ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.149

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ НА СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2022 г. П. Н. Дьячков*

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

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru Поступила в редакцию 27.03.2022 г. После доработки 19.04.2022 г. Принята к публикации 27.05.2022 г.

Релятивистским методом симметризованных линеаризованных присоединенных цилиндрических волн исследовано расшепление спиновых уровней с образованием минищелей под действием скручивания нехиральной (7, 7) кремниевой нанотрубки вокруг ее оси. В отсутствие механического скручивания нанотрубка обладает инверсионной симметрией и металлическим типом зонной структуры с вырожденными по спину состояниями в области Ферми. Торсионные кручения нарушают инверсионную симметрию, превращая нанотрубку в хиральную систему. За счет совместного действия спин-орбитальной связи и деформационного возмущения вырождение уровней полностью снимается и формируются состояния со спинами вверх и вниз. Противоположные направления кручения приводят к обращению порядка спиновых уровней и могут индуцировать противоположно направленные спиновые токи, что актуально для дизайна элементов наноэлектроники и спинтроники.

Ключевые слова: кремний, механическая деформация, спин-орбитальное взаимодействие, электронные свойства, спинтроника

DOI: 10.31857/S0044457X22100385

ВВЕДЕНИЕ

Хиральная спинтроника — быстро развивающаяся область, имеющая большое фундаментальное и прикладное значение [1—5]. Как известно, молекула хиральна, если она отличается от своего зеркального изображения. В хиральных молекулах можно создавать хиральные спиновые токи, которые взаимодействуют с хиральными молекулами, за счет чего токи с разной хиральностью могут по-разному проходить через молекулы с различной хиральностью, что можно использовать для фильтрации спинов, в спиновой селективности, спин-зависимом переносе и туннелировании носителей заряда.

Цель работы — обратить внимание на кремниевые нанотрубки с металлической проводимостью как потенциальные материалы для хиральной спинтроники. Рассмотрим (n, n) нанотрубки типа "кресло", которые представляют собой ленты из силицена (однослойного листа из атомов Si), свернутые в виде цилиндра. Пример такой трубки приведен на рис. 1. Это нехиральные нанотрубки, но при их скручивании возникает хиральность, причем противоположные направления скручивания приводят к противоположной хиральности. Релятивистским методом симметризованных линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) будет рассчитано влияние торсионных деформаций на электронные и спиновые свойства нанотрубок. Будет показано, что спин-орбитальное взаимодействие вместе с механическим скручиванием нехиральных нанотрубок может быть использовано для образования спин-орбитальных щелей в области уровня Ферми и управления энергиями и спиновыми токами в трубках. Как показано ниже, торсионная деформация может работать как переключатель, противоположные направления скручивания открывают каналы для спиновых токов противоположного направления, что дает возможность их применять в наноэлектромеханических системах [6-10].

МЕТОД РАСЧЕТА

Общая информация о зонной структуре кремниевых нанотрубок хорошо известна из качественных моделей сильной связи и неэмпирических расчетов, выполненных, однако, без учета спин-орбитального взаимодействия [11–16], ко-



Рис. 1. Строение (*n*, *n*) нанотрубки типа "кресло" и изменение ее геометрии под действием торсионной деформации.

торое определяет рассматриваемые ниже явления. В релятивистском методе ЛПЦВ для учета спин-орбитального взаимодействия используется гамильтониан вида:

$$H = H_0 + H_{\rm S-O}.$$
 (1)

Слагаемое H_0 соответствует нерелятивистскому оператору Гамильтона, а H_{S-O} – спин-орбитальному вкладу. Сначала рассчитаем собственные функции $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})$ и собственные значения $E_n^0(k)$ нерелятивистского гамильтониана. Затем базис удваивается за счет включения спиновых функций: $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r},\chi) = \psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\chi$, где $\chi = \alpha$ или β – чисто спиновые функции. Остается вычислить в спинорном базисе $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\alpha$, $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\beta$ матричные элементы:

$$\left\langle \Psi_{n_{2},k}^{0}\left(\mathbf{r}\right)\chi_{2}\left|H\right|\Psi_{n_{1},k}^{0}\left(\mathbf{r}\right)\chi_{1}\right\rangle = E_{n_{1}}^{0}(k)\delta_{n_{1}n_{2}}\delta_{\chi_{1}\chi_{2}} + \left\langle \Psi_{n_{2},k}^{0}\left(\mathbf{r}\right)\chi_{2}\right|H_{\mathrm{S-O}}\left|\Psi_{n_{1},k}^{0}\left(\mathbf{r}\right)\chi_{1}\right\rangle.$$

$$(2)$$

Энергии и волновые функции находятся диагонализацией этой матрицы.

Для одноэлектронного потенциала V(r) используется приближение функционала локальной плотности и маффин-тин приближение, согласно которому потенциал V(r) сферически симметричен в области атомов и постоянен в пространстве между ними. Поскольку движение электронов в нанотрубках ограничено цилиндрическим слоем атомной толщины, атомы Si располагаются внутри непроницаемого для электронов цилиндрического потенциального барьера, который отделяет область трубки от внутренней и внешней вакуумных областей. Толщину этого слоя (3.4 Å) брали равной полусумме ковалентного и ван-дер-ваальсового диаметров кремния, а длины связей Si–Si (d = 2.22 Å) – как в силицене. Области пространства, где потенциал сферически симметричен, называются маффин-тин сферами.

В пространстве между сферами, где потенциал постоянен, $H_{S-O} = 0$, а в областях МТ-сфер он записывается с использованием оператора углового момента L следующим образом:

$$H_{\rm S-O} = \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{MT}}{d\rho} \left(\frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right).$$
(3)

Здесь использованы атомные единицы, c – скорость света, а σ – матрицы Паули, действие которых на функции α и β описывается уравнениями:

$$\sigma_{+}\alpha = 0, \quad \sigma_{-}\alpha = 2\beta, \quad \sigma_{z}\alpha = \alpha, \sigma_{+}\beta = 2\alpha, \quad \sigma_{-}\beta = 0, \quad \sigma_{z}\beta = -\beta.$$
(4)

Действие оператора углового момента на сферические гармоники:

$$L_{z}Y_{lm}(\theta\varphi) = mY_{lm}(\theta\varphi),$$

$$L_{\pm}Y_{lm}(\theta\varphi) = \left[l(l+1) - m(m\pm 1)\right]^{l/2}Y_{lm\pm 1}(\theta\varphi)$$
(5)

не затрагивает радиальной части волновой функции. В результате интеграл $\langle \psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r})\chi_2 | H_{S-O} | \psi_{n_l,k}^0(\mathbf{r})\chi_l \rangle$ представляется как произведение интегралов по радиальной и угловым переменным. Окончательные формулы для базисных функций и секулярных уравнений в релятивистской версии метода ЛПЦВ приведены в статьях, и в недавней монографии [17–21].

Для выполнения расчетов остается задать пространственное расположение атомов нанотрубки. В настоящей работе в качестве примера взята нанотрубка (7, 7). С учетом вращательной и винтовой симметрии трубок (*n*, *n*) их геометрия определяется положением двух соседних атомов Si на цилиндрической поверхности радиуса $R = 3nd/2\pi$, *n* поворотами этих атомов вокруг оси вращения C_n на угол $2\pi/n$ и винтовыми трансляциями $S(h, \omega)$, которые представляют собой сдвиги двух атомов вдоль оси *z* на $h = 3^{1/2}d/2$ в сочетании с поворотами на угол $\omega = \pi/n$. При скручивании нанотрубок на угол $\Delta \omega$ значения *R* и *h* не меняются, а величина ω должна быть заменена суммой $\omega + \Delta \omega$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При учете винтовой и вращательной симметрии элементарная ячейка любой нанотрубки сводится к двум атомам, а энергия электронов зависит от волнового вектора $0 \le k \le \pi/h$ и врашательного квантового числа $0 \le L \le n - 1$. В зонной структуре нанотрубки (7, 7) уровень Ферми $E_{\rm F}$ расположен в точке пересечения дисперсионных кривых валентной зоны и зоны проводимости при L = 0 и $k = 2\pi/3h$ (рис. 2), поэтому изменения ее электрических свойств при деформации определяются варьированием электронных состояний в окрестности этой точки. Обсудим их более подробно, следуя рис. 3, на котором показаны энергетические уровни области Ферми, рассчитанные без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия для идеальной и скрученной трубок.

При отсутствии спин-орбитальной связи зоны симметричного связывающего (π) и антисимметричного разрыхляющего (π^*) состояний пересекаются на уровне Ферми, что определяет металлический тип проводимости соединения (рис. 3а). Этот результат имеет простое объяснение. В нехиральной металлической нанотрубке электронные состояния на уровне Ферми соответствуют вращению электронов вокруг оси z по часовой стрелке и в противоположном направлении. Орбитальные магнитные моменты этих вращений ориентированы вдоль оси системы в противоположных направлениях, а по абсолютной величине они не зависят от направления вращения электронов, что приводит к двукратному орбитальному вырождению на уровне Ферми [22, 23]. В нерелятивистском приближении вместе с двойным спиновым вырождением это приводит к четырехкратно вырожденному уровню Ферми с нулевой запрещенной зоной.

Спин-орбитальная связь заметно меняет дисперсионные кривые на уровне Ферми (рис. 3б). Две пересекающиеся линии превращаются в две параболы, обращенные вниз для валентной зоны и вверх для зоны проводимости. Орбитальное, но не спиновое вырождение снимается в области Ферми из-за спин-орбитальной связи в высокосимметричной нескрученной нанотрубке, но спиновое вырождение сохраняется благодаря инверсионной симметрии. Соединение оказывается узкозонным полупроводником с $E_g = 1.3$ мэВ и дважды вырожденными спин-независимыми дисперсионными кривыми, соответствующими состояниям с параллельными и антипараллельными орбитальными и спиновыми моментами. Таким образом, идеальная нескрученная металлическая кремниевая нанотрубка непригодна для переноса спина.



Рис. 2. Электронные дисперсионные кривые для кремниевой нанотрубки (7, 7) при L = 0, где наблюдается пересечение валентной зоны и зоны проводимости при $k = 2\pi/3h$.

Эффект чистого скручивания, рассчитанный в нерелятивистском приближении, показан на рис. 3в; он также проявляется в образовании запрещенной зоны между занятыми и вакантными состояниями, но двукратное спиновое вырождение электронных уровней сохраняется.

Более сложная структура электронных уровней возникает в релятивистских расчетах (7, 7) нанотрубки, скрученной вокруг оси z на угол $\Delta \omega$ от ±0.1 до 2°/Å (рис. 3г-3и). Здесь полностью снимается вырождение уровней и формируются полосы типа α и β, соответствующие параллельной и антипараллельной ориентации спинового и волнового *k*-векторов. Например, при $\Delta \omega = 0.1^{\circ}$ /Å минимальная щель $E_{g, \alpha \alpha} = 3.8$ мэВ между зоной проводимости и валентной зоной соответствует прямому переходу между двумя состояниями с α -спинами, а бо́льшая щель $E_{g, \beta\beta} = 8.4$ мэВ переходу между состояниями со спином β. Спиновые расщепления валентной зоны и зоны проводимости равны: $E_{\nu, \alpha\beta} = 2.4$ и $E_{c, \alpha\beta} = 2.6$ мэВ. Если изменить направление, но не величину угла скручивания трубки ($\Delta \omega = 0.1^{\circ}$ /Å на $\Delta \omega = -0.1^{\circ}$ /Å), то знак расщепления изменится на противоположный; тогда оптическая щель 3.8 мэВ будет соответствовать не $\alpha \rightarrow \alpha$ -, a $\beta \rightarrow \beta$ -переходу.

Щели $E_{\nu, \alpha\beta}$ и $E_{c, \alpha\beta}$ лежат в интервалах 2.6–3.5 и 2.4–2.8 при 0.1°/Å $\leq \Delta \omega \leq 2^{\circ}$ /Å (табл. 1). Ширина минимальной щели $E_{g, \min}$ между зоной проводи-



Рис. 3. Энергии электронов в области уровня Ферми, рассчитанные при различных условиях. Нескрученная нанотрубка (7, 7), рассчитанная без учета (а) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (б), а также эффект чистого скручивания, рассчитанный в нерелятивистском приближении (в). Электронные уровни нанотрубки, подвергнутой торсионной деформации с углами $\Delta \omega = 0.1$ (г) и $-0.1^{\circ}/Å$ (ж) и для $\Delta \omega$ между 0.25 и $2^{\circ}/Å$, рассчитанные с учетом спинорбитального взаимодействия (д–и). Сплошные и штриховые линии соответствуют спинам α и β . Начало отсчета энергии расположено на дне зоны проводимости.

мости и валентной зоной увеличивается от 1.3 мэВ при $\Delta \omega = 0$ до 166 мэВ при $\Delta \omega = 2^{\circ}$ /Å. Увеличение угла $\Delta \omega$ оказывает более слабое влияние на энергии спинового расщепления $E_{\nu, \alpha\beta}$ и $E_{c, \alpha\beta}$.

Заметим, что обсуждаемое расщепление спиновых зон из-за комбинированного эффекта спин-орбитального взаимодействия и асимметрии потенциала в объемных кристаллах и слоистых системах называется эффектом Рашбы. С этим эффектом связывают различные физические явления, используемые в устройствах, основанных на управлении и избирательном транспорте электронов с различными спинами [24—28]. Здесь мы видим проявление эффекта Рашбы в кремниевой нанотрубке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное действие спин-орбитального взаимодействия и деформации кручения нехиральной кремниевой нанотрубки усложняет электронные дисперсионные кривые в области уровня Ферми. Деформация кручения снимает

Таблица 1. Энергии спиновых расщеплений валентной зоны и зоны проводимости, а также минимальной оптической щели в зависимости от угла скручивания трубки (7, 7)

Δω, °/Å	$E_{\nu, \alpha\beta}$	$E_{c, \alpha\beta}$	$E_{g,\min}$
	мэВ		
0	0	0	1.3
0.05	1.5	1.5	2.3
0.1	2.6	2.4	3.4
0.25	3.0	2.7	15
0.5	3.2	2.8	37
1	3.3	2.85	82
2	3.6	2.2	166

спиновое вырождение и приводит к образованию спиновых щелей на краях зон. Она работает как переключатель. Противоположные направления скручивания приводят к противоположной хиральности нанотрубки и индуцируют противоположные спиновые расщепления и токи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00154, https://rscf.ru/project/22-23-00154/

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Yang S.H.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502. https://doi.org/10.1063/5.0039147
- Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al. // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328. https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9
- Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naamanm R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478. https://doi.org/10.1039/C6CS00369A
- Naaman R., Waldeck D.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263. https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554
- 5. Joselevich E. // ChemPhysChem. 2006. V. 7. P. 1405. https://doi.org/10.1002/cphc.200600206
- Chan C.K., Peng H., Liu G. et al. // Nature Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 31. https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411
- Craighead H.G. // Science. 2000. V. 290. P. 1532. https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532

- Quitoriano N.J., Belov M., Evoy S. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1511. https://doi.org/10.1021/nl803565q
- 9. Sazonova V., Yaish Y., Üstünel H. et al. // Nature. 2004. V. 431. P. 284. https://doi.org/10.1038/nature02905
- 10. *Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36. https://doi.org/10.1038/nnano.2006.57
- 11. Fagan S.B., Baierle R.J., Mota R. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9994. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9994
- Durgun E., Tongay S., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 075420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075420
- 13. Yang X., Ni J. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195426. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075420
- Seifert G., Koehler T., Urbassek H.M. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 193409. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.193409
- Liu H.-Y., Lin M.-F., Wu J.-Y. // Nanomaterials. 2021.
 V. 11. P. 2475. https://doi.org/10.3390/nano11102475
- 16. Yu H.M., Banerjee A.S. // J. Comput. Phys. 2022. V. 456. P. 111023. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2022.111023
- D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007.
 V. 76. P. 195411. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411
- D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316. https://doi.org/10.1002/qua.25030
- D'yachkov P.N., Bochkov I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. Р. 114. [Дьячков П.Н., Бочков И.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 82.] https://doi.org/0.1134/S0036023619010066
- 20. D'yachkov P.N., D'yachkov E.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. Р. 1130. [Дьячков П.Н., Дьячков Е.П. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1320.] https://doi.org/10.1134/S0036023616100089
- 21. *D'yachkov P.N.* Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves; CRC Press. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
- 22. Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V. et al. // Nature. 2004. V. 428. P. 536. https://doi.org/10.1038/ncomms2584
- 23. *Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D.C. et al.* // Nature. 2008. V. 452. P. 448.
- https://doi.org/10.1038/nature06822
- 24. *Рашба Э.И., Шека В.И. //* Физ. тверд. тела. 1959. Т. 2. С. 162.
- Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al. // Nature Materials. 2015. V. 14. P. 871. https://doi.org/10.1038/nmat4360
- 26. Koo H.C., Kim S.B., Kim H. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 51. P. 2002117. https://doi.org/10.1002/adma.202002117
- 27. Bercioux D., Lucignano P. // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001. https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001
- Bihlmayer G., Rader O., Winkler R. // New J. Phys. 2015. V. 17. P. 050202. https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/050202