

08.3

## Электронный спектр капсулированных монослоев: аналитические результаты

© С.Ю. Давыдов

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

Поступило в Редакцию 1 марта 2021 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2021 г.

Принято к публикации 10 апреля 2021 г.

Методом функций Грина получен закон дисперсии для монослоя, заключенного между двумя кристаллическими обкладками. Подробно обсуждаются режимы слабого и сильного взаимодействия монослоя с окружением. Для систем графен, гексагональный нитрид бора–металлический монослой–политип карбида кремния получены выражения для эффективных масс электронов. Показано, что с увеличением ширины запрещенной зоны политипа SiC эффективная масса уменьшается.

**Ключевые слова:** закон дисперсии, эффективная масса, графен, гексагональный нитрид бора.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.13.51124.18749

Понятие капсуляции пришло из химии, где оно применялось к инородной молекуле, заключенной в макромолекулу, выступающую в качестве контейнера, или клетки. Переходя к твердотельным структурам, упомянем капсулированные наночастицы; чаще всего это частицы металла, покрытые неметаллической оболочкой [1–3]. В настоящей работе обратимся к вертикальным капсулированным структурам, состоящим из центрального монослоя (ML) и двух кристаллических обкладок. Хорошо известным примером такого рода структур являются интеркалированные ML [4–7]. Здесь мы рассмотрим общий случай капсулированной структуры, схема которой приведена на рисунке, для чего используем адсорбционный подход к проблеме (см., например, работу [8] и ссылки в ней). В этом подходе влияние обкладок сводится к сдвигу и уширению электронных состояний капсулированного слоя, а конкретная геометрическая структура интерфейсов не учитывается. Одним из главных достоинств такой модели является возможность получения аналитических результатов.

Начнем с изолированного атома  $A$ , характеризуемого одноэлектронной орбиталью с энергией  $\varepsilon_a$ , взаимодействующего с полубесконечными решетками SIL1 и SIL2 (см. рисунок). Гамильтониан такой системы в бесспиновом приближении имеет вид

$$H_A = \varepsilon_a \hat{n}_a + \sum_{k_1} \varepsilon_{k_1} \hat{n}_{k_1} + \sum_{k_2} \varepsilon_{k_2} \hat{n}_{k_2} + \sum_{k_1} (V_{k_1 a} c_{k_1}^+ a + h.c.) + \sum_{k_2} (V_{k_2 a} c_{k_2}^+ a + h.c.). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_{k_{1(2)}}$  — закон дисперсии электронов в SIL1 (SIL2), где под  $k_{1(2)}$  понимается не только волновой вектор  $\mathbf{k}_{1(2)}$ , но и соответствующие зонные индексы;  $\hat{n}_a = a^+ a$  — оператор числа заполнения атома  $A$ ;  $a^+$  и  $a$  — операторы рождения и уничтожения

электрона в состоянии  $|a\rangle$ ;  $\hat{n}_{k_{1(2)}} = c_{k_{1(2)}}^+ c_{k_{1(2)}}$ ;  $c_{k_{1(2)}}^+$  и  $c_{k_{1(2)}}$  — аналогичные операторы для состояния  $|\mathbf{k}_{1(2)}\rangle$ ;  $V_{k_{1(2)}a}$  — матричный элемент взаимодействия атома  $A$  с  $\mathbf{k}_{1(2)}$ -состояниями SIL1 (SIL2), *h.c.* — эрмитово-сопряженные слагаемые. Гамильтониан  $H_B$  атома  $B$  с орбиталью  $\varepsilon_b$  получаем из гамильтониана  $H_A$  при соответствующей замене нижних индексов и операторов  $a^+$  ( $a$ ) на  $b^+$  ( $b$ ). Гамильтониану  $H_{A(B)}$  отвечает функция Грина  $g_{A(B)}^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_{a(b)} - \Lambda_{A(B)}(\omega) + i\Gamma_{A(B)}(\omega)$ , где функция уширения  $\Gamma_{A(B)}(\omega) = \sum_{i=1,2} \Gamma_{ia(b)}(\omega)$ ,

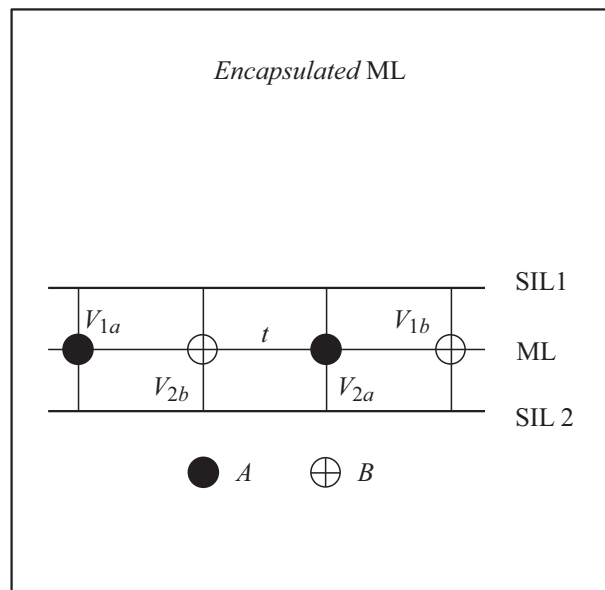


Схема капсулированной структуры: монослой (ML), заключенный между двумя полубесконечными решетками SIL1 и SIL2. Физический смысл матричных элементов  $t$  и  $V_{ij}$  ( $i$  относится к обкладкам,  $j$  — к атомам ML) пояснен в тексте.

$\Gamma_{1(2)a(b)} = \pi V_{1(2)a(b)}^2 \rho_{a(b)}(\omega)$ , а функция сдвига  $\Lambda_{A(B)}(\omega) = \sum_{i=1,2} \Lambda_{ia(b)}(\omega)$  является гильберт-трансформантой функции уширения,  $V_{1(2)a(b)}$  — усредненные по зоне Бриллюэна 1 (2) матричные элементы взаимодействия атома  $A(B)$  с SIL1 (SIL2),  $\rho_{a(b)}(\omega)$  — плотность состояний SIL1 (SIL2),  $\Lambda_{1a(b)}(\omega)$  и  $\Lambda_{2a(b)}(\omega)$  — функции сдвига, являющиеся гильберт-трансформантами соответствующих функций уширения,  $\omega$  — энергия.

Построим из атомов  $A$  и  $B$  двумерную решетку и включим между ближайшими соседями  $\langle i, j \rangle$  взаимодействие  $H_{AB} = -t \sum_{\langle i, j \rangle} (a_i^+ b_j + h.c.)$ , где  $t$  — энергия перескока электрона. Тогда по аналогии с результатами работы [8] получим функцию Грина

$$G_{A(B)}(\omega, \mathbf{k}) = N_{B(A)}(\omega) / D(\omega, \mathbf{k}),$$

где  $N_{A(B)}(\omega) = \Omega_{A(B)} + i\Gamma_{A(B)}(\omega)$ ,  $D(\omega, \mathbf{k}) = (\Omega_A + i\Gamma_A(\omega))(\Omega_B + i\Gamma_B(\omega)) - t^2 f^2(\mathbf{k})$ ,  $f(\mathbf{k})$  — функция волнового вектора  $\mathbf{k}$ , определяемая геометрией ML,  $\Omega_{A(B)} = \omega - \tilde{\varepsilon}(\omega) \mp \tilde{\Delta}(\omega)$ ,  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = (\tilde{\varepsilon}_a + \tilde{\varepsilon}_b)/2$ ,  $\tilde{\Delta}(\omega) = |\tilde{\varepsilon}_a - \tilde{\varepsilon}_b|/2$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{a(b)} = \varepsilon_{a(b)} + \Lambda_{A(B)}(\omega)$ . Электронный спектр определяется исходя из условия  $\text{Re}D(\omega, \mathbf{k}) = 0$ , которое сводится к уравнению

$$\omega = \tilde{\varepsilon}(\omega) \pm \tilde{R}(\omega, \mathbf{k}), \quad \tilde{R}(\omega, \mathbf{k}) = \sqrt{\tilde{\Delta}^2(\omega) + t^2 f^2(\mathbf{k})}. \quad (2)$$

Подчеркнем, что полученные результаты справедливы и в случае, когда SIL1 и/или SIL2 являются 2D-структурами. При этом вместо трехмерных плотностей состояний  $\rho_{a(b)}(\omega)$  (обычно, модельных) нужно использовать двумерные плотности состояний, вычисленные исходя из закона дисперсии.

Рассмотрим два теоретически важных и технологически реализуемых частных случая слабой и сильной связи ML с обкладками. Полагая в первом случае  $V_{1(2)a}^2, V_{1(2)b}^2 \ll t^2$ , получим в нулевом приближении дисперсию  $\omega_{\pm}^0(\mathbf{k}) = \tilde{\varepsilon} \pm R(\mathbf{k})$ , где  $R(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta^2 + t^2 f^2(\mathbf{k})}$ ,  $2\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_a + \varepsilon_b$  и  $2\Delta = |\varepsilon_a - \varepsilon_b|$ . В первом приближении

$$\omega_{\pm}(\mathbf{k}) = \omega_{\pm}^0(\mathbf{k}) + [(1 \pm \Theta(\mathbf{k}))\Lambda_{A\pm}^0(\mathbf{k}) + (1 \mp \Theta(\mathbf{k}))\Lambda_{B\pm}^0(\mathbf{k})]/2, \quad (3)$$

где  $\Lambda_{A(B)\pm}^0(\mathbf{k}) \equiv \Lambda_{A(B)}(\omega_{\pm}^0(\mathbf{k}))$ ,  $\Theta(\mathbf{k}) = \Delta/R(\mathbf{k})$ . Если  $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon$ , то  $\omega(\mathbf{k}) = \omega^0(\mathbf{k}) + \Lambda^0(\mathbf{k})$  и  $\omega^0(\mathbf{k}) = \varepsilon - t f(\mathbf{k})$ . При этом зона Бриллюэна в 2 раза расширяется по сравнению со случаем  $\varepsilon_a \neq \varepsilon_b$ . В режиме сильной связи  $V_{1(2)a}^2, V_{1(2)b}^2 \gg t^2$  в нулевом приближении  $\Omega_{A(B)} = 0$  получаем уровни  $\omega_a^0$  и  $\omega_b^0$ . Полагая  $\omega_a^0 > \omega_b^0$ , в первом приближении имеем

$$\omega_{a(b)}(\mathbf{k}) = \omega_{a(b)}^0 \pm t^2 f^2(\mathbf{k}) / |\tilde{\Delta}(\omega_{a(b)}^0)|, \quad (4)$$

где  $\tilde{\Delta}(\omega_{a(b)}^0) \neq 0$  ( $a \neq b$ ). При  $\omega_a^0 = \omega_b^0 = \omega^*$  получаем  $\omega(\mathbf{k}) = \omega^* - t f(\mathbf{k})$ .

Рассмотрим ML, сформированный атомами металлических элементов ( $a = b$ ). В [9] показано, что энергетически выгодной для металлов 2D-структурой является треугольная решетка, для которой

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(k_x a_0) + 4 \cos(k_x a_0 / 2) \cos(\sqrt{3} k_y a_0 / 2),$$

где  $a_0$  — расстояние между ближайшими атомами 2D-металла [10]. Для свободного ML вблизи дна зоны имеем  $\omega^0(\mathbf{k}) \approx \varepsilon - 6t + 3tk^2 a_0^2 / 2$ , так что эффективная масса электрона 2D-металла  $m_{2DM} = \hbar^2 / 3ta_0^2$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка. Воспользовавшись выражением (4), оценим поправку первого порядка  $\mu^{-1} = m^{-1} - m_{2DM}^{-1}$  к обратной эффективной массе  $m^{-1} = \hbar^{-2} \partial^2 \omega(k) / \partial k^2$  капсулированного ML. В качестве SIL1 возьмем однослойный графен ( $Gr$ ), в качестве SIL2 — политип SiC. Работа выхода графена  $\phi_{Gr} \approx 4.8$  eV [11] совпадает с отсчитываемой от уровня вакуума энергией центра запрещенной зоны  $E_0 = 4.8$  eV политипа  $4H$ -SiC [12], которую в дальнейшем положим равной нулю (то же значение  $E_0$  является средним для всего ряда политипов  $3C$ -SiC  $\rightarrow$   $2H$ -SiC, рассмотренных в [12]).

В режиме слабой связи ML с обкладками имеем

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega^0(\mathbf{k}) + \Lambda_1(\omega^0(\mathbf{k})) + \Lambda_2(\omega^0(\mathbf{k})),$$

где для графеноподобного соединения  $\Lambda_1(\omega) = (2V_1^2 \omega' / \xi_{Gr}^2) \ln[|\Delta^2 - (\omega')^2| / (\xi_{Gr}^2 + \Delta^2 - (\omega')^2)]$  [12], для SiC-политипов  $\Lambda_2(\omega) = V_2^2 \rho_{SiC} \ln|(\omega'' - E_g/2) / (\omega''_0 + E_g/2)|$  [13],  $\omega' = \omega - \phi_{Gr}$ ,  $\omega'' = \omega - E_0$ ,  $\rho_{SiC} = 4/W_{SiC}$  — плотность состояний валентной и проводящей зон SiC шириной  $W_{SiC}$ . Полагая  $\mu^{-1} = \mu_1^{-1} + \mu_2^{-1}$ , получим

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{6a_0^2 t V_1^2 L_{Gr}}{\hbar^2 \xi_{Gr}^2}, \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{3a_0^2 t E_g \rho_{SiC} V_2^2}{\hbar^2 |W_{bot}^2 - E_g^2/4|}, \quad (5)$$

где  $L_{Gr} = 2\xi_{Gr}^2 / |\xi_{Gr}^2 - W_{bot}^2| + \ln[W_{bot}^2 / |\xi_{Gr}^2 - W_{bot}^2|]$ ,  $\xi_{Gr} = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t_{Gr}}$ ,  $t_{Gr}$  — энергия перескока электрона между ближайшими атомами графена,  $W_{bot} = (\varepsilon - 6t)$  — энергия дна зоны ML. Для слабой связи  $m_{2DM}/\mu \ll 1$  и  $m \approx m_{2DM}(1 - m_{2DM}/\mu)$ . Далее, работа выхода металлических граней W(100), Eu(100), Fe(111), Mo(111), Nb(110), Ag(111), Ta(110), Zn(0001) близка к  $\phi_{Gr}$  [14]. Для  $d$ -металлов с  $N_d$  электронами  $W_{bot} \approx -9N_d t / 10$ ,  $t = 16.2(\hbar^2 r_d^3 / m_e a_0^3)$ , где  $r_d$  — радиус  $d$ -состояния,  $m_e$  — масса свободного электрона [15]. Если вместо  $Gr$  взять гексагональный нитрид бора ( $h$ -BN), для которого  $\phi_{h-BN} \sim \phi_{Gr}$  [16],  $t_{h-BN} \approx t_{Gr} \approx \Delta$  [17], то в выражении (5) для  $\mu_1$  нужно заменить  $L_{Gr}$  на

$$L_{h-BN} = 2(\xi_{Gr}^2 + \Delta^2) / (\xi_{Gr}^2 + \Delta^2 - W_{bot}^2) + \ln[(W_{bot}^2 - \Delta^2) / (\xi_{Gr}^2 + \Delta^2 - W_{bot}^2)].$$

Исходные параметры и вычисленные значения  $t$  и  $\eta = (V_2/V_1)^2 (\mu_2/\mu_1)$  приведены в таблице (мы положили  $W_{SiC} = 10$  eV,  $E_g = 3$  eV и учли, что величины  $a_0$  для 2D-в 3D-металлов практически совпадают [10]). Поскольку

Параметры монослоя ( $N_d$  — число  $d$ -электронов [17],  $a_0$  — расстояние между ближайшими соседями [18],  $r_d$  — радиус  $d$ -состояния [17],  $t$  — энергия перескока,  $\eta = (V_2/V_1)^2(\mu_2/\mu_1)$ ,  $m_{2DM}/m_e$  — относительная эффективная масса электрона в свободном ML,  $m_e$  — масса свободного электрона)

Параметр	ML ( $N_d$ )					
	Nb (4)	Ta (4)	Mo (5)	W (5)	Fe (7)	Ag (10)
$a_0$ , Å	2.86	2.86	2.72	2.74	2.48	2.89
$r_d$ , Å	1.28	1.34	1.20	1.27	0.80	0.89
$t$ , eV	1.35	1.55	1.43	1.64	0.67	0.43
$\eta(Gr)$	0.54	1.06	2.08	4.08	0.26	0.14
$\eta(h\text{-BN})$	0.30	0.78	1.69	3.39	0.03	0.08
$m_{2DM}/m_e$	0.23	0.20	0.24	0.21	0.62	0.71

максимальное значение  $E_g = 3.33$  eV ( $2H\text{-SiC}$ ) [12], для всех металлов  $W_{bot}^2 > E_g^2/4$ . Следовательно, с увеличением гексагональности в ряду  $3C\text{-SiC} \rightarrow 2H\text{-SiC}$  [12] поправка  $\mu_2$  с ростом  $E_g$  убывает, что ведет к уменьшению эффективной массы электронов в ML. Отношения  $\eta$  максимальны для металлов середины  $d$ -рядов. В случае сильной связи дисперсия  $\omega(\mathbf{k}) = \omega^* - t f(\mathbf{k})$ , так что  $m = m_{2DM}$ . Значения  $m_{2DM}$  приведены в таблице.

Итак, в настоящей работе мы предложили простую схему для описания электронной структуры капсулированного монослоя, позволившую впервые получить аналитические выражения для эффективных масс электронов и оценить их величину для ряда случаев, представляющих, на наш взгляд, практический интерес. Аналогичным образом могут быть оценены характеристики наборов различных двумерных слоев, образующих вертикальные структуры.

Предложенная бесструктурная модель, как и всякая модель, помимо плюсов имеет и свои минусы. Так, например, в рамках теории сильной связи продемонстрировано, что учет геометрии контакта между графеном и гексагональным нитридом бора ведет к возникновению муаровых эффектов [18,19] и дополнительных особенностей в плотности состояний [20], проявляющихся в эксперименте [21]. Подобные эффекты не учитываются не только нашей простой моделью, но и DFT-расчетами из первых принципов. Отметим, однако, что в [18–20] какая-либо информация об эффективных массах отсутствует.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Farrusseng, A. Tuel, *New J. Chem.*, **40**, 3933 (2016). DOI: 10.1039/c5nj02608c
- [2] K. Hu, T. Ohto, L. Chen, J. Han, M. Wakisaka, Y. Nagata, J. Fujita, Y. Ito, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1539 (2018). DOI: 10.1021/acsenerylett.8b00739
- [3] C. Gao, F. Lyu, Y. Yin, C. Gao, F. Lyu, Y. Yin, *Chem. Rev.*, **121**, 834 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00237>
- [4] M.S. Stark, K.L. Kuntz, S.J. Martens, S.C. Warren, *Adv. Mater.*, **31**, 1808213 (2019). DOI: 10.1002/adma.201808213
- [5] M. Laipan, L. Xiang, J. Yu, B.R. Martin, R. Zhu, J. Zhu, H. He, A. Clearfield, L. Sun, *Prog. Mater. Sci.*, **109**, 10063 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100631>
- [6] W. Zhou, P.H.-L. Sit, *ACS Omega*, **5**, 18289 (2020). <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c01950>
- [7] Y. Wang, V.H. Crespi, arXiv: 2011.01914.
- [8] С.Ю. Давыдов, *ФТТ*, **59** (8), 1650 (2017). DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44772.02 [Пер. версия: 10.1134/S1063783417080078].
- [9] J. Nevalaita, P. Koskinen, *Phys. Rev. B*, **97**, 035411 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.035411>
- [10] T. Hanisch, B. Kleine, A. Ritzl, E. Müller-Hartmann, *Ann. Phys.*, **4**, 303 (1995). DOI: 0.1002/andp.19955070405
- [11] S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Raidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, Th. Seyller, *2D Mater.*, **4**, 015043 (2016). DOI: 10.1088/2053-1583/4/1/015043
- [12] С.Ю. Давыдов, *ФТП*, **53** (5), 706 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47568.8995 [Пер. версия: 10.1134/S106378261905004X].
- [13] С.Ю. Давыдов, *ФТП*, **51** (2), 226 (2017). DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44110.8336 [Пер. версия: 10.1134/S1063782617020051].
- [14] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991), с. 567.
- [15] У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел* (Мир, М., 1983), гл. 20.
- [16] S. Thomas, M.S. Manju, K.M. Ajith, S.U. Lee, M.A. Zaem, *Physica E*, **123**, 114180 (2020). <http://www.elsevier.com/locate/physce>
- [17] С.Ю. Давыдов, *ФТТ*, **60** (9), 1815 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46404.045 [Пер. версия: 10.1134/S1063783418090081].
- [18] P. Moon, M. Koshino, *Phys. Rev. B*, **90**, 155406 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155406
- [19] M. Koshino, *New J. Phys.*, **17**, 015014 (2015). DOI: 10.1088/1367-2630/17/1/015014
- [20] G.J. Slotman, M.M. van Wijk, P.-L. Zhao, A. Fasolino, M.I. Katsnelson, S. Yuan, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 186801 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.186801
- [21] L.A. Ponomarenko, R.V. Gorbachev, G.L. Yu, D.C. Elias, R. Jalil, A.A. Patel, A. Mishchenko, A.S. Mayorov, C.R. Woods, J.R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B.A. Piot, M. Potemski, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, F. Guinea, V.I. Fal'ko, K. Geim, *Nature*, **497**, 594 (2013). <https://doi.org/10.1038/nature12187>