

СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МИНИЩЕЛИ В КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБКАХ Si (*n*, *n*)

© 2019 г. П. Н. Дьячков¹, *, И. А. Бочков¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.04.2018 г.

После доработки 16.04.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн с учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитано электронное строение металлических кремниевых нанотрубок Si (*n*, *n*). Расчеты предсказывают образование минищелей в гексагональных кремниевых нанотрубках с энергиями $1.89 \geq E_g \geq 0.34$ эВ при $5 \leq n \leq 20$, обусловленных взаимодействием спина электронов с их орбитальным моментом, связанным с вращением электронов вокруг оси трубки.

Ключевые слова: кремниевые нанотрубки, зонная структура, спин-орбитальное взаимодействие, минищели, метод цилиндрических волн, моделирование

DOI: 10.1134/S0044457X19010069

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки – один из удивительных материалов, открытых в начале 90-х годов. Они находят многочисленное применение в молекулярной электронике вплоть до создания компьютеров на таких трубках [1, 2]. Существуют нанотрубки различного диаметра и хиральности, свойства которых варьируются в широких пределах – от полупроводниковых до металлических в зависимости от их геометрии, т.е. от их построения путем свертывания графеновой ленты. Позднее было отмечено, что аналогичным образом могут быть построены кремниевые нанотрубки: путем свертывания силицена [3–8] – монослоя из кремниевых шестиугольников (рис. 1). Кремниевые нанотрубки получают экспериментально различными способами [9–13]. Их предлагают использовать для создания полевых транзисторов, волноводов, оптоэлектронных элементов, высокочувствительных химических и биологических сенсоров, для замены графита в литий-ионных аккумуляторах, для эффективного хранения водорода, для создания гетеропереходов путем объединения углеродных и кремниевых нанотрубок [14–23].

Поскольку кремниевые и углеродные нанотрубки обладают одинаковой цилиндрической структурой и топологией сетки химических связей, а углерод и кремний принадлежат к одной группе элементов в Периодической таблице, можно ожидать появления определенной аналогии между свойствами углеродных и кремниевых

нанотрубок. Несмотря на небольшой атомный номер атома С, в углеродных нанотрубках из-за их цилиндрической структуры наблюдается довольно сильное спин-орбитальное взаимодействие, которое должно быть еще более выражено в кремниевых аналогах.

Цель настоящей работы – методами квантовой химии изучить образование спиновых минищелей в металлических гексагональных кремниевых нанотрубках Si (*n*, *n*). В литературе имеется несколько примеров неэмпирических расчетов зонной структуры кремниевых нанотрубок, но выполненных в пренебрежении эффектами спин-орбитального взаимодействия [24–29].

МЕТОД РАСЧЕТА

В работе применяли метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [30–34]. Для учета спин-орбитального взаимодействия использовали гамильтониан вида:

$$H = H_0 + H_{s-o}. \quad (1)$$

Первое слагаемое соответствует нерелятивистскому оператору Гамильтона, второе – оператору спин-орбитального взаимодействия.

Поскольку нерелятивистский член гамильтониана дает основной вклад в энергию, сначала мы рассчитывали собственные функции $\psi_{n,k}^0(r)$ и собственные значения $E_n^0(k)$ нерелятивистского гамильтониана. Затем базис удваивали за счет вклю-

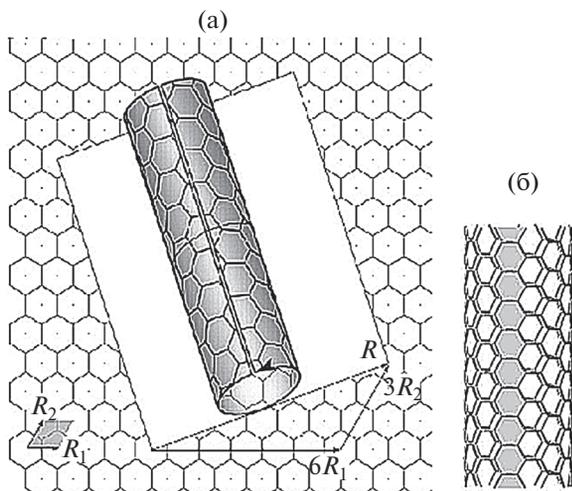


Рис. 1. Построение нанотрубки путем скручивания ленты, вырезанной из гексагональной решетки (а), и пример нанотрубки (n, n) типа “кресло” (б).

чения спиновых функций: $\psi_{n,k}^0(r, \chi) = \psi_{n,k}^0(r) \chi$, где $\chi = \alpha$ или β – чисто спиновые функции. Оставалось вычислить в спинорном базисе $\psi_{n,k}^0(r) \alpha$, $\psi_{n,k}^0(r) \beta$ матричные элементы:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n_2,k}^0(r) \chi_2 | H | \psi_{n_1,k}^0(r) \chi_1 \rangle = \\ & = E_{n_1}^0(k) \delta_{n_2, n_1} \delta_{\chi_2, \chi_1} + \langle \psi_{n_2,k}^0(r) \chi_2 | H_{S-O} | \psi_{n_1,k}^0(r) \chi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Энергии и волновые функции находили диагонализацией этой матрицы.

Для одноэлектронного потенциала $V(r)$ использовали приближение функционала локальной плотности и считали, что этот потенциал, описывающий суммарное влияние всех электронов и ядер системы на рассматриваемый электрон, сферически симметричен в области атомов и постоянен в пространстве между ними. Постоянный потенциал межсферной области выбирали за начало отсчета энергии. Поскольку движение электронов в нанотрубках ограничено цилиндрическим слоем атомной толщины, в методе предполагалось, что атомы Si расположены внутри непроницаемого для электронов цилиндрического потенциального барьера, который отделяет область трубки от вакуумной области. По аналогии с расчетами углеродных нанотрубок толщину этого слоя (3.2 Å) считали равной полусумме атомного ковалентного и ван-дер-ваальсового диаметров кремния. Такой потенциал называется цилиндрическим маффин-тин потенциалом, а области пространства, где потенциал сферически симметричен, – маффин-тин сферами. Длины связей Si–Si (2.22 Å) были взяты, как в силицене.

В пространстве между сферами, где потенциал постоянен, оператор спин-орбитального взаимо-

действия равен нулю, а для сферически симметричного потенциала $V_{\alpha_{MT}}(\rho)$ в области каждой маффин-тин сферы этот оператор может быть записан с использованием оператора углового момента следующим образом:

$$\begin{aligned} H_{S-O} &= \frac{1}{c^2} \sigma [(\nabla V_{\alpha_{MT}}) \times p] = \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{\alpha_{MT}}}{d\rho} \sigma L = \\ &= \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{\alpha_{MT}}}{d\rho} \left(\frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь использованы атомные единицы, c – скорость света, p – оператор импульса, σ – матрицы Паули. Действие спинового оператора на функции α и β описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \sigma_+ \alpha &= 0, \quad \sigma_- \alpha = 2\beta, \quad \sigma_z \alpha = \alpha, \\ \sigma_+ \beta &= 2\alpha, \quad \sigma_- \beta = 0, \quad \sigma_z \beta = -\beta. \end{aligned} \quad (4)$$

Действие оператора углового момента на сферические гармоники:

$$\begin{aligned} L_z Y_{lm}(\theta\phi) &= m Y_{lm}(\theta\phi), \\ L_{\pm} Y_{lm}(\theta\phi) &= [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} Y_{lm \pm 1}(\theta\phi) \end{aligned} \quad (5)$$

не затрагивает радиальной части волновой функции.

В результате интеграл $\langle \psi_{n_2,k}^0(r) \chi_2 | H_{S-O} | \psi_{n_1,k}^0(r) \chi_1 \rangle$ можно записать как произведение интегралов по радиальной и угловым переменным. Окончательные формулы для нанотрубок приведены в работах [33, 34].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В качестве примера результатов расчетов на рис. 2 показаны энергетические зоны нанотрубки Si (5, 5) для области уровня Ферми. Результатом спин-орбитального взаимодействия является образование минищели на уровне Ферми. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия зоны связывающих (π) и разрыхляющих (π^*) состояний пересекаются на уровне Ферми. Из-за спин-орбитального взаимодействия существенно меняется вид законов дисперсии электронов в области уровня Ферми. Две пересекающиеся прямые превращаются в две параболы, одна из которых соответствует валентной зоне и обращена вниз, а другая – зоне проводимости и обращена вверх. Орбитальное вырождение в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости снимается, между этими состояниями образуется щель, и металлический характер зонной структуры нанотрубки, предсказываемый нерелятивистскими расчетами, разрушается; соединение оказывается узкозонным полупроводником. Для трубки (5, 5) энергия спин-орбитальной щели равна 1.89 мэВ. В табл. 1 представлены энергии спин-орбитальных щелей на уровне Ферми в нанотрубках Si (n, n) с $n = 5-20$. Можно видеть, что величины

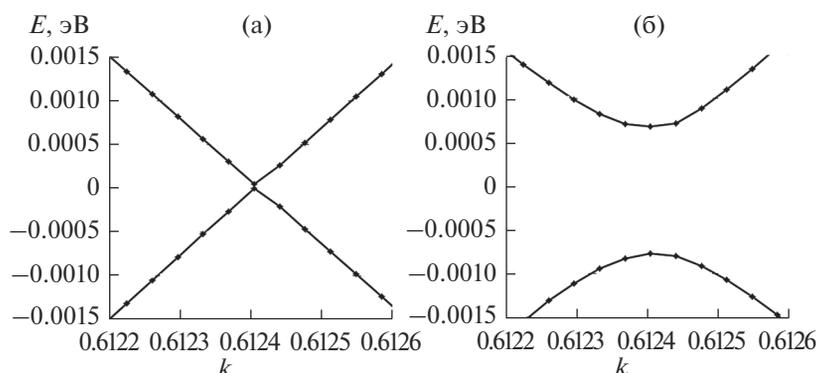


Рис. 2. Дисперсионные кривые нанотрубки Si (5, 5) в области уровня Ферми, рассчитанные в пренебрежении (а) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (б). Уровень Ферми при $E = 0$.

щелей лежат в интервале 1.89–0.34 мэВ и увеличение диаметра нанотрубки сопровождается уменьшением спин-орбитальной щели, энергия которой обратно пропорциональна индексу n (рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты имеют простое качественное объяснение. В нанотрубках из-за их цилиндрической структуры расположенные вблизи уровня Ферми электронные состояния можно описать как отвечающие вращению электронов вокруг оси нанотрубки в направлении движения часовой стрелки и в противоположном направлении. Возникающий при таком движении электронов магнитный момент по абсолютной величине не зависит от направления вращения и ориентирован вдоль оси системы в противоположных направлениях, а основное состояние характеризуется двукратным орбитальным вырождением. Электрон кроме электрического заряда обладает спином – собственным угловым моментом, как если бы он вращался вокруг собственной оси. Возможны два спиновых состояния электрона, различающихся направлением магнитного момента. Орбитальный магнитный момент может суммироваться со спиновым магнитным моментом, что должно приводить к изменению зонной структуры, в частности к расщеплению вырожденных состояний и модификации электрических и оптических свойств соединения. Такое расщепление уровней в углеродных нанотрубках наблюдается экспериментально [35], количественно оно описывается теоретически в рамках квантово-химического метода ЛПЦВ [34]. Из-за большой кривизны поверхности нанотрубок малого радиуса движение электронов по круговой орбите сопровождается образованием большого орбитального момента, что приводит к сильному спин-орбитальному взаимодействию в нанотрубках. Например, в углеродных трубках спин-орбитальное расщепление зон на два порядка больше, чем в плоском

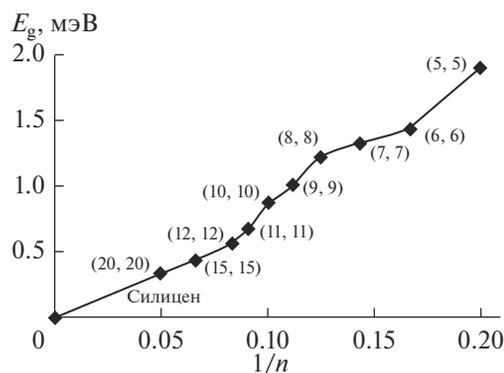


Рис. 3. Зависимость энергии спиновой щели на уровне Ферми в кремниевых нанотрубках (n, n) от параметра n .

слое графита. Для силицена данные рис. 3 также предсказывают практически нулевую щель. Щели в кремниевых трубках в ~ 10 раз больше, чем в углеродных [34]. Это вполне коррелирует с соотношением между константами спин-орбитального

Таблица 1. Энергия спин-орбитальных щелей в кремниевых нанотрубках (n, n) типа “кресло”

Нанотрубка	Энергия, мэВ	Нанотрубка	Энергия, мэВ
(5, 5)	1.89	(11, 11)	0.67
(6, 6)	1.44	(12, 12)	0.56
(7, 7)	1.33	(15, 15)	0.43
(8, 8)	1.21	(20, 20)	0.34
(9, 9)	1.0	Силицен	0*
(10, 10)	0.87		

* Для силицена результат получен интерполяцией данных рис. 3.

взаимодействия: 211 см^{-1} для кремния и 29 см^{-1} для углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 17-303-50022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shulaker M.* // Nature. 2013. V. 501. P. 526.
2. *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Physical Properties of Carbon Nanotubes. L.: Imperial College Press, 1998.
3. *Takeda K., Shiraishi K.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 14916.
4. *Aufray B., Vizzini A., Oughaddou H.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 183102.
5. *Liu C.-C., Feng W., Yao Y.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 076802.
6. *Vogt P.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 155501.
7. *Ezawa M.* // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 033003.
8. *Ezawa M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2012. V. 81. P. 064705.
9. *Sha J., Niu J., Ma X. et al.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1219.
10. *De Crescenzi M., Castrucci P., Scarselli M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 231901.
11. *Perepichka D.F., Rosei F.* // Small. 2006. V. 2. P. 22.
12. *Grünzel T., Lee Y.J., Kuepper K. et al.* // J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 655.
13. *De Crescenzi M., Castrucci P., Scarselli M.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 231901.
14. *Wu H., Chan G., Choi J.W.* // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 310.
15. *Sha J., Niu J.J., Ma X.Y.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1219.
16. *Park M.H., Kim M.G., Joo J.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 3844.
17. *Song T., Xia J., Lee J.-H.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1710.
18. *Li C., Liu Z.T., Gu C. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 18. P. 228.
19. *Yoo J.-K., Kim J., Jung Y.S., Kang K.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 5452.
20. *Espinosa-Soria A., Martínez A.* // IEEE Photonics Technol. Lett. 2016. V. 28. P. 1561.
21. *Wang W.Y., Xu J.G., Zhang Y.G., Li G.X.* // Comput. Chem. 2017. V. 5. P. 159.
22. *Ma L., Guan D., Wang F., Yuan C.* // J. Manuf. Mater. Process. 2018. V. 2. P. 11.
23. *Lithoxoos G.P., Samios J., Carissan Y.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 16725.
24. *Shan G.C., Huang W.* // Front. Phys. China. 2010. V. 5. P. 183.
25. *Hever A., Bernstein J., Hod O.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 214702.
26. *Ezawa M.* // Eur. Phys. Lett. 2012. V. 98. P. 67001.
27. *Durgun E., Ciraci S.A.* // Turk. J. Phys. 2005. V. 29. P. 307.
28. *Yang X., Ni J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195426.
29. *Bañacký P., Noga J., Szöcs V.* // Adv. Condens. Matt. Phys. 2013. P. 374371.
30. *D'yachkov P.N.* // Intern. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 174.
31. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Intern. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316.
32. *D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035426.
33. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411.
34. *D'yachkov P., Kutlubaev D.* // Mater. Sci. Eng. 2012. V. 38. P. 012003.
35. *Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D., McEuen P.* // Nature. 2008. V. 452. P. 448.