一维螺旋型 Se 原子链中的 Rashba 效应和平带性质

孙海明^{1)†}

1) (湖南师范大学物理与电子科学学院,长沙 410081)

摘要

探索低维体系电子态的调控规律可以为构筑下一代微纳电子学器件提供理论基础.本文采用第一性原理计算研究了一维螺旋型 Se 原子链的结构性质和电子性质.结果发现,该结构比直线型结构能量要低得多,且具有动力学和热力学稳定性.能带计算表明,这种螺旋型一维原子链结构是带隙约为 2.0 eV 的半导体,且在 X 点附近展现出 Rashba 型的自旋劈裂.这种特殊的原子链结构便于人们通过应力调控其电子性质.计算结果表明,5%的拉伸应变就可以将其带隙减小 20%, 面 5%的压缩应变将Rashba 能量偏移则增大到平衡体积时的 2 倍多,此外,其价带是一条平带,引入空穴掺杂可以诱导产生磁性,从而使体系转变为半金属.进一步增加空穴掺杂,体系转变为铁磁金属.同样,这种掺杂效应还出现在一维螺旋型 Te 原子链中.

关键词:一维原子链, Rashba 效应, 电子结构, 应力调控, 平带 PACS: 71.20.Nr, 71.20.-b, 71.70.Ej, 71.90.+q

† 通讯作者.E-mail: 201930132023@hunnu.edu.cn

1 引言

Rashba 效应是指在晶体表面由于中心反演对称性破缺引起的能带自旋-轨 道劈裂^[1].对于电场中的二维电子气,其有效哈密顿量通常可以写成 $\hat{H}_R = \lambda \sigma$ · ($E_z \times k$).其中, σ 为泡利自旋算符,k为表征电子态的波矢, E_z 为垂直于电子气 所在平面的外电场, λ 代表自旋-轨道耦合强度.由此,电子能级会产生正比与k的 劈裂,即 Δ E(k) = α_R k, α_R 被称为Rashba 参数,包含了自旋-轨道耦合强度和电场 强度.因此,调节 α_R ,也就可以调控Rashba 自旋劈裂,进而调控电子自旋极化, 为实现电场操控自旋、构筑自旋场效应晶体管提供了理论基础^[2].此外,Rashba 效应也是人们实现晶体中自旋霍尔效应、Majorana费米子等新奇物理现象和量子态的基础^[3,4].

过去的二十多年里, Rashba 效应的研究主要集中在重元素金属表面和界面 结构^[5-14].比如,人们最早通过角分辨光电子谱实验在 Au 表面直接观测到了有自 旋劈裂的能带^[5].之后,Ast 等人在 Ag(111)面有序掺杂 1/3 层的 Bi 原子后观测到 高达 200 meV 的 Rashba 能量偏移^[7](其定义为正文中的 *E_R*),比在 Au 表面观测到 的 Rashba 能量偏移(~2.1 meV)大两个数量级,比 Bi 表面的 Rashba 劈裂(~ 14 meV)大一个数量级.其 Rashba 参数α_R达到 3.0 eV Å,比 Au(111)面的 0.33 eV Å 大一个数量级.此外,Ishizaka 等人在具无中心反演对称的极性晶体 BiTeI 中也观 测到了巨大的 Rashba 效应,其 Rashba 参数更大,达到 3.8 eV Å^[15].最近有理论预 言,通过对 Bi 单层进行有序合金并采用极性衬底,可以显著增强表面单层中的 Rashba 劈裂.其中 SbBi/Al₂O₃(0001)和 PbBi/Al₂O₃(0001)的 Rashba 劈裂分别高达 640 meV 和 740 meV, α_R则分别达到 3.55 eV Å 和 4.38 eV Å^[16]. 在铁电体中,还 可以实现 Rashba 效应的铁电调控,即通过外电场调控,实现非易失性自旋极化 翻转^[17-19].

以上研究的大多是二维体系,对于一维体系的研究较少.主要原因是除了碳 纳米管、纳米线等少数准一维结构外^[20-22],实际缺乏真正的一维材料体系,并且 实验又难以合成真正的一维材料.由于一维 Rashba 体系在固体中观测 Majorana 费 米子的实验中的重要作用,因此,研究一维结构中的 Rashba 效应具有重要意义. 最近人们在实验中相继获得了 Te 原子链的块体及被包覆的一维原子链^[23-25].理论 计算预言,Se 和 Te 的块体相在费米能级附近有多个 Weyl 节点^[26].第一性原理计 算发现 Te 原子链具有较大的 Rashba 劈裂^[27].对于一维 Se 原子链结构,早期有第 一性原理计算研究其能带和 GW 准粒子谱^[28],对于其稳定性、自旋-轨道耦合效

应及其对应力的响应有待人们深入研究.

本文采用第一性原理计算研究了一维螺旋结构 Se 原子链的稳定性、电子结构及应力调控规律.结果发现,这种一维螺旋结构具有动力学和热力学稳定性. 能带结构计算表明,它是带隙约为 2.0 eV 的半导体,价带和导带都发生了类似 Rashba 效应的自旋劈裂.此外,在 5%的应力作用下,其带隙和 Rashba 自旋劈裂 能产生超过 20%的变化.而其价带是一条平带,通过空穴掺杂可以得到铁磁性、半 金属等丰富的电子性质.

2 计算方法

本文所涉及的第一性原理电子结构计算采用维也纳从头计算模拟软件包 (Vienna Ab initio Simulation Package,简称VASP软件包)得到^[29].其中,电子 与原子核之间的赝势采用投影缀加平面波方法(projector augmented wave method,简称PAW)产生^[30,31],电子与电子之间的交换关联泛函采用基于广义梯度 近似(generalized gradient approximation,简称GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof (简称PBE)泛函^[32],平面波截断能为300 eV.对于其一维布里渊区,采用1×1× 12 F中心的k网格进行采样.结构驰豫过程中能量以及每个原子上的力的收敛标准 分别为1×10⁶ eV和1×10⁻³ eV/Å.声子谱的计算采用基于小位移方法的phonopy完 成^[33].

3 结果与讨论

3.1 Se的一维螺旋原子链结构与稳定性

在Se原子形成的晶体中,Se原子以共价键的形式结合.根据其电子组态的特点可知,每个Se原子有两个近邻原子,因此倾向形成一维螺旋链状结构.在块体中,2 链与链之间以范德华形式的相互作用结合^[25].因此,可以预期利用机械剥离的方 式从其三维晶体中得到一维原子链.如图1(a)所示,这种一维结构的原胞中有三个

Se原子.从正面看, 三原子以螺旋形式形成周期性结构.图1(b)给出了总能随晶格常数的变化.从中可以看出, 一维螺旋Se原子链结构的晶格常数大约为4.96 Å, 与前人的计算一致^[28].图1(b)中也给出了直线型结构的总能随晶格常数的变化.可以看出, 螺旋型结构的能量远远低于直线型结构的总能随晶格常数的变化.可以看出, 螺旋型结构的能量远远低于直线型结构.因此, 螺旋型结构的稳定性要高得多. 图1(c)给出了螺旋型结构的声子谱.在采用最小位移方法计算某一原子偏离平衡位置移动而导致其他原子上产生力的过程中, 我们沿晶格周期方向取了6倍超胞, 以保证力的收敛性.从图中可以看出, 声子谱没有虚频, 说明其在动力学上是稳定的.图1(d)给出了300K时的从头分子动力学方法模拟结果.计算中也是采用6倍超胞.从中也可以看出, 在整个模拟过程中结构保持的较好, 证明了其热力学稳定性.因此, Se的一维螺旋结构在动力学和热力学上都是稳定的.



图1 一维螺旋Se原子链的结构与稳定性 (a)为结构的俯视图(上)和侧视图(下); (b) 螺旋型和直线型结构的总能随晶格常数的变化(为了便于比较总能,对于直线型的结构用 的是3倍超胞,即单胞中有3个Se原子); (c) 声子谱; (d) T = 300 K时的从头分子动力学模拟结 果. (a) 图中的黑色方框代表原胞, (d)中的插图给出了分子动力学模拟过程中的始末状态结 构.

Fig. 1 Geometric structures and stability of 1D helical Se atomic chain: (a) shows the top and side views of the structure; (b) the total energies vs the lattice constant for both the helical and linear chains; (c) the simulated phonon spectrum; (d) results from *ab initio* molecular dynamics simulations at 300 K. The black box in (a) represents the primitive cell. Insets in (d) shows the initial and final geometric structures during the simulation.

3.2 能带结构与应力调控

接下来讨论一维 Se 原子链的能带结构.图 2(a)给出的是没有考虑自旋-轨道耦 合(spin-orbit coupling,简称 SOC)计算的能带.从中可以看出,这种结构的 Se 原子 链是能隙为 2.0 eV 的半导体,与文献[28]的计算结果一致.其导带底(conduction band minimum,简称 CBM)在 X 点,而价带项(valence band maximum,简称 VBM) 在Г点.因此,一维螺旋 Se 原子链是间接带隙半导体.考虑 SOC 以后,能带发生了 劈裂.由于靠近 X 点附近的能带发生的劈裂较大,所以价带项不再位于Г点,而是 移动到Г-X 之间的位置.注意到导带和价带在 X 点附近发生了类似 Rashba 的自旋 劈裂(见图 2(c)的插图).其中导带的 Rashba 能量偏移(energy offset,简称能量偏移, 用 E_R 表示,其定义见图 2c)大约为 4 meV,而动量偏移(Rashba momentum offset, 简称动量偏移,用 k_R 表示,其定义见图 2c)大约为 0.2 Å⁻¹.由此可以估算 Rashba 参量 $\alpha_R = \frac{2E_R}{k_R}$ 大约为 0.4 eV Å,比 Au(111)表面的 0.33 eV Å 稍大^[5].



图2 一维螺旋结构Se原子链的能带 (a) 不考虑SOC的能带结构; (b) 考虑SOC的能带结构; (c) 考虑SOC时X点附近的导带. 图c给出了Rashba能量和动量偏移,即E_R和k_R.

Fig. 2 Band structures of the 1D helical Se atomic chain without (a) and with (b) spin-orbit coupling (SOC). (c) shows the conduction bands near X from SOC calculations. The Rashba energy and momentum offsets are shown in (c).

螺旋型原子链结构的特点使其易于应力调控.当施加较大的拉伸或压缩应变 时,不仅能使结构形状保持得很好,还能有效调控其电子结构.图 3(a)给出了能隙 随应变的变化.可以看出,压缩应变使其能隙增加,而拉伸应变使能隙迅速减小. 施加 5%的拉伸应变可以使其能隙减小到大约 1.5 eV,变化幅度超过 20%.这种能 隙的变化趋势可以这样理解:由于 Se 原子链的能隙是近邻 Se 原子间的轨道杂化 引起的.因此,杂化越强能隙越大.拉伸应变使原子间距增大,故而原子间轨道杂 化减小,从而带隙也随之减小.相反,压缩应变使原子间轨道杂化增强,因此,能 隙变大.图 3(b)给出了 Rashba 能量偏移 *E*_R和动量偏移 *k*_R 随应力的变化.可以看出, 拉伸应变使两者缓慢减小,而压缩应变使其迅速增加.当应变达到-5%时,*E*_R和 *k*_R 分别增加到平衡体积时的 2.3 倍和 2.9 倍.总的趋势是压应变使α_R减小,而拉伸应 变使α_R增大.



图3 一维螺旋结构Se原子链的应力调控 (a) 带隙随应变的变化; (c) Rashba能量偏移(上 图)和动量偏移(下图). 两者的定义见图2. 应变ε的定义为ε = $\frac{a-a_0}{a_0}$. 其中 a_0 为平衡体积时的晶格常数(4.96 Å), a为施加拉伸或压缩后的晶格常数.

Fig.3 Strain tuning of the 1D helical Se atomic chain: (a) band gap vs strain; (b) the Rashba energy (upper panel) and momentum (lower panel) offsets. ε is defined as $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$, where a_0 is the equilibrium lattice constant and a for those under strains.

3.3 平带性质

图2(a)的能带结构表明,一维螺旋型Se原子链的价带是一条平带,其带宽约 为100 meV.如此平的能带在掺入空穴,使费米能级位于价带之中时可能导致新奇 的物理现象或电子性质.我们的计算发现,掺入少量空穴时体系仍旧保持无磁状态. 当每个原胞掺入0.3个空穴时(即0.3 h/u.c.),体系开始出现铁磁性,但每个原子仅 具有很微弱的磁性.进一步增加空穴掺杂浓度,Se原子上的磁矩逐渐增大.在N_h = 1.6 h/u.c.时,磁矩达到最大值0.31μB.随后磁矩开始随空穴浓度的增加而减小.图4(a) 给出了平均每个Se原子上的磁矩随空穴掺杂的变化.由于这种磁性类似巡游电子 的磁性,而不是局域电子产生的磁性,因此每个原子上的磁矩不是整数.能带计算 表明,当出现铁磁性时,体系由半导体转变为半金属(half-metal).图4(b)给出了N_h = 1.0 h/u.c.时的能带结构.此时,刚好将自旋少子的价带占满.当空穴浓度超过1.6 h/u.c.时,磁性开始减弱的同时,体系由半金属转变为铁磁金属.图4(c)给出了N_h = 2.0 h/u.c.时的能带结构.从中可以看出,在费米能级处出现了两种不同的自旋态. 故而,Se原子上的磁矩减小,同时体系由半金属转变为铁磁金属态.考虑SOC的计 算给出同样的趋势.图4(a)给出了体系随掺杂浓度变化的相图.

文献[27]的结果表明,Te原子链的价带也是一条平带.因此,可以预期空穴掺杂可能也会诱导铁磁性和半金属态的出现.为此,我们进一步针对Te原子链做了计算,结果确如预期.不同的是,Te原子链在N_h=0.4 h/u.c.时出现磁性.

2



图4 空穴掺杂对1D螺旋结构Se原子链电子结构的影响 (a) 平均每个Se的磁矩随原胞中 空穴掺杂个数的变化; (b)-(d)不同空穴掺杂程度(分别为每个原胞掺1.0和2.0个空穴)的能带 结构. 虚线代表费米能级.FM代表铁磁序.

Fig. 4 Effects of hole doping on the electronic structure of 1D helical Se atomic chain: (a)magnetism (magnetic momentum per Se) vs the number of holes in per unit cell; (b) - (c) band structures of 1D chain for different levels of hole doping, i.e., $N_h = 1.0$ h/u.c and 2.0 h/u.c, respectively. FM denotes the ferromagnetic ordering.

4 结 论

本文采用第一性原理计算研究了一维螺旋型Se原子链结构的电子结构.结果 发现,螺旋型结构比直线型结构能量要低得多,并且结合声子谱和从头分子动力 学模拟研究了其动力学和热力学稳定性.研究了其能带结构及自旋轨道耦合效应. 结果表明,这种螺旋型原子链是带隙约为2.0 eV的半导体,并且在X点附近展现出 类似Rashba的自旋劈裂.之后,研究了应变对其能隙和自旋劈裂的影响.结果表明, 压缩应变使其能隙增大,而拉伸应变使其能隙迅速减小到1.5 eV.此外,这种结构 的Se和Te原子链的价带都是一条平带,空穴掺杂会诱导磁性的出现.通过控制空穴 的浓度,体系可以展现出半导体-半金属-铁磁金属等多种性质,为人们调控这类 一维螺旋原子链的电子性质提供了理论指导.

参考文献

- [1] Bychkov Y A, Rashba É I 1984 JETP Lett 39 78
- [2] Datta S, Das B 1990 Appl Phys Lett 56 665
- [3] Fu L, Kane C L, Mele E J 2007 Phys. Rev. Lett. 98 106803
- [4] Qi X L, Zhang S C, 2011 Rev. Mod. Phys. 83 1057
- [5] LaShell S, McDougall B A, Jensen E 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3419
- [6] Koroteev Y M, Bihlmayer G, Gayone J E, Chulkov E V, Blügel S, Echenique P M,
- Hofmann Ph 2004 Phys. Rev. Lett. 93 046403
- [7] Ast C R, Henk J, Ernst A, Moreschini L, Falub M C, Pacilé D, Bruno P, Kern K,
- Grioni M 2007 Phys Rev Lett 98 186807
- [8] Bihlmayer G, Blügel S, Chulkov E V 2007 Phys Rev B 75 195414
- [9] Meier F, Petrov V, Guerrero S, Mudry C, Patthey L, Osterwalder J, Dil J H 2009 *Phys Rev B* **79** 241408
- [10] Yaji K, Ohtsubo Y, Hatta S, Okuyama H, Miyamoto K, Okuda T, Kimura A, Namatame H, Taniguchi M, Aruga T 2010 Nat Commun 1 17
- [11] Matetskiy A V, Ichinokura S, Bondarenko L V, Tupchaya A Y, Gruznev D V,
 Zotov A V, Saranin A A, Hobara R, Takayama A, Hasegawa S 2015 *Phys. Rev. Lett.*115 147003
- [12] Qin W, Li L, Zhang Z 2019 Nat Phys 15 796
- [13] Gong S, Duan C 2015 Acta Phys. Sin. 64 187103. [龚士静, 段纯刚. 金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展. 物理学报 2015, 64(18): 187103]
- [14] Ming W, Wang Z F, Zhou M, Yoon M, Liu F 2016 Nano Lett 16 404
- [15] Ishizaka K, Bahramy M S, Murakawa H, Sakano M, Shimojima T, Sonobe T,
- Koizumi K, Shin S, Miyahara H, Kimura A, Miyamoto K, Okuda T, Namatame H,
- Taniguchi M, Arita R, Nagaosa N, Kobayashi K, Murakami Y, Kumai R, Kaneko Y,
- Onose Y, Tokura Y 2011 Nat Mater 10 521 2
- [16] Chen M, Liu F 2021 Natl. Sci. Rev. 8 nwaa241
- [17] Sante D D, Barone P, Bertacco R, Picozzi S 2012 Adv. Mater. 25 509

[18] Meng Y H, Bai W, Gao H, Gong S J, Wang J Q, Duan C G, Chu J H 2017 Nanoscale 9 17957

[19] Hanakata P Z, Rodin A S, Park H S, Campbell D K, Castro Neto A H 2018 Phys.*Rev. B* 97 235312

[20] Iijima S 1991 Nature 9 56

[21] Kondo Y, Takayanagi K 1997 Phys. Rev. Lett. 79 3455

[22] Dresselhaus M S, Lin Y M, Rabin O, Jorio A, Souza Filho A G, Pimenta M

A, Saito R, Samsonidze G G, Dresselhaus G 2003 Mater. Sci. Eng. C 23 129

[23] Qin J K, Liao P Y, Si M, Gao S, Qiu G, Jian J, Wang Q, Zhang S Q, Huang S,

Charnas A, Wang Y, Kim M J, Wu W, Xu X, Wang H Y, Yang L, Yap Y K, Ye P D 2020 Nat Electron. **3** 141

[24] Du Y, Qiu G, Wang Y, Si M, Xu X, Wu W, Ye P D 2017 Nano Lett. 17 3965

[25] Ren W, Ye J T, Shi W, Tang Z K, Chan C T and Sheng P 2009 New J. Phys. 11 103014

[26] Hirayama M, Okugawa R, Ishibashi S, Murakami S, Miyake T 2015 *Phys. Rev.* Lett. **114** 206401

[27] Han J, Zhang A, Chen M, Gao W, Jiang Q 2020 Nanoscale 12 10277

[28] Andharia E, Kaloni T P, Salamo G J, Yu S Q, Churchill H O H, Barraza-Lopez S 2018 *Phys. Rev. B* 98 035420

[29] Kresse G, Furthmüller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169

[30] Blochl P E 1994 Phys. Rev. B 50 17953 31

[31] Kresse G, Joubert D 1999 Phys. Rev. B 59 1758

[32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865

[33] Togo A, Tanaka I 2015 Scr. Mater. 108 1

Rashba effect and flat band in one-dimensional helical Se

atomic chain

2 Haiming Sun^{1) †}

^{1) (}School of physics and electronics, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Tuning the electronic properties of low-dimensional materials is helpful for building nanoelectronic devices. Here, we investigate the structural and electronic structures of one-dimensional helical Se atomic chain using first-principles calculations. Our results find that this structure has a much lower energy than the one with a straight-line structure. Our phonon calculations and ab initio molecular dynamics simulations suggest that this structure is both dynamically and thermally stable. The band structure shows that it is a semiconductor with a gap of about 2.0 eV with Rashba-type splitting near the X point. The helical structure is good for tuning the electronic properties using strains. As a result, a 5% strain leads to a 20% change in the band gap while the Rashba energy offset is doubled. Moreover, we find that the valence band is a flat band, over which hole doping can induce ferromagnetism and the system becomes a half-metal. Further increasing the doping level can drive the system to be a ferromagnetic metal. Such a strategy is then applied to the Te counterpart and similar results are obtained.

Keywords: one-dimensional atomic chain, Rashba effect, electronic structure, strain tuning, flat band