

纳米管中的自旋极化*

杨莉 郝少刚[†] 顾秉林

(清华大学物理系 北京 100084)

摘要 结构缺陷、掺杂等可以导致纳米管的自旋极化,而自旋极化的纳米管可以利用载流子的自旋状态作为信息载体,实现一维的自旋电子传输.具有不同自旋极化结构的纳米管,根据其电子结构、自旋极化性质和输运性质的不同,可以用于实现不同用途的自旋电子器件.很多有关自旋极化的纳米管的理论和实验工作已经展开,然而其中仍有很多物理问题有待深入研究.

关键词 综述, 纳米管, 自旋极化

Spin polarization in nanotubes

YANG Li HAO Shao-Gang[†] GU Bing-Lin

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Structural defects and doping can result in spin polarization in nanotubes, which could then use electron spin as the information carrier in one-dimensional spintronic devices. Nanotubes with different spin polarization structures may possibly be applied in different spintronic devices. Considerable experimental and theoretical efforts have been devoted to this field, but there are still many unclear problems to be studied and solved.

Keywords review, nanotube, spin polarization

1 引言

在过去的十几年里,随着纳米科学和技术的飞速发展,一场涉及到物理学、化学、生物学、电子学、机械学以及材料科学等领域的革命正在悄然展开.纳米管由于其独特的一维管状结构及其优良的力学和电学性能,可以被用作新奇的纳米电子器件,满足目前日益发展的电子器件小型化和集成化的要求.自1991年Iijima发现了碳纳米管^[1]以来,许多种纳米管都被成功制备出来,而且制备技术也不断完善.这其中比较有代表性的有SiGe纳米管^[2]、BN纳米管^[3]、GaN纳米管^[4]等等.很多基于纳米管的各种电子学器件的设计想法和雏形也被有远见的科学家们不断提出和实现,比如基于纳米碳管场发射的平面显示器^[5]、基于纳米管的场效应管,和具有超强度的、用纳米管纤维织就的防弹衣^[6]等等.

与此同时,自旋电子学的提出和发展,也将在信息科学和计算机等诸多领域产生不可估量的影响^[7].其主要原理是利用电子的自旋作为信息的载体,进行信息的存储和传输,它可以大大提高运算速度,有效地减少耗电和散热,使得电子器件的集成度大大提高.如何控制器件中电子自旋态的产生、注入以及输运,是自旋电子学这门学科的重点.尤其是如何在半导体器件中引入自旋,成为自旋电子学研究中的一个热点.

纳米管由于其独特的一维中空管状结构,有利于进一步利用缺陷、掺杂等方法引入自旋极化,因而被认为是最有可能实现一维纳米尺度自旋电子器件的优秀原材料^[8,9].当然我们还可以利用磁性材料

* 国家自然科学基金项目(编号:10299040,40574036)和国家重点基础研究发展计划项目资助(No.2001CB711201)

国家自然科学基金(批准号:10325415和10404016)资助项目

[†] 通信联系人. Email: hsg01@mails.tsinghua.edu.cn

制备纳米管从而在纳米管中引入自旋极化,一般选择一些磁性过渡金属或其氧化物,例如 FePt, Fe₃O₄ 等^[10],但是由于这些材料是金属性的或者通常不被用作电子器件,我们在这里不做讨论. 这里我们主要讨论非磁性材料纳米管中的自旋极化,即磁结构. 这种自旋极化通常是由结构缺陷或者掺杂导致,我们将分别予以介绍. 随着对纳米管自旋极化性质研究的深入,以及各种自旋极化纳米管的成功制备,这一类低维的自旋电子学材料距离应用越来越远.

2 结构缺陷导致的纳米管自旋极化

2001年, Makarova 等人在研究 C₆₀ 的超导电性时无意中发现在这个全碳的体系中存在室温弱磁性^[11], 这一结果激起了人们对全碳磁性材料的广泛关注和研究兴趣. 仅仅一年后, Esquinazi 等人在石墨中检测到了磁性^[12], 并且其性质完全不同于已知的磁性杂质, 这表明在石墨片中的确存在内禀磁性. 但究竟是什么原因导致了在没有任何磁性掺杂的情况下磁性的产生呢? 接下来的几年里, 研究人员们用基于密度泛函理论的第一原理计算方法对这一问题进行了深入研究和探讨. 主要的结论之一就是这些碳的片状(石墨)、管状(纳米管)和球笼状(富勒烯)结构中, 由于空位的存在引入了空位附近非饱和碳原子的悬挂键态, 如图1所示, 而进一步由该悬挂键处非键合电子产生了局域磁矩, 即局域的自旋极化^[13].

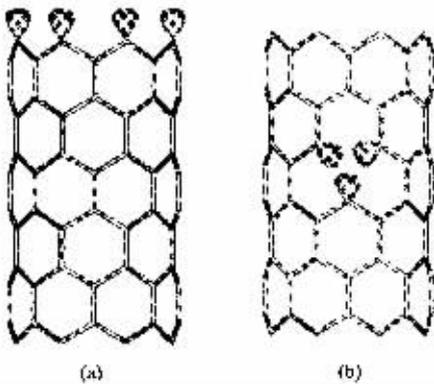


图1 (a) 半无限长纳米管和 (b) 有空位缺陷的纳米管示意图, 纺锤形表示悬挂键

最近, 清华大学顾秉林研究组采用第一原理方法研究氮化硼纳米管时发现了类似的情况和问题^[14]. 我们的研究表明, 在开口的氮化硼纳米管中, 开口处的悬挂键极有可能引入局域磁矩. 由于

氮化硼纳米管是一种宽带隙半导体材料, 这些悬挂键会在能隙中造成巨大的自旋劈裂效应 (>1 eV), 如图2所示. 对于这样一个只有 s 电子和 p 电子的体系, 这样大的自旋劈裂效应是非常独特的. 我们把管口处的悬挂键进行了分类, 并深入讨论了它们的电子结构和自旋构型, 得到了一些比较普遍的结论.

氮化硼纳米管自从被成功制备以来, 被认为是电子结构与螺旋度无关的, 物理化学性质稳定的纳米管. 而我们的研究结果发现, 开口氮化硼纳米管的磁结构(局域磁矩)敏感于其手性(螺旋度). 事实上, 在这个体系中, 其电子结构和磁结构的特性都取决于其开口处原子结构的细节. 由于开口氮化硼纳米管有两种管口模式: 一种是富硼开口, 一种是富氮开口, 比开口碳管管口形貌更加复杂. 与碳纳米管开口处碳原子的弛豫行为不同, 优化前管口处的相邻未成对硼原子经过结构弛豫会自动发生二聚化, 因而问题被进一步复杂化. 我们经过对不同手性开口氮化硼纳米管几何结构、电子结构和磁结构的模拟和分析, 总结出在管口平切情况下其管口处原子结构和磁结构对手性的依赖关系. 由于在开口氮化硼纳米管中, 其磁矩都局域在管口处(管口处的自旋极化率可达 80% 以上!), 再加上它巨大的自旋劈裂效应, 可以作为纳米尺度的低维自旋极化电子源, 用作自旋极化的扫描隧道显微镜的针尖. 例如, 当我们在磁性样品上加一定的偏压, 使得自旋极化空表面态的能量与极化的开口氮化硼纳米管最高占据态能量平齐, 若这两者自旋同向, 这时候氮化硼纳米管口处的自旋极化电子会有很大的几率隧穿至样品表面, 填充空的表面态, 从而得到较大的隧穿电流. 根据这个机理, 可以设计出利用开口氮化硼纳米管作为针尖, 在原子尺度探测磁性材料表面结构的自旋极化扫描隧道显微镜. 同时它也可以用作自旋极化电子的场发射电子源, 在负偏压下可以获得自由的自旋极化电子. 用这样的极化电子源, 由于没有任何磁性掺杂, 因而避免了外来磁性金属原子的存在对体系产生的结构缺陷和失配问题, 保持了氮化硼纳米管原有的良好力学性能, 优良的结构和化学稳定性.

为了进一步确认开口氮化硼纳米管作为自旋极化电子源的可能性, 我们研究了它在一些外界条件下的行为(包括电场、替位掺杂以及与样品相互作用). 模拟结果表明 (1) 在强的电场(氮化硼纳米管场发射开启电场的 40 倍)下, 大的自旋劈裂效应并没有显著的减小 (2) 自旋构型并不随磁性样品的自旋方向改变而改变(事实上, 扫描隧道显微镜的

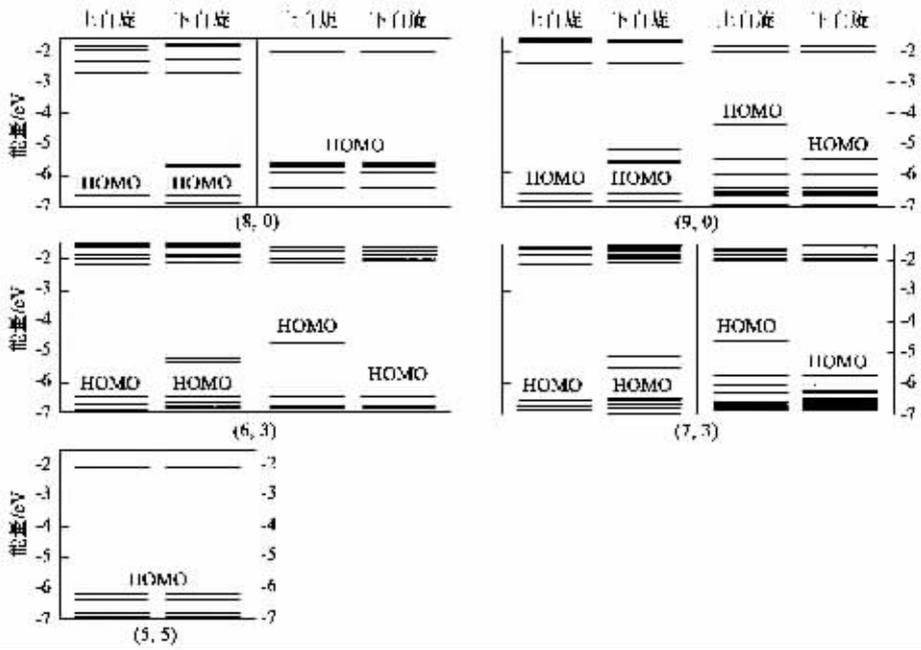


图2 几种不同手性的氮化硼纳米管能谱(8 0),(9 0),(6 3),(7 3)和(5 5)]每幅图左边是自旋向上的态(majority spin),右边是自旋向下的态(minority spin).图中HOMO表示最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital)

针尖与样品之间的距离大约是1nm,在这个距离下,隧穿机制占主导地位)(3)管体的碳原子替位并不影响管口处的磁结构和大的自旋劈裂,而且管体替位的碳原子(由于在元素周期表中碳是硼和氮的最近邻元素,因而在氮化硼纳米管中实现碳的替位掺杂是非常容易的,例如文献[15])可以有效地减小氮化硼管体的能隙,提高其管体的电子输运特性,更有利于将其作为自旋极化扫描隧道显微镜的针尖.这些结果确认了在以上三种情况下,管口处的自旋构型(即磁结构)是稳定的,并且大的自旋劈裂可以得到很好的保持.因而在负电压下,自旋极化的电子可以从氮化硼纳米管的开口处发射出来.并且开口的氮化硼纳米管可以通过一些后续的处理(例如管体掺杂等等),在不改变开口处磁特性的条件下提高其管体的电子输运性质,更加增强了其作为自旋极化扫描隧道显微镜针尖的可能性.

3 掺杂导致的纳米管自旋极化

掺杂永远是半导体材料中的一个重大问题,非常值得关注,在纳米管中也不例外.通过各种掺杂方式,在能隙中引入丰富的杂质态,可以对其改性,从而方便地应用在各种微观电子器件的设计中.

3.1 吸附掺杂

在制备碳纳米管时(比如化学气相沉积法)通常使用一些磁性金属或磁性金属氧化物作为催化剂^[16].因而这些作为催化剂的磁性原子极有可能扩散和吸附至纳米管上(如图3所示),从而影响和改变纳米管的电子结构和磁性质.在这方面,有很多小组利用第一原理的方法对不同纳米管体系磁性原子吸附掺杂进行了深入研究^[17],这些研究工作得出的比较一般的结论就是,通过吸附磁性原子,可以在纳米管中引入磁矩.随着掺杂率的不同,会在不同程度上改变纳米管的电子结构和磁结构.另一个有趣的结果是,在只有碳原子吸附的碳纳米管中,吸附的碳原子更倾向“桥位”的吸附,并且也会存在自旋极化的现象^[18].

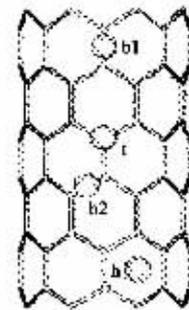


图3 纳米管中原子吸附掺杂的几个典型位置,自上而下依次为:桥位1(bridge1)、顶位(atop)、桥位2(bridge2)和空位(hole)

3.2 替位掺杂

与吸附掺杂相比,替位掺杂在对纳米管改性的同时,更能够保证掺杂原子在纳米管中位置的稳定性.受到稀磁半导体(DMS)的启发,我们在氮化镓纳米管的顶端用磁性原子锰对镓原子进行了原位替位,研究了锰原子对氮化镓纳米管进行替位掺杂后体系电子结构的改变和磁性特征.

通过结构优化发现,锰原子对镓原子替位后并不会使整个原子结构发生很大变化,因而结构的稳定性得到了很好的保持,如图4所示.重要的是,如同在稀磁半导体中锰原子发挥的作用一样,在掺杂后,锰原子会在氮化镓纳米管原有的能隙中引入自旋极化的杂质态,使得体系带有 $4\mu_B$ 磁矩.同时自旋极化杂质态的存在,使得体系有接近1 eV的自旋劈裂效应,从而在磁性的锰原子周围有了较高的自旋极化率,可以用作自旋极化电子的场发射源^[19].最近,在氮化硼纳米管中,Wu等人的第一原理研究发现,通过引入碳原子对硼或者氮原子进行替位掺杂,也可以导致体系产生局域磁矩,并出现一定的自旋劈裂效应^[20].这同样预示着将非磁性原子掺杂应用于自旋电子器件中的可能性.

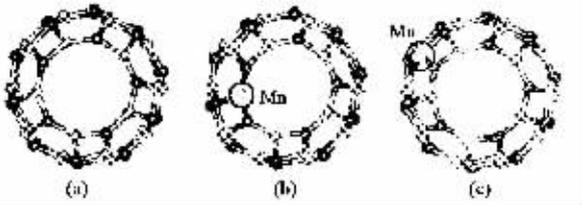


图4 结构优化后的顶视图 (a)未掺杂 armchair(5,5)氮化镓纳米管 (b)第一层原子替位的氮化镓纳米管 (c)第二层原子替位的氮化镓纳米管

4 结论

综上所述,纳米管中的磁性,即自旋极化,可以很方便地通过结构缺陷导致的悬挂键引入,同时,它的磁性也可以通过掺杂引入,而且并不是只有磁性原子的掺杂才可以导致磁性.我们可以看到,在这样一个低维系统中,磁性可以通过多种方面引入,因而这其中还有很多未知的问题和丰富的物理现象值得研究.同时我们也可以发现,在磁性纳米管这个领域里,与实验相比理论工作开展得更加广泛和深入一些,而实验目前只是处在制备和性能测量的阶段,与到达器件的合成和应用还有相当距离.这主要是因为,在低维物理领域,要得到很好的物性(包括结构、

电子性质和磁性质等等),就必须对制备工艺有非常高的要求.但是,应该相信,在这个充满机遇和挑战的领域里,在可以预见的未来,磁性纳米管必将有助于实现各种低维磁性功能材料和自旋电子学器件,从而对计算机科学、信息科学以及材料科学等诸多领域产生巨大的影响.

参 考 文 献

[1] Iijima S. *Nature*, 1991, 345 : 56
 [2] Schmidt O G, Eberl K. *Nature*, 1991, 410 : 168
 [3] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K *et al.* *Science*, 1995, 269 : 966
 [4] Goldberger J, He R, Zhang Y *et al.* *Nature*, 2003, 422 : 599
 [5] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R *et al.* *Science*, 1999, 283 : 512
 [6] Jiang K L, Li Q Q, Fan S S. *Nature*, 2002, 419 : 801 ; Dalton A B, Collins S, Muñoz E *et al.* *Nature*, 2003, 423 : 703
 [7] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A *et al.* *Science*, 2001, 294 : 1488
 [8] Tenne R. *Nature*, 2004, 431 : 640
 [9] Krusin-Elbaum L, Newns D M, Zeng H *et al.* *Nature*, 2004, 431 : 672
 [10] Sui Y C, Skomski R, Sorge K D *et al.* *J. App. Phys. Lett.*, 2004, 84 : 1525
 [11] Makarova T L, Sundqvist B, Hühne R *et al.* *Nature*, 2001, 413 : 716
 [12] Esquinazi P, Setzer A, Hohnke R *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, 66 : 024429
 [13] Andriotis A N, Menon M, Sheetz R M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90 : 026801 ; Kim Y-H, Choi J, Chang K J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, 68 : 125420
 [14] Hao S, Zhou G, Duan W *et al.* *arxiv*, cond-mat/0509312, 2005
 [15] Weng - Sieh Z *et al.* *Phys. Rev. B*, 1995, 51 : 11229
 [16] Kong J, Cassell A M, Dai H. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 292 : 567
 [17] Yagi Y, Briere T M, Sluiter M H F *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69 : 075414
 [18] Lehtinen P O, Foster A S, Ayuela A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69 : 155422
 [19] Hao S, Zhou G, Wu J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69 : 113403 ; Hao S, Zhou G, Wu J *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 401 : 47
 [20] Wu R Q, Liu L, Peng G W *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 : 122501