) для функций уширения и сдвига, определяются, во-первых, характером взаимодействия адатом–подложка (множитель $\eta^{a(b)}$) и, во-вторых, расстояниями d_a и d_b между этими адатомами и по-

верхностью подложки. Для адатомов A и B в связи с подложкой участвуют p_z -орбитали, так что $\eta^a = \eta^b$. Принятые нами выше равенства предполагают, таким образом, плоскую F-структуру эпитаксиальных ГПС, для которой $d_a = d_b = d$ и $V_a = V_b = V$. Из (8) теперь получаем $E_{pm}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon + \Lambda(\omega) \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$, откуда следует, что зоны эпитаксиальных ГПС отличаются от зон свободных ГПС только сдвигом по оси энергии на величину $\Lambda(\omega)$, тогда как значение $2\Delta = \varepsilon_p^A - \varepsilon_p^B$ остается неизменным и не зависит от энергии. Плотность состояний имеет вид

$$\rho_{AB}(\tilde{\Omega}) = \frac{I(\tilde{\Omega})}{\pi\sqrt{3}t},$$

$$I(\tilde{\Omega}) = \frac{\Gamma}{2\pi t} \ln \frac{|\xi^4 + b\xi^2 + c|}{c} + \frac{\tilde{\Omega}}{\pi t} \left(\arctg \frac{2\xi^2 + b}{4\Gamma\tilde{\Omega}} - \arctg \frac{b}{4\Gamma\tilde{\Omega}} \right). \quad (13)$$

Здесь $\tilde{\Omega} = \omega - \varepsilon(\omega)$, $b = -2(\tilde{\Omega}^2 - \Delta^2 - \Gamma^2)$, $c = (\tilde{\Omega}^2 - \Delta^2)^2 + \Gamma^2(\Gamma^2 + 2\Delta^2 + 2\tilde{\Omega}^2)$, $\xi = 3taq_c/2$ — энергия обрезания, q_c — волновой вектор обрезания, для которого, согласно низкоэнергетическому приближению, должно выполняться неравенство $q_c \ll 2\pi/a$. Вслед за авторами работы [28], по аналогии с моделью Дебая, положим $\pi q_c^2 = (2\pi)^2/S$ ($S = 3a^2\sqrt{3}/2$ — площадь элементарной ячейки), откуда $q_c = 2\sqrt{2\pi}/a\sqrt{3\sqrt{3}} \approx 2.2/a$ и $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t} \approx 3.3t$. При этом плотность состояний свободного графена $\rho_g(\Omega) = 2|\Omega|/\xi^2$ для $|\Omega| \leq \xi$ и 0 в остальных случаях [21,28–30]. При $\Gamma = 0$ плотность состояний (13) обращается в 0 при $|\tilde{\Omega}| < |\Delta|$ и $|\tilde{\Omega}| > \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$, в интервале $\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \geq |\tilde{\Omega}| \geq |\Delta|$ имеем $\tilde{\rho}_{AB}(\tilde{\Omega}) = |\tilde{\Omega}|/\pi\sqrt{3}t^2$.

Для дальнейшего рассмотрения примем для металлической подложки простейшую модель плотности состояний Андерсона [20,21], в рамках которой $\rho_{sub}(\omega)$ не зависит от энергии, так что $\Gamma(\omega) = \Gamma = \text{const}$ и $\Lambda(\omega) = 0$. Последнее равенство следует из соотношения (4) в приближении бесконечно широкой зоны, когда интегрирование идет от $-\infty$ до $+\infty$. При этом $\tilde{\Omega} = \Omega = \omega - \varepsilon$.

На рис. 3 изображены зависимости приведенной плотности состояний $\rho_{AB}^*(x) = \rho_{AB}(x)(\pi\sqrt{3}t) \equiv I(x)$ от безразмерной энергии $x = \Omega/t$ для различных значений констант взаимодействия $\gamma = \Gamma/t$ и параметров щели $\delta = |\Delta|/t$. В силу симметрии $\rho_{AB}^*(x) = \rho_{AB}^*(-x)$ на рис. 3 представлена только область положительных энергий. Из рис. 3 (b и c) следует, что в эпитаксиальных ГПС на металле щель, как область запрещенных энергий, отсутствует. При малых значениях константы взаимодействия γ , можно определить такую область как псевдощель. С ростом константы γ влияние подложки усиливается, и при больших значениях константы взаимодействия псевдощель практически

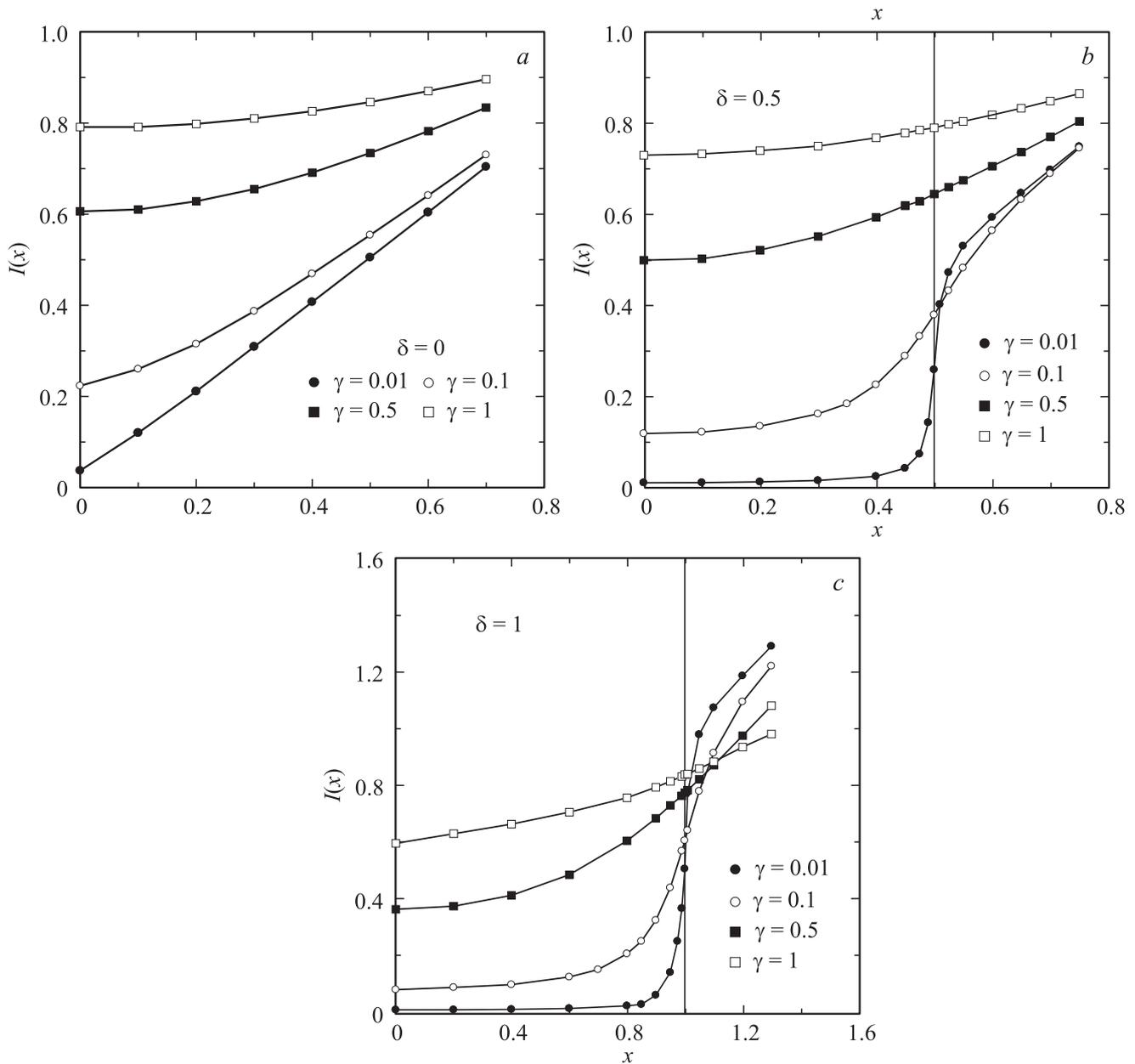


Рис. 3. Зависимость приведенной плотности состояний $I(x)$ от приведенной энергии $x = \Omega/t$ для плоской структуры при различных значениях констант взаимодействия $\gamma = \Gamma/t$ и безразмерных параметров щели $\delta = |\Delta|/t$ (изображена только область положительных энергий). $\delta = 0$ (a), 0.5 (b), 1.0 (c); $\gamma = 0.01, 0.1, 0.5, 1.0$.

исчезает. Рис. 3,а демонстрирует, что для графена, силицина и германена $\rho_{AB}^*(0) \neq 0$ в точке Дирака, в чем и состоит основной эффект взаимодействия с подложкой для гомополярных ГПС. На рис. 4 представлены значения приведенной плотности состояний $I(0)$ в функции от константы взаимодействия γ (рис. 4,а) и полуширины щели δ (рис. 4,б). Следует отметить существенно нелинейный характер приведенных зависимостей.

Рассмотрим некоторые аналитические оценки для безразмерной плотности состояний $I(x)$, общее выражение для которой приведено в Приложении, формула (П8).

В центре псевдощели (при $x = 0$) имеем

$$I(0) = \frac{\gamma}{\pi} \ln \frac{\bar{\xi}^2 + \delta^2 + \gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2}, \tag{14}$$

где $\bar{\xi} = 3.3$. Из (14) сразу же следует, что нелинейность зависимости $I(0)$ от γ нарастает с уменьшением δ , что и демонстрирует рис. 4,а. Аналогичным образом ведет себя зависимость $I(0)$ от δ : с уменьшением γ нелинейность нарастает.

Можно показать (см. Приложение, (П9), (П10)), что при $\delta = 0$ и $x^2 \ll \gamma^2 \ll \bar{\xi}^2$ имеем $I(x) - I(0) \approx x^2/\pi\gamma$.

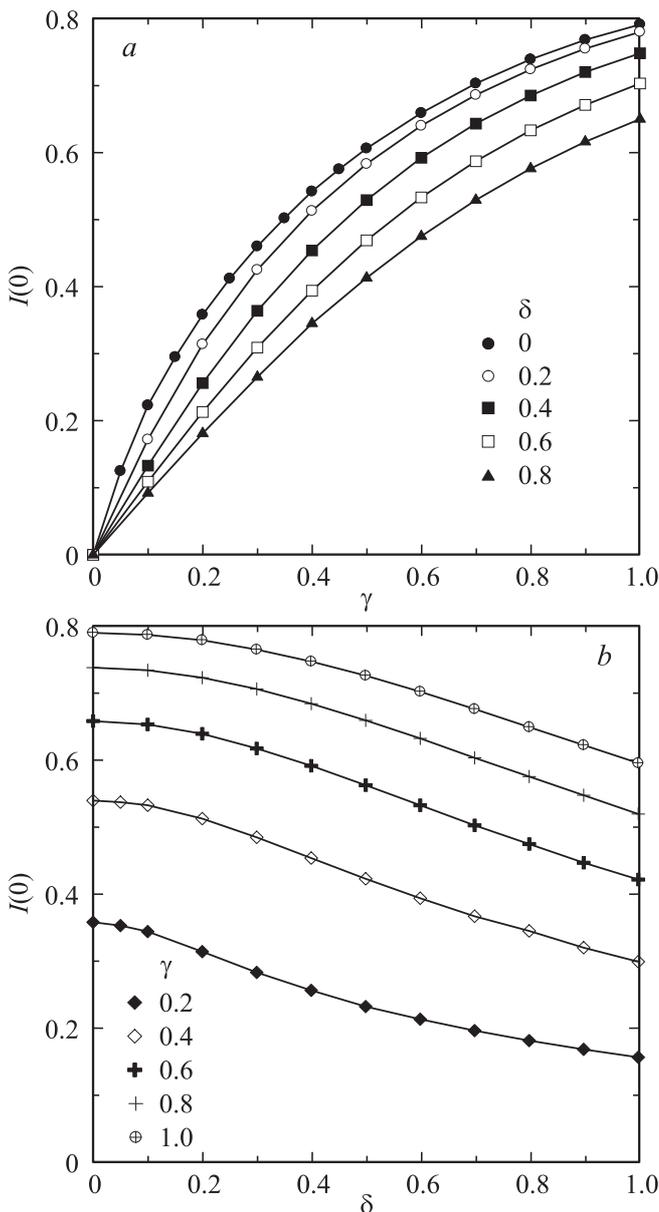


Рис. 4. Значения приведенной плотности состояний $I(0)$ плоской структуры в функции от константы взаимодействия γ (a) и полуширины щели δ (b).

Это соответствует случаю, изображенному на рис. 3, a для $\gamma = 0.01$ (квадратичная зависимость $I(x)$ при $x^2 \ll 0.01$ в масштабе рисунка не проявляется). В более общем случае $x^2 \ll \min\{\gamma^2, \delta^2\}$ и $\xi^2 \gg \max\{\gamma^2, \delta^2\}$ получаем $I(x) - I(0) \approx (\gamma x^2 / \pi)(3\delta^2 + \gamma^2) / (\delta^2 + \gamma^2)^2$. При $\delta^2 \gg \gamma^2$ имеем $I(x) - I(0) \approx 3\gamma x^2 / \pi \delta^2$, что объясняет зависимости рис. 3, b и c для случаев $\gamma = 0.01, 0.1$. В соответствии с выражением (П12) для случая $x^2 = \delta^2$ имеем $I(\delta) \approx (\delta/2) + (2\gamma/\pi) \ln \xi$ (см. Приложение, (П11), (П12)), что описывает зависимости от δ и γ , представленные на рис. 3, b и c.

Пусть теперь $x^2 \gg \max\{\gamma^2, \delta^2\}$, но $|x| \ll \xi$. Тогда получим $I(x) \approx |x| + O(\gamma)$. Таким образом, с ростом $|x|$

плотность состояний стремится к линейной зависимости от энергии, причем различия между значениями $I(x)$, отвечающими разным параметрам γ и δ , убывают (рис. 3).

5. Измятые эпитаксиальные слои

Перейдем теперь к измятым эпитаксиальным слоям соединений $A_N B_{8-N}$ на металле. Общее выражение для плотности состояний дается формулами (П13) и (П14) Приложения. Пусть $\Gamma_a = \Gamma$, $\Gamma_b = \vartheta\Gamma$. Неравенство $\vartheta < 1$ ($\vartheta > 1$) означает, что $V_b < V_a$ ($V_b > V_a$), так как атом B более (менее) удален от поверхности, чем атом A . В этом случае плотность состояний имеет вид

$$\rho'_{AB}(\Omega) = \frac{1}{\pi\sqrt{3}t} I'(\Omega), \quad (15)$$

$$I'(\omega) = \frac{\Gamma(1+\vartheta)}{4\pi t} \ln \frac{|\xi^4 + b'\xi^2 + c'|}{c'} + \frac{\Omega}{\pi t} \left(\arctg \frac{2\xi^2 + b'}{2\Gamma[(1+\vartheta)\Omega + (1-\vartheta)\Delta]} - \arctg \frac{b'}{2\Gamma[(1+\vartheta)\Omega + (1-\vartheta)\Delta]} \right),$$

где $c' = (\Omega^2 - \Delta^2)^2 + \vartheta^2\Gamma^4 + \Gamma^2[(1+\vartheta^2)\Omega^2 + (1+\vartheta^2)\Delta^2 + 2(1-\vartheta)\Omega\Delta]$ и $b' = 2(\vartheta\Gamma^2 + \Delta^2 - \Omega^2)$. Типичные графики функции $I'(x)$, где по-прежнему $x = \Omega/t$, представлены на рис. 5. Здесь следует отметить отсутствие симметрии плотности состояний $\rho'_{AB}(\Omega)$ для случаев $\Delta \neq 0$ и $\vartheta \neq 1$: $I'(\Omega) \neq I'(-\Omega)$. При этом появляется особая точка $\Omega^* = -\Delta(1-\vartheta)/(1+\vartheta)$, в которой второе слагаемое в выражении (14) для $I'(\Omega)$ обращается в нуль (см. (П15)). Вообще говоря, в асимметрии плотности состояний нет ничего необычного. Так, например, при

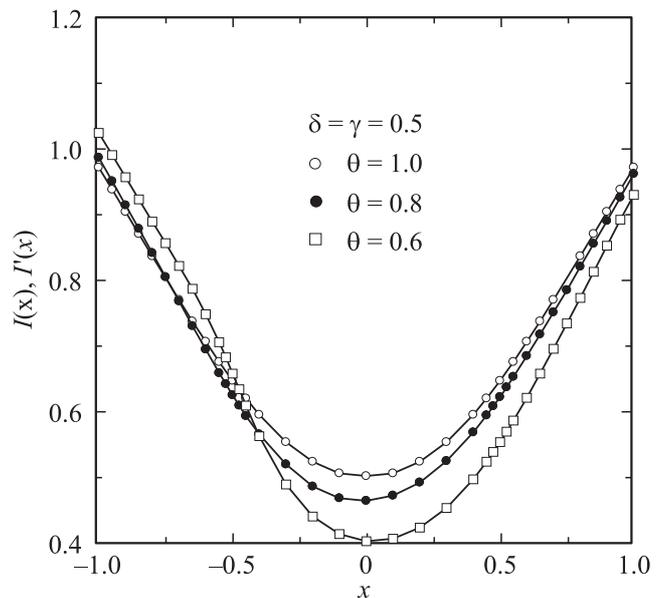


Рис. 5. Плотность состояний измятой структуры.

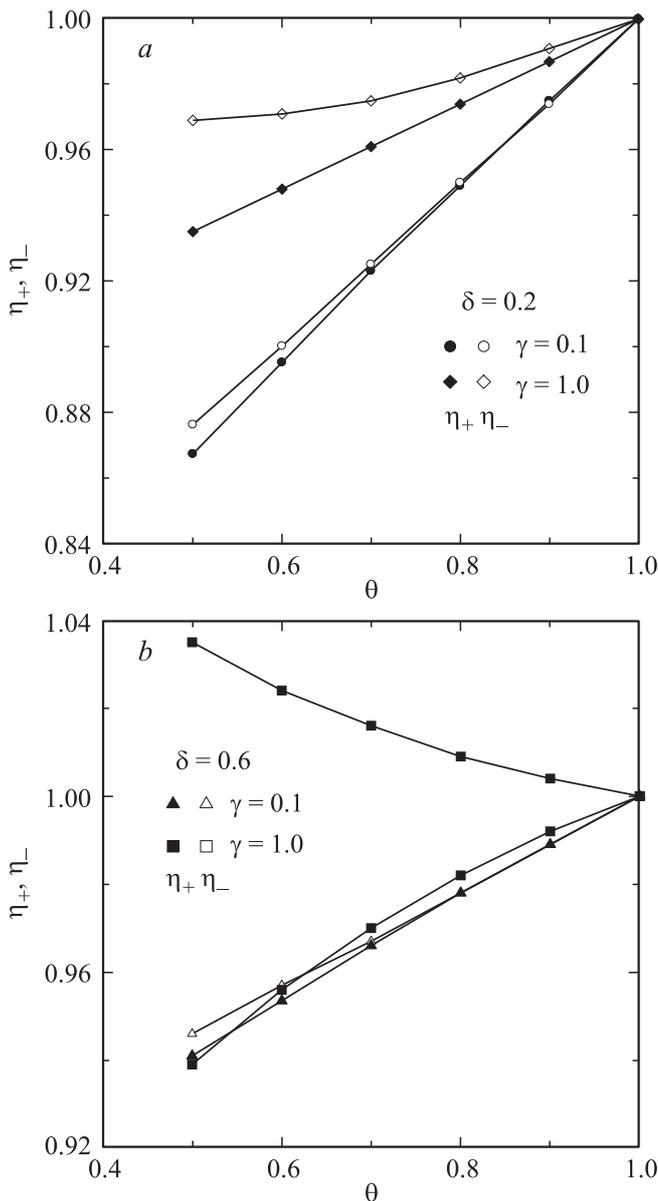


Рис. 6. Зависимость отношений η_{pm} от фактора измятости ϑ .

учете взаимодействия вторых соседей в графене или межплоскостного взаимодействия в графите электронно-дырочная симметрия исчезает (см., например, [22]).

Положим $1 - \vartheta = \alpha \ll 1$. Тогда в линейном приближении по α можно показать, что в точке $\Omega = 0$ приведенная плотность состояний измятой структуры $I'(0)$ может быть представлена в виде

$$I'(0) \approx I(0) - \alpha S(0),$$

$$S(0) = \frac{\gamma}{2\pi} \left(\ln \frac{\bar{\xi}^2 + \delta^2 + \gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2} - \frac{2\bar{\xi}^2\gamma^2}{(\delta^2 + \gamma^2)(\bar{\xi}^2 + \delta^2 + \gamma^2)} \right), \quad (16)$$

где приведенная плотность состояний плоского слоя $I(0)$ дается формулой (14). Аналогичным образом, легко показать, что $I'(x^*) \approx I(0) - \alpha S(0)$, где

$x^* + \Omega^*/t = -\delta(1 - \vartheta)/(1 + \vartheta)$, так что $I'(x^*) \approx I'(0)$. Отсюда, в частности следует, что в области $x < |x^*|$ второе слагаемое в выражении (15) для $I'(\Omega)$ имеет максимум. Этот максимум, однако, достаточно мелкий и не проявляется в масштабе рис. 5.

Рассмотрим теперь отношения $\eta_{\pm} = I'(\pm\delta)/I(\delta)$, характеризующие степень асимметрии плотности состояний измятой структуры. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 6. Для случая $1 - \vartheta = \alpha \ll 1$ приведенные плотности состояний $I'(\pm\delta) \approx I(\delta) - \alpha S(\pm\delta)$, где $I(\delta)$ дается выражением (П12), а $S(\pm\delta)$ — формулами (П16) и (П17). Считая для простоты $\bar{\xi}^2 \gg \max\{\gamma^2, \delta^2\}$, получим

$$S(\delta) \approx S(-\delta) \approx \frac{\gamma}{\pi} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\bar{\xi}^2}{\gamma(\gamma^2 + 4\delta^2)^{1/2}} - \frac{\gamma^2 + 3\delta^2}{\gamma^2 + 4\delta^2} \right), \quad (16a)$$

что соответствует зависимостям рис. 5 для $\vartheta = 0.8$ и рис. 6 для $\gamma = 0.1$. С уменьшением ϑ и увеличением γ асимметрия плотности состояний возрастает. Увеличивается также нелинейность зависимостей $\eta_{\pm}(\vartheta)$.

Оценка значений фактора измятости может быть выполнена следующим образом. Согласно (3), фактор измятости $\vartheta = \Gamma_b/\Gamma_a = (d_a/d_b)^4$. Положив для определенности $d_b = d_a + z_{\perp}$, получим $z_{\perp} = d_b(1 - \vartheta^{1/4})$. По данным [13] для эпитаксиальных слоев A_3B_5 на переходных и редкоземельных металлах значения z_{\perp} могут быть как положительными, так и отрицательными, а по величине сравнимыми с d_a и d_b (см. Supplemental Material к [13]). Вообще говоря, измятость слоев ГПС может быть унаследована ими от свободного состояния (см. В-структуры в табл. 1 и 2), а может возникнуть вследствие взаимодействия с подложкой.

6. Оценки перехода заряда и энергии связи слоя с подложкой

Оценим переход заряда между плоским слоем ГПС и металлической подложкой. Из общих соображений ясно, что в случае, когда уровень Ферми E_F металла совпадает с центром псевдощели, переход заряда отсутствует. Полагая $\gamma^2 \ll \delta^2 \ll \bar{\xi}^2$, в соответствии с (П9) аппроксимируем приведенную плотность состояний в области псевдощели выражением вида

$$I(x) \approx \frac{2\gamma}{\pi} \left(\ln(\bar{\xi}/\delta) + \frac{x^2}{\delta^2} \right). \quad (17)$$

При нулевой температуре среднее число заполнения n_{AB} на атом в слое есть

$$n_{AB} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{AB}(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi\sqrt{3}} \int_{-\infty}^{e_F} I(x) dx, \quad (18)$$

где $e_F = E_F/t$ — приведенный уровень Ферми и за нуль энергии принято значение $\varepsilon = (\varepsilon_a + \varepsilon_b)$. Отсюда следует,

что при малом смещении уровня Ферми от центра зоны в область отрицательных энергий число заполнения понижается на величину

$$\nu \approx \frac{2\gamma|e_F|}{\pi^2\sqrt{3}} \ln(\bar{\xi}/\delta), \quad (19)$$

а при смещении уровня Ферми в область положительных энергий число заполнения на ту же величину увеличивается. В первом случае слой ГПС заряжается положительно, во втором — отрицательно. Подчеркнем, что в соответствии с (18) рассматривается переход π -электронов.

Сделаем некоторые численные оценки. Будем считать, что p_z -состояния ГПС связаны σ -связью с s -состояниями металла. Соответствующий матричный элемент $V_{a(b)} = V_{sp\sigma} = \eta_{sp\sigma}(\hbar^2/m_0d^2)$, где $\eta_{sp\sigma} = 1.42$ [24,25] (об оценке матричных элементов взаимодействия адатом—подложка см. подробнее [31]). В соответствии с моделью Фриделя (см., например, [32]) положим для переходных металлов $\rho_{\text{sub}} = N_d/W_m$, где W_m — ширина зоны проводимости, $N_d = 10$. Тогда вместо (19) имеем

$$\nu \approx \frac{2N_d}{\pi\sqrt{3}} \ln(\bar{\xi}/|\Delta|) \left(\frac{\eta_{sp\sigma}}{\eta_{pp\pi}} \right)^2 \left(\frac{a}{d} \right)^4 \frac{|E_F|}{W_m}, \quad (20)$$

откуда при $a \sim d$ получим $\nu \sim 20|E_F|/W_m$. Отметим, что выражение (19) получено в предположении $|E_F| \ll t$, откуда следует, что $|E_F|/W_m \ll 1$ (значения W_m для переходных металлов приведены в [32,33]).

В рамках принятой нами модели энергия уровня Ферми $E_F = \phi_m - |\varepsilon|$, где ϕ_m — работа выхода металлической подложки, $\varepsilon = (\varepsilon_p^A + \varepsilon_p^B)/2$ и $\varepsilon_p^{A(B)}$, как и выше, есть энергия p -состояния атома $A(B)$, отсчитываемая от уровня вакуума. Согласно таблицам атомных термов (см. [23–25]) величина ε для углерода ~ 10 eV, тогда как работа выхода графена ϕ_{Gr} равна 4.3–5.1 eV [34–36]. Поэтому в оценках следует полагать $E_F = \phi_m = \phi_{AB}$, где ϕ_{AB} — работа выхода ГПС. В [12,13] показано, что наиболее перспективными подложками для формирования гексагональных 2D-слоев являются, в частности, медь и никель, работы выхода граней (100) которых равны соответственно $\phi_{Cu} = 4.59$ и $\phi_{Ni} = 5.22$ eV [37]. Таким образом, значения ϕ_{Gr} , ϕ_{Cu} и ϕ_{Ni} близки по величине, так что для эпитаксиального графена неравенство $|e_F| \ll 1$ выполняется с достаточной для оценок точностью. То же можно сказать и о 2D-соединениях III–V, так как все вычисленные в [13] значения работ выхода ϕ_{AB} гексагональных структур попадают в интервал 4.25–5.25 eV. В последних строках табл. 3 и 4 представлены оценки работы выхода собственных объемных (3D) полупроводниковых соединений $A_N B_{8-N}$, приняв $\phi_{AB} = \chi_{AB} + E_g^{AB}/2$, где первое слагаемое — сродство к электрону, второе — полуширина запрещенной зоны (см. [38,39]). Приведенные в таблицах значения ϕ_{AB} не только попадают в область 4.25–5.25 eV, но и близки к результатам расчетов [13].

В соответствии с теорией [20,21], вызванное адсорбцией монослоя ГПС изменение работы выхода металлической подложки равно

$$\Delta\phi_m = -\frac{4\pi e^2 d}{(S/2)} \Delta Z, \quad (21)$$

где e — величина заряда электрона, ΔZ — изменение заряда адсорбированного атома, равное $\pm\nu$ соответственно для перехода π -электронов из слоя в подложку и наоборот. Вновь полагая $a \sim d$, получим $|\Delta\phi_m| \sim 10(e^2/a)\nu$. Учитывая, что $e^2 = 14.4$ eV · Å и $a \sim 2$ Å, при $\nu \sim 0.01$ получаем $|\Delta\phi_m| \sim 0.7$ eV. Так как смещение уровня Ферми на поверхности металла, вызванное адсорбцией, $\Delta E_F = -\Delta\phi_m$, полученная нами оценка близка к оценке [36], равной 0.47 eV для адсорбции графена на металлах. Полученное в [13] значение перехода ~ 0.25 электрона/атом представляется на порядок завышенным. Отметим, что в общем виде

$$|\Delta\phi_m| \propto \frac{e^2 a^2}{d^3} \frac{|E_F|}{W_m}. \quad (22)$$

Следует, однако, уточнить, что в случае ГПС понимать под монослоем [21]. В модели гладкой поверхности за монослой адсорбата принимают 2D-структуру, отвечающую какой-либо плотноупакованной плоскости соответствующей 3D-структуры. В этом случае поверхностная концентрация адатомов ГПС равна $S/2$, как и принято в (21). Если же считать, что поверхность подложки представляет собой сеть глубоких потенциальных ям, то монослою отвечает ситуация, когда все ямы заняты адатомами.

Перейдем теперь к оценке энергии адсорбционной связи E_{ads} монослоя ГПС с металлическим субстратом. Согласно теории адсорбции [20,21], E_{ads} можно представить в виде суммы металлической E_{met} и ионной E_{ion} составляющих. Первая вычисляется из стандартного выражения [20,21,33]

$$E_{\text{met}} = \int_{-\infty}^{E_F} (\omega - E_F) \Delta\rho_{\text{sys}}(\omega) d\omega, \quad (23)$$

где $\Delta\rho_{\text{sys}}$ — изменение плотности состояний системы слой—подложка вследствие адсорбции. Не прибегая к вычислениям, воспользуемся для оценки E_{met} соотношением неопределенности $\Delta p_z \Delta z \sim \hbar$, где Δp_z и Δz — неопределенности импульса и координаты. Считая, что если в результате адсорбции в положении электрона свободного слоя в направлении, перпендикулярном слою, возникает неопределенность $\Delta z \sim d$, то выигрыш за счет понижения кинетической энергии есть (\hbar^2/m_0d^2) . Учтем теперь, что делокализовалась только ν электронов на атом. Тогда металлическая составляющая энергии адсорбции есть

$$E_{\text{met}} \sim -\nu \frac{\hbar^2}{m_0d^2}. \quad (24)$$

Так как $\hbar^2/m_0 = 7.62$ eV · Å², то при $d = 2$ Å и $\nu = 0.01$ получим $E_{\text{met}} \sim 0.2$ eV, что достаточно хорошо согласуется с результатами работы [13]. Составляющей $E_{\text{ion}} \sim \nu^2 e^2/4d$ пренебрегаем.

7. Заключение

Итак, в настоящей работе методом сильной связи в низкоэнергетическом приближении для π -электронов получены в аналитическом виде плотности состояний свободных и эпитаксиальных (плоских и измятых) слоев ГПС.

При записи уравнений (5) априорно предполагалось, что все адатомы $A(B)$ находятся в эквивалентных состояниях, что в теории адсорбции соответствует так называемой модели гладкой подложки [21]. Если кристаллографические характеристики 2D-слоя и поверхности субстрата существенно различны, такая ситуация может возникнуть только в том случае, когда взаимодействие атомов A и B намного сильнее их связи с подложкой. В нашей модели это соответствует случаю $\gamma \ll 1$. В проведенном анализе мы, однако, не ограничивались только малыми константами, отдавая себе отчет, что при $\gamma \sim 1$ и выше решетка ГПС должна претерпеть изменения, переходя как минимум в напряженное (деформированное) состояние, а как максимум выстраиваясь (при $\gamma \gg 1$) в структуру, аналогичную поверхностной грани субстрата. Как показано в [12,13], для монослоев A_3B_5 можно подобрать реальные пары подложка–слой, где рассогласование решеток контактирующих структур сравнительно мало.

Для описания металла мы пользовались простейшим приближением бесконечно широкой зоны. Введем модель „пьедестал“, положив $\rho_{\text{sub}}(\omega) = N_d/W_m$ при $|\omega - \varepsilon_m| \leq W_m/2$, где ε_m — энергия центра зоны проводимости, и $\rho_{\text{sub}}(\omega) = 0$ при $|\omega - \varepsilon_m| > W_m/2$. Тогда для плоских слоев $\Gamma(\omega) = \Gamma$ при $|\omega - \varepsilon_m| \leq W_m/2$ и $\Gamma(\omega) = 0$ в остальных случаях, и

$$\Lambda(\omega) = \frac{N_d V^2}{W_m} \ln \left| \frac{W_m - 2\varepsilon_m + 2\omega}{W_m + 2\varepsilon_m - 2\omega} \right|. \quad (25)$$

Если центр зоны проводимости металла ε_m расположен вблизи центра щели ГСП (начало отсчета энергии $(\varepsilon_a + \varepsilon_b) = 0$), когда $|\varepsilon_m|/W_m \ll 1$, то в области малых энергий $\Lambda(\omega) \approx (4N_d V^2/W_m^2)(\omega - \varepsilon_m)$. Ясно, что такая поправка лишь незначительно меняет плотность состояний, внося слабую асимметрию при $\varepsilon_m \neq 0$. Модель „пьедестал“, однако, позволяет, смещая уровень Ферми от энергии $(-W_m + \varepsilon_m)$ к энергии $(W_m + \varepsilon_m)$, моделировать переход от металлов начала к металлам конца d -ряда. Заменяв N_d на $N_f = 14$, можно описывать редкоземельные подложки.

Подчеркнем, что сделанные нами простые оценки ширины щелей, перехода заряда, смещения уровня Ферми и энергии адсорбции вполне в целом достаточно удовлетворительно согласуются с результатами численных расчетов. Отметим также, что настоящая работа является естественным продолжением работ по эпитаксиальному графену (см. [40] и ссылки, приведенные там). Как и в случае графена, предложенная здесь модель может служить для описания адсорбции на эпитаксиальных структурах [41], их транспортных [42,43] и термоэлектрических [44,45] свойств.

Приложение

1. Функция Грина, определяемая выражением (7), может быть переписана в виде $G^{AA(BB)} = \text{Re } G^{AA(BB)} + i \text{Im } G^{AA(BB)}$, где

$$\text{Re } G^{A(B)} = \frac{\Omega_{b(a)}(\Omega_a \Omega_b - t^2 f^2) + \Omega_{a(b)} \Gamma_{b(a)}^2}{|D|^2}, \quad (P1)$$

$$\text{Im } G^{A(B)} = \frac{\Gamma_{b(a)}(\Gamma_a \Gamma_b - t^2 f^2) + \Gamma_{a(b)} \Omega_{b(a)}^2}{|D|^2}, \quad (P2)$$

$$|D|^2 = (\Omega_a \Omega_b - t^2 f^2)^2 + \Gamma_a^2 \Gamma_b^2 + 2\Gamma_a \Gamma_b t^2 f^2 + \Gamma_a^2 \Omega_b^2 + \Gamma_b^2 \Omega_a^2. \quad (P3)$$

Здесь для простоты записи входящие в формулы аргументы ω и \mathbf{k} опущены.

2. В отсутствие связи с подложкой функции Грина (7) могут быть переписаны как

$$G^{A(B)}(\Omega, \mathbf{k}) = \frac{\Omega \mp \Delta}{(\Omega - R(\mathbf{k}))(\Omega + R(\mathbf{k}))}, \quad (P4)$$

где $\Omega = \omega - \varepsilon$, $R(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$. Тогда

$$G^A(\Omega, \mathbf{k}) + G^B(\Omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega - R(\mathbf{k}) + is} + \frac{1}{\Omega + R(\mathbf{k}) + is}, \quad (P5)$$

$s = 0^+$

и выражения (9) принимают вид

$$\rho_{AB}(\Omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi \frac{1}{(3ta/2)^2} \times \int z dz [\delta(\Omega - R(z)) + \delta(\Omega + R(z))]. \quad (P6)$$

При выводе выражения (П6) мы перешли от суммирования к интегрированию по общему правилу

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\dots) \rightarrow \frac{S}{(2\pi)^2} \int (\dots) d\mathbf{k} \quad (P7)$$

($S = 3a^2\sqrt{3}/2$ — площадь элементарной ячейки) и использовали низкоэнергетическое приближение ($z = 3taq/2$, $R(z) = \sqrt{\Delta^2 + z^2}$). Выполнив интегрирование в (П6), получим выражение (11).

3. В приведенном виде плотность состояний (12) принимает вид $\rho_{AB}^*(x) = I(x)$, где

$$I(x) = \frac{\gamma}{2\pi t} \ln \frac{\xi^4 + \xi^2 \bar{b} + \bar{c}}{\bar{c}} + \frac{|x|}{\pi t} \left(\arctg \frac{2\xi^2 + \bar{b}}{4\gamma|x|} - \arctg \frac{\bar{b}}{4\gamma|x|} \right), \quad (P8)$$

где $\bar{b} = 2(\delta^2 + \gamma^2 - x^2)$, $\bar{c} = (x^2 - \delta^2)^2 + \gamma^2(\gamma^2 + 2\delta^2 + 2x^2)$, $\xi = 3.3$. Пусть $x^2 \ll \delta^2$. Тогда

$$I(x) \approx I(0) + \frac{\gamma x^2}{\pi} \left(\frac{8\xi^2}{\bar{b}_0(2\xi^2 + \bar{b}_0)} - \frac{\xi^2}{\xi^4 + \xi^2 \bar{b}_0 + \bar{c}_0} + (\delta^2 - \gamma^2) \frac{\xi^4 + \xi^2 \bar{b}_0}{\bar{c}(\xi^4 + \xi^2 \bar{b}_0 + \bar{c}_0)} \right), \quad I(0) = \frac{\gamma}{\pi} \ln \frac{\xi^2 + \delta^2 + \gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2}. \quad (P9)$$

Полагая $\bar{\xi}$ самым большим параметром задачи, получим

$$I(x) \approx I(0) + \frac{\gamma x^2}{\pi} \frac{3\delta^2 + \gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2}. \quad (\text{П10})$$

При энергиях $x^2 = \delta^2$, отвечающих границам псевдощели ГПС, получим

$$I(\delta) = \frac{\gamma}{2\pi t} \ln \frac{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2}{\gamma^2(\gamma^2 + 4\delta^2)} + \frac{\delta}{\pi t} \left(\arctg \frac{\bar{\xi}^2 + \gamma^2}{2\gamma\delta} - \arctg \frac{\gamma}{2\delta} \right). \quad (\text{П11})$$

Вновь полагая $\bar{\xi}$ наибольшей величиной, найдем

$$I(\delta) \approx \frac{\gamma}{\pi t} \ln \frac{\bar{\xi}^2}{\gamma(\gamma^2 + 4\delta^2)^{1/2}} + \frac{\delta}{\pi t} \left(\frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\gamma}{2\delta} \right). \quad (\text{П12})$$

4. В общем случае плотность состояний эпитаксиального ГПС имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{AB}(\omega) &= \frac{1}{\pi\sqrt{3}t} \tilde{I}(\omega), \quad (\text{П13}) \\ \tilde{I}(\omega) &= \frac{\Gamma_a(\omega) + \Gamma_b(\omega)}{4\pi t} \ln \frac{|\xi^4 + \tilde{b}\xi^2 + \tilde{c}|}{\tilde{c}} \\ &+ \frac{\Gamma_a(\omega)\Omega_b^2 + \Gamma_b(\omega)\Omega_a^2 + [\Gamma_a(\omega) + \Gamma_b(\omega)]\Omega_a\Omega_b}{2\pi t C(\omega)} \\ &\times \left(\arctg \frac{2\xi^2 + \tilde{b}}{2C(\omega)} - \arctg \frac{\tilde{b}}{2C(\omega)} \right), \quad (\text{П14}) \end{aligned}$$

где $\tilde{b} = 2[\Gamma_a(\omega)\Gamma_b(\omega) - \Omega_a\Omega_b]$, $\tilde{c} = \Omega_a^2\Omega_b^2 + \Gamma_a^2(\omega)\Gamma_b^2(\omega) + \Gamma_a^2(\omega)\Omega_b^2 + \Gamma_b^2(\omega)\Omega_a^2$, $C(\omega) = \Gamma_a(\omega)\Omega_b + \Gamma_b(\omega)\Omega_a$. При $\Omega = \Omega^*$ коэффициенты \tilde{b} и \tilde{c} для случая металлического субстрата принимают вид

$$\begin{aligned} b'(\Omega^*) &= 2\vartheta \left(\Gamma^2 + \frac{4\Delta^2}{(1+\vartheta)^2} \right), \quad (\text{П15}) \\ c'(\Omega^*) &= \vartheta^2\Gamma^4 + 2\Gamma^2\Delta^2 \left(\frac{(1+\vartheta^2)^2}{(1+\vartheta)^2} - \frac{(1-\vartheta)^2}{1+\vartheta} \right) \\ &+ \frac{16\vartheta^2\Delta^4}{(1+\vartheta)^4}. \end{aligned}$$

Так как $b'(\Omega^*) > 0$, то величина $I'(\Omega^*)$ дается первым слагаемым второго из выражений (14).

5. Для измятых слоев величины приведенных плотностей состояний при $1 - \vartheta = \alpha \ll 1$ и $x = \pm\delta$ равны $I'(\pm\delta) \approx I(\delta) - \alpha S(\pm\delta)$, где $I(\delta)$ дается выражением (П11) и

$$\begin{aligned} S(\delta) &= \frac{\gamma}{\pi} \left(\frac{1}{4} \ln \frac{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2}{\gamma^2(\gamma^2 + 4\delta^2)} \right. \\ &- \frac{\gamma^2 + \delta^2}{\gamma^2 + 4\delta^2} + \frac{\gamma^2(\bar{\xi}^2 + \gamma^2 + \delta^2)}{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2} \left. \right) \\ &- \frac{2\gamma}{\pi} \frac{\bar{\xi}^2(\bar{\xi}^2 + 2\gamma^2)\delta^2}{(\gamma^2 + 4\delta^2)[(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2]}, \quad (\text{П16}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(-\delta) &= \frac{\gamma}{\pi} \left(\frac{1}{4} \ln \frac{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2}{\gamma^2(\gamma^2 + 4\delta^2)} \right. \\ &- \frac{\gamma^2 + 3\delta^2}{\gamma^2 + 4\delta^2} + \frac{\gamma^2(\bar{\xi}^2 + \gamma^2 + 3\delta^2)}{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2} \left. \right) \\ &- \frac{2\gamma}{\pi} \frac{\bar{\xi}^2\gamma\delta}{(\bar{\xi}^2 + \gamma^2)^2 + 4\gamma^2\delta^2}. \quad (\text{П17}) \end{aligned}$$

Список литературы

- [1] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen. Chem. Rev. **113**, 3766 (2013).
- [2] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. Nature **499**, 419 (2013).
- [3] Z. Sun, H. Chang. ASC Nano **8** (5), 4133 (2014).
- [4] P. Li, I. Appelbaum. Phys. Rev. B **90**, 115439 (2014).
- [5] S. Guan, S.A. Yang, L. Zhu, J. Hu, Y. Yao. arXiv: 1502.0232.
- [6] T. Brumme, M. Calandra, F. Mauri. arXiv: 1501.07223.
- [7] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci. Phys. Rev. B **80**, 155453 (2009).
- [8] T. Suzuki, Y. Yokomizo. Physica E **40**, 2820 (2010).
- [9] S. Wang. J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064602 (2010).
- [10] H.L. Zhuang, R.G. Hennig. Appl. Phys. Lett. **101**, 153109 (2012).
- [11] G. Mukhopadhyay, H. Behera. World J. Eng. **10**, 39 (2013).
- [12] H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig. Phys. Rev. B **87**, 165415 (2013).
- [13] A.K. Singh, H.L. Zhuang, R.G. Hennig. Phys. Rev. B **89**, 245431 (2014).
- [14] C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, L.-M. Liu. J. Mater. Chem. A **2**, 17971 (2014).
- [15] R.M. Feenstra, D. Jena, G. Gu. J. Appl. Phys. **111**, 043711 (2012).
- [16] J. Beheshtian, D.A. Sadeghi, M. Neek-Amal, K.H. Michel, F.M. Peeters. Phys. Rev. B **86**, 195433 (2012).
- [17] M. Neek-Amal, F.M. Peeters. Appl. Phys. Lett. **104**, 041909 (2014).
- [18] V. Zoliani, J.R. Wallbank, V.I. Fal'ko. 2D Materials **1**, 011005 (2014).
- [19] J.E. Padilha, A. Fazzio, A.J.R. da Silva. Phys. Rev. Lett. **114**, 066803 (2015).
- [20] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Изд-во „Лань“, СПб. (2014). 192 с.
- [21] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с. twirpx.com/file/1596114/
- [22] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [23] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983), т. 1, 382 с.
- [24] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 2121 (1985).
- [25] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2007. 96 с. twirpx.com/file/1014608/
- [26] H. Mousavi. ФТП **48**, 636 (2015).
- [27] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim. Nature **438**, 201 (2005).
- [28] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006).

- [29] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ, **57**, 1654 (2015).
- [30] S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Hwang, E. Rossi. Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).
- [31] С.Ю. Давыдов. ФТП **46**, 204 (2012).
- [32] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.
- [33] T.L. Einstein, J.R. Schrieffer. Phys. Rev. B **7**, 3629 (1973).
- [34] A. Mattausch, O. Pankratov. Phys. Rev. Lett. **99**, 076 802 (2007).
- [35] K.T. Chan, L.B. Neaton, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **77**, 235 430 (2008).
- [36] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van der Brink, P.J. Kelly. Phys. Rev. Lett. **101**, 026 803 (2008).
- [37] Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [38] С.Ю. Давыдов. ФТП **41**, 718 (2007).
- [39] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. Поверхности и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990). 488 с.
- [40] С.Ю. Давыдов. ФТП **47**, 97 (2013).
- [41] С.Ю. Давыдов. ФТТ **56**, 1430 (2014).
- [42] З.З. Алисултанов. Письма в ЖТФ **39**, 13, 32 (2013).
- [43] С.Ю. Давыдов. ФТТ **56**, 816 (2014).
- [44] З.З. Алисултанов. Письма в ЖЭТФ **98**, 121 (2013).
- [45] Z.Z. Alisultanov. Physica E **69**, 89 (2015).