

过渡金属掺杂的扶手椅型氮化硼纳米带的磁电子学特性及力-磁耦合效应

刘娟 胡锐 范志强 张振华

Magneto-electronic properties and mechano-magnetic coupling effects in transition metal-doped arm-chair boron nitride nanoribbons

Liu Juan Hu Rui Fan Zhi-Qiang Zhang Zhen-Hua

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 238501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.238501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.238501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯沟道全自旋逻辑器件开关特性

[Switching characteristics of all-spin logic devices based on graphene interconnects](#)

物理学报.2017, 66(20): 208501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208501>

三角形石墨烯量子点阵列的磁电子学特性和磁输运性质

[Magneto-electronic and magnetic transport properties of triangular graphene quantum-dot arrays](#)

物理学报.2017, 66(13): 138501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.138501>

功能化扶手椅型石墨烯纳米带异质结的磁器件特性

[Magnetic device properties for a heterojunction based on functionalized armchair-edged graphene nanoribbons](#)

物理学报.2016, 65(11): 118501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118501>

基于钴和坡莫合金纳米磁体的全自旋逻辑器件开关特性研究

[Switching characteristics of all spin logic devices based on Co and Permalloy nanomagnet](#)

物理学报.2016, 65(9): 098501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098501>

面内形状各向异性对自旋转矩振荡器零场振荡特性的影响

[Effect of the intrinsic in-plane shape anisotropy on the oscillation characteristics of zero-field spin torque oscillator](#)

物理学报.2015, 64(19): 198502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198502>

过渡金属掺杂的扶手椅型氮化硼纳米带的磁电子学特性及力-磁耦合效应*

刘娟 胡锐 范志强 张振华†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2017年5月25日收到; 2017年8月10日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了多种过渡金属(TM)掺杂扶手椅型氮化硼纳米带(ABNNR-TM)的结构特点、磁电子特性及力-磁耦合效应. 计算的结合能及分子动力学模拟表明 ABNNR-TM 的几何结构是较稳定的, 同时发现对于不同的 TM 掺杂, ABNNRs 能表现出丰富的磁电子学特性, 可以是双极化磁性半导体、一般磁性半导体、无磁半导体或无磁金属. 双极化磁性半导体是一种重要的稀磁半导体材料, 它在巨磁阻器件和自旋整流器件上有重要的应用. 此外, 力-磁耦合效应研究表明: ABNNR-TM 的磁电子学特性对应力作用十分敏感, 能实现无磁金属、无磁半导体、磁金属、磁半导体、双极化磁性半导体、半金属等之间的相变. 特别是呈现的宽带隙半金属对于发展自旋电子器件有重要意义. 这些结果表明: 可以通过力学方法来调控 ABNNR-TM 的磁电子学特性.

关键词: 氮化硼纳米带, 过渡金属修饰, 磁电子学特性, 力-磁耦合效应

PACS: 85.75.-d, 71.15.-m, 72.25.-b, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.66.238501

1 引言

在过去的十几年里, 由于优良的电磁、机械及化学特性, 石墨烯及其衍生的纳米结构, 特别是石墨烯纳米带(GNRs)一直是材料学科及凝聚态物理重要的研究课题^[1-8]. 近几年来, 类石墨烯结构, 如氮硼(BN)单层及相关衍生结构也被广泛研究^[9-11]. 与零带隙石墨烯不同的是, 电测量和紫外可见吸收光谱实验发现BN单层是宽带隙的半导体^[12-14]. 相关的BN纳米带(BNNRs)可以沿着单层六方氮硼(h-BN)某个晶体取向切割来获得^[15,16], 其边缘原子结构与石墨烯纳米带(GNR)十分类似.

氢(H)饱和GNRs是非磁性或反铁磁半导体, 取决于边缘的几何形状^[17-19]. 即对于H-GNRs, 在基态时两相对的锯齿型边是反铁磁性的, 而扶手

椅型边总是非磁性的. 然而, BNNRs不同, 不论其边缘形状和宽度如何, H全饱和时都是无磁半导体. 且随着宽度的增加, 扶手椅型BNNR(ABNNR)的带隙振荡变化, 当宽度大于3 nm, 它们收敛到约0.02 eV的恒定值. 然而, 锯齿型BNNR的带隙随着宽度的增加单调减小, 最后减小到约0.7 eV的带隙^[20]. 由于B—N键的离子性较大, BNNRs具有与GNRs不同的性质, 这表明BNNRs在纳米级电子器件中有着独特的潜在应用. 为了满足纳米器件对电子结构的不同要求, BNNRs的电子结构调控工作也在广泛探索中, 且研究表明, 化学修饰和应力是改变纳米带的电子和磁性质的两种最重要的方法^[21-23]. 例如, BNNRs的电子结构可以通过碳原子掺杂并施加应力而实现半金属和自旋无带隙半导体^[24]. 此外, 第一性原理密度泛函理论的计算证明锯齿型BNNRs(ZBNNRs)的带隙可以在单轴

* 国家自然科学基金(批准号: 61771076, 61371065, 11674039)和湖南省自然科学基金(批准号: 14JJ2076, 2015JJ3002, 2015JJ2009, 2015JJ2013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lgzhang@sohu.com.

拉伸作用下得到显著的调节^[25]. 虽然裸边 ABNNRs 无磁性, 但研究发现全裸 ZBNNRs 或用 H 饱和和 B 边而另一个边 (N 边) 是裸边的 ZBNNRs 在基态是半金属^[26]. Wang 等^[27] 用第一性原理的方法研究 Fe 边缘吸附 ABNNRs. 他们发现 Fe-ABNNRs 是反铁磁的金属; 半金属性出现在一个边缘由 Fe 原子吸附、另一个边缘由 H 原子吸附的 ABNNRs 中. 同时, 他们还研究了其他过渡金属边缘吸附的 ABNNRs, 其表现出不同的半导体以及半金属等磁性特点, 这取决于过渡金属的类型. Luo 等^[28] 研究了由扶手二聚 Fe 链磁吸附和连接的 ZBNNRs 的磁电子特性. 结果表明, 不论带宽如何变化, 用 Fe 连接 ZBNNRs 均会出现半金属性, 而且在室温下是稳定的. 最近, Luo 等^[29] 研究发现电子或空穴掺杂可使双极性磁性半导体的单层 VS₂ 表现为半金属性. Si 等^[30] 研究发现 Cr 的 d 层电子会导致单层的 Cr₂C 出现 2.85 eV 带隙的本征半金属.

本文主要研究了过渡金属 (TM) 掺杂扶手椅型 BN 纳米带 (ABNNR-TM) 的磁电子学特性及力-磁耦合效应. 结果表明: ABNNR-TM 的能量及热稳定性是较高的, 不同的 TM 掺杂, ABNNRs 能表现出丰富的磁电子学特性, 可以是双极化磁性半导体、一般磁性半导体、无磁半导体或无磁金属 (NMM), 特别是这里的双极化磁性半导体是一种重要的稀磁半导体材料, 它在巨磁阻器件和自旋整流器件上有重要的应用. 此外, 力-磁耦合效应研究表明 ABNNR-TM 的磁电子学特性对应力作用十分敏感, 能实现无磁金属、无磁半导体、磁金

属、磁半导体、双极化磁性半导体、半金属等之间的相变.

2 模型与方法

本文研究的结构模型如图 1 所示. 按照惯例, ABNNRs 的宽度用二聚型 (dimer) BN 原子链排数 W 表示, 这里取宽度 $W = 7$ 的 ABNNR, 它的一个边缘用 H 饱和, 另一个边缘的 N 和 B 原子之间桥接一过渡金属原子 (TM), 从而在此边缘上形成一 TM 链, 再在其附近拼接另一个宽度 $W = 7$ 的类似 ABNNR, 此时, TM 链相对这个 ABNNR 也是 TM 原子桥接在 B 和 N 原子之间. 从整体来讲, 就形成了一个在较宽的 ABNNR 中线实现 TM 掺杂的特殊结构. 此模型也可以看作是先把上面的全裸纳米带左右翻转形成下面的 ABNNR, 再通过 B 和 N 原子之间桥接的 TM 原子将上下两个 ABNNRs 拼接起来, 同时整体纳米带上下边用 H 饱和. 这种处理方式, 主要是考虑到 TM 原子与周围 B 原子和 N 原子的相互作用以及键长等的影响. 计算表明: 这种拼接方式比利用完全对称的两个 ABNNRs 拼接, 其结构变形更小, 且具有更低的结合能. 所以在此只研究该类型杂化带模型. 图 1 (a) 和图 1 (b) 所示为用四种典型过渡金属 Cu, V, Sc 及 Co 掺杂的情况, 形成的 ABNNR-TM 杂化带分别表示为 ABNNR-Cu, ABNNR-V, ABNNR-Sc 和 ABNNR-Co. 图中的蓝色、粉色、橙色、灰色、白色和玫红色球分别代表 B, N, Cu, V, Sc 和 Co 原子. 黑色虚线框

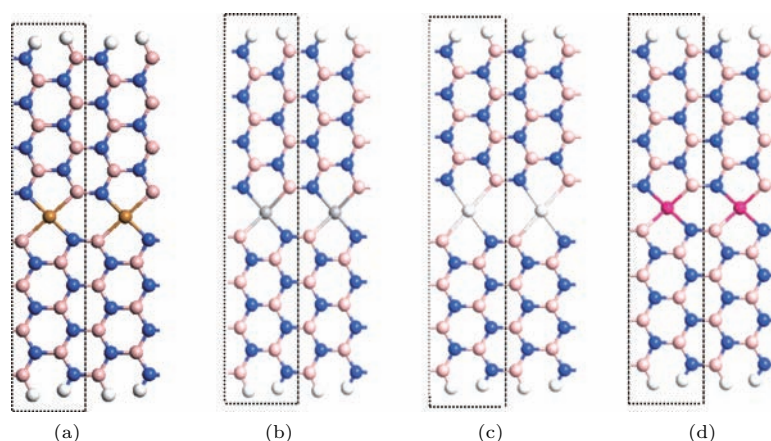


图 1 (网刊彩色) 四种典型的 TM 掺杂的 ABNNRs 原子结构图, 黑色虚线点框代表一个单胞 (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co

Fig. 1. (color online) Typical transition metal-jointed ABNNRs, the black dotted box represents a unit cell: (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co.

表示沿着 ABNNR 的长度方向的周期性结构单元, 即最小可重复单位——单胞. 显然, 我们研究的掺杂相当于在一个单胞中掺一个 TM 原子. 优化后, ABNNR-Cu 和 ABNNR-Sc 所有的原子仍在一个平面上, 而 ABNNR-V 和 ABNNR-Co 模型中的 TM 原子稍微偏离纳米带平面.

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法, 对几何优化及磁电子学特性进行计算, 并在 Atomistix ToolKit (ATK) [31-35] 软件包中实现. 为解 Kohn-Sham 方程, 选用自旋极化的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式的广义梯度近似来描述电子之间相互作用的电子交换-关联作用. 电子的本征波函数则采用原子轨道的线性组合, 考虑到原子的电极化效应, 所有原子选双 ζ 加极化 (DZP) 为基函数组, 原子实则采用 Troullier-Martins 模守恒赝势. 在第一布里渊区 x, y 和 z 方向采用 $1 \times 1 \times 100$ 的 k 点抽样, 其中 z 为纳米带长度方向. 能量截断半径 (mesh cut-off) 的取值为 250 Ry. 在整个计算过程中, 除纳米带长度方向外, 其他两个方向选取 1.5 nm 的真空胞 (vacuum cell). 所有的计算都是在几何形状优化后执行, 直到每个原子上的所有残余

力都小于 0.01 eV/Å. 为了简单起见, 系统的费米能级设置为零.

3 计算结果与分析

3.1 结构稳定性

为了评估 TM 掺杂的纳米带的能量相对稳定, 计算了其结合能, 定义为 $E_b = (E_{\text{ABNNR-TM}} - n_{\text{TM}}E_{\text{TM}} - n_{\text{N}}E_{\text{N}} - n_{\text{B}}E_{\text{B}} - n_{\text{H}}E_{\text{H}})/(n_{\text{TM}} + n_{\text{C}} + n_{\text{B}} + n_{\text{H}})$, 其中 $E_{\text{ABNNR-TM}}, E_{\text{TM}}, E_{\text{N}}, E_{\text{B}}$ 和 E_{H} 分别表示一个单胞的总能量、一个孤立 TM 原子、N 原子、B 原子和 H 原子的能量; $n_{\text{TM}}, n_{\text{N}}, n_{\text{B}}$ 和 n_{H} 分别是一个单胞中 TM 原子、N 原子、B 原子和 H 原子的数目. 根据结合能定义, 负的结合能意味着稳定的结构. 表 1 列出了除 Cu, V, Sc 和 Co 掺杂纳米带的结合能外, 还列出了 Ni, Zn, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti 掺杂的情况. 显然, 所有这些 ABNNR-TM 的结合能均为负值, 表明它们的结构是稳定的. ABNNR-TM 中所有过渡金属原子与其邻近原子的键长参数也列于表 1 中. 从表 1 可以看出, TM 原子

表 1 ABNNR-TM 在 FM 的结构参数及磁电子特性. E_b 为结合能; $d_{\text{TM-B}}$ 和 $d_{\text{TM-N}}$ 是 TM 原子连接的 B 原子和 N 原子的键长; ΔQ_{TM} 表示一个 TM 原子与 N 原子和 B 原子的电荷转移, 其中“-”表示 TM 原子失去电子; M 表示磁矩; μ 为孤立 TM 原子的磁矩; Type 表示 ABNNR-TM 在 FM 态下的能带特点; BMSC, MSC, NMSC 及 NMM 分别表示双极化磁性半导体、磁性半导体、无磁半导体及无磁金属

Table 1. Structural parameters and magneto-electronic properties of ABNNR-TM in the FM state. E_b represents the binding energy. $d_{\text{TM-B}}$ ($d_{\text{TM-N}}$) is the bond length between the TM and B (N) atoms. ΔQ_{TM} denotes the charge transfer from one TM atom to N and B atoms, where “-” sign means that the transition metal atom loses electrons. M represents the magnetic moment. Type indicates the energy band feature, BMSC, MSC, NMSC, and NMM represent the bipolar magnetic semiconductor, magnetic semiconductor, nonmagnetic semiconductor, and nonmagnetic metal, respectively.

| Structure | $E_b/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ | $d_{\text{TM-B}}/\text{Å}$ | $d_{\text{TM-N}}/\text{Å}$ | $\Delta Q_{\text{TM}}/ e $ | M/μ_B | μ/μ_B | Type |
|-----------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|-------------|------|
| ABNNR-Cu | -6.728 | 2.13 | 1.90 | -0.604 | 1.001 | 0 | BMSC |
| ABNNR-V | -8.480 | 2.32 | 2.05 | -0.707 | 1.003 | 3 | BMSC |
| ABNNR-Sc | -4.310 | 2.63 | 2.14 | -1.016 | 0 | 1 | NMM |
| ABNNR-Co | -8.346 | 2.07 | 1.94 | -0.929 | 1.001 | 3 | BMSC |
| ABNNR-Ni | -8.238 | 2.05 | 1.97 | -0.934 | 0 | 2 | NMSC |
| ABNNR-Zn | -6.926 | 2.21 | 1.92 | -0.826 | 0 | 0 | NMSC |
| ABNNR-Cr | -6.573 | 2.15 2.35 | 2.03 1.93 | -1.217 | 4 | 5 | MSC |
| ABNNR-Fe | -8.412 | 2.14 1.98 | 1.96 1.85 | -1.029 | 2.001 | 4 | MSC |
| ABNNR-Mn | -8.489 | 2.12 | 1.91 | -0.997 | 3.003 | 5 | MSC |
| ABNNR-Mo | -8.293 | 2.32 | 2.13 | -0.773 | 2 | 3 | MSC |
| ABNNR-Ti | -8.165 | 2.37 | 2.07 | -0.604 | 0 | 2 | NMSC |

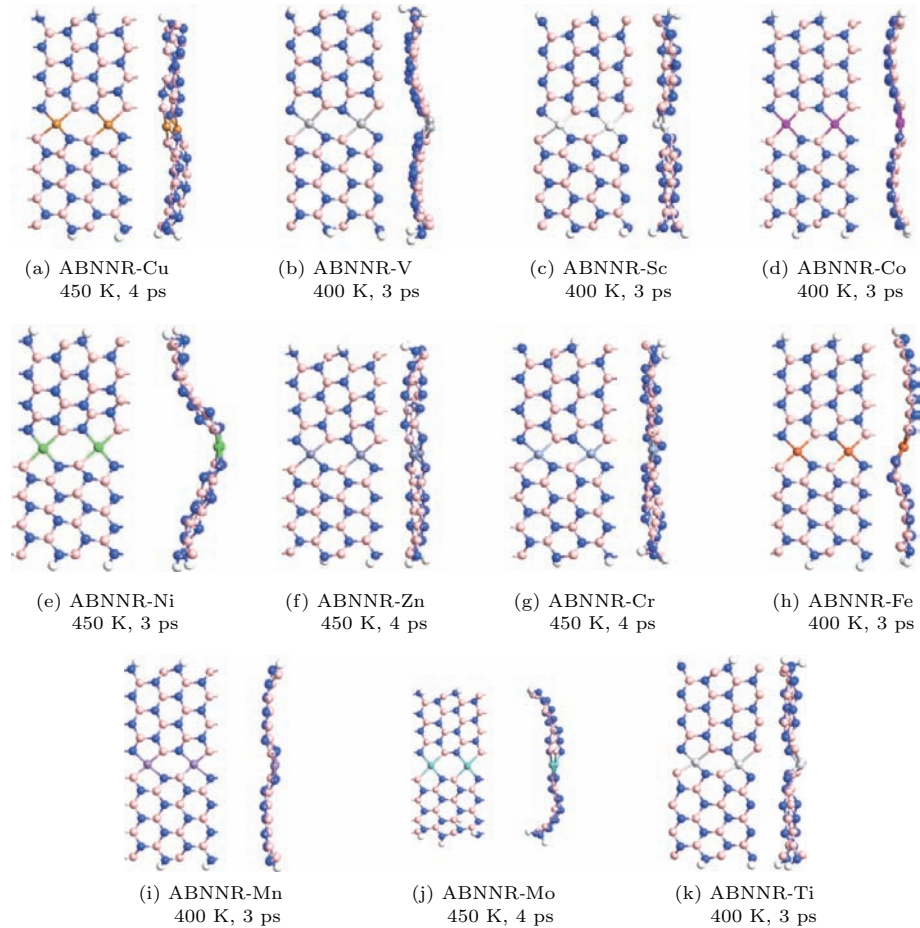


图2 (网刊彩色) BOMD 模拟以检验 ABNNR-TM 的热稳定性

Fig. 2. (color online) BOMD simulations for examining thermal stability of the ABNNR-TM.

和相邻的 B(N) 原子的 $d_{\text{TM-B(N)}}$ 之间的键长依赖于 TM 类型, 反映了不同 TM 原子和 ABNNR 之间明显不同的相互作用. 在同一结构中 $d_{\text{TM-B}}$ 总是大于 $d_{\text{TM-N}}$, 表明在 TM 原子和 N 原子之间发生更强的耦合作用. 特别是, TM 原子和相邻的 B(N) 原子的 $d_{\text{TM-B(N)}}$ 之间的键长与纳米带的结合能有一定的对应关系, 即长(短)键对应较高(低)的结合能. 例如, 对于 Cu, V, Sc 和 Co 原子掺杂的四种纳米带, 最大的 $d_{\text{TM-B}}$ 和 $d_{\text{TM-N}}$ 全部出现在 ABNNR-Sc 模型中, 这表明 Sc 原子对 ABNNR 的结合强度是最弱的, 这与计算的结合能是一个最高值相一致. 而最小的 $d_{\text{TM-B}}$ 和 $d_{\text{TM-N}}$ 分别出现在 ZBNNR-Co 和 ZBNNR-Ni 中, 与其较低的结合能直接相关.

为了检验掺杂纳米带的热稳定性, 进行 Born-Oppenheimer 分子动力学 (BOMD) 模拟. 计算结果表明: 在室温 (300 K) 持续 6 ps 的模拟, 纳米带的几何结构几乎不变, 增加温度到 400 或 450 K, 并持续 4 或 3 ps 模拟, 除 ABNNR-Ni 外, 其他纳米带

都只有小的变形, 但没有边缘重建发生. 这表明 ABNNR-TM 的热稳定性较高 (见图 2).

3.2 磁电子学特性

为了研究在 FM 态下模型的磁序及磁分布, 以 Cu, V, Sc 和 Co 原子掺杂的四种纳米带为例. 计算收敛后的自旋极化电荷密度 ($\nabla\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$) 等值面图如图 3 (a)—(d) 所示, 其中 ρ_α 和 ρ_β 分别表示 α 自旋和 β 自旋的电荷密度, 等值面取为 $0.005|e|/\text{\AA}^3$, 由此可以看出磁矩的空间分布. ABNNR-Sc 无任何磁性, 但 ABNNR-Cu, ABNNR-V, ABNNR-Co 有明显的磁性, 但磁矩的分布不同. ABNNR-Cu 的局域磁矩主要分布在与 TM 原子连接的 B 原子上, 很少分布在 TM 原子上. ABNNR-V 和 ABNNR-Co 的局域磁矩主要分布在 TM 原子上, 很少分布在与 TM 连接的 B 和 N 原子上的. 计算了掺杂 ABNNRs 的每单胞磁矩 M , 列于表 1, 与孤立 TM

原子磁矩 μ 相比, 这些磁矩均有较大变化. 怎样去解释这些结果呢? 孤立 Cu 原子的 3d 电子轨道是填满的, 故自旋磁矩为 0, 当掺入 ABNNR 后, Cu 原子失去电子 $0.604e$ (见表 1 中 ΔQ_{TM} 栏), 但 α 自旋和 β 自旋的相对电子数目只有微弱改变, 所以 Cu 原子出现很小的自旋磁矩, 而 Cu 原子失去的电子进入附近的 B 原子, 使其电子自旋重排, 导致大的局部磁矩. 孤立 Sc 原子的 3d 电子自旋磁矩为 $1\mu_{\text{B}}$, 当掺入 ABNNR 后, 失去电子 $1.016e$, 导致失去磁性. 同时附近的 B, N 原子的 α 自旋和 β 自旋的电子数目相当, 从而使 ABNNR-Sc 无磁性. 孤立 V 及 Co 原子的 3d 电子自旋磁矩均为 $3\mu_{\text{B}}$, 当掺入 ABNNR 后, 均失去电子, 一般来说, 电子转移, 无论失去电子或获得电子, 都会明确地弱化具有初始自旋磁性的原子的自旋磁性 [36,37], 因为电子转移

导致载流子的磁交换相互作用的变化, 从而使电子自旋重排 [38]. 同时, 计算了其他 TM 原子 (Ni, Zn, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti) 掺杂时的电荷转移 ΔQ_{TM} 及每单胞磁矩 M , 发现也是 TM 原子失去电子, 且相对孤立 TM 原子磁矩 μ 明显变小. 其解释同上述.

图 4 为未掺杂 ABNNR, 以及 ABNNR-Cu, ABNNR-V, ABNNR-Sc 和 ABNNR-Co 在 FM 态下的能带结构 (BS)、总态密度 (DOS) 和投影态密度 (PDOS). 此处的投影态密度为总态密度投影到 TM 原子上, 以呈现 TM 原子对 ABNNR-TM 总态密度的贡献. 显然, H 饱和的未掺杂 ABNNR 是无磁宽带隙半导体, 它的带隙可达到 4.45 eV . ABNNR-Cu, ABNNR-V 和 ABNNR-Co 在费米能级上存在带隙, 而且靠近费米能级的子带分别是上旋 (α) 和下旋 (β) 态, 所以它们为双极化磁性半导体 (bipolar magnetic semiconductor, BMSC). 但从 TM 原子的 PDOS 看, TM 原子对自旋极化的总 DOS 的贡献是不同的, Cu 原子呈现非常小的贡献, 这是因为 Cu 原子没有磁性, 如图 3 (a) 所示, 它仅仅是转移电荷到邻近的 B 原子, 而产生局部磁矩. V 和 Co 则不同, 从 PDOS 可以看出, 费米能级附近的 DOS 很大一部分来源于这些原子, 表明它们对自旋极化的总 DOS 有很大的贡献, 显然与如图 3 (b) 和图 3 (d) 所示相一致. 而对于 ABNNR-Sc, 所有能带是自旋简并的, 且有子能带接触到费米能级, 所以此纳米带为无磁金属 (NMM). 计算 Ni, Zn, Cr, Fe, Mn, Mo 及 Ti 掺杂时能带结构, 发现它们可以是无磁半导体 (NMSC) 或磁性半导体 (MSC). 总之, TM 掺杂相比于未掺杂, ABNNRs 能表现出丰富的磁电子学特性, 可以是 BMSC, MSC, NMSC 或 NMM.

值得指出的是, 通过掺杂获得的双极化磁性半导体是一种很重要的稀磁半导体材料, 它在巨磁阻器件和自旋整流器件上有重要的应用 [39]. 此外, 根据 Mermin-Wagner 定理, 在 1 维或 2 维体系中, 长程有序磁性会受到热扰动的强烈抑制. 然而, 这些热扰动可通过磁各向异性进行抵消. 最近的实验研究表明 [40]: 当施加非常小的磁场时, 能导致很大的各向异性能, 从而实现转变温度 (铁磁和顺磁状态间发生转变时的温度) 的调控. 所以上述研究的 FM 态, 从实验的角度来看, 可以通过施加单方向与纳米带平面垂直的外磁场来稳定磁性.

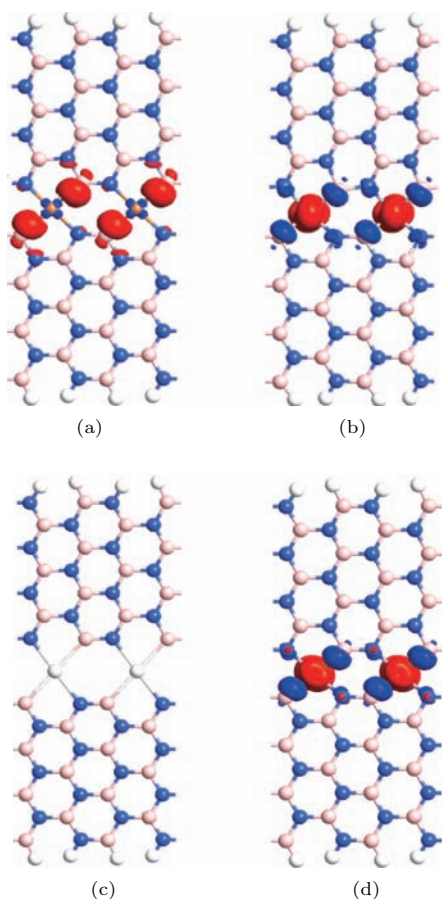


图 3 (网刊彩色) 自旋极化电荷密度等值面图, 等值面取为 $0.005|e|/\text{\AA}^3$. (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co

Fig. 3. (color online) Isosurface plots for the spin polarized density. The isosurface value is $0.005|e|/\text{\AA}^3$: (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co.

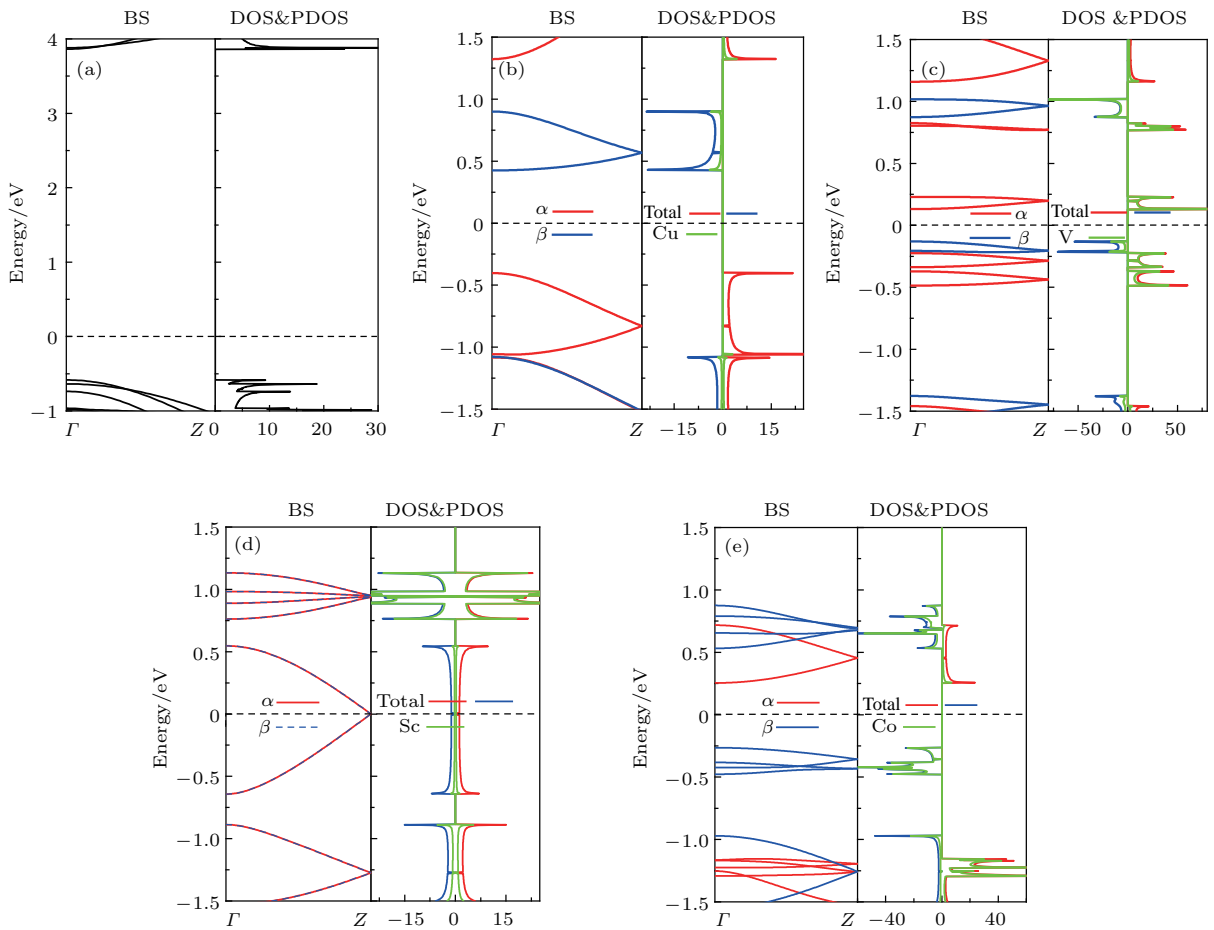


图4 (网刊彩色) ABNNR 和 ABNNR-TM 在 FM 态时的 BS, DOS 以及 TM 原子投影 PDOS (a) ABNNR; (b) ABNNR-Cu; (c) ABNNR-V; (d) ABNNR-Sc; (e) ABNNR-Co
 Fig. 4. (color online) The band structure (BS), density of the state (DOS), and projected density of the state (PDOS) for ABNNR and ABNNR-TM in the FM state: (a) ABNNR; (b) ABNNR-Cu; (c) ABNNR-V; (d) ABNNR-Sc; (e) ABNNR-Co.

3.3 力-磁耦合效应

仍以 ABNNR-Cu, ABNNR-V, ABNNR-Sc 和 ABNNR-Co 为例, 研究铁磁态下的 ABNNR-TM 的力-磁耦合效应. 应力方向设置为纳米带扶手椅型方向, 施加应变后, 扶手椅方向晶格常数发生改变, 同时在锯齿型方向进行相应原子弛豫. 应变定义为 $\varepsilon = (L - L_0)/L_0 \times 100\%$, 其中 L 和 L_0 分别为 ABNNR-TM 在长度方向上一个单胞形变后和未形变情况下的长度, 拉伸或压缩分别对应于 ε 的正值或负值. 图 5 所示为 4 种 ABNNR-TM 的能带随应力的变化, 其中 α 和 β 分别表示电子自旋和反自旋分量. 对于 ABNNR-Cu, 如图 5 (a) 所示, 它在无应力时为双极化磁性半导体, 但当拉伸到 10% 时, β 自旋的子能带穿过了费米能级, 表现为金属性, 而 α

自旋的子能带仍然为半导体, 使得模型出现了半金属性 (half-metal), 其带隙为 1.39 eV. 类似的情况还出现在当模型被压缩到 10% 时, α 能带穿过了费米能级, 而 β 自旋的子能带仍然为半导体, 同样出现了半金属, 带隙为 2.21 eV. 这是一个非常有趣的特性, 即对于 ABNNR-Cu 无论是拉伸或压缩都能实现从双极化磁性半导体到大带隙半金属的相变. 众所周知, 获得宽带隙半金属一直是磁性材料研究追求的重要目标之一. 这是因为当给半金属系统施加电流时, 电流将出现 100% 自旋极化, 这种完美的自旋极化有很多与自旋相关的应用 [41,42]. 同时, 宽的带隙可以避免热起伏引起的自旋反转. 应力下的 ABNNR-Cu, 其半金属带隙达到约 2.0 eV, 远远大于 $T = 300$ K 时的 $k_B T$, 所以它的自旋过滤完全可以在室温下操作.

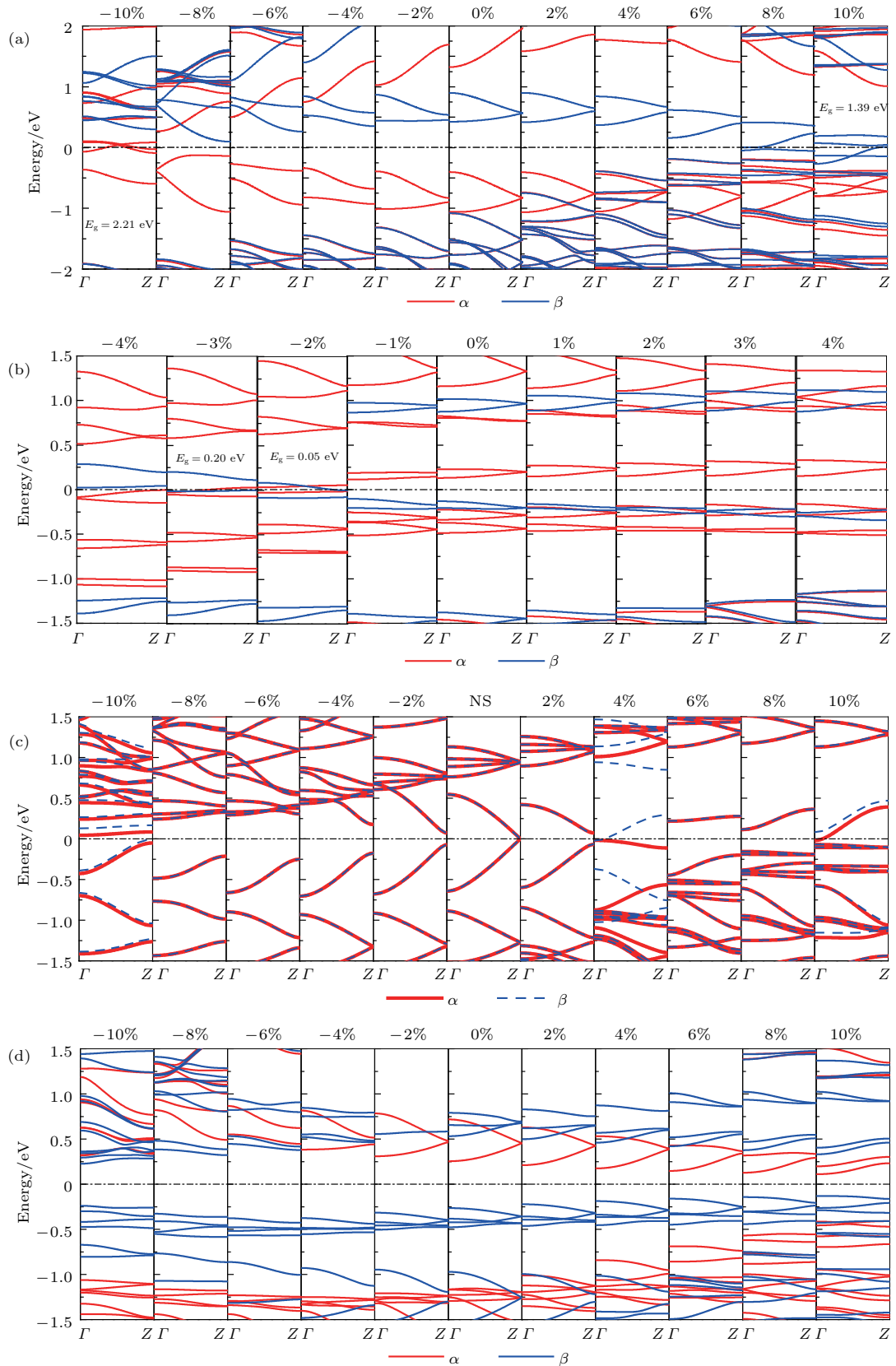


图5 (网刊彩色) FM态ABNNR-TM的力-耦合效应,即纳米带能带结构随应力变化情况,其中0%表示没有形变的情况,“+”,“-”分别表示拉伸和压缩 (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co

Fig. 5. (color online) Mechano-magnetic coupling effect of ABNNR-TM in the FM state. That is, the variation of their energy band versus the stress, where “+” and “-” indicate, respectively, the stretch and compression stress: (a) ABNNR-Cu; (b) ABNNR-V; (c) ABNNR-Sc; (d) ABNNR-Co.

而对于ABNNR-V, 如图5(b)所示, 没有形变的情况下, 表现为双极化磁性半导体, 对其进行拉伸, 直到10%均是双极化磁性半导体(这里只呈现出4%的情况). 当对模型压缩至2%和3%时, 均出现了半金属现象, 但带隙较小, 分别为0.05和0.20 eV. 然而, 并不是所有的双极化半导体模型通过应力的作用均可以出现半金属的性质, 如图5(d)所示, ABNNR-Co在应力的作用下, 只是造成了能带的移动, 并没有出现自旋的子能带穿过费米能级的现象. 力-磁耦合仅导致ABNNR-Co或保持双极化磁性半导体性质(拉伸时), 或转化为磁性半导体(压缩时).

有趣的是, 对于无应力时表现为无磁金属的ABNNR-Sc, 考虑形变后, 它的能带类型的变化最为复杂, 如图5(c)所示. 显然, 在大部分情况下(应变为-8%到-2%, 6%和8%时), 纳米带转变为无磁半导体. 但也可以使 α 自旋和 β 自旋能带发生分离, 转变为磁金属(应变为4%时), 或窄带隙半金属(应变为10%), 或双极化磁性半导体(应变为-10%时). 即当对模型ABNNR-Sc进行拉伸时, 其呈现出从无磁金属-无磁半导体-磁金属-无磁半导体-半金属的变化, 当对其进行压缩时, 其呈现出从无磁金属-无磁半导体-双极化磁性半导体的变化. 此外, 我们也研究了其他ABNNR-TM的力-磁耦合效应. 例如, 双极化磁性半导体ABNNR-Ti, 当被压缩至10%时, 出现了半金属性, 带隙为0.94 eV; 半导体ABNNR-Cr, 当对其拉伸至8%时, 变为双极化磁性半导体; 而压缩到1%时, 出现了半金属性, 带隙为0.14 eV; 继续压缩, 半金属性质消失, 表现出双极化磁性半导体的性质.

上述研究充分说明, ABNNR-TM的能带结构类型对应力十分敏感, 能实现无磁金属、无磁半导体、磁金属、磁半导体、双极化磁性半导体、半金属等之间的磁相改变, 且与TM种类密切相关. 这些结果表明: 可以通过力学方法来调控ABNNR-TM的磁电子学特性; 而磁相的变化与不同应力作用导致的键长、键角、电荷转移、磁耦合、波函数空间分布等的改变以及电子自旋重排等复杂的物理过程密切相关^[43]. 此外, 值得指出的是, 虽然目前实验掺杂的水平不断提高, 甚至到原子精度, 但要达到本文提出的精度仍有较大的难度. 所以本文的研究只是理论预测, 为实验研究提供参考.

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了不同过渡金属(TM)掺杂扶手椅型氮化硼纳米带(ABNNR-TM)的结构稳定性、磁电子特性及力-磁耦合效应. 研究发现: ABNNR-TM的能量及热稳定性是较高的. 对于不同的TM掺杂, ABNNRs能表现出丰富的磁电子学特性, 可以是双极化磁性半导体、一般磁性半导体、无磁半导体或无磁金属. 特别是这里的双极化磁性半导体是一种重要的稀磁半导体材料, 它在巨磁阻器件和自旋整流器件上有重要的应用. 此外, 力-磁耦合效应研究表明: ABNNR-TM的磁电子学特性对应力作用十分敏感, 能实现无磁金属、无磁半导体、磁金属、磁半导体、双极化磁性半导体、半金属等之间的相变. 特别是呈现的宽带隙半金属对于发展自旋电子器件有重要意义. 这些结果表明可以通过力学方法来调控ABNNR-TM的磁电子学特性.

参考文献

- [1] Weiss N O, Zhou H L, Liao L, Liu Y, Jiang S, Huang Y, Duan X F 2012 *Adv. Mater.* **24** 5782
- [2] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [3] Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Solid State Commun.* **14** 3
- [4] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [5] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Elias D C, Jaszczak J A, Geim A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602
- [6] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [7] Hu J N, Ruan X L, Chen Y P 2009 *Nano Lett.* **9** 2730
- [8] Evans W J, Hu L, Koblinski P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 203112
- [9] Liu H X, Zhang H M, Song J X, Zhang Z Y 2010 *J. Semicond.* **31** 013001
- [10] Barone V, Peralta J E 2008 *Nano Lett.* **8** 2210
- [11] He J, Chen K Q, Fan Z Q, Tang L M, Hu W P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193305
- [12] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Kelly P J, Brink J V D 2007 *Phys. Rev. B* **76** 073103
- [13] Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [14] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085442

- [15] Zeng H B, Zhi C Y, Zhang Z H, Wei X L, Wang X B, Guo W L, Bando Y S, Golberg D 2010 *Nano Lett.* **10** 5049
- [16] Erickson K J, Gibb A L, Sinitskii A, Rousseas M, Alem N, Tour J M, Zettl A K 2011 *Nano Lett.* **11** 3221
- [17] Li Y, Cohen M L, Louie S G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 186401
- [18] An L P, Liu N H 2011 *J. Semicond.* **32** 092002
- [19] Chen T, Li X F, Wang L L, Luo K W, Xu L 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 013702
- [20] Park C H, Louie S G 2008 *Nano Lett.* **8** 2200
- [21] Xu L, Wang L L, Huang W Q, Li X F, Xiao W Z 2014 *Physica E* **63** 259
- [22] Ma D W, Ju W W, Chu X L, Lu Z S, Fu Z M 2013 *Phys. Lett. A* **377** 1016
- [23] Han Y, Li R, Zhou J, Dong J M, Kawazoe Y 2014 *Nanotechnology* **25** 115702
- [24] Zhu S Z, Li T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 115401
- [25] Qi J S, Qian X F, Qi L, Feng J, Shi D N, Li J 2012 *Nano Lett.* **12** 1224
- [26] Lai L, Lu J, Wang L, Luo G F, Zhou J, Qin R, Gao Z X, Mei W N 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2273
- [27] Wang Y L, Ding Y, Ni J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 053123
- [28] Luo K W, Wang L L, Li Q, Chen T, Xu L 2015 *J. Semicond.* **36** 082003
- [29] Luo N N, Si C, Duan W H 2017 *Phys. Rev. B* **95** 205432
- [30] Si C, Zhou J, Sun Z M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 17510
- [31] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [32] Zhou Y H, Zeng J, Chen K Q 2014 *Carbon* **76** 175
- [33] Li J, Zhang Z H, Wang D, Zhu Z, Fan Z Q, Tang G P, Deng X Q 2014 *Carbon* **69** 142
- [34] Zhang Z H, Guo C, Kwong D J, Li J, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2765
- [35] Zhang Z, Zhang J, Kwong G, Li J, Fan Z, Deng X, Tang G 2013 *Sci. Rep.* **3** 32575
- [36] Zhang J J, Zhang Z H, Tang G P, Deng X Q, Fan Z Q 2014 *Org. Electron* **15** 1338
- [37] Zeng J, Chen K Q 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 5697
- [38] Li X, Wu X, Yang J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5664
- [39] Wang D, Zhang Z, Zhu Z, Liang B 2014 *Sci. Rep.* **4** 7587
- [40] Gong C, Li L, Li Z, *et al.* 2017 *Nature* Doi:10.1038/nature 22060
- [41] Wang D, Zhang Z, Zhang J, Deng X, Fan Z, Tang G 2015 *Carbon* **94** 996
- [42] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [43] Zhang Z, Liu X, Yu J, *et al.* 2016 *WIREs Comput. Mole. Sci.* **6** 324

Magneto-electronic properties and mechano-magnetic coupling effects in transition metal-doped armchair boron nitride nanoribbons*

Liu Juan Hu Rui Fan Zhi-Qiang Zhang Zhen-Hua†

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 25 May 2017; revised manuscript received 10 August 2017)

Abstract

Owing to the novel structure and rich electromagnetic properties, graphene shows very great promise in developing future nano-electronic devices and has thus attracted ever-increasing attention. Its isomorph-single layer, hexagonal boron-nitride (h-BN), in which carbon atoms in graphene are replaced with alternating boron and nitrogen atoms in the sp^2 lattice structure, has led to a new research boom in condensed matter physics and material science. Although an h-BN layer has a similar structure to graphene, it possesses a number of properties different from its carbon counterpart. In this work, the first-principles method based on density functional theory is used to study the structural stability, magneto-electronic properties and mechano-magnetic coupling effects for an armchair BN nanoribbon doped with different transition metals (ABNNR-TM). The calculated binding energy and molecular dynamic stimulation suggest that these structures are stable. Meanwhile, the calculated results show that ABNNR-TM holds diverse magneto-electronic properties upon different TM doping. For example, they may be nonmagnetic metals, nonmagnetic semiconductors, magnetic metals, magnetic semiconductors, or bipolar magnetic semiconductors. In particular, the bipolar magnetic semiconductor is an important semiconducting material, which has promising applications in the fields of the giant magnetoresistance and the spin rectifying devices. Besides, the investigations on mechano-magnetic coupling effects indicate that magneto-electronic properties of ABNNR-TM are very sensitive to the stress, which can realize the phase transformation between the nonmagnetic metal, nonmagnetic semiconductor, magnetic metal, magnetic semiconductor, bipolar magnetic semiconductors, and half metal. Particularly, the obtained wide-gap half metal is of significance for developing novel spintronic devices. In short, this work demonstrates that it is possible to tune magneto-electronic properties of ABNNR-TM by mechanic method.

Keywords: BN nanoribbon, transition metal, magneto-electronic properties, mechano-magnetic coupling effect

PACS: 85.75.-d, 71.15.-m, 72.25.-b, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.66.238501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61771076, 61371065, 11674039) and the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 14JJ2076, 2015JJ3002, 2015JJ2009, 2015JJ2013).

† Corresponding author. E-mail: lgzzhang@sohu.com.