

B 与 N 掺杂对单层石墨纳米带自旋极化运输的影响*

郑小宏 戴振翔 王贤龙 曾 雉†

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室,合肥 230031)

(2008 年 12 月 18 日收到 2009 年 1 月 12 日收到修改稿)

通过第一性原理计算研究了具有锯齿状边沿并且具有反铁磁构型的单层石墨纳米带的自旋极化运输. 研究发现, 在中心散射区同一位置掺入单个 B 和 N 原子, 尽管对整个体系磁矩的影响完全相同, 但对两个自旋分量电流的影响却完全相反. 掺 B 时, 自旋向上的电流显著大于自旋向下的电流, 而掺 N 时, 自旋向下的电流显著大于自旋向上的电流. 这是由于不管掺 B 还是掺 N 都将打破自旋简并, 使得导带和价带中自旋向上的能级比自旋向下的能级更高. 掺 B 引入空穴, 使完全占据的价带变为部分占据, 从而自旋向上的能级正好处于费米能级, 使得电子透射能力更强、电流更大, 而自旋向下的能级则离费米能级较远使电子透射的能力较弱. 掺 N 则引入电子, 使得原来全空的导带变为部分占据, 从而费米能级穿过导带中自旋向下的能级, 使得自旋向下的电子比自旋向上的电子透射能力更强.

关键词: 自旋极化运输, 单层石墨纳米带, 第一性原理, 非平衡格林函数

PACC: 7225, 6146

1. 引 言

由于结构上的完全二维特征以及良好的导电能力, 单层石墨一经被制备出来就立刻引起了人们的广泛关注^[1-9]. 由单层石墨切割成的具有准一维结构的纳米带, 由于随着其边沿的形状与纳米带宽度的不同所表现出的性质(如金属性和半导体性等)也不同^[6,9], 被认为是未来纳米电子器件中非常重要的组成材料. 特别是具有锯齿状边沿单层石墨的纳米带(以下简称为 ZGNR), 由于在其边沿形成一种所谓的边沿态, 这种边沿态使纳米带的两边产生有限的磁矩, 根据两边磁矩方向的不同可以形成铁磁排列和反铁磁排列, 且铁磁排列时体系为金属, 反铁磁排列时为半导体. 计算表明, 反铁磁排列时系统的能量要比铁磁排列更低. 正是由于边沿磁矩的存在, 使得 ZGNR 成为一种磁性材料, 并使其在自旋电子器件中有很好的应用^[6,9]. 人们据此认为, 如果利用具有锯齿状边沿的纳米带构造纳米电子器件, 将出现一种有趣的“自旋分离”现象, 即一种自旋的电子从纳米带的一边通过, 而另一种自旋的电子从另一边

通过. 显然, 每一种自旋组分电流的形成都与边沿磁矩(边沿态)的存在有关.

然而, 处于反铁磁基态具有理想结构的 ZGNR 本身并不能产生自旋极化运输, 原因是在 ZGNR 中自旋向上和自旋向下的能带完全简并, 在构成电子器件后, 在费米能级附近自旋向上和自旋向下的电子在同一能量处, 透射能力总是相等. 而自旋电子学的根本目的是要实现自旋极化运输, 尽可能地提高电流的自旋极化度, 这就需要通过适当方式打破这种简并. 研究发现, 通过施加横向电场、掺入杂质、引入缺陷或者进行边沿修饰等, 均可以达到这一目的^[7,9,10]. 如果在纳米带的一边引入杂质而对这一边的边沿磁矩造成一定程度的破坏, 这会对整个体系中哪种自旋的电流成分影响更大? 换言之, 杂质的存在是否将使得流经这边的电流(一种自旋)一定比流经另一边的电流(另一种自旋)更弱? 这是一个值得考虑的问题. 本文采用基于密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的第一性原理运输计算, 通过用 B 或 N 原子替换纳米带一边靠近边沿的一个 C 原子而保持另一边不变来研究这一问题.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2005CB623603)和中国科学院知识创新工程青年人才项目(批准号: 084N231124)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zzeng@theory.issp.ac.cn

2. 计算方法与模型

本文采用的计算程序是 Smeago^[11,12], 这是一个基于密度泛函理论和非平衡格林函数方法的第一性原理量子输运计算程序, 是在著名的 Siesta 程序基础上发展起来的^[13], 可用于计算自旋极化输运. 纳

米电子器件的结构在研究过程中通常分为左电极、中心散射区和右电极三个部分(见图 1). 电流沿 z 轴方向, x 轴位于纳米带所在平面内并垂直于电流的方向. 通过中心散射区的透射函数由如下公式计算(忽略自旋指标):

$$T(E, V_b) = \text{Tr}(\Gamma_l(E, V_b) G^r(E, V_b) \times \Gamma_r(E, V_b) G^a(E, V_b)), \quad (1)$$

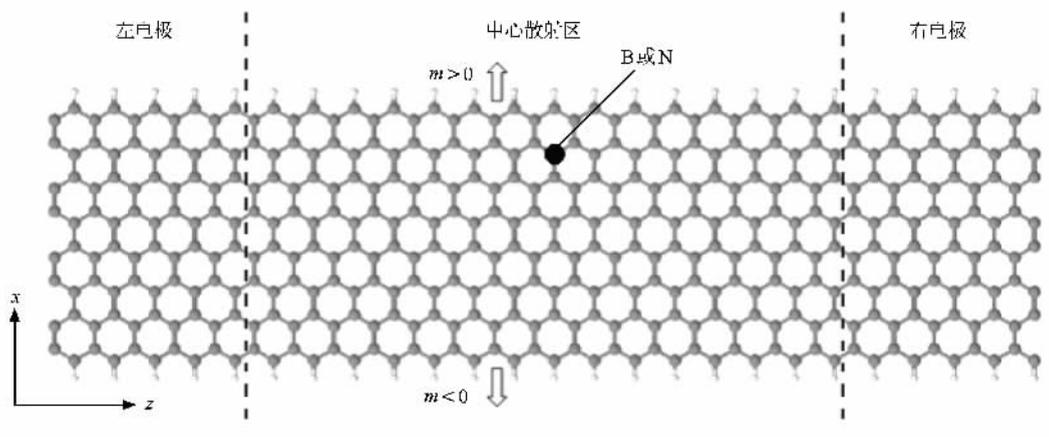


图 1 体系的结构

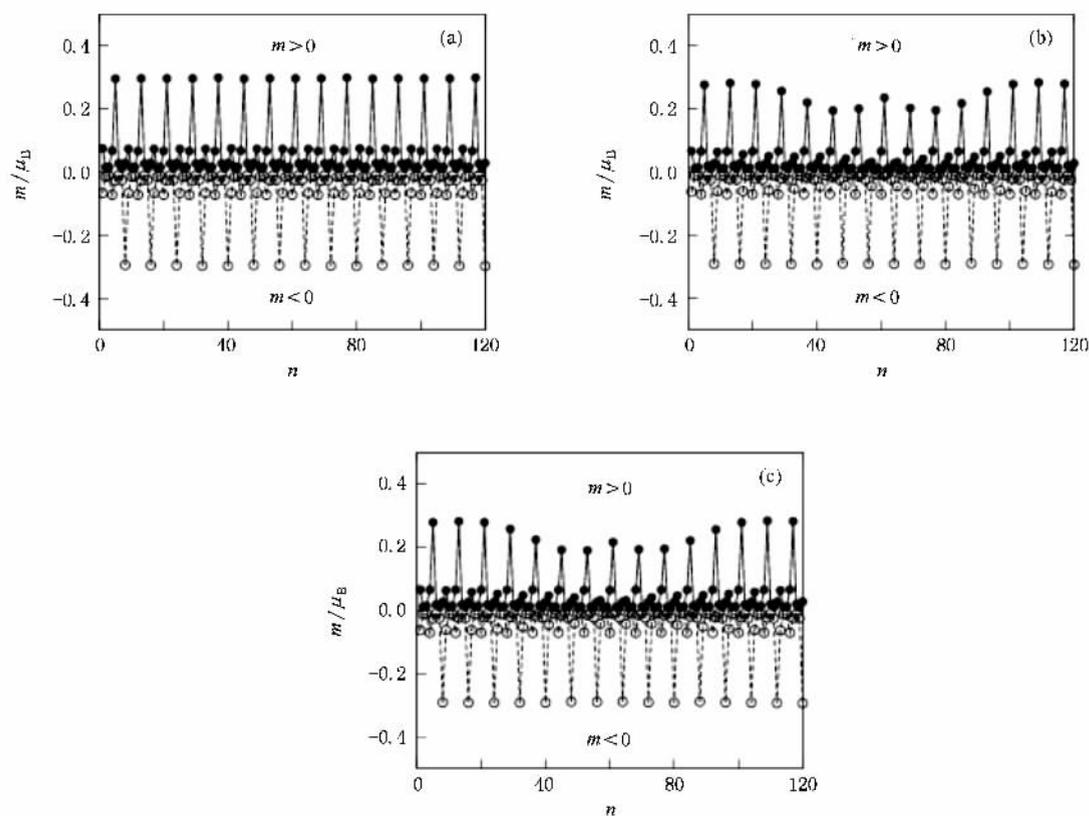


图 2 掺杂前后中心区各原子磁矩的变化 (a) 掺杂前 (b) 掺 B 后 (c) 掺 N 后

式中 G^r 和 G^a 分别为中心散射区的延迟和提前格林函数, Γ_l, Γ_r 描述的是左右电极对中心区的相互作用. 电流可通过 Landauer-Buttiker 公式计算, 即

$$I_{\uparrow(\downarrow)} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T_{\uparrow(\downarrow)}(E, V_b) (f_l(E) - f_r(E)) dE. \quad (2)$$

这里 $f_{V_r}(E) = 1/(e^{E-\mu_{V_r}}/kT + 1)$ 为左右电极的费米分布函数, 其中 μ_{V_r} 为左右电极的化学势. 有关电子输运理论具体的细节参看文献 [11—15].

本文的计算采用了具有 Perdew-Zunger 形式交换关联势的局域自旋密度近似 (LSDA). 芯电子采用模守恒赝势描述. 在 x, y, z 方向上 k 点数选取为 $1 \times 1 \times 20$. 电荷密度矩阵的收敛标准为 10^{-4} .

所取的体系在 x 方向包含 4 个重复单元, 按照一般的命名法则为 8-ZGNR^[6]. 为了避免镜像间的相互作用, 在 x 方向和 y 方向取足够大的真空层. 左右电极单胞中在 z 方向包含 5 个重复单元, 长度为 1.23 nm, 中心区包含 15 个重复单元, 长度为 3.69 nm. 掺入杂质时, 杂质的位置在靠近边沿 C 原子的位置, 如图 1 所示. 边沿 C 原子为 H 所饱和. 这样, 在电极单胞中包含 90 个原子, 在中心区包含 270 个原子.

3. 结果及讨论

对于未掺杂情形, 计算发现纳米带存在反铁磁基态和铁磁的亚稳态. 本文只考虑反铁磁构型, 即纳米带两边的磁矩相反, 另一种铁磁亚稳态构型在本文中不予考虑. 同时设定纳米带的上边边沿 C 原子的磁矩方向向上, 下边边沿 C 原子的磁矩方向向下 (见图 1). 掺入杂质后, 研究发现反铁磁态仍然是体系的基态. 这里首先以中心区为超单胞, 计算了中心区在掺入 B/N 杂质原子前后 C 原子局域磁矩的变化, 如图 2 所示. 磁矩 $m > 0$ 的原子和磁矩 $m < 0$ 的原子单独进行分组, 并且各自按从左到右的顺序排列. H 原子的磁矩为零, 未在图 2 中画出; 磁矩最大的原子对应于纳米带两边边沿的 C 原子, 图 2 中 n 为 C 原子自左向右的编号.

从图 2 可以看到, 在掺入杂质原子前, 纳米带两边的 C 原子磁矩大小完全相等, 均约为 $0.3\mu_B$, 其他 C 原子磁矩基本可以忽略. 而在掺入 B 或 N 原子后, 自旋向下一边的 C 原子的磁矩基本没有变化, 但自旋向上的 C 原子磁矩则比原来减小了很多, 减小的最大值为 $0.1\mu_B$, 这是由于杂质原子与这一边边缘

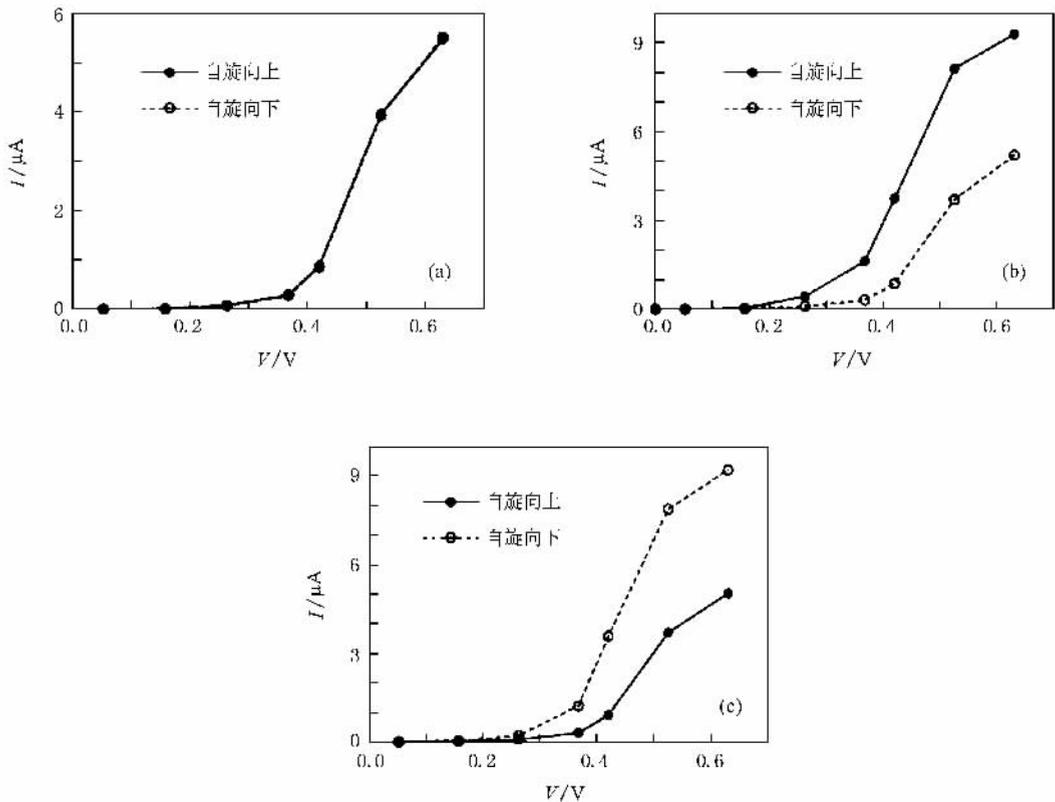


图 3 掺杂前后 I-V 曲线的变化 (a) 掺杂前 (b) 掺 B 后 (c) 掺 N 后

态的强烈相互作用所导致.实际上,若杂质原子的取代位置位于边缘 C 原子位置,甚至可以使得这个 C 原子位置的磁矩降低为零^[7].由此可知,杂质原子的存在打破了两边磁矩的平衡,使得掺入杂质原子一边的磁矩显著减小,且 B 和 N 原子对磁矩的影响完全相同.那么掺入这两种原子对图 1 所示器件中两种自旋电子的输运又会有何影响呢?

图 3 是计算所得的小偏压下各情形的小偏压下的 $I-V$ 曲线.由图 3 可以看出,在掺入杂质前的 $I-V$ 曲线有两个显著特征:一是自旋向上和自旋向下的分量完全相等;二是存在一个阈电压,大约为 0.4 V (图 3(a)).掺入杂质后,一个显著变化是自旋向上和自

旋向下的分量简并完全解除,且其中一个分量要明显大于另一个分量,出现了很高的自旋极化度.通过比较还可发现,在掺 B 时自旋向上的电流大于自旋向下的电流,而掺 N 时自旋向下的电流大于自旋向上的电流.这说明虽然掺 B 和掺 N 同样使边沿态自旋向上一边的 C 原子磁矩减小,但两种杂质对系统中的两个自旋成分电流的影响则完全相反.

在以上结果中,对于掺杂前电流自旋向上的分量和自旋向下的分量完全相等不难理解,因为未掺杂时整个体系实际上是一个周期结构,一维周期体系中自旋向上和自旋向下的能级完全简并,所以透射函数也完全简并.为了研究存在一个阈电压以及

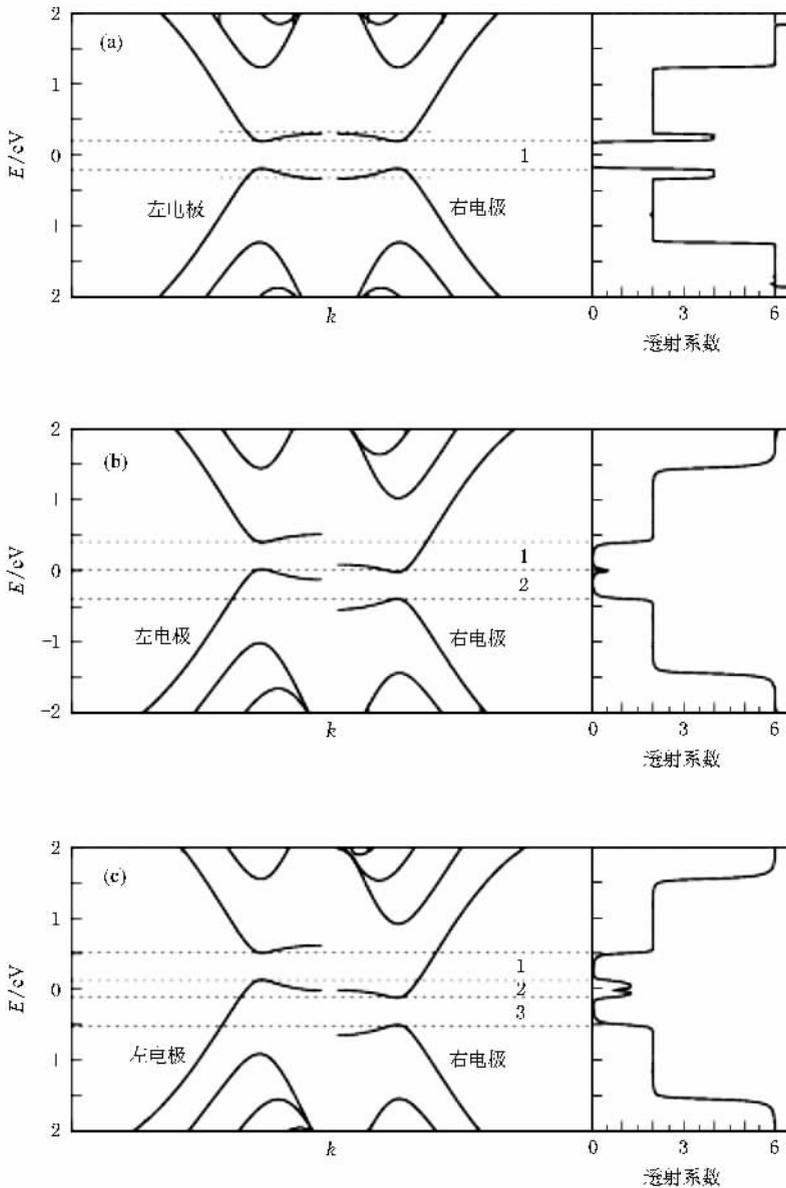


图 4 未掺杂时各偏压下左右电极能带的相对移动及对应偏压下体系的透射系数 (a) $V_b = 0$ V, (b) $V_b = 0.42$ V, (c) $V_b = 0.63$ V

体系中电流产生的原因,我们把掺杂前的体系透射函数随电压的变化以及两边电极能带结构的变化示于图 4,图中左边为能带结构,右边为透射函数。

在纳米电子器件电荷运输中,一个重要的事实是透射函数与左右两边电极能带结构在有限偏压下的相互平移密切相关^[16-19]。图 4 给出了左右电极在偏压 V_b 分别为 0, 0.42, 0.63 V 时能带结构相对平移的情况。在平衡情况下(偏压为 0 V,图 4(a)),由于左右电极能带正好相对,且因能带中有一带隙,使得能量 1 区的透射系数为零,即电导存在一个间隙区(conductance gap)。随着偏压的增大,左边能带上移,右边能带下移,电导间隙区随之增大,直到 $V_b \approx 0.4$ V 时,左电极的价带与右电极的导带重叠,电子可以从左边的价带顶到达右边的导带底,从而在原来的电导间隙区出现一个透射峰(图 4(b)),小偏压下的电流正是来自这个峰。这也是体系的 $I-V$ 曲线存在一个阈值电压的原因。实际上,这是以半导体为电极的电子器件中一个共同的特征^[19]。当然,由于左右电极存在能隙,在图 4(b)中的能量 1 区和 2 区的透射还是为零,即由两边电极的带隙决定间隙区,这两个间隙区会一直存在。随着偏压的继续增大(图 4(c)),由于左边价带和右边导带重叠的范围越来越大,故

费米能级附近的透射峰宽度(图 4(c))中能量 2 区)也越来越大,从而导致电流的上升。

由以上所述可知,掺 B 和 N 对两种自旋的影响实际上决定于杂质对中心区电子结构的改变,特别是对能级的改变。以中心区为超单胞,图 5 给出了对中心区做自洽计算后得到的体系在 Γ 点的能级分布。

从图 5 可以发现,不掺杂时,自旋向上和自旋向下的能级是完全简并的,在费米能附近每个自旋向上的能级都是两重简并的。在掺入 B 或 N 原子后,体系发生了一个相同的变化,就是自旋向上和自旋向下的能级不再简并,且自旋向上的能级总是高于自旋向下的能级。同时,每个自旋方向的能级也不再简并,形成了较小的能级差。掺 B 后,由于引入了空穴,导致体系中少了一个电子,也就是原来纳米带中最高被填充的能级(价带)将由完全占据变为部分占据。如图 5(b)所示,由于自旋向上的能级比自旋向下的能级更高,这就使得费米能级下移到穿过原来价带中自旋向上的能级,而相应自旋向下的能级由于离费米能级较远,所以在器件中自旋向上电子比自旋向下电子的透射率更大,电流也更大。掺 N 后,由于引入了一个电子,这个电子将占据更高的导带,使得原来全空的导带变为部分被占据。由于在导带

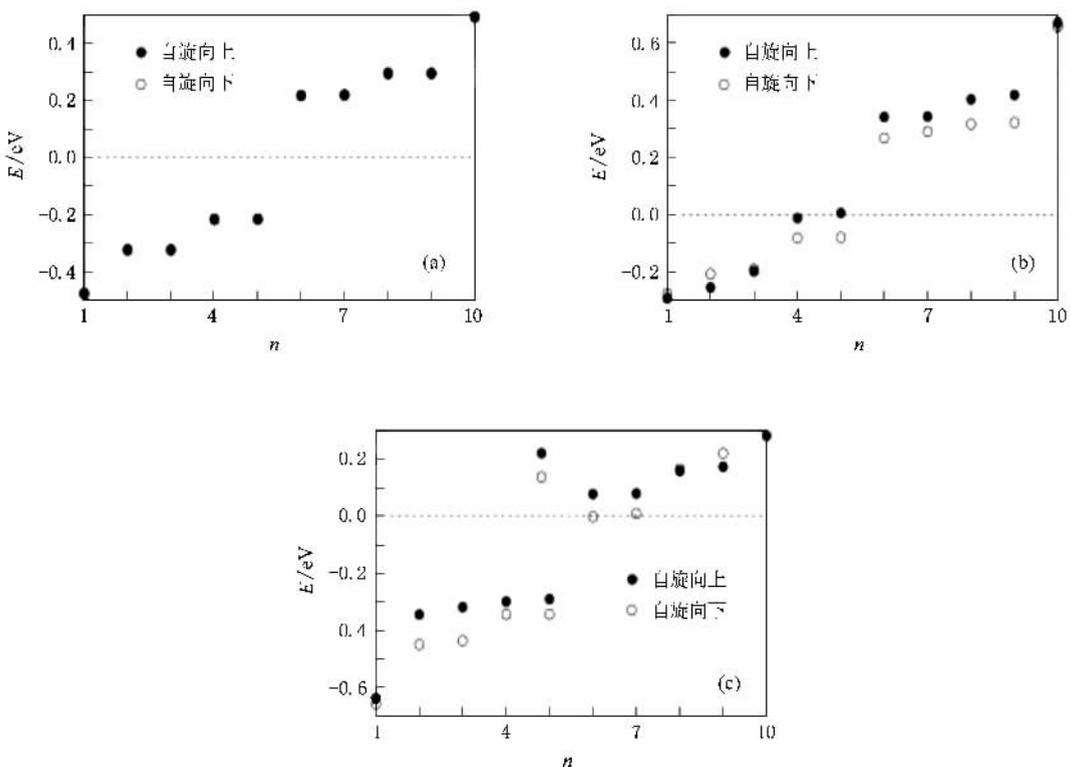


图 5 掺杂前后中心区费米能级附近的 10 个能级 (a)掺杂前 (b)掺 B 后 (c)掺 N 后

中自旋向下的能级更低,这个电子填充在自旋向下的能级上,使费米能级上移到穿过导带中自旋向下的能级,而导带中自旋向上的能级则距离费米能级较远.因而在费米能级附近自旋向下的电子比自旋向上的电子透射率更大,在有限偏压下电流也更大.

此外,本文还考虑了掺杂位置的影响,发现当改变掺入单个杂质的位置时,依然能看到掺 B 情况下自旋向上的电流大于自旋向下的电流,掺 N 情况下自旋向下的电流大于自旋向上的电流,但电流的自旋极化度(即两种自旋成分的差与两种自旋成分的和之比)会随掺杂位置而变化,原因是不同的掺杂位置引起的体系自旋简并和能级简并的解除程度不同.需要指出的是,本文有关掺 B 的结果与文献 [8] 的结果一致,但在文献 [8] 中仅考虑了掺 B (替换边沿 C 原子)的情形以及体系处于亚稳态的铁磁构型,且仅研究了平衡情况.

4. 结 论

本文采用第一性原理的非平衡格林函数方法研

究了掺入单个 B 和 N 杂质原子对 ZGNR 中电荷输运性质的影响.研究发现,杂质原子的存在将打破原来周期体系中存在的自旋向上和自旋向下的简并.在靠近纳米带某一边的边沿掺入杂质 B 或 N,都将引起该边沿态的变化并减少边沿 C 原子上的磁矩.虽然 B 和 N 的掺入对磁矩的影响几乎完全一样,但对输运性质的影响则完全相反.掺入 B 将导致自旋向上的电流比自旋向下的电流更大,而掺入 N 则导致自旋向下的电流比自旋向上的电流更大.这说明,磁矩的减小并非与电流有必然的关联.换言之,杂质引起某一边的边沿磁矩的变化并不一定使得一种自旋的电流比另一种自旋的电流更低,电流的改变最终还决定于杂质原子的掺入所引起体系电子结构的变化,尤其是能级的变化及其占据情况的变化.本文结果也表明,不可能通过在纳米带的一边引入杂质使一边的磁矩全部消失而保持另一边的磁矩不变来实现完全自旋极化的电流.

本文的部分计算工作在中国科学院合肥物质科学研究院计算中心以及上海超级计算中心的高性能计算机上完成,谨表谢意.

-
- [1] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , Jiang D , Zhang Y , Dubonos S V , Grigorieva I V , Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , Jiang D , Katsnelson M I , Grigorieva I V , Dubonos S V , Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y , Tan Y W , Stormer H L , Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Novoselov K S , Jiang D , Schedin F , Booth T J , Khotkevich V V , Morozov S V , Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [5] Geim A K , Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [6] Son Y , Cohen M L , Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [7] Huang B , Liu F , Wu J , Gu B L , Duan W H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 153411
- [8] Martins T B , Miwa R H , da Silva A J R , Fazzio A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196803
- [9] Son Y , Cohen M L , Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [10] Kan E J , Li Z Y , Yang J L , Hou J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4224
- [11] Rocha A R , Garcia-Suarez V , Bailey S W , Lambert C J , Ferrer J , Sanvito S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085414
- [12] Rocha A R , Garcia-Suarez V , Bailey S W , Lambert C J , Ferrer J , Sanvito S 2005 *Nat. Mater.* **4** 335
- [13] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejon P , Taylor J , Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [14] Xue Y Q , Datta S , Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [15] Soler J M , Artacho E , Gale J D , García A , Junquera J , Ordejón P , Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [16] Shi X Q , Zheng X H , Dai Z X , Wang Y , Zeng Z 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3334
- [17] Zheng X H , Shi X Q , Dai Z X , Zeng Z 2006 *Phys. Rev. B* **74** 85418
- [18] Dai Z X , Shi X Q , Zheng X H , Wang X L , Zeng Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155402
- [19] Lu W , Meunier V , Bernholc J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 206805

Effects of B and N doping on spin polarized transport in graphene nanoribbons^{*}

Zheng Xiao-Hong Dai Zhen-Xiang Wang Xian-Long Zeng Zhi[†]

(*Key Laboratory of Materials Physics , Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)

(Received 18 December 2008 ; revised manuscript received 12 January 2009)

Abstract

First principles calculations are performed to study the spin polarized transport in zigzag-edged graphene nanoribbons with anti-ferromagnetic ordering. It is found that when a single B or an N atom is doped in the central scattering region, their effects on the different spin components of current are completely different, though they play the same role in reducing the magnetic moments of the edge carbon atoms. In the B doping case, the spin-up component in current is much larger than the spin-down component, while the situation is opposite to the N doping case. This originates from the fact that the spin degeneracy is broken and the spin-up energy levels in the valence band and the conduction band are higher than the spin-down energy levels in both cases. B doping introduces a hole so that the fully filled valence band becomes partially filled and the Fermi level shifts down to the spin-up energy levels in the valence band while the spin-down energy levels in it are a little far from the Fermi level. This strengthens the transmission of electrons in the spin-up channel more than it does for the spin-down electrons. N doping introduces an electron which makes the empty conduction band partially filled so that the Fermi level shifts up to the spin-down energy levels in the conduction band. This strengthens the transmission of electrons in the spin-down channel more than it does for the spin-up electrons.

Keywords : spin-polarized transport, graphene nanoribbon, first principles, nonequilibrium Green's function

PACC : 7225, 6146

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB623603) and the Young Researcher Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 084N231124).

[†] Corresponding author. E-mail : zzeng@theory.issp.ac.cn