Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 2, с. 78 – 81

О долинной намагниченности монослоев дихалькогенидов переходных металлов

Л. И. Магарилл[+*], *А. В. Чаплик*[+*1)]

[+]*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН им. А. В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 12 июня 2021 г.
После переработки 12 июня 2021 г.
Принята к публикации 13 июня 2021 г.

Показано, что собственная намагниченность монослоя дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ), вычисленная в рамках двухзонной модели, существенно зависит от граничных условий на волновую функцию электронов даже при макроскопических размерах образца. Для узкого кольца из монослоя дихалькогенидов переходных металлов установлено существование эффекта насыщения намагниченности: магнитный момент единицы длины окружности кольца стремится к постоянному значению при неограниченном возрастании линейной концентрации электронов.

DOI: 10.31857/S1234567821140056

Введение. Равновесные характеристики макроскопических систем не зависят от свойств их поверхности (границы в двумерном случае) в термодинамическом пределе. На этом утверждении основан обычный в теории твердого тела выбор граничных условий для волновых функций из соображений удобства вычислений – периодические условия Борна–Кармана для решений в виде бегущих волн элементарных возбуждений (электронов, фононов и т.д.). Вклад поверхности (границы) в объемные свойства мал по параметру, равному числу монослоев (цепочек элементарных ячеек) в любом направлении образца. Известно также, что орбитальная намагниченность макроскопических систем с мобильными электронами, помещенных в магнитное поле, в существенной части определяется вкладом поверхностных токов, который не мал, поскольку эти токи обтекают макроскопически большое сечение образца. Подчеркнем, что речь идет об индуцированном диамагнетизме; собственной (*intrinsic*) намагниченности у обычных полупроводников нет.

Иная ситуация реализуется в моноатомных слоях дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ). В условиях термодинамического равновесия орбитальный магнитный момент также отсутствует, но лишь благодаря компенсации двух противоположных по знаку вкладов, происходящих от электронов двух неэквивалентных долин. Однако благодаря селективности фотопоглощения при круговой поляризации света равенство заселенностей долин может нарушаться, и тогда собственная намагниченность становится наблюдаемым эффектом. Этой теме посвящено довольно много работ [1–9].

Двумерный электронный газ в монослое ДХПМ описывается модельным гамильтонианом, предложенным D. Xiao et al. в работе [9]:

$$\hat{H} = \gamma\boldsymbol{\sigma}_\tau\hat{\mathbf{p}} + \frac{\Delta}{2}\sigma_z; \quad \boldsymbol{\sigma}_\tau = (\tau\sigma_x, \sigma_y). \tag{1}$$

Здесь Δ – ширина запрещенной зоны, γ – межзонная скорость (параметр материала), $\hat{\mathbf{p}}$ – оператор двумерного импульса, $\sigma_{x,y}$ – матрицы Паули, $\tau = \pm 1$ – долинный индекс, $\hbar = 1$. Мы написали упрощенный вариант модели, в котором пренебрегается спин-орбитальным расщеплением зон; учет его не меняет принципиально результаты, лишь делает формулы несколько более громоздкими. Авторы цитированных работ вычисляют орбитальную намагниченность в приближении невзаимодействующих электронов и показывают, что для корректного решения задачи необходимо учитывать вклад кривизны (фазы) Бэрри (Berry curvature, Berry phase). Последняя определяется интегралом по k-пространству от выражения, содержащего периодические блоховские амплитуды волновой функции электрона в кристалле. В рамках двухзонной модели D. Xiao et al. роль этих амплитуд играют не зависящие от координат коэффициенты при множителе $\exp i\mathbf{kr}$ в компонентах спинорных собственных функций гамильтониана (1). Ни в одной из указанных выше работ граничные условия (ГУ) на волновые функции не толь-

1)e-mail: chaplik@isp.nsc.ru

ко не обсуждаются, но даже не упоминаются. Однако из вычислений суммы по состояниям в полной намагниченности можно заключить, что авторы по умолчанию пользуются обычными периодическими условиями Борна–Кармана.

В настоящем письме мы покажем на точно решаемых примерах, что собственная орбитальная намагниченность монослоя ДХПМ существенно зависит от ГУ на волновые функции при любом размере образца. В случае одномерного кольца эта величина нетривиально зависит от N – числа частиц в системе: насыщение при $N \to \infty$. Минимальная двухзонная модель позволяет получить ответ прямым вычислением среднего значения оператора магнитного момента, что значительно упрощает выкладки.

Прямоугольный образец с нулевыми ГУ. Нормированные на единицу собственные функции гамильтониана (1) имеют вид:

$$\psi_1 = A_{nm} \sin\left(\frac{\pi n x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{\pi m y}{L_y}\right);$$
$$\psi_2 = \frac{A_{nm}\gamma}{\Delta/2 + E}\left(\frac{-i\tau\pi n}{L_x}\cos\left(\frac{\pi n x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{\pi m y}{L_y}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\pi m}{L_y}\sin\left(\frac{\pi n x}{L_x}\right)\cos\left(\frac{\pi m y}{L_y}\right)\right);$$
$$A_{nm} = \sqrt{\frac{2}{L_x L_y}(1 + \frac{\Delta}{2|E_{nm}|})}, \tag{2}$$

где L_x, L_y – размеры образца, $n, m = 1, 2, ...$ Одноэлектронный спектр не зависит от τ:

$$E_{nm}^{(\mu)} = \mu\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \gamma^2(\frac{\pi^2 n^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2 m^2}{L_y^2})}. \tag{3}$$

Здесь $\mu = \pm 1$ – зонный индекс, $\mu = +1$ и $\mu = -1$ соответствуют зоне проводимости и валентной зоне.

Учитывая, что оператор скорости, соответствующий (1), есть $\gamma\boldsymbol{\sigma}_\tau = \gamma(\tau\sigma_x, \sigma_y)$, получаем для z-компоненты оператора магнитного момента выражение:

$$\hat{M}_z = e\gamma(x\sigma_y - \tau y \sigma_x)/(2c). \tag{4}$$

Его среднее с функциями (2) дает магнитный момент состояния (n, m):

$$M_{nm}^{(\tau,\mu)} = \frac{e\gamma^2\tau}{2cE_{nm}^{\mu}}. \tag{5}$$

Полная однодолинная намагниченность образца $M_{\rm tot}^{(\tau)} = \sum_{nm} M_{nm}^{(\tau)} f(E_{nm})$, где $f(E_{nm})$ – фермиевские числа заполнения,

$$M_{\rm tot}^{(\tau)} = \frac{e\gamma^2\tau}{2c}\sum_{nm}\frac{f(E_{nm})}{E_{nm}}. \tag{6}$$

Считая $L_{x,y}$ большими величинами, перейдем от сумм по n, m к интегралам и получим для нулевой температуры

$$M_{\rm tot}^{(\tau)} = e\tau L_x L_y (E_F - \Delta/2)/(2\pi c), \tag{7}$$

что совпадает с результатом [6], полученным более сложной процедурой, учитывающей вклад кривизны Бэрри. При малой концентрации электронов в зоне проводимости, когда $E_F - \Delta/2 \ll \Delta$, можно во всех членах суммы положить $E_{nm} \approx \Delta/2$ и получить для намагниченности простой результат: один эффективный магнетон Бора на электрон, так как $\gamma^2/\Delta = 1/(2m^*)$, m^* – эффективная масса.

Нулевые ГУ для гамильтониана (1) рассмотрены нами лишь как модель, допускающая точное решение (хотя они и обеспечивают отсутствие тока частиц, вытекающих из образца). Более реалистичные ГУ для системы, описываемой матричным гамильтонианом типа (1), были предложены Бэрри и Мондрагоном в работе [10] для фермионов с нейтринным спектром. Более общий вид ГУ исследован в серии работ В. А. Волкова, Т. Н. Пинскер, В. В. Еналдиева и И. В. Загороднева [11–14]; результаты изложены в книге [15]. Точное решение с такими ГУ возможно для диска и излагается в следующем разделе.

Диск монослоя ДХПМ. В цилиндрических координатах $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$ имеем для компонент волновой функции ψ_1 и ψ_2:

$$\left(\frac{\Delta}{2} - E\right)\psi_1 - i\gamma e^{-i\tau\varphi}\left(\tau\frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi_2 = 0;$$
$$-i\gamma e^{i\tau\varphi}\left(\tau\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi_1 - \left(\frac{\Delta}{2} + E\right)\psi_2 = 0. \tag{8}$$

Решения системы (8), регулярные при $r = 0$:

$$\psi_1 = A\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\, J_m(\kappa r);$$
$$\psi_2 = A\frac{e^{i(m+\tau)\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\frac{i\gamma\kappa}{E + \Delta/2}\, J_{m+\tau}(\kappa r), \tag{9}$$

где $\kappa^2 = (E^2 - \Delta^2/4)/\gamma^2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, ...$, J_m – функция Бесселя. Нормировочный коэффициент A дается формулой:

$$\frac{1}{A^2} = \frac{1}{\kappa^2}\int_0^{\kappa R}\left[J_m^2(z) + \left(\frac{\gamma\kappa}{E + \Delta/2}\right)^2 J_{m+\tau}^2(z)\right] z dz, \tag{10}$$

где R – радиус диска.

Для z-проекции момента и его среднего значения в некотором квантовом состоянии получаем

$$\hat{M}_z = \frac{e\gamma r}{2c}\begin{vmatrix} 0 & -ie^{-i\tau\varphi} \\ ie^{i\tau\varphi} & 0 \end{vmatrix}; \tag{11}$$

$$(M_z)_m^\tau = \frac{e\gamma^2}{c\ \kappa^2}\frac{A^2}{E+\Delta/2}\int_0^{\kappa R} J_m(z)J_{m+\tau}(z)z^2dz. \tag{12}$$

Интеграл в (12) может быть выражен аналитически при произвольном верхнем пределе, что позволяет точно решить задачу для различных ГУ.

В случае нулевого ГУ $\psi_1(R)=0$, т.е. $J_m(\kappa R)=0$, легко показать, что парциальный магнитный момент $(M_z)^\tau_{n,m}$ (здесь n – радиальное квантовое число) выражается такой же формулой, что и для прямоугольника (см. (5)). Спектр E_{nm} следует из ГУ, т.е. $(\kappa R)_{nm}$ равно любому положительному корню m-й функции Бесселя. Поскольку при макроскопических размерах плотность состояний $\nu(E)$ для прямоугольника и диска одна и та же, то и полный однодолинный момент, пропорциональный $\int dE\nu(E)f(E)/E$, будет одинаковым.

Перейдем к случаю ГУ Бэрри–Мондрагора. Его конкретный вид для круглого диска можно получить простым и наглядным способом. Пусть монослой ДХПМ граничит со средой, описываемой тем же гамильтонианом (1), но обладающей большой запрещенной зоной $\Delta_1 \gg \Delta$, причем Δ на шкале энергий лежит целиком "внутри" Δ_1. Последнее нужно для того, чтобы обеспечить нулевое значение нормальной к границе компоненты тока в любой точке этой границы. "Сшивая" решения в областях $r<R$ и $r>R$ при $r=R$ и устремляя затем Δ_1 к бесконечности, находим требуемое ГУ и уравнение на спектр E_{nm}:

$$J_m(\kappa R) = \tau\sqrt{\frac{E-\Delta/2}{E+\Delta/2}}J_{m+\tau}(\kappa R). \tag{13}$$

При малой концентрации электронов, когда $E_F - \Delta/2 \ll \Delta$, множитель $\sqrt{(E-\Delta/2)/(E+\Delta/2)}$ в правой части (13) мал для всех заполненных состояний, и мы возвращаемся к случаю нулевого ГУ с результатом один эффективный магнетон на частицу.

Пусть теперь концентрация электронов не мала в указанном выше смысле. При большом размере диска большинство частиц находится в состояниях с большими квантовыми числами n, m, величина κR велика, т.е. можно заменить бесселевы функции их асимптотическим выражением $J_m(\kappa R) \approx \approx \sqrt{2/(\pi\kappa R)}\cos(\kappa R - m\pi/2 - \pi/4)$. Несколько длинное, но простое вычисление приводит в этом случае к следующему выражению для магнитного момента состояния (n,m):

$$(M_z)^{(\tau)}_{n,m} = -\frac{e\gamma^2}{c\Delta}(m+\tau\sin^2(x))\cos(2x),$$
$$x = \kappa_{n,m}R - \frac{\pi m}{2} - \frac{\pi}{4}. \tag{14}$$

Таким образом, магнитный момент состояния (m,n) является быстро осциллирующей функцией радиуса диска. Если экспериментировать с набором большого числа одинаковых (по процедуре приготовления) дисков, то из-за неизбежных флуктуаций радиуса наблюдаемым будет усредненное по малому интервалу $\delta R \ll R$ значение полного момента. Из (14) следует, что оно равно: $(M_z)^{(\tau)}_{\text{tot}} = \tau\mu_B^* N^{(\tau)}/4$, где $N^{(\tau)}$ – число электронов в диске в долине τ.

Итак, становится очевидным существенное влияние ГУ на намагниченность макроскопической системы. При ГУ (13) магнитный момент на единицу площади равен $\mu_B^* n_s/4$, где n_s – поверхностная концентрация электронов. При нулевых ГУ та же величина определяется формулой (6) (как уже сказано, в этом случае результаты для прямоугольника и диска совпадают). Выразив E_F через n_s для спектра (3), получим зависимость намагниченности от концентрации:

$$\frac{(M_z)^{(\tau)}_{\text{tot}}}{S} = \frac{\tau e}{2\pi c}\left(\sqrt{\frac{\Delta^2}{4}+2\pi\gamma^2 n_s} - \frac{\Delta}{2}\right), \tag{15}$$

S – площадь образца.

Одномерное кольцо. Здесь волновую функцию и энергию удобно записать, вводя квантовое число $j = m+\tau/2,\ j=\pm 1/2, \pm 3/2...$:

$$\left(\frac{\Delta}{2}-E\right)\psi_1 - \frac{\gamma}{R}e^{-i\tau\varphi}\frac{\partial\psi_2}{\partial\varphi}\psi_2 = 0;$$
$$\frac{\gamma}{R}e^{i\tau\varphi}\frac{\partial\psi_1}{\partial\varphi}\psi_1 - \left(\frac{\Delta}{2}+E\right)\psi_2 = 0. \tag{16}$$

Тогда:

$$\psi_1 = \frac{a}{\sqrt{2\pi}}e^{i(j-\tau/2)\varphi}, \quad \psi_2 = \frac{b}{\sqrt{2\pi}}e^{i(j+\tau/2)\varphi},$$
$$b = a\frac{i\gamma}{R}\frac{j-\tau/2}{\Delta/2+E_j}; \quad E_j^2 = \frac{\Delta^2}{4}+\frac{\gamma^2(j^2-1/4)}{R^2}.$$

Матрица магнитного момента дается (11) с $r=R$, и для парциального момента j-го состояния мы получаем:

$$(M_z)^{(\tau)}_j = \frac{e\gamma^2}{c}\frac{(j-\tau/2)(E_j+\Delta/2)}{(E_j+\Delta/2)^2+(j-\tau/2)^2\gamma^2/R^2}. \tag{17}$$

Используя четность E_j по j и комбинируя слагаемые с j и $-j$, находим полную намагниченность 1D кольца:

$$(M_z)^{(\tau)}_{\text{tot}} = -\sum_{j>0}\frac{\tau e\gamma^2\Delta f(E_j)}{c(\Delta^2+4\gamma^2 j^2/R^2)} =$$
$$= -\frac{\tau e\gamma R}{2c}\sum_{j=1/2}^{j_{\max}}\frac{\delta f(E_j)}{\delta^2+j^2}, \tag{18}$$

где $\delta = \Delta R/(2\gamma)$, $j_{\max} = (N^{(\tau)} - 1)/2$, $N^{(\tau)}$ – число электронов на одну проекцию спина в долине τ. Для всех известных ДХПМ параметр δ довольно большой при реалистичных радиусах кольца R (в MoS_2 при $R = 100$ нм $\delta \simeq 250$). При этом все члены в сумме меняются медленно, и мы можем заменить суммирование на интегрирование, что дает:

$$(M_z)^{(\tau)}_{\rm tot} = -\tau\mu^*_B\delta\arctan(\frac{j_{\max}}{\delta}). \qquad (19)$$

Два режима, описываемые формулой (19), показывают специфические особенности намагниченности узкого кольца ДХПМ. При малом числе частиц $N \ll \delta$ получаем $(M_z)^{(\tau)}_{\rm tot} = -\tau\mu^*_B N^{(\tau)}/2$ – вдвое меньше, чем в рассмотренных выше двумерных образцах. При большом числе частиц $N^{(\tau)} \gg \delta$ наступает насыщение намагниченности:

$$\frac{(M_z)^{(\tau)}_{\rm tot}}{2\pi R} = -\frac{\tau\mu^*_B\Delta}{8\gamma}, \qquad (20)$$

т.е. магнитный момент на единицу длины окружности кольца не зависит от линейной концентрации n_l. Характерная величина линейной концентрации, с которой начинается режим насыщения, равна $\Delta/2\pi\gamma$ и весьма велика для типичных ДХПМ, например, для MoS_2 $n_l \sim 10^7\,\text{см}^{-1}$. Однако в щелевом графене (*gapped graphene*) величина Δ зависит от свойств подложки или от легирования и может быть существенно меньше, чем в ДХПМ, а параметр γ примерно на порядок больше. Если $\Delta \sim 0.1$ эВ, $\gamma \approx 3\cdot 10^8$ см/с для n_l, получается оценка $10^5\,\text{см}^{-1}$. Например, для кольца с $R = 100$ нм это всего 6–7 электронов на кольцо (при этом $\delta = 2.7$, но сумма в (18) уже достаточно хорошо аппроксимируется интегралом: численный расчет показал, что расхождение составляет 5.5 % для $j_{\max} = 7/2$). Разумеется, для наблюдения эффекта необходимо нарушить равенство заселенностей долин так, чтобы в одной из них реализовался эффект насыщения, а в другой n_l оставалась еще малой.

Заключение. Мы рассмотрели три точно решаемых примера и нашли собственную намагниченность монослоя ДХПМ в рамках минимальной двухзонной модели, которой эти материалы обычно описываются. Основной результат состоит в демонстрации существенной зависимости однодолинной намагниченности образца от ГУ даже в термодинамическом пределе (конечно, предполагается баллистический характер движения электронов). Роль ГУ в этой проблеме, насколько нам известно, не обсуждалась до сих пор в литературе.

Установлена необычная зависимость намагниченности одномерного кольца ДХПМ от числа электронов: насыщение при больших линейных концентрациях. Все результаты получены прямым вычислением среднего значения оператора магнитного момента, причем нигде не возникало трудности, связанной с присутствием в этом операторе координаты $\mathbf{r}$ (см., например, [7]). Интегралы по площади “бесконечной” системы дают конечные значения при использовании должным образом нормированных волновых функций. Более сложная процедура, требующая учета вклада кривизны Бэрри, дает совпадающий с нашим результат в единственном случае, когда сравнение возможно. Для диска и кольца соответствующие расчеты в литературе отсутствуют.

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант # 17-12-01039).

---

1. G. Sundaram and Q. Niu, Phys. Rev. B **59**, 14915 (1999).
2. D. Xiao, J. Shi, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **95**, 137204 (2005).
3. T. Thonhauser, D. Ceresoli, D. Vanderbilt, and R. Resta, Phys. Rev. Lett. **95**, 137205 (2005).
4. D. Ceresoli, T. Thonhauser, D. Vanderbilt, and R. Resta, Phys. Rev. B **74**, 024408 (2006).
5. J. Shi, G. Vignale, D. Xiao, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **99**, 197202 (2007).
6. D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **99**, 236809 (2007).
7. T. Thonhauser, Int. J. Mod. Phys. B **25**(11), 1429 (2011).
8. M. Tahir, A. Manchon, and U. Schwingenschlogl, Phys. Rev. B **90**, 125438 (2014).
9. D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
10. M. V. Berry and R. J. Mondragon, Proc. R. Soc. London, Ser. A **412**, 53 (1987).
11. В. А. Волков, Т. Н. Пинскер, ФТТ **23**, 1756 (1981).
12. V. V. Enaldiev, I. V. Zagorodnev, and V. A. Volkov, Pis'ma v ZhETF **101**, 94 (2015).
13. В. В. Еналдиев, В. А. Волков, Письма в ЖЭТФ **104**, 806 (2016).
14. В. А. Волков, В. В. Еналдиев, ЖЭТФ **149**, 702 (2017).
15. В. А. Волков, В. В. Еналдиев, И. В. Загороднев, *Электронные поверхностные состояния в полупроводниках и полуметаллах*, Физматкнига, М. (2018).