

石墨烯纳米片磁有序和自旋逻辑器件第一原理研究

池明赫 赵磊

First-principles study of magnetic order in graphene nanoflakes as spin logic devices

Chi Ming-He Zhao Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 217101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181297

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181297>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报.2018, 67(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

Ag-Cr 共掺 LiZnP 新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报.2018, 67(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报.2018, 67(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

各 Li 吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报.2018, 67(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

石墨烯在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面生长的模拟研究

Growth of graphene on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface

物理学报.2017, 66(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217101>

石墨烯纳米片磁有序和自旋逻辑器件 第一原理研究*

池明赫[†] 赵磊(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江省电介质工程重点实验室,
哈尔滨 150080)

(2018年7月5日收到; 2018年9月9日收到修改稿)

尺寸效应和拓扑阻挫能够在有限石墨烯纳米片段中形成磁有序, 本文对能够产生大自旋或电子自旋反铁磁耦合的石墨烯有限片段进行合理分类, 提出几种能够作为基本逻辑门的特殊结构并对其进行第一原理电子结构计算, 为设计高密度超快自旋器件提供了有效方案和理论依据. 计算结果证明: 基于有限石墨烯片段的逻辑门结构能够在室温下进行错误率较低的可纠错运算.

关键词: 石墨烯纳米片, 自旋耦合, 第一原理计算, 逻辑门

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

DOI: 10.7498/aps.67.20181297

1 引言

普通固体材料的磁性来源于具有d电子的过渡金属元素, 最近的实验结果表明由主族元素(只有s和p电子)构成的固体材料也存在磁性, 如质子辐照石墨烯^[1]. 关于碳基材料磁性的理论研究主要集中在点缺陷和低维结构上^[2-11]. 因此, 固体材料可在多种条件下产生磁性, 如锯齿边缘石墨烯纳米带中的反铁磁(antiferromagnetism, AFM)有序以及锯齿边缘三角石墨烯纳米片段(graphene nanoflake, GNF)的大自旋, 共轭自由基构成的有机分子中由sp轨道的未配对 π 键共轭电子产生的高自旋态^[10-13]. 迄今为止, 尚不清楚辐照石墨烯体材料和高自旋有机分子的磁性来源是否相同, 因此认识有限石墨烯结构的磁有序产生原因是进行碳基材料自旋电子实际应用的基础和首要前提^[14-16].

自旋电子器件通过控制介观尺度的自旋状态来调控电子输运, 利用电子的自旋自由度代替或拓展电荷作为信息载体, 如自旋过滤器和自旋阀

等, 具有速度快、体积小、耗能低和易于操控等优点^[17]. 除了存储功能以外, 运算功能也是当今自旋电子学的一个重要研究方向, 在互补金属氧化物半导体(CMOS)存储电路中可实现多种类型的自旋电子逻辑器件^[18,19]. 自旋逻辑器件具有数据非易失性、与CMOS电路的兼容性、操作速度快等优点, 是开发计算存储相融合的非冯·诺依曼(non von Neumann)型计算机架构的理想候选方案之一^[20]. 石墨烯作为新型纳米材料, 不仅可以利用其真实自旋, 也可以利用赝自旋构造新自旋电子器件^[21]. 石墨烯结构中不同能谷的电子具有不同的布儒斯特角(Brewster-like angle), 利用相当于赝自旋(pseudospin)的电子能谷自由度(valley degree of freedom)可实现自旋逻辑器件和电子的类光学输运, 进而通过产生的谷极化电流构造新的自旋电子器件^[22].

本文通过第一原理电子结构计算证明了有限石墨烯的磁性来源于其独特的共轭 π 键拓扑阻挫, 是有机分子磁有序简易计算法则的进一步扩展. 利用拓扑阻挫描述的规律, 根据石墨烯子晶格的拓扑

* 国家自然科学基金(批准号: 51407051, 51677046)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: minghe_chi@126.com

结构, 对任意形状的石墨烯有限片段进行严格的分类, 从而确定具有强 AFM 耦合的石墨烯纳米结构, 并以此提出了一种能够作为基本逻辑门 (或非与非) 自旋器件的特殊结构. 采用第一原理方法对提出的自旋逻辑门进行电子结构的计算, 证明其是否满足实现石墨烯超快高密度自旋器件的前提工作温度条件.

2 计算方法

GNF 是由六角碳原子环构成的任意形状的有限石墨烯片层结构, 一般假定其边缘上的悬挂 σ 键由氢原子进行饱和钝化. 首先采用 p_z 轨道的 Hubbard 模型对 GNF 进行分类, 该模型通过哈密顿量来描述磁关联作用:

$$H = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - h \sum_{\langle ij \rangle, s} c_{is}^+ c_{js}, \quad (1)$$

式中哈密顿量的第一项描述电子之间相互作用, U 表示库仑排斥作用, $n_{i\sigma}$ 为电子数算符; 式中第二项描述紧束缚磁相互作用, 算符 $c_{i\sigma}$ 和 $c_{i\sigma}^+$ 分别表示在位点 i 湮灭和产生一个自旋为 $s = +1/2(\uparrow)$, $-1/2(\downarrow)$ 的电子, h 为近邻位点 i 和 j 之间的跳跃积分. 蜂巢状的石墨烯晶格由两部分子晶格构成, 即任何一对成键的近邻碳原子分别属于不同的两套相互穿插的子晶格, 分别表示为 A 和 B (如图 1 所示), 因此 (1) 式的第二项则描述了这两套子晶格之间的近邻紧束缚作用. (1) 式的第一项会引起低能电子态的不稳定并产生自旋极化态而使总能量进一步降低. 在半填满的 π 键子能带中, 具有能量本征值为零的电子成键状态 (被称作非键态) 特别容易形成极化.

第一原理计算采用基于自旋密度泛函理论的全电子数值轨道法, 使用 Materials Studio 8.0 软件包中的 DMol3 模块进行电子结构和能量的计算以及几何优化^[23,24]. 采用超广义梯度近似的 M11-L 交换相关泛函^[25]. 电子本征态波函数由双数值极化基组展开, 总轨道截止 (global orbital cutoff) 设为 5.0 Å, 使得引入的有限基组误差足够小. 电子-原子实相互作用由全电子相对论 (all electron relativistic) 核处理 (core treatment) 来描述. 自洽场迭代的收敛容忍度设为 1.0×10^{-6} Ha/atom ($1 \text{ Ha} = 27.2 \text{ eV}$). 基于狄拉克相对论量子力学方程组的自旋密度泛函理论, 对不同自

旋的电子采用不同本征态波函数, 计算自旋极化和净磁矩^[26]. 通过基于共轭梯度法的总能量最小化对 GNF 的原子结构进行几何优化^[27], 以获得低于 1.0×10^{-5} Ha/atom 的总能量收敛性, 并且使作用于原子上的力和原子位移分别小于 0.002 Ha/Å 和 0.005 Å, 从而获得弛豫的原子结构.

3 结果与讨论

GNF 紧束缚哈密顿量中产生零点能本征态的原因可以由六方形图定理来解释^[28], 这种成键能为零的非键态的数目称作零度 (nullity, Z), 根据 GNF 的拓扑结构由公式 $Z = P - Q$ (P 和 Q 分别为拓扑几何结构中不相邻顶点和边的最大数量) 确定. GNF 拓扑结构中的 $Q = \theta = \nu$ (θ 和 ν 分别为正本征态和负本征态的数量) 又称作 GNF 形图的最大匹配数, 并且 P 与 Q 之和正好等于 GNF 的碳原子总数 N . 因此, 当 $Z = 0$ 时, $Q = N/2$ 并且所有的碳原子都由不相邻的电子配对成键连接, 意味着所有 p_z 轨道都形成配对的完美匹配状态; 否则当 $Z = P - Q = N - 2Q > 0$ 时, 有一些不能够形成匹配的位点, 导致所有的 p_z 轨道不能同时配对, 这完全是由于 GNF 的拓扑结构造成的, 因而被称作拓扑阻挫 (topological frustration).

根据子晶格是否发生拓扑阻挫可以将 GNF 分成两类: 一类是最多只有一套子晶格发生拓扑阻挫, 表现为 $Q = \min\{N_A, N_B\}$, 也就是至少有一套子晶格格点数与最大匹配数相同, 包括 3 重和 6 重高对称 GNF 结构, 其零度 $Z = |N_A - N_B|$ (若两个子晶格平衡 $N_A = N_B$, 则 $Z = 0$), 如图 1(a) 和图 1(b) 所示; 另一类 GNF 的两套子晶格全都发生拓扑阻挫, 表现为 $Q < \min\{N_A, N_B\}$, 其零度 $Z > |N_A - N_B|$, 因此即使是这类 GNF 的两套子晶格的格点数量相同, 其零度仍然大于零, 例如图 1(c) 所示的 GNF 结构 $N_A = N_B$, $Z = 3$.

尽管形图理论可以完全预测单电子占据轨道的数量, 但是不能表明这些轨道上电子自旋排列情况, 而通过 Lieb 定理则能够确定总自旋数但不能推测单电子占据轨道数, 因此这两种理论互为补充, 能够全面呈现拓扑结构的电子自旋状态^[29]. 根据 Lieb 定理, 基态 GNF 的总自旋 $S = |N_A - N_B|/2 = Z/2$, 因此单电子占据轨道上的电子自旋是平行排列的, 与洪德规则一

致, 这一结果已经由实验和第一原理计算所证实^[9,10]. 同样由Lieb原理得出第二类GNF的总自旋 $S = |N_A - N_B|/2 < Z/2$, 表明存在AFM磁有序并且与洪德规则不一致, 特别是蝴蝶结形状的

GNF结构(如图1(c)所示), 空间反演对称(对称中心在碳原子平面上)的左右两个三角形片段必定通过AFM耦合来满足 $S = 0$, 与石墨烯不同子晶格上的磁矩倾向于形成AFM耦合的结论相一致^[2,3,30].

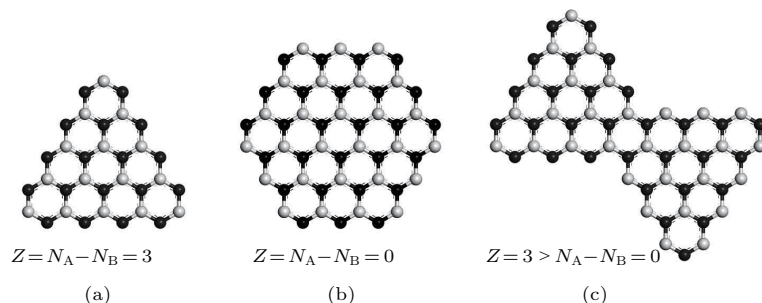


图1 不同拓扑种类的GNF示意图 (a)和(b)为第一类拓扑结构, 非键态数量等于非平衡子晶格的格点数目之差 $Z = |N_A - N_B|$; (c) 第二类特殊拓扑结构, 两套子晶格平衡但零度等于3. 黑色和灰白色小球分别表示GNF的A和B子晶格碳原子

Fig. 1. (a) and (b) Class I GNFs, where nullity is equal to sublattice imbalance, $Z = |N_A - N_B|$; (c) class II bowtie-shaped GNF with zero sublattice imbalance but a nullity of three, specifically. Black and gray balls represent different sublattices of A and B respectively in GNF.

在尺寸较大的GNF中, 除了拓扑阻挫能够引起AFM耦合, 接近于费米能级的低能态的自旋极化也可以产生AFM耦合, 这是一种极为特殊的磁性产生机制. 自旋极化AFM耦合不会产生净自旋, 并且非键本征态的能量不严格限制在费米能级处; 另外, 只有当电子相互作用能大于某一正能量阈值时才能形成磁有序, 这需要GNF大于一定的临界尺寸, 如石墨烯纳米带和六角形GNF^[5]. 对于空间反演对称的第二类GNF, 如图1(c)所示的蝴蝶结GNF结构, 拓扑阻挫产生磁耦合, 由空间上隔离的不同片段上的净自旋反向排列形成AFM耦合; 而不完全反演对称的第二类GNF则形成亚铁磁耦合, 产生的净自旋较小. 这种低自旋态的电子特性使GNF能够通过自旋态的变化实现数字电路基本元件的逻辑功能, 例如简单的蝴蝶结形GNF结构是天然的非门元件, 基态AFM有序要求分别作为输入和输出端的GNF两侧保持相反的自旋方向, 即一侧发生自旋反转, 另一侧必然也发生自旋反向跳跃. 实际上很多种方法可以引起自旋反转, 如入射偏振光、局域磁场和注入自旋极化电子等, 其中自旋电子注入是最有前景的方法, 因为实际应用中还要考虑呈现多种自旋特性的石墨烯纳米带和GNF之间的自然集成^[31]. 由于碳基材料的电子自旋轨道耦合较弱, 所以GNF发生自旋反转的能量

势垒极低($\ll k_B T$), 超低工作能耗能够实现电子自旋元件的高密度集成. 为了获得能够在工作环境温度下超快且可靠运行的自旋电子元件, 还要满足铁磁自旋组态与AFM自旋组态之间的能量差 $2J = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ 大于300 K温度下的最小耗散能量 $k_B T \ln 2 \approx 18 \text{ meV}$. 根据量子力学测不准原理, 即两个对易表象空间上的傅里叶变换要求, 电子自旋能量分裂 $J > h/2(10^{-12} \text{ s}) \approx 2 \text{ meV}$ 时即可获得电子自旋的皮秒反转.

为了确定GNF是否能满足以上条件, 用第一原理方法计算GNF的电子结构及磁耦合特性, 由电子能级分布和自旋密度分析拓扑阻挫和自旋组态. 蝴蝶结形GNF的电子结构计算结果如图2所示, 根据形图理论其非键态数量也就是由单个电子占据的轨道数为6, 而在电子结构上表现为较大的自旋分裂使6个电子处于较低的自旋态而未形成配对, 即打破了自旋的空间对称性, 并且自旋极化使6个电子的能级产生分裂, 如图2(a)所示. 自旋密度分布的等值面清楚地表明6个自旋单态电子分布在GNF上的不同位置, 在GNF两侧片段上自旋极化方向相反而形成AFM耦合, 与形图理论和Lieb定理推导出的结果相一致. AFM自旋耦合态比铁磁自旋耦合态的能量低 $2J = 55 \text{ meV}$, 明显高于室温下最小能量耗散的热力学阈值.

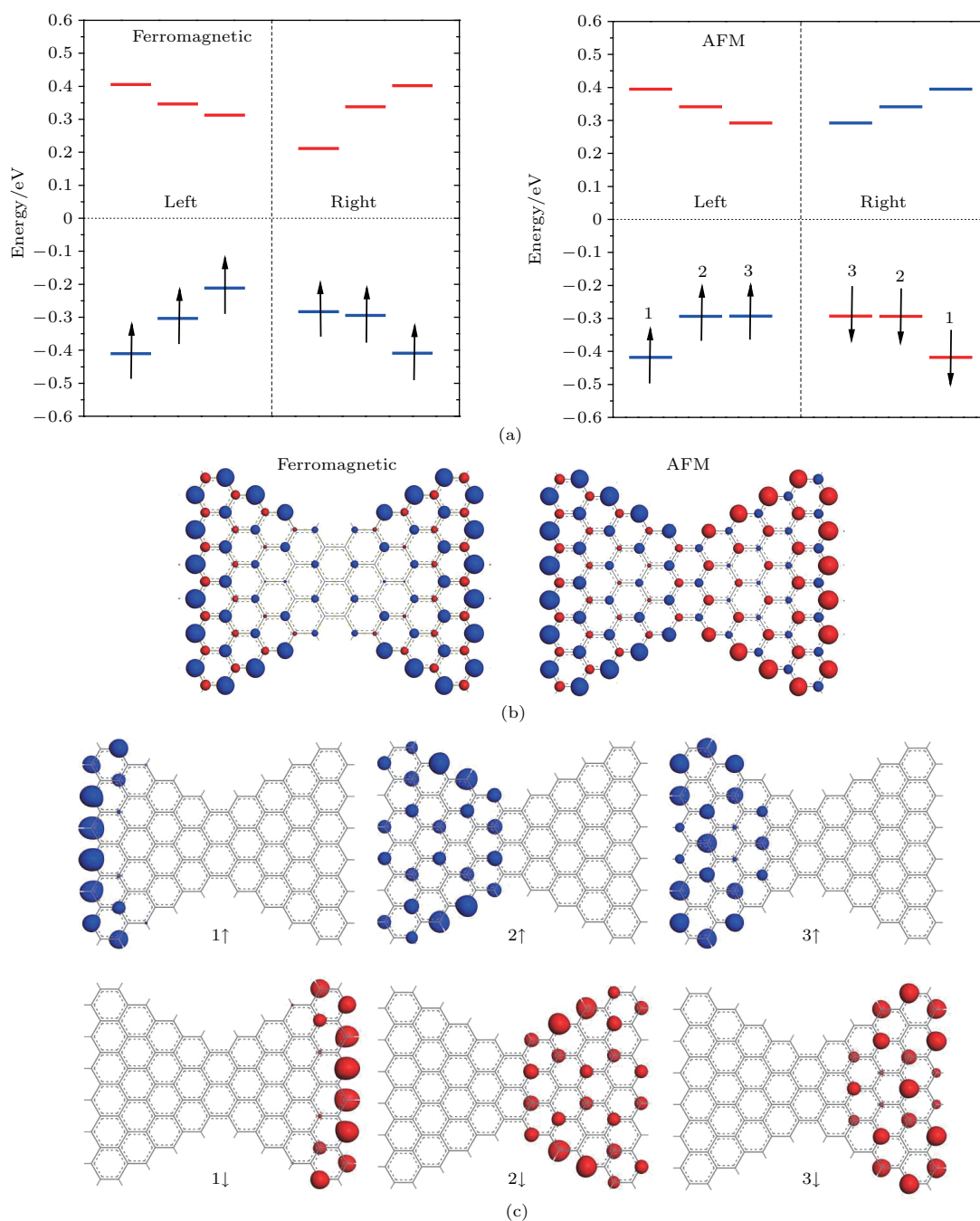


图2 (a) 蝴蝶结形GNF的单电子轨道能谱, 布居两个上旋电子(蓝色 $\uparrow$)和两个下旋电子(红色 $\downarrow$); (b) 总自旋分布的等密度面, GNF两侧局域自旋方向相反; (c) AFM耦合自旋组态的6个自旋单态电子的自旋分布等密度面; 自旋等密度值为 $0.03/\text{\AA}^3$

Fig. 2. (a) Spectra of singly occupied states of a bow-tie-shaped GNF populated by spin-up (blue $\uparrow$) and spin-down (red $\downarrow$) electrons; (b) isodensity surface of the total spin distribution showing opposite spins localized at two sides; (c) isodensity surfaces of spin distributions for the six singlet spin electrons in AFM coupling state. The spin density isosurfaces are contoured at the value of $0.03/\text{\AA}^3$.

蝴蝶结形GNF的尺寸和几何形状一定会影响磁耦合强度, 为了探究如何通过调节尺寸和几何构型来控制磁耦合, 对不同三角形尺度和两三角形片段连接结点宽度的GNF电子结构进行第一原理计算. 石墨烯由碳原子六边碳原子环紧密连接而

成, 在平行和垂直于六角边方向上延续原子环的连接方式不同, 因此满足反演对称双三角GNF的三角形连接方式有两种, 图3(a)给出了不同三角形连接方式构成的两种双三角构型第二类GNF示意图, 以及相应的自旋耦合能计算值随三角形边长尺

度 n 和连接结点宽度 m (n 和 m 都以六角环数量为单位) 的变化. 根据形图理论和 Lieb 原理, 两边三角形 GNF 片段各具有 $n - m - 1$ 个非键态, 自旋极化方向相反形成总的 AFM 自旋耦合. 计算结果表明, 双三角 GNF 的自旋耦合能 $2J$ 随着 n 的增大而增加, 其中镜像对称 $m = 1$ 的 GNF 随着 n 的增大很快达到最大稳定值 50 meV 左右, 如图 3(b) 所示. 非镜像对称连接类型的双三角 GNF 的磁耦合强度 $2J$ 在 $n = 8$ 达到了 200 meV 以上, 相比之下量子点和过渡金属原子体系的 AFM 耦合要弱得多, 分别只有 1 meV 和 6 meV, 因而其自旋电子器件只能限制在低温下工作 [32,33]. 由于 GNF 逻辑门自旋器件的自旋耦合强度可以达到 200 meV, 所以能够在室温下正常运行, 错误率只有 $p = e^{-2J/(kT)} = 0.001$, 并且可以采用纠错技术进行校正处理.

为了探讨第二类 GNF 的自旋逻辑门处理功能, 对更复杂的三重蝴蝶结形 GNF 结构进行形图分析和第一原理电子结构计算, 图 4 给出了这种 GNF 的结构示意图以及计算的自旋密度等值面分布. 由形图理论估算 4 个三角形区域 a, b, c 和 d 的单电子轨道或未配对电子数量, 中心区域三角形 d 的非键态数量为 $n - m_{ad} - m_{bd} - m_{cd} - 1$ (m_{ij} 为各连接

结点宽度), 而周边区域三角形 a, b 和 c 的非键态数量为 $n_a - m_{ad} - 1$. 中心区域的自旋极化方向依赖于周围 3 个三角形区域自旋取向的相互竞争, 即倾向于与 3 个区域的总自旋方向相反形成 AFM 耦合而使总能量降低. 因此可以将周边区域的总自旋分别作为操作数 a 和 b 以及编程二进位 c , 而中心区域 d 作为输出端, 定义具有上旋和下旋净自旋的局域自旋组态分别代表二进制 1 和 0, 其逻辑关系可表示为

$$d = \overline{(a \cap b) \cup (b \cap c) \cup (c \cap a)} \\ = \overline{(a \cap b) \cup ((a \cup b) \cap c)}, \quad (2)$$

其中 a , b , c 和 d 分别表示 GNF 的 3 个端点和 1 个中心点的逻辑定义 1 或 0. 若将 c 端保持逻辑 1 的自旋状态, 逻辑功能就简化为或非门 $d = \overline{a \cup b}$; 若限定 $c = 0$, 则 GNF 的逻辑门为与非门 $d = \overline{a \cap b}$. 由于通过组合或非门和与非门能够构造布尔逻辑 (Boolean logic) 体系中的所有逻辑门, 所以利用此 GNF 的自旋自由度能够完成所有数字逻辑操作, 是设计和实现超快稳定逻辑器件一个有效途径. 表 1 列出了 GNF 的可编程逻辑门定义和相应自旋组态下的总能量.

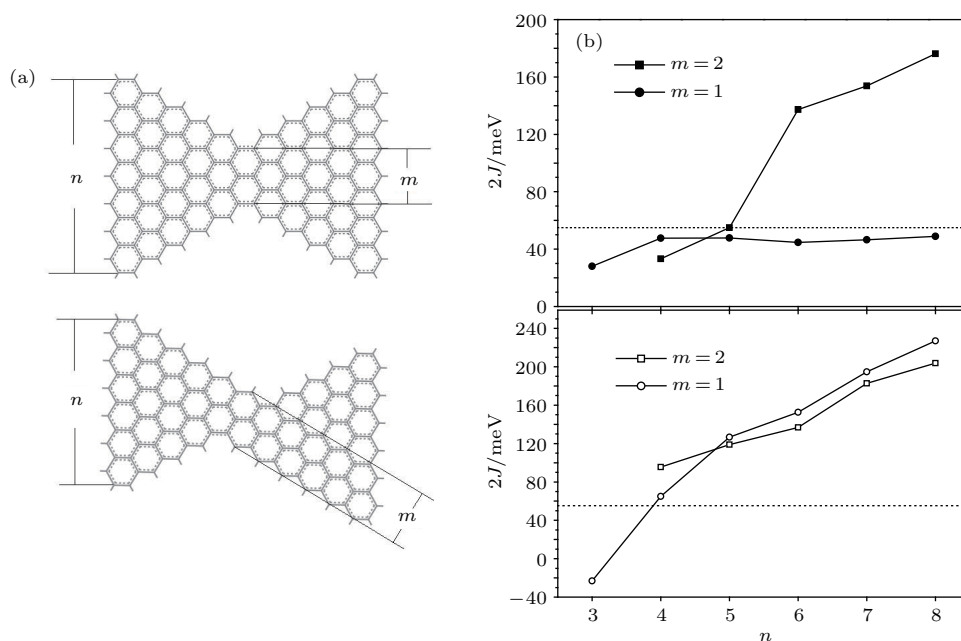


图 3 (a) 镜像对称和非镜像对称的双三角结构 GNF, 三角形边长和连接结点宽度分别为 n 和 m ; (b) 两种对称结构 GNF 的自旋耦合能 $2J$ 随 n 和 m 的变化, 平行虚线标示室温下工作所需的最小耦合能量

Fig. 3. (a) Mirror symmetric and mirror asymmetric structures of double-triangular GNF with side length n and junction width m ; (b) dependence of the spin coupling $2J$ on n and m of two type double-triangular GNF. The horizontal dot line marks the minimum coupling required for room temperature operation.

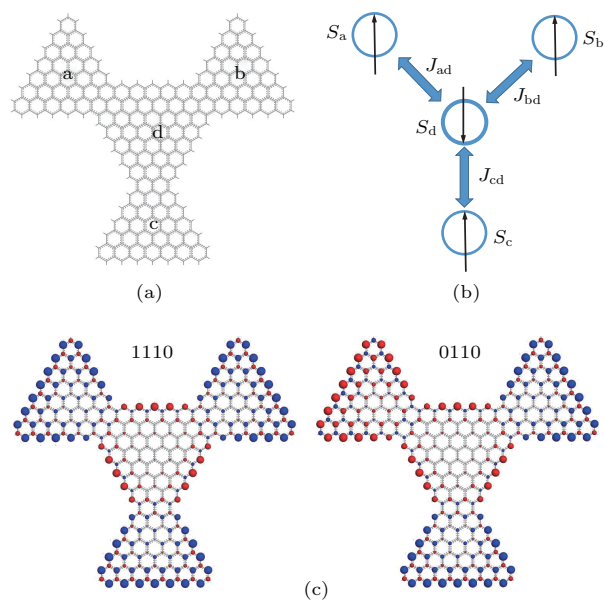


图4 (a) 三重蝴蝶结形GNF结构用作可重置或非与自旋逻辑门, 各区域的三角形尺寸和连接结点宽度分别为 $n_a = n_b = n_c = 7, n_d = 9, m = 2$ (a, b和d三角形区域分别作为两个输入端和一个输出端, c为编程端); (b) 自旋逻辑门的局域自旋及其耦合示意图; (c) 两种GNF自旋组态的自旋密度等值面 (等密度值为0.03/Å³, 蓝色和红色分别表示上旋和下旋), 对应于a, b, c, d的自旋逻辑值分别为1110和0110

Fig. 4. (a) Reconfigurable spin logic NOR and NAND gate based on a tri-bow-tie GNF structure with $n_a = n_b = n_c = 7, n_d = 9, m = 2$ (a, b and d are two inputs and one output respectively, and c is the programming bit); (b) the schematics of the localized spins and the couplings for spin logic gate; (c) two distinct spin configurations corresponding to 1110 and 0110 for the a, b, c, d spins, respectively, illustrated by spin density isosurface contoured at 0.03/Å³ with up and down spins shown as blue and red colors respectively.

表1 GNF的可编程逻辑门定义和相应自旋组态下的总能量 (符号 e 和 E'_t 分别表示错误输出和对应的总能量 ($E'_t > E_t$))

Table 1. Programmable logic gates and the total energy E_t of the corresponding spin configurations in operation. The e and E'_t are the error output and corresponding energy ($E'_t > E_t$).

Gate	a	b	c	d	E_t /meV	e	E'_t /meV
NOR	1	1	1	0	0	1	178
	1	0	1	0	58	1	116
	0	1	1	0	58	1	116
	0	0	1	1	58	0	116
NAND	1	1	0	0	58	1	116
	1	0	0	1	58	0	116
	0	1	0	1	58	0	116
	0	0	0	1	0	0	178

4 结 论

要实现这种GNF器件的实际应用还会遇到各种工程问题需要解决, 比如器件基态与周围导线和扇出的耦合连接设计以及单向逻辑流程的控制等, 而且制造空间反演对称的双三角GNF结构也是一项亟待研究的新技术, 但最近的实验研究证明石墨烯纳米器件用电子束或扫描探针刻蚀技术能够成功制备尺度只有几纳米的石墨烯纳米器件 [34,35]. 大部分自旋电子器件在实现逻辑运算时只是利用自旋作为内部变量, 在逻辑门层面依然利用电子电荷作为状态变量, 因此需要附加硬件结构来进行自旋信息与电荷信息间的不断转换, 从而降低了自旋作为状态变量进行逻辑运算的能力 [20]. 本文提出的GNF自旋逻辑门是以铁磁和AFM耦合的不同自旋状态作为实现逻辑门的状态变量, 可避免自旋信息与电荷信息间的频繁转换. 与GNF自旋逻辑门方案类似, 最早由Behin-Aein等 [36] 提出了一种新型自旋电子器件——全自旋逻辑器件, 利用纳磁体的磁化方向表征和存储信息, 以自旋电流来传输和处理信息. 另外, GNF自旋器件的性能对本征缺陷不是很敏感, 边长为 n 个碳原子环的三角形GNF仅含有 $(n+2)^2 - 3$ 个碳原子, 却能够承受 $n-1$ 个内部缺陷而仍然具有非键态和局域磁矩. 因此, 采用当前先进的现代纳米加工技术能够实现基于GNF的全自旋逻辑门器件应用.

参考文献

- [1] Ohldag H, Tylliszczak T, Höhne R, Spemann D, Esquinazi P, Ungureanu M, Butz T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 187204
- [2] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408
- [3] Yazyev O V 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037203
- [4] Duplock E J, Scheffler M, Lindan P J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 225502
- [5] Fernández-Rossier J, Palacios J J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 177204
- [6] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [7] Ezawa M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245415
- [8] Palacios J J, Fernandez-Rossier J, Brey L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195428
- [9] Inoue J, Fukui K, Kubo T, Nakazawa S, Sato K, Shiomi D, Morita Y, Yamamoto K, Takui T, Nakasuji K 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12702
- [10] Wang W L, Meng S, Kaxiras E 2008 *Nano Lett.* **8** 241
- [11] Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S 2001 *Science* **294** 1503
- [12] Yazyev O V, Katsnelson M I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047209

- [13] Bhowmick S, Shenoy V B 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 244717
- [14] Chappert C, Fert A, van Dau F N 2007 *Nature Mater.* **6** 813
- [15] Hueso L E, Pruneda J M, Ferrari V, Burnell G, Valdés-Herrera J P, Simons B D, Littlewood P B, Artacho E, Fert A, Mathur N D 2007 *Nature* **445** 410
- [16] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, Jonkman H T, van Wees B J 2007 *Nature* **448** 571
- [17] Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2016 *Nanomagnetic and Spintronic Devices for Energy-Efficient Memory and Computing* (America: Wiley) pp221–257
- [18] Wang S, Cai L, Cui H Q, Feng C W, Wang J, Qi K 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 098501 (in Chinese) [王森, 蔡理, 崔焕卿, 冯朝文, 王峻, 齐凯 2016 物理学报 **65** 098501]
- [19] Zhang Z, Zhang Y, Zheng Z, Wang G, Su L, Zhang Y, Zhao W 2017 *AIP Adv.* **7** 055925
- [20] Han X F, Wan C H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 127201 (in Chinese) [韩秀峰, 万蔡华 2018 物理学报 **67** 127201]
- [21] Xiao C J, Dong J M 2014 *J. Nanjing Univ. (Nat. Sci.)* **50** 14 (in Chinese) [肖灿俊, 董锦明 2014 南京大学学报 (自然科学) **50** 14]
- [22] Sun J T, Meng S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 187301 (in Chinese) [孙家涛, 孟胜 2015 物理学报 **64** 187301]
- [23] Köhler C, Seifert G, Frauenheim T 2005 *Chem. Phys.* **309** 23
- [24] Andzelm J, King-smith R D, Fitzgerald G 2001 *Chem. Phys. Lett.* **335** 321
- [25] Peverati R, Truhlar D G 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 117
- [26] Chantis A N, Christensen N E, Svane A, Cardona M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205205
- [27] Baker J, Kessi A, Delley B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 192
- [28] Fajtlowicz S, John P E, Sach H 2005 *Croat. Chem. Acta* **78** 195
- [29] Lieb E H 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1201
- [30] Brey L, Fertig H A, Das Sarma S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 116802
- [31] Wimmer M, Adagideli İ, Berber S, Tománek D, Richter K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177207
- [32] Agarwal H, Pramanik S, Bandyopadhyay S 2008 *New J. Phys.* **10** 015001
- [33] Hirjibehedin C F, Lutz C P, Heinrich A J 2006 *Science* **312** 1021
- [34] Tapasztó L, Dobrik G, Lambin P, Biró L P 2008 *Nature Nanotech.* **3** 397
- [35] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K 2008 *Science* **320** 356
- [36] Behin-Aein B, Datta D, Salahuddin S, Datta S 2010 *Nature Nanotech.* **5** 266

First-principles study of magnetic order in graphene nanoflakes as spin logic devices*

Chi Ming-He[†] Zhao Lei

(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(Received 5 July 2018; revised manuscript received 9 September 2018)

Abstract

Scale effect and topological frustration can form magnetic order in the finite graphene structures (graphene nanoflakes (GNFs)). In this paper, the GNFs that can generate large net electron spin or electron spin antiferromagnetic coupling between local regions of net electron spins are classified reasonably. Representative special GNF configurations are proposed to be effectively used as fundamental logic gate devices for ultra-fast high density spintronics, and theoretically investigated by the first-principles electron structure calculations based on spin-polarized density functional theory. The first-principles calculations are performed by utilizing all-electron numerical-orbital scheme in the M11-L form of meta-GGA exchange-correlation functional. The energy spectrum of singly occupied states and the isodensity surface of total spin distribution indicate evidently that spin-single-state electrons are localized on two sides of a representative double-triangle GNF and the spin polarizations of two GNF segments are in opposite directions, resulting in antiferromagnetic coupling, which is consistent with the results derived from the graph theory and Lieb theorem. The energy of antiferromagnetic spin-coupled state is 55 meV lower than that of ferromagnetic spin-coupled state, which is obviously higher than the thermodynamic threshold of the minimum energy dissipation at room temperature. The spin coupling energy of the double triangle GNF increases with the scaling of GNF dimension increasing. The magnetic coupling strength of the double triangle GNF with and without mirror symmetry approach to the maximum stable values of 50 meV and 200 meV respectively, which are remarkably higher than that of quantum dots and transition metal atom systems. Due to the fact that the spin coupling strength of the GNF logic gate spin device can reach 200 meV, it can operate normally at ambient temperature with an error rate of 0.001 which can be easily improved by an error correction technique. The calculation results demonstrate that the proposed GNF logic gate can finely operate at ambient temperature with significantly low and correctable error rate. Recent experimental studies show that graphene nanodevices on a scale of only a few nanometers can be successfully fabricated by etching technique of electron beam and scanning probe. Furthermore, the properties of GNF spin logic devices are not sensitive to intrinsic defects. The triangular GNF with n carbon rings has only $(n+2)^2 - 3$ carbon atoms, while it can endure $n - 1$ internal defects, thus persisting in non-bond states and local magnetic moments. It is suggested that the full spin logic gate devices based on GNF can be realized by using the current advanced nano-processing technology.

Keywords: graphene nanoflake, spin coupling, first-principles calculation, logic gate

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

DOI: 10.7498/aps.67.20181297

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51407051, 51677046).

[†] Corresponding author. E-mail: minghe_chi@126.com