

文章编号: 1000-5862(2016)06-0613-04

双碳链体系中自旋过滤效应的第一性原理研究

周艳红¹, 周丽丽²

(1. 华东交通大学理学院, 江西 南昌 330013; 2. 赣南医学院信息工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用第一性原理密度泛函理论方法研究了平行放置的双碳原子链体系中的自旋输运情况. 将双碳原子链置于12个宽度锯齿型石墨烯纳米带组成的双电极中, 研究发现: 双碳原子链体系中的自旋过滤效果优于单条碳原子链体系中的自旋过滤效果; 更重要的是, 在单条碳原子链体系中, 当左右电极磁性反平行时, 没有自旋过滤效果, 双碳链结构彻底改变了单碳链体系中这种情况, 即在双碳链体系中, 不管2个电极的磁性是平行结构还是反平行结构, 自旋过滤效果都近100%, 是非常好的自旋过滤电子器件.

关键词: 自旋过滤; 密度泛函理论; 双碳原子链

中图分类号: O 471 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.14

0 引言

在过去的50年里, 半导体电子器件的尺寸呈指数下降, 至今, 器件的长度已减少到小于20 nm^[1]. 然而, 众所周知, 当器件的尺寸不断减小, 到达十几纳米甚至几纳米时, 量子干涉将会起作用, 这可使设备不能稳定和准确地工作. 为了实现电子器件的不断小型化, 人们对基于单分子设计电子器件并就此开展了大量有意义的研究工作. 一些较为特殊的输运行为, 如二极管、开关、自旋过滤器、场效应管和磁致电阻, 这些传统半导体器件的功能, 均已经在各种分子构成的体系甚至分子器件中得到实现^[2-3].

碳原子链是最典型和结构最简单的纳米线, 具有特殊的电子特性, 被认为是设计新型纳米器件的重要材料^[4]. 起初, 研究人员研究碳原子链的输运性质通常将其耦合到2个金属电极之间, 如铝和金, 得到了较多有趣、有价值的输运性质, 如奇偶振荡的电导现象和负微分电阻特性^[5-6]. 然而, 一个公认的问题是, 分子与金属连接所组成体系的输运性质很难再现实验和很难让连接处工作稳定. 1991年碳纳米管的发现, 2004年单层石墨烯在实验室被制备出来和2010年实验中石墨炔的制备激发了完全使用碳基材料构建电子器件或电路的想法^[7-8]. 然而, 控制碳纳米管的直径和手性是在应用中的大挑战, 因为在实验中, 碳纳米管的直径和手性决定它们是否为半导体性质还是金属性质. 与碳纳米管不同, 石墨烯纳米带的电子性质取决于其边缘的几何形状和

宽度, 因而石墨烯纳米带将成为晶体管、电极材料和全碳纳米电子学的‘砖块’的新一代候选者. 此外, 边沿为锯齿型石墨烯纳米带更吸引人, 因为它们的自旋极化态局限在两边边缘, 这使它们在自旋电子器件和理想电极材料方面是持久的候选者. Schottky二极管已经在纯碳基组成的体系中发现, 同时, 在接了五元苯环的碳链中发现了良好的自旋过滤器件、自旋阀和较大的偏置磁致电阻效应等^[9]. 理论计算研究也发现碳链-石墨烯纳米带电极做出的器件具有较好的自旋过滤效果.

最近, 在实验中, 采用高能电子束方法, 已成功地在石墨烯片上雕刻出独立的碳原子线, 这比用其他方法获得的碳原子线更稳定、更长. 从实验的角度来看, 该方法避免了把碳原子链放置在基板上, 再加上电极的困难, 因为它们的来源—石墨烯, 已经在基板上, 石墨烯可以直接作为电极使用. 更有趣的是, 在2013年, O. Cretu等^[10]首先在实验中测量了碳原子链连接到石墨烯纳米带的电输运. 在这个实验中, 碳原子链是通过直接解开石墨烯纳米带得到的, 并且直接连接到石墨纳米带电极. 从理论上讲, 碳原子链、无手性和宽度, 当置于锯齿型石墨烯电极中, 通过完美的 sp^2 杂化成键, 提供了理想的电子传输通道和丰富的电子性质. 此外, 偶数个宽度的石墨烯纳米带体系中有良好的自旋极化输运性质, 而奇数个宽度的石墨烯纳米带体系没有. 同时包含有偶数个数目碳原子的碳链倾向于‘一三’键, 这对应于3个可能的杂化状态(sp , sp^2 , sp^3), 对分子器件的功能非常重要.

收稿日期: 2016-09-13

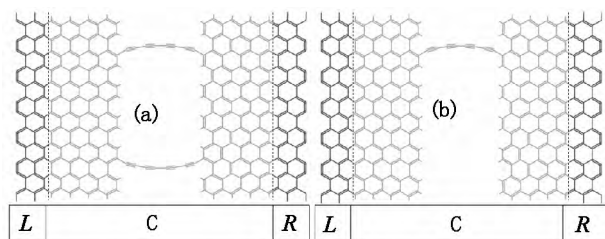
基金项目: 国家自然科学基金(61361001)和江西省教育厅自然科学基金(GJJ150958)资助项目.

作者简介: 周艳红(1980-), 女, 江西宜春人, 副教授, 博士, 主要从事分子器件设计计算研究.

在本文工作中,选择了 8 个原子(C8)组成的碳链与偶数宽度的边沿为锯齿型的石墨烯纳米带连接建立结构模型设计电路,比较双链体系与单链体系自旋过滤效果的差别.研究发现,相比于单链,双链体系中的自旋过滤效果得到了加强.

1 计算模型构建与理论公式

分子电路模型如图 1 所示.单条碳原子链图 1(a)或者平行双碳原子链图 1(b)连接到 12 个宽度锯齿型石墨烯纳米带电极上.



(a) 为双碳原子链体系结构; (b) 为单条碳原子链体系结构.

图 1 单条碳原子链或者相互平行的双条碳原子链通过不同位置连接到锯齿型石墨烯纳米带双电极中

与 M. Fujita 等^[11]之前定义的相同,该结构模型包含 3 个部分:半无限长左电极(L)、右电极(R)和一个中心散射区(C).2 条竖直虚线之间的部分为中心区,半无限长电极是一个由 2 个重复的碳单原子沿传输方向周期性拓展而成的超级单体.碳原子单链或者双链和左右电极的各 4 单胞组成了中心区.在 x 和 y 方向均选择了一个大于 1 nm 的真空层来组成超级原胞,这样器件与周围的镜像就没有相互作用.因为双电极的磁场方向能够指向相同和相反方向,锯齿型石墨烯纳米带电极有平行或反平行的自旋结构.结构优化和自旋电子输运特性采用基于自旋极化密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的第一原理计算软件 ATK 完成^[12].在计算中,当不考虑电极的磁性时,采用局域密度近似(LDA),而当考虑电极的磁性时,采用局域自旋密度近似(LS-DA).采用模守恒势来描述原子核中的电子.此外,考虑在计算速度和准确性之间达到一个良好的平衡,把截断能设为 150 Ry,Monkhorst-Pack K 点网格在 x, y, z 方向的值分别为 1, 1, 150.电子波函数采用了单个轨道基矢加极化(SZP),同时,体系的哈密顿、电荷密度和能带能量的收敛标准为 10^{-5} .以 8 个碳原子组成的碳链 C8 为重复单元的无限长结构先优化,然后将单碳链或者双碳链分别置于锯齿型石墨烯纳米带双电极结构再优化.碳链 C8 在锯齿型电极中保持着聚合物($\cdots\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots$)结构.短链的波长交替数值与其他报道中吻合得较好^[13-15].结构优化采用准牛顿方法,力的收敛标准为 0.002 eV/nm.

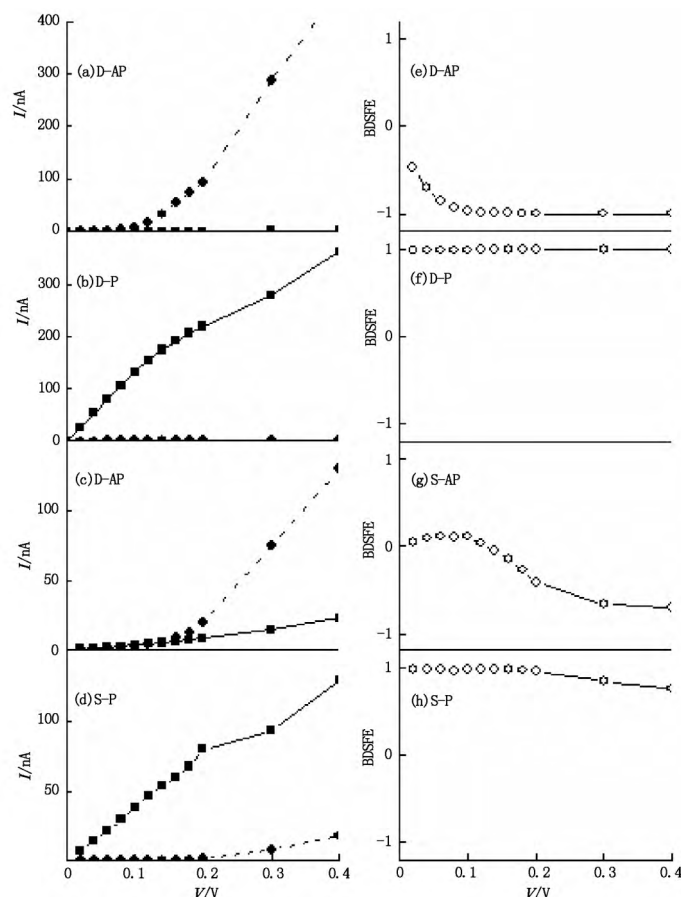
2 结果与讨论

单条碳原子链的自旋极化输运性质已经得到广泛的研究,得到了较好的自旋过滤效果.双碳原子链的自旋输运特性是否和单条碳原子链相似,因此选择了图 1 结构作为一个例子来研究.为了作对比,单链结构的自旋极化输运特点如图 2(a)所示,对于单链结构,当左右电极磁性平行时,自旋过滤效果较好,如图 2(d)和图 2(f)所示;当左右电极磁性反平行时,没有好的自旋过滤效果,参考图 2(c)和图 2(e),这和之前的研究吻合^[13].对于平行双链结构,结果有较大的不同.如图 2(a)所示,当左右电极磁性反平行时,自旋向下的电流随着电压的增加而增加,但自旋向上的电流完全被遏制住;当左右电极磁性平行时,有自旋向上的电流,但没有自旋向下的电流,如图 2(b)所示.因此在左右电极平行和反平行时都有较好的自旋过滤效果.更主要的是,双链结构中的自旋过滤效果要比单链结构中的好.在电压范围 0 ~ 0.4 V,在左右电极平行双链结构中,与电压相关的自旋过滤系数与电压的函数关系一直保持 100%,这能从图 2(f)中看出;然而对于左右电极磁性平行的单链情况,当电压超过 0.2 V 时,自旋过滤系数开始减少,见图 2(h).再者,对于双链双碳链结构的左右电极磁性反平行情况,当电压达到 0.08 V 后存在良好的自旋过滤系数,超过 95%,如图 2(g).这相对于电极磁性自旋反平行的单链结构,自旋过滤效果大大提高.

接下来,通过自旋透射谱与电子能量和电压的函数关系,将分析为什么相比于单条碳链结构电子自旋磁性反平行情况的自旋过滤系数,双碳链结构中电极自旋磁性反平行时的自旋过滤系数得到了提高,如图 3 所示.准确地说,通过体系的自旋电流是采用 Landauer-Büttiker 公式求投射系数函数在偏压窗口的积分得到: $I_{\sigma}(V_b) = \frac{e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T_{\sigma}(E, V_b) (f_L(E, \mu_L) - f_R(E, \mu_R)) dE$, 其中 h 为普朗克常量, e 为电子的电荷, $f(E, \mu_L)$ 是费米-狄拉克分布函数, μ_L 和 μ_R 分别是左右电极的电势且在偏压 V_b 时 $\mu_L = E_f - eV_b$ 和 $\mu_R = E_f + eV_b$.首先,在所考虑的电压范围内,双碳链和单条碳链结构中电极磁性反平行时的自旋向上投射系数在偏压窗内可以忽略不计,见图 3(a)和图 3(c),因此,双碳链结构中的自旋向上电流是被遏制的,如图 2(a),或者在单条碳链结构中是非常小的,如图 2(c).其次,双碳链结构电极磁性反平行时的自旋向下投射系数在偏压窗内远大于单条碳链结构电极磁性反平行时的自旋向下投射系数,见图 3(a)和图 3(c),特别是在高电压时.因此,双碳

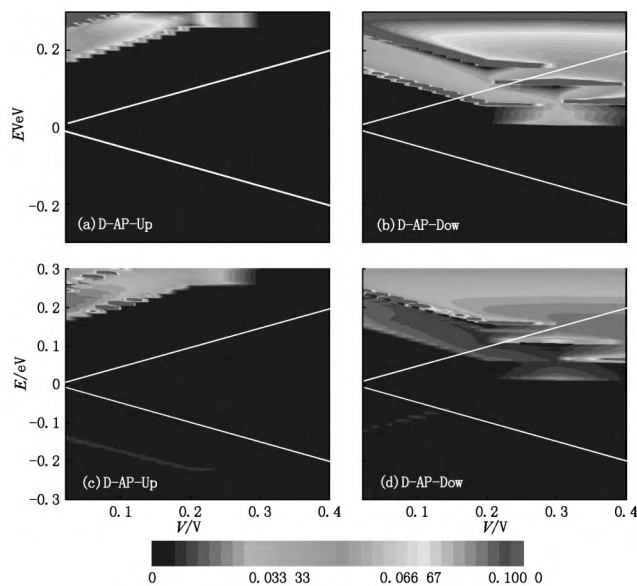
链结构中的自旋向下电流远大于单条碳链结构电极磁性反平行时的自旋向下电流,如图 2(a)和图 2(c). 上面的 2 个原因导致了双碳链结构电极磁

性反平行时比单条碳链结构电极磁性反平行时更好的自旋过滤效果.



(a) 和 (b) 对应于双链平行结构的 2 种情况: 电极磁性自旋平行和反平行; (c) 和 (d) 对应于单链结构的 2 种情况: 电极磁性自旋平行和反平行. (e) ~ (h) 分别对应与 (a) ~ (d) 情况中自旋过滤系数随电压的变化关系. S 代表单碳链结构情况, D 代表双碳链结构情况.

图 2 自旋向上(实线)和自旋向下(虚线)电流-电压曲线(I - V)



结构中自旋向上(a)和自旋向下(b)的电子输运, (c)和(d)与(a)和(b)相同,但是对于与 12S1 结构 2 条直线区域代表偏压窗口.

图 3 自旋透射谱与电子能量 E 和电压的函数关系

3 小结

传统器件中的二极管效应、开关效应、场效应管、自旋过滤和磁致电阻效应等都已经分子体系,甚至单分子体系中实现了.在本工作中,发现双碳原子链体系中的自旋过滤效果优于单条碳链体系中的自旋过滤效果.由于成功从石墨烯片中雕刻出来了可独立站立的碳原子链和实验上可以测量碳原子链处于石墨烯中的电导特性,相信该理论结果将会在实验中得以实现,并应用于未来的自旋过滤分子器件中.

4 参考文献

- [1] Hübner A, Trnovec B, Zillger T, et al. Printed paper photo-voltaic cells [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1(6): 1018-1022.
- [2] Aviram A, Ratner M A. Molecular rectifiers [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 29(2): 277-283.
- [3] Lörtscher E, Gotsmann B, Lee Y, et al. Transport properties of a single-molecule diode [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 4931-4939.
- [4] Zanolli Z, Onida G, Charlier J C. Quantum spin transport in carbon chains [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5174-5180.
- [5] Lang N D, Avouris P. Oscillatory conductance of carbon-atom wires [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(16): 3515-3518.
- [6] Larade B, Taylor J, Mehrez H, et al. Conductance, I - V curves and negative differential resistance of carbon atomic wires [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(7): 75420.
- [7] Qiu Ming, Liew K M. The First-principles study of oscillating rectifying performance in nanoribbon-chain-carbon nanotube junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(20): 203106.
- [8] Ozaki T, Nishio K, Weng Hongming, et al. Dual spin filter effect in a zigzag graphene nanoribbon [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(7): 75422.
- [9] Jin Chuanhong, Lan Haiping, Peng Lianmao, et al. Deriving carbon atomic chains from grapheme [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(20): 205501.
- [10] Cretu O, Botello-Mendez A R, Janowska I, et al. Electrical transport measured in atomic carbon chains [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(8): 3487-3493.
- [11] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, et al. Peculiar localized state at zigzag graphite edge [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1996, 65(7): 1920-1923.
- [12] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(16): 165401.
- [13] Lang N D, Avouris P. Carbon-atom wires: charge-transfer doping, voltage drop, and the effect of distortions [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(2): 358-361.
- [14] 周艳红, 陈小春, 万海青. 掺杂对碳链的输运性质影响 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 30(5): 413-417.
- [15] 邱深玉, 万海青. 基于非对称分子的全碳分子器件的负微分电阻及整流行为 [J]. *南昌大学学报: 理科版*, 2016, 40(1): 39-43.

Spin Filtering Phenomenon in Double Carbon Wires System , First Principles Study

ZHOU Yanhong¹, ZHOU Lili²

(1. School of Science, East China Jiaotong University, Nanchang Jiangxi 330013, China;

2. Department of Information Engineering, Gannan Medical University, Ganzhou Jiangxi 341000, China)

Abstract: The spin filtering phenomenon in double carbon wires system by first principles study along with density functional theory has been studied. A junction of double carbon atomic wires coupled to zigzag graphene nanoribbon electrodes are chosen as this model, where the width of zigzag graphene nanoribbon electrodes is 12. The paper find that fine spin filtering effect exists in the double carbon wires system, which is better than that in the single carbon wires system. Spin filtering phenomenon does not exist in the antiparallel case of single carbon wires system, but things happen differently in antiparallel case of double carbon wires system with fine spin filtering effect. In other words, perfect spin filtering effect 100% exist in both the parallel and antiparallel cases of double carbon wires system, which demonstrates that the device double carbon wires system can be used as spin filtering electronic devices.

Key words: spin filtering phenomenon; density functional theory; double carbon atomic wire

(责任编辑: 冉小晓)