

Геометрическая структура и электронные свойства BN планарных и нанотрубных структур типа «хакеелит»

© С.В. Лисенков, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова, Н.Г. Лебедев*

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

E-mail: lisenkov@sky.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2005 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2005 г.)

Рассмотрены планарные и нанотрубные структуры на основе бора (B) и азота (N), состоящие из четырех-, шести- и восьмиугольников (названных по аналогии с углеродными наноструктурами того же топологического строения „хакеелитными“). Геометрические, энергетические и электронные свойства детально изучены для двух вариантов взаимного регулярного расположения многоугольников. Установлено, что BN-структуры (планарные и нанотрубки) типа „хакеелит“ являются диэлектриками с энергетической щелью $E_g \sim 3.2\text{--}4.2\text{ eV}$, меньшей значения E_g для BN-нанотрубок, состоящих только из шестиугольников. При этом когезионная энергия рассмотренных BN-нанотрубок на 0.3 eV/atom выше, чем для гексагональных BN-нанотрубок.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-96501) и программой фундаментальных исследований РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов“.

PACS: 71.20.Tx, 73.63.Fg

1. Введение

Синтез в 1991 г. углеродных нанотрубок (НТ) [1] способствовал интенсивным теоретическим и экспериментальным исследованиям с целью детального изучения их структуры и свойств [2–4]. Позднее было установлено, что углерод не является единственным элементом, способным образовывать нанотрубные структуры. В 1992 г. были синтезированы первые неуглеродные НТ MoS_2 и WS_2 [5], а в 1995 г. методом дугового разряда были получены бор-азотные (BN) НТ [6]. Дальнейшие исследования показали, что некоторые другие химические элементы при определенных условиях синтеза имеют тенденцию к образованию именно нанотрубных структур [7]. Заметим, что существование и устойчивость BN НТ были теоретически предсказаны раньше [8,9], чем они были обнаружены экспериментально.

Методами сильной связи (ТВ) [8] и функционала плотности (DFT) [9] было показано, что BN НТ, состоящие из шестиугольников (далее $(\text{BN})_6$), являются диэлектриками со значением запрещенной зоны ($E_g \sim 5.5\text{ eV}$), почти не зависящим от диаметра и спиральности. Позднее было установлено [10], что $(\text{BN})_6$ нанотрубки типа „зигзаг“ являются энергетически более предпочтительными по сравнению с типом „кресло“, что было подтверждено экспериментально [11]. Отметим, что для углеродных НТ оба типа являются одинаково энергетически выгодными.

В 2000 г. теоретически было предсказано существование нового класса углеродных планарных и нанотрубных структур, состоящих либо из пяти- и семиугольников, либо из пяти-, шести- и семиугольников [12]. Такие

планарные и нанотрубные структуры были названы „хакеелитными“. Было установлено [12], что углеродные „хакеелитные“ структуры являются энергетически более выгодными по сравнению с фуллереном C_{60} и обладают металлическим типом проводимости. Различные возможные типы углеродных нанотрубок типа „хакеелит“ рассмотрены в работе [13]. С использованием метода молекулярной динамики было показано [13], что углеродные „хакеелитные“ нанотрубки являются энергетически менее выгодными по сравнению с углеродными НТ, состоящими из шестиугольников. Недавно с использованием метода DFT были выполнены расчеты электронной структуры, колебательного спектра ряда углеродных нанотрубок этого типа [14]. Авторы сделали ряд предположений, позволяющих идентифицировать углеродные наноструктуры типа „хакеелит“ в эксперименте.

Предыдущие теоретические исследования BN НТ проведены для структур, состоящих исключительно из шестиугольников. Лишь недавно были рассмотрены BN НТ, содержащие одиночные топологические дефекты, и предложены их возможные практические приложения [15–17].

По аналогии с углеродными планарными и нанотрубными структурами представляет интерес рассмотреть BN-структуры, которые состоят из многоугольников с числом граней, не равным шести. Однако в отличие от чисто углеродных НТ, где допустимо существование многоугольников с нечетным числом граней, для BN НТ такая возможность запрещена существованием в неальтернативных системах энергетически невыгодных B–B и N–N связей [18]. По этой причине допустимыми структурными элементами являются четырех-, шести-

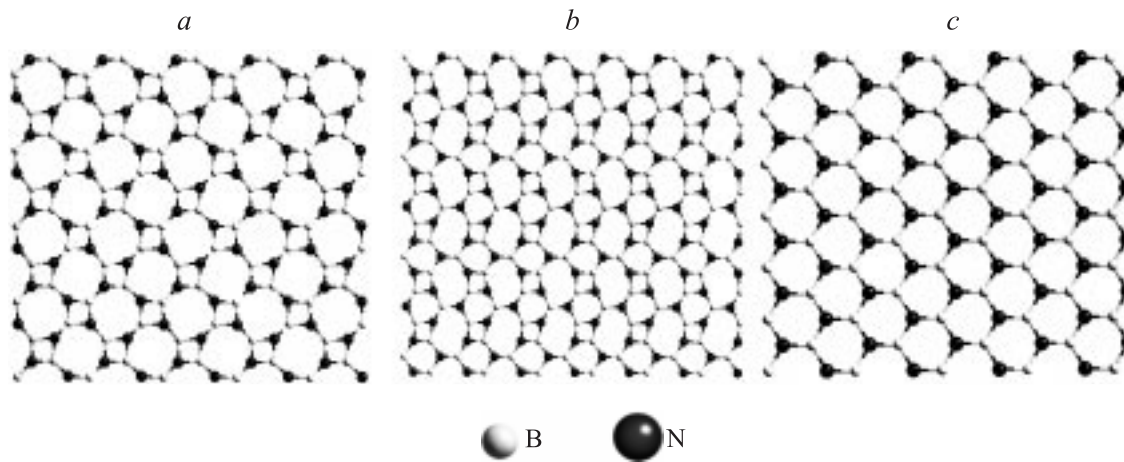


Рис. 1. BN планарные структуры классов (a) $(\text{BN})_{48}$, (b) $(\text{BN})_{468}$, (c) $(\text{BN})_6$.

и восьмиугольники с условием $n_4 = n_8$ при произвольном количестве шестиугольников.

Настоящая работа организована следующим образом. В разделе 2 описаны вычислительный метод и технические детали расчетов. В разделе 3 представлены и обсуждены основные полученные результаты.

2. Вычислительный метод и детали расчета

Все расчеты проведены на основе теории DFT [19] с использованием программы ABINIT [20,21]. Эта программа основана на базисе плоских волн и псевдопотенциалах и базируется на эффективном алгоритме быстрого преобразования Фурье (используемом для преобразования волновых функций между реальным и обратным пространством) [22], зонном методе сопряженного градиента [23], алгоритме сопряженного градиента потенциала, позволяющих определить самосогласованный потенциал [24], полную энергию и оптимизировать геометрическую конфигурацию системы. Отметим, что программа ABINIT успешно применена для расчета равновесной геометрии, энергетических характеристик, фононных и электронных свойств бор-азотных НТ $(\text{BN})_6$ [25–27], АИР [28] и углеродных нанотрубок типа „хакеелит“ [14].

Вычисления проведены в приближении обобщенного градиента в параметризации, предложенной Пердю, Бурке и Эрнзерхофом [29]. Для описания электронов атомного остова использованы нелокальные, сохраняющие норму псевдопотенциалы, разработанные Труллье и Мартинсом [30] в форме Клейнман–Баландера [31]. Псевдопотенциалы сгенерированы с помощью программы FHI98PP [32]. Необходимый базисный набор плоских волн задавался параметром сокращения кинетической энергии (так называемая энергия обрезания), равным 80 Ry. Проведенные тестовые расчеты показали, что использование большего значения энергии обрезания изменяет значение полной энергии менее, чем на 1 meV.

Оптимизация атомных координат и параметров элементарной ячейки была проведена с использованием метода BFGS [33] и продолжалась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньшими, чем $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/\AA}$, а механические напряжения в ячейке меньше, чем $3 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}$.

В процессе оптимизации геометрии было использовано от 4 до 18 k -точек в зоне Бриллюэна. Для каждой рассчитанной структуры установлено, что дальнейшее увеличение числа k -точек изменяет полную энергию менее, чем на 1 meV. Для генерации k -точек мы воспользовались методом Монкхорста–Пака [34]. Поскольку программа ABINIT в расчетах всегда использует периодические граничные условия, каждая структура была помещена в трехмерный орторомбический „ящик“ с достаточным вакуумным пространством в 8 \AA [35] для полного исключения взаимодействия структуры в неперриодических направлениях.

3. Результаты и обсуждение

Хотя нанотрубные структуры получают непосредственно в ходе синтеза, для их классификации и расчета когезионной энергии удобно сначала рассмотреть их плоские прототипы. Поэтому начнем исследование с рассмотрения плоских BN „хакеелитных“ структур. Как отмечалось во Введении, наличие в структуре неальтернативных многоугольников с нечетным числом граней является энергетически невыгодным, и они были исключены из рассмотрения. Таким образом, существует единственная возможность для образования BN-структур, состоящих из четырех- и восьмиугольников и не содержащих шестиугольников (далее $(\text{BN})_{48}$). Плоский вариант этой структуры показан на рис. 1, *a*. Отметим, что существует множество вариантов, состоящих из четырех-, шести- и восьмиугольников. Из этого множества структур рассмотрена только одна, показанная на рис. 1, *b* (далее $(\text{BN})_{468}$). Электронные, энергетические и геометрические характеристики этих структур будут

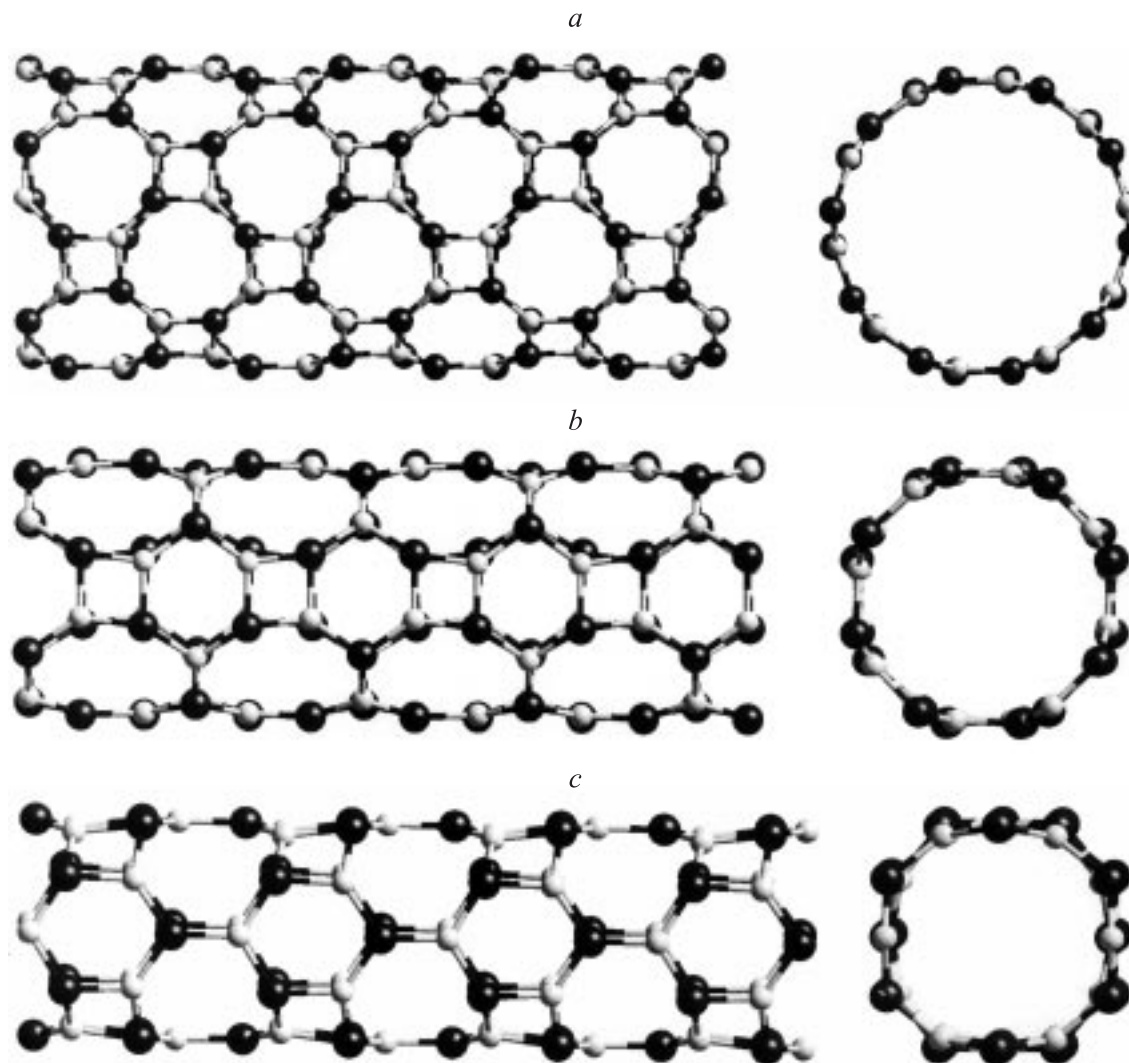


Рис. 2. Фрагменты BN НТ типа „хакелит“: *a* — „креслоподобная“ $(5,5)$ – $(\text{BN})_{48}$, *b* — „креслоподобная“ $(4,4)$ – $(\text{BN})_{468}$, *c* — „зигзагоподобная“ $(2,0)$ – $(\text{BN})_{468}$. Светлыми и темными кружками обозначены атомы бора и азота соответственно.

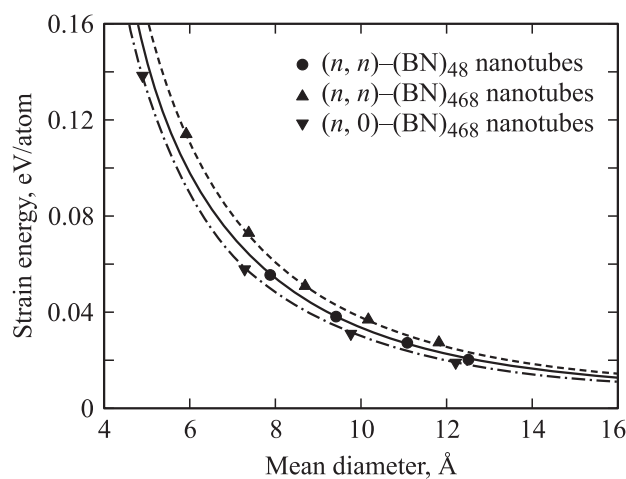


Рис. 3. Зависимость удельной энергии деформации E_{str} BN НТ типа „хакелит“ от их среднего диаметра D . Линиями показаны аппроксимации данных степенной функцией.

сравниваться с таковыми для известной BN-структуры, состоящей только из шестиугольников (далее $(\text{BN})_6$, рис. 1, *c*).

Как известно, НТ можно охарактеризовать как плоский атомный слой, свернутый в трубку в определенном направлении. Из рис. 1, *b* видно, что путем сворачивания плоского слоя класса $(\text{BN})_{48}$ можно образовать только один вид нанотрубки этого класса — (n, n) – $(\text{BN})_{48}$. Плоскость класса $(\text{BN})_{468}$ (рис. 1, *c*) можно свернуть двумя различными способами, образуя „креслоподобные“ (n, n) – $(\text{BN})_{468}$ (рис. 2, *b*) и „зигзагоподобные“ $(n, 0)$ – $(\text{BN})_{468}$ (рис. 2, *c*) НТ. Здесь мы воспользовались классификацией, примененной для BN НТ типа „хакелит“ [36].

Расчет равновесной геометрии и когезионной энергии BN атомных плоских слоев классов $(\text{BN})_6$, $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$ показал, что атомные плоскости $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$ являются менее энергетически выгодными по сравнению с плоскостью $(\text{BN})_6$, на 0.32

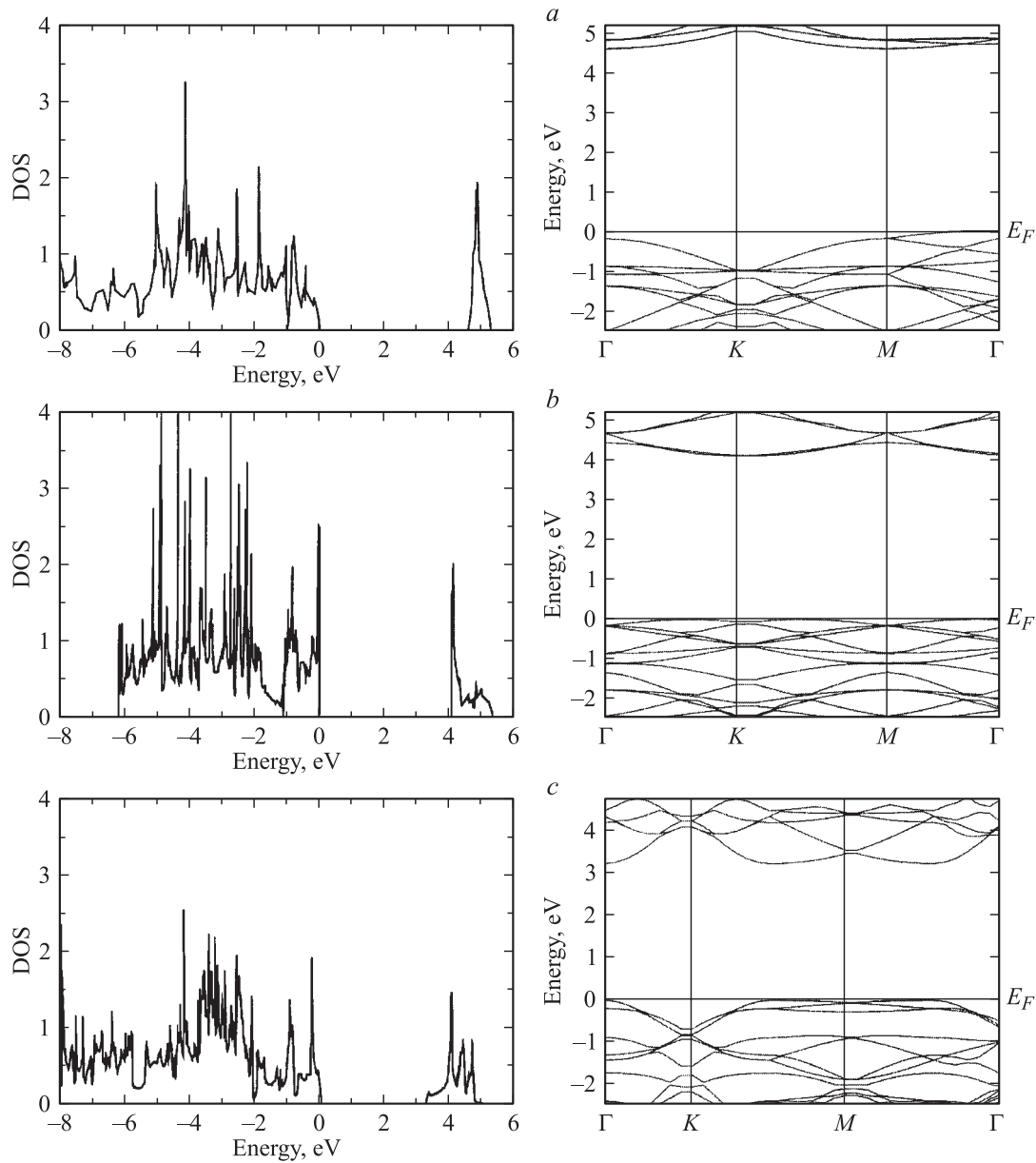


Рис. 4. Плотности электронных состояний (DOS) и электронные зонные структуры BN планарных структур классов: *a* — $(\text{BN})_6$, *b* — $(\text{BN})_{48}$, *c* — $(\text{BN})_{468}$. Уровень Ферми E_F принят за нуль.

и 0.29 eV/atom соответственно. Отметим, что, согласно расчетам [12,14], углеродные „хакелитные“ атомные плоскости являются также энергетически невыгодными (примерно на 0.3 eV/atom) по сравнению с углеродной графеновой плоскостью. Видно, что разницы в удельных энергиях для углеродных „хакелитных“ и BN „хакелитных“ плоскостей практически одинаковы.

На следующем этапе были определены энергии деформации E_{str} , необходимые для образования нанотрубных структур различного диаметра из соответствующих плоских прототипов. Энергия E_{str} может быть рассчитана как разность удельных энергий НТ (приходящейся на один атом) и соответствующего плоского слоя. На рис. 3 показана зависимость энергии деформации E_{str} BN НТ классов $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$ от их диаметра D .

Видно, что, как и для $(\text{BN})_6$ нанотроек [37], энергия E_{str} уменьшается при увеличении диаметра НТ. При аппроксимации этих данных степенной функцией обнаружена обратная квадратичная зависимость от диаметра: для (n, n) - $(\text{BN})_{48}$ НТ $E_{\text{str}} \sim 4.27/D^{2.10}$ в случае (n, n) - $(\text{BN})_{468}$ НТ $E_{\text{str}} \sim 4.60/D^{2.08}$, для $(n, 0)$ - $(\text{BN})_{468}$ НТ $E_{\text{str}} \sim 4.13/D^{2.14}$ (рис. 3). Что касается НТ $(\text{BN})_6$, то для них ранее получена [37] функциональная зависимость $E_{\text{str}} \sim 12.39/D^{2.09}$, но со значительно большим (в ~ 3 раза) численным коэффициентом. Это свидетельствует о меньшем значении модуля изгиба BN „хакелитных“ НТ по сравнению с $(\text{BN})_6$ НТ. Отметим, что для углеродных „хакелитных“ нанотроек [12] E_{str} практически не отклоняется от закона $1/D^2$.

Из рис. 3 и на основе проведенных расчетов сделан вывод о том, что НТ класса $(\text{BN})_{468}$ являются более энергетически выгодными (на $\sim 0.03 \text{ eV/atom}$) по сравнению с НТ класса $(\text{BN})_{48}$. Этот результат, в общем, является ожидаемым, поскольку четырех- и восьмиугольники содержат напряженные химические связи, в целом повышающие удельную энергию всей системы. Также, согласно результатам расчетов, оказалось, что „хаекелитные“ нанотубулярные структуры энергетически менее выгодны, чем такие же плоские структуры. Однако проведенные расчеты позволяют сделать заключение, что рассмотренные „хаекелитные“ нанотрубные структуры тем не менее являются стабильными и могут существовать в природе или быть получены искусственным путем.

Также весьма интересным является вывод о том, что при одинаковых диаметрах НТ $(n, 0) - (\text{BN})_{468}$ являются чуть более энергетически выгодными (на $\sim 0.01 \text{ eV/atom}$) по сравнению с типом $(n, n) - (\text{BN})_{468}$. Данный результат также является ожидаемым, так как эти НТ имеют сходство с гексагональными BN НТ, тип „зигзаг“ которых является более энергетически выгодным по сравнению с типом „кресло“ [10].

Сравнение энергетических характеристик BN НТ типа „хаекелит“ и $(\text{BN})_6$ НТ показало, что гексагональные BN НТ, также как и плоский атомный слой этого класса, являются наиболее энергетически выгодными (на $\sim 0.2 - 0.3 \text{ eV/atom}$) по сравнению с любым классом НТ типа „хаекелит“. Отметим, что углеродные „хаекелитные“ нанотрубки являются также энергетически невыгодными по отношению к углеродной графеновой плоскости (на $\sim 0.2 - 0.3 \text{ eV/atom}$) и к гексагональным углеродным НТ (на $\sim 0.1 \text{ eV/atom}$) [12,13].

Также был проведен расчет электронной структуры BN атомных плоских слоев и НТ классов $(\text{BN})_{48}$ и $(\text{BN})_{468}$. На рис. 4 приведены электронные зонные структуры и плотности электронных состояний (DOS) плоскостей классов $(\text{BN})_6$ (рис. 4, *a*), $(\text{BN})_{48}$ (рис. 4, *b*) и $(\text{BN})_{468}$ (рис. 4, *c*). Видно, что рассмотренные структуры являются диэлектриками, однако величина энергетической щели E_g в атомных плоскостях типа „хаекелит“ меньше (на 0.47 eV для класса $(\text{BN})_{48}$ и на 1.32 eV для класса $(\text{BN})_{468}$) по сравнению с величиной E_g для $(\text{BN})_6$. Также из рис. 4, *a* и *b* видно, что атомные плоскости классов $(\text{BN})_6$ и $(\text{BN})_{48}$ имеют непрямой переход между потолком валентной зоны (ПВЗ) и дном зоны проводимости (ДЗП), тогда как плоскость класса $(\text{BN})_{468}$ обладает прямым переходом между ПВЗ и ДЗП. Заметим, что в случае плоскости класса $(\text{BN})_{48}$ наблюдается большая плотность состояний для ПВЗ и ДЗП (рис. 4, *b*), а для плоскостей классов $(\text{BN})_6$ и $(\text{BN})_{468}$ плотность состояний для ПВЗ практически одинакова (рис. 4, *a, c*) и примерно в 4 раза меньше, чем для плоскости $(\text{BN})_{48}$. Отметим, что углеродные „хаекелитные“ плоскости обладают металлической проводимостью [12,14].

Анализ электронной структуры НТ $(n, n) - (\text{BN})_{48}$ показал, что они являются диэлектриками с шириной

запрещенной зоны $4.1 - 4.2 \text{ eV}$ с непрямым переходом между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. НТ $(n, n) - (\text{BN})_{468}$ и $(n, 0) - (\text{BN})_{468}$ также являются диэлектриками, но характеризуются прямым переходом между ПВЗ и ДЗП и с меньшим значением (порядка $3.2 - 3.6 \text{ eV}$) ширины запрещенной зоны.

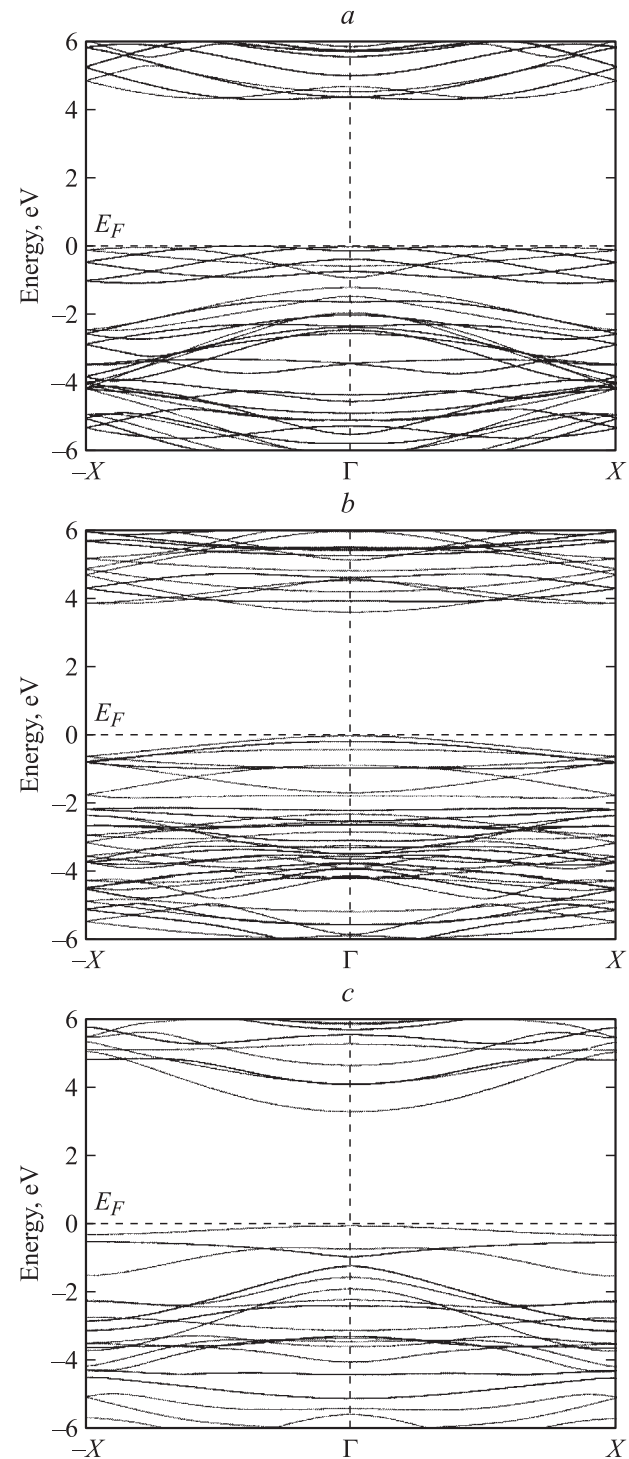


Рис. 5. Электронные зонные структуры BN НТ типа „хаекелит“: *a* — „креслоподобная“ $(5,5) - (\text{BN})_{48}$, *b* — „креслоподобная“ $(4,4) - (\text{BN})_{468}$, *c* — „зигзагподобная“ $(2,0) - (\text{BN})_{468}$. Уровень Ферми E_F принят за нуль.

В качестве примера на рис. 5 изображены электронные зонные структуры НТ (5, 5)–(BN)₄₈ (рис. 5, *a*), (4, 4)–(BN)₄₆₈ (рис. 5, *b*) и (2, 0)–(BN)₄₆₈ (рис. 5, *c*). Для сравнения отметим, что, согласно расчетам [12,14], углеродные НТ типа „хаекелит“ являются металлами независимо от спиральности и диаметра.

Также была обнаружена удивительная зависимость запрещенной зоны E_g от диаметра „хаекелитных“ НТ, а именно: при увеличении диаметра D НТ значение E_g уменьшается и стремится к значению E_g для соответствующего плоского слоя (3.24 eV для (BN)₄₆₈ и 4.09 eV для (BN)₄₈). Заметим, что такая зависимость E_g от диаметра D „хаекелитных“ НТ схожа с соответствующей зависимостью для углеродных НТ. Отметим, что для (BN)₆ НТ значение энергетической щели E_g увеличивается при увеличении диаметра D и стремится в пределе к значению E_g для плоского слоя (BN)₆ [37].

4. Заключение

Таким образом, предложено и с использованием метода DFT теоретически обосновано существование BN плоских и нанотрубных структур типа „хаекелит“. Показано, что эти структуры являются устойчивыми, но менее энергетически выгодными по сравнению с гексагональными BN нанотрубками. Также обнаружено, что НТ, состоящие из четырех-, шести- и восьмиугольников, являются диэлектриками с прямым переходом между валентной зоной и зоной проводимости, а для плоской структуры, состоящей из четырех- и восьмиугольников, наблюдается высокая плотность состояний на граничных уровнях запрещенной зоны. Предполагается, что прямые переходы BN НТ типа „хаекелит“ могут способствовать применению данных объектов в оптоэлектронных устройствах.

Авторы благодарны Wu Rongqin за предоставленные псевдопотенциалы. Вычисления были проведены одним из авторов (С.В.Л.) в Межведомственном суперкомпьютерном центре (МСЦ) России и в Вычислительном центре НИВЦ МГУ.

Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature (London)* **354**, 6348, 56 (1991).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996). 965 p.
- [3] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. под ред. и с доп. Л.А. Чернозатонского. Техносфера. М. (2003). 336 с.
- [4] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотрубчатые формы вещества. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1999). 176 с.
- [5] R. Tenne, A.K. Zettl. In: *Carbon nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* / Eds M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. *Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin (2001). Vol. 80. P. 55.
- [6] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherry, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. *Science* **269**, 996 (1995).
- [7] Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. *Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2005).
- [8] A. Ruboi, J.L. Corkill, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **49**, 7, 5081 (1994).
- [9] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Europhys. Lett.* **28**, 5, 335 (1994).
- [10] M. Menon, D. Srivastava. *Chem. Phys. Lett.* **307**, 5–6, 407 (1999).
- [11] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 13, 1979 (2000).
- [12] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernandez, N. Grobert, J.-C. Charlier, P.M. Ajayan. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 8, 1716 (2000).
- [13] Ph. Lambin, L.P. Biro. *New J. Phys.* **5**, 141 (2003).
- [14] X. Roquefelte, G.-M. Rignanese, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, J.-C. Charlier. *NanoLett.* **4**, 5, 805 (2004).
- [15] T.M. Schmidt, R.J. Baierle, P. Piquini, A. Fazzio. *Phys. Rev. B* **67**, 11, 113407 (2003).
- [16] H.F. Bettinger, T. Dumitric'a, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson. *Phys. Rev. B* **65**, 4, 041406(R) (2002).
- [17] Y. Miyamoto, A. Ruboi, S. Berber, M. Yoon, D. Tomanek. *Phys. Rev. B* **69**, 12, 121413(R) (2004).
- [18] J.R. Browser, D.A. Jelski, T.F. George. *Inorg. Chem.* **31**, 2, 154 (1992).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3, 864 (1964).
- [20] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comp. Mat. Science* **25**, 3, 478 (2002).
- [21] URL <http://www.abinit.org>.
- [22] S. Goedecker. *SIAM J. Sci. Comput. (USA)* **18**, 6 1605 (1997).
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 4, 1045 (1992).
- [24] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 16, 10337 (1997).
- [25] L. Wirtz, A. Rubio, R.A. De la Concha, A. Loiseau. *Phys. Rev. B* **68**, 4, 045425 (2003).
- [26] L. Wirtz, V. Olevano, A.G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio. *Electronic Properties of Novel Materials: XVIIth International Winterschool / Eds H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth*. World Scientific, Singapore (2003).
- [27] A.G. Marinopoulos, L. Wirtz, A. Marini, V. Olevano, A. Rubio, L. Reining. *Appl. Phys. A* **78**, 1157 (2004).
- [28] С.В. Лисенков, Г.А. Виноградов, Н.Г. Лебедев. Письма в ЖЭТФ **81**, 4, 222 (2005).
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [30] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 3, 1993 (1991).
- [31] L. Kleinman, D.M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 20, 1425 (1982).
- [32] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comput. Phys. Commun.* **119**, 1, 67 (1999).
- [33] H.B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* **3**, 2, 214 (1982).
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [35] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **51**, 11, 6868 (1995).
- [36] С.В. Лисенков, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова, Н.Г. Лебедев. Письма в ЖЭТФ **81**, 7, 431 (2005).
- [37] H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu. *Phys. Rev. B* **68**, 035427 (2003).