

卤素及含氧元素掺杂对 α -2-石墨炔纳米带的负微分电阻效应与自旋过滤效应的调控*

李晓波^{1)†} 刘帅奇¹⁾ 黄演²⁾ 马玉¹⁾ 丁文策¹⁾

1) (湖南工商大学微电子与物理学院, 湘江实验室, 长沙 410205)

2) (湖南工商大学智能工程与智能制造学院, 长沙 410205)

(2024 年 10 月 30 日收到; 2024 年 12 月 2 日收到修改稿)

随着集成电路制备对尺寸要求的逐步提高, 电子器件的微型化研究受到越来越多科学家的青睐. 本研究通过采用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法, 系统地研究了卤素等元素边缘修饰对 α -2-石墨炔的电子能带结构及其器件的电子输运特性的调控作用. 从能带结构研究发现, 在反铁磁组态下多种元素掺杂都使得 α -2-石墨炔表现出独特的半导体属性. 特别是, 采用氧元素边缘修饰的 α -2-石墨炔周期性结构在费米能级附近展现出较为复杂的结构特性. 此外, 电子器件研究表明氟 (F)、氯 (Cl)、氧 (O)、氢氧根 (OH) 元素掺杂调控下器件展示出明显的负微分电阻效应 (NDR) 和自旋过滤效应. 有趣的是, 研究发现外加电压为 -0.4 V 时自旋平行配置下器件的自旋过滤效率高达 84%. 本文通过进一步分析其传输路径、透射谱与局域态密度来阐释 NDR 效应与自旋过滤效应的产生机理, 为理解 α -2-石墨炔在电子输运中的独特行为提供充分的理论依据. 该研究将在新型逻辑器件、集成电路、微纳电子机器等热点领域的研究中具有明显的应用价值.

关键词: α -2-石墨炔, 第一性原理, 边缘修饰, 负微分电阻效应, 自旋过滤效应

PACS: 71.15.Mb, 85.65.+h, 85.75.-d, 61.72.U-

DOI: 10.7498/aps.74.20241518

CSTR: 32037.14.aps.74.20241518

1 引言

近年来, 随着电子设备对体积要求不断提高, 以元电子器件制备为核心的芯片设计与制造工艺持续精进, 微型化进程不断加快. 由于硅材料基底制备的功率器件相关研究已基本成熟, 其性能提升已遇到瓶颈. 为了克服硅材料研究的局限性, 科研人员正致力于开发新型碳基纳米材料^[1]. 碳因其独特的电子排布特性, 杂化形式 (sp , sp^2 和 sp^3) 呈现多样化趋势, 通过多种杂化方式的组合, 可得到碳的同素异形体, 如石墨^[2]、富勒烯^[3]、碳纳米管^[4]、

石墨烯^[5]、石墨炔^[6-10]等. 2010 年诺贝尔物理学奖颁给了石墨烯材料的开创性实验发现者 Geim 和 Novoselov, 表彰他们于 2004 年通过剥离石墨薄片而发现二维石墨烯^[11]. 石墨烯不仅拥有稳定的二维蜂巢状晶格结构, 而且展现出极高的电荷迁移率^[12]、突出的导热性能^[13]等物理性质, 可以成为很多电子器件制备的首选材料^[14]. 近年来, 受到科学家们广泛关注的石墨炔材料由 Baughman 等^[7]最早提出, 是一种由 sp 和 sp^2 两种杂化态组合构成的新型碳同素异形体. 通过不同的碳-碳键组合可以得到多种石墨炔结构^[15-17], 例如 α -石墨炔、 β -石墨炔、 γ -石墨炔、6, 6, 12-石墨炔、 α -2-石墨炔

* 国家自然科学基金 (批准号: 61801520)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2024JJ5111)、湖南省湘江实验室基金 (批准号: 22XJ03017) 和长沙市自然科学基金 (批准号: kq2208055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoboli2010@hainamu.edu.cn

(α -2-Graphyne, α -2-GY) 等. α -2-GY 巧妙地引入了乙炔连接物且扩展了 sp^2 的碳网络结构, 是一种新型的 α -石墨炔类似物. α -2-GY 独特的碳原子排列方式使其具有较高强度与韧性, 在光电学、自旋电子学等领域的物理特性也十分突出, 因此, 针对 α -2-GY 的自旋注入研究尚属于前沿、热点问题.

现如今, 分子电子学领域的快速发展, 一系列具有自旋过滤^[18-21]、负微分电阻 (negative differential resistance, NDR)^[22-27]、分子整流^[28-31]、分子开关^[32,33] 等独特自旋输运效应的电子器件被相继发现. 2011 年, Saffarzadeh 和 Farghadan^[34] 提出了一种基于扶手椅石墨炔纳米带的自旋过滤装置, 研究发现通过调控栅极电压能够高效地控制该器件的自旋滤波性能, 其自旋极化率可高达 90%. 此外, 对扶手椅型 α -石墨炔纳米带的氮 (N) 边缘掺杂研究表明, 器件展现出新奇的 NDR 效应, NDR 效应的峰谷比与 N 浓度存在反比关系, 器件中心区域的长度与 NDR 的峰谷比成正比, 其峰谷比最高可达 159^[35]. 此外, 6, 6, 12-石墨炔与 γ -石墨炔纳米带的横向异质结研究也发现了很好的巨磁阻和双自旋过滤效应, 通过设置门电压可以使得器件出现接近 100% 的自旋过滤比^[36]. 所以, 基于 α -2-石墨炔纳米带 (α -2-GY Nanoribbons, α -2-GYNRs) 的器件研究仍然是十分有趣的.

同时, 研究表明通过精细调控纳米结构的形态, 如边缘修饰、宽度、元素掺杂、形貌等, 可以优化这些材料的电子性能, 拓展其在微纳电子器件领域的应用. 2016 年, Bhattacharya 与 Sarkar^[37] 和 Li 等^[38] 深入研究了硼 (B)、N 掺杂对石墨炔纳米带的电子磁性和光学性能的影响, 通过分析其静态介电张量发现, B 或 N 掺杂后的石墨炔展现出优于原始材料的电导率和载流子迁移率. 同时, B, N 和 O 原子的取代掺杂对 α -, β -和 γ -石墨炔单原子层的结构稳定性、电子性能和量子电容的研究表明, 取代掺杂能够有效提升石墨炔作为纳米级介质电容器电极材料的电学性能^[39]. 此外, 用氢 (H), F, Cl, O, OH 边缘掺杂对碳磷条带的能带研究发现, 当结构边缘使用同种元素掺杂时其能带结构呈现半导体特性, 而当两边不对称修饰时则展现出金属性质; O 元素修饰的器件研究中发现了良好的自旋塞贝克效应^[40]. 目前, α -2-GYNRs 这一新兴材料的卤素和含氧基团掺杂的调控作用尚未得到充分论证, 这仍是一个值得关注的话题.

本文采用第一性原理方法对 α -2-GYNRs 的能带结构及其微纳器件的电子输运特性进行了计算, 系统地研究了 F, Cl, O, OH 元素边缘修饰掺杂对体系的调控作用. 从 α -2-GY 的能带结构分析中发现引入掺杂元素后, 其在反铁磁组态和铁磁组态下能够分别观察到非自旋极化和自旋极化的金属性, 然而, 在反铁磁组态下展现出独特的半导体特性. 此外, 通过对其分子器件的研究中我们发现, 在边缘修饰调控下的器件存在 NDR 效应和自旋过滤效应. 值得注意的是, O 元素掺杂调控使得器件表现出显著的 NDR 效应和优异的自旋过滤效应. 该工作揭示了卤素与含氧基团掺杂对 α -2-GY 的能带结构的显著调控作用, 以及对微纳器件电子输运特性的重要影响, 为基于 α -2-GYNRs 材料的纳米级电子器件的设计研究提供了新思路.

2 模型和计算细节

根据 α -2-GY 的结构分析可以发现, 其是通过乙炔等单-三键“碳-碳”结构连接而成并含有 sp 和 sp^2 杂化键的蜂窝晶格结构. 本文通过将边缘碳原子分别用 H, F, Cl, O, OH 元素进行钝化来消除悬挂键使之边缘的碳原子饱和, 结构如图 1 所示, 为了方便起见, 将它们分别命名为 M1—M5. 为了深入地探索边缘掺杂钝化对 α -2-GYNRs 器件自旋输运特性的影响, 在文章后半部分我们构建出了 α -2-GY 的器件模型. 该工作我们利用多尺度材料设计与仿真平台 Nanodcal 软件对模型进行了几何结构优化和自旋输运的计算, 它是一款基于非平衡格林函数-密度泛函理论的量子输运软件^[41-43]. 进行几何结构优化时为了确保结构稳定性, 设定每个原子上的受力收敛小于 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. 几何优化中, 分别计算了非磁 (nonmagnetic, NM)、铁磁 (ferromagnetism, FM)/反铁磁 (antiferromagnetism, AFM) 组态下的总能量, 根据计算数据可知 AFM 态为超胞的基态. 在后续的电子结构计算和输运性质模拟中, 为了精确计算材料的能带结构等相关性质, 采用 Monkhorst-Pack 方案进行 k 点采样, 网格设定为 $1 \times 1 \times 100$ 的 k 点网格. 同时, 温度设定为 300 K, 总能量收敛准则设定为 10^{-5} eV . 为确保结构计算的准确性, 截止能量设定为 150 Ry. 在构建计算模型时, 为防止相邻纳米带或周期性结构之间的库仑相互作用, 在 y 方向设置 20 $\text{\AA}$ 的真空层.

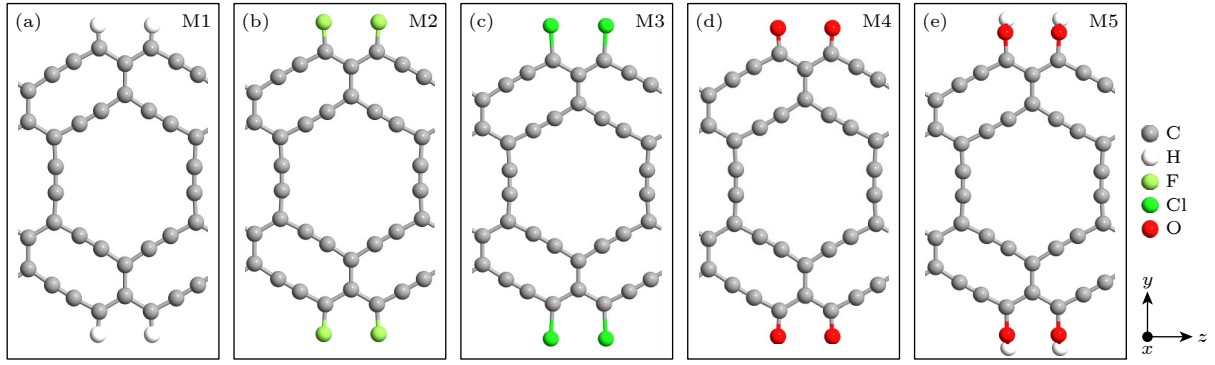


图1 (a)–(e) M1–M5 为 α -2-GY 边缘碳原子分别被 H, F, Cl, O, OH 边缘钝化的结构模型图. 右侧灰色、白色、绿色、深绿色、红色圆点分别代表 C, H, F, Cl, O 等元素, 坐标轴指示了周期性元胞的取向

Fig. 1. (a)–(e) M1–M5 show the structural diagrams of α -2-GY with the edge carbon atoms passivated by H, F, Cl, O or OH atoms, respectively. The gray, white, green, olive, and red circles on the right part represent the elements of C, H, F, Cl and O, respectively, and the coordinate axes indicate the orientation of the periodic cells.

在由左电极、右电极和中心区域组成的两级器件的自旋输运性质计算中, 交换关联泛函使用基于 PBE 的自旋广义梯度近似, 用于处理价电子和核心电子之间的相互作用. 器件的自旋相关电流使用 Landauer–Büttiker 公式计算:

$$I_{\sigma}(V) = \frac{e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T_{\sigma}(E, V) [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

式中, e 为电子电荷; h 为普朗克常数; σ 表示自旋向上 (SU) 或自旋向下 (SD); $f_{L/R}(E) = 1/[1 + e^{(E - \mu_{L/R})/k_B T}]$ 为费米-狄拉克分布函数; $G_{\sigma}(E, V)$ 表示散射区的格林函数; $\mu_{L/R}$ 表示左/右电极的电化学势,

$$T_{\sigma}(E, V) = \text{Tr}[\Gamma_L(E, V)G_{\sigma}(E, V) \times \Gamma_R(E, V)G_{\sigma}(E, V)] \quad (2)$$

表示在外加偏置电压 V 与能量 E 下的透射函数, $\Gamma_{L/R}$ 是散射区与左右电极间的耦合矩阵.

3 结果与讨论

3.1 掺杂对体系自旋电子结构的调控分析

为了研究不同卤素或含氧基团元素对 α -2-GY 边缘调控的响应机制, 将 α -2-GY 的边缘碳原子分别用 H, F, Cl, O, OH 元素进行边缘钝化, 并计算了材料在 NM 下的能带结构图和 DOS 分布图, 如图 2 所示. 从图 2(a)–(c) 的能带结构图中, 可以清晰地观察到两条能带在费米能级附近发生交叉. 与此同时, 在对应的 DOS 分布图中费米能级附近出

现了一个显著的峰值, 与能带结构图一一对应, 这展示了周期性体系在 NM 时的金属性. 在费米能级附近的子带结构与先前的研究结果基本一致 [27], 只有稍远的子带发生轻微的变化, 因而将对投影态密度 (projected density of states, PDOS) 展开计算, 用来分析掺杂元素的对其结构所产生的影响. 图 2(d) 的能带结构图呈现出另一种独特表象, 与其他元素掺杂的情况有所不同的是, 在其费米能级附近能够发现有 3 条能带发生了交叠, 其 DOS 分布图也能够验证大量电子态交错分布在费米能级附近. 而在图 2(e) 中, 同样可以看到两条能带在费米能级附近交叉, 正好对应了其 DOS 分布图. 这些现象表明, H, F, Cl, O, OH 元素的掺杂导致 α -2-GY 的能带结构中导带底部与价带顶部之间的带隙为 0, 说明这些元素的掺杂都使其展现出了自旋非极化的金属性质. 有趣的是, O 元素的掺杂对 α -2-GY 的电子结构产生了尤为显著的影响, 我们可以通过 PDOS 进一步诠释.

为了深入地分析掺杂元素对 α -2-GY 的影响机制, 如图 3 所示, 计算了 M2–M5 的 PDOS 分布图. 在之前的研究中 H 元素边缘修饰已经被科学家们探索 [27]. 图 3(a) 描述的是 F 元素修饰的 α -2-GY 的 PDOS, 我们发现在整个能量区间内投影在 F 元素的态密度几乎为零, 说明 F 元素掺杂对材料 DOS 的贡献几乎可以忽略不计. 进一步分析图 3(b)–(d), 我们明显地观察到 Cl, O, OH 边缘掺杂时相应元素的 PDOS 在费米能级邻近区域形成了显著的峰, 这说明 Cl, O, OH 元素掺杂对材料的 DOS 具有较大的贡献. 尤为注意的是, O 元素

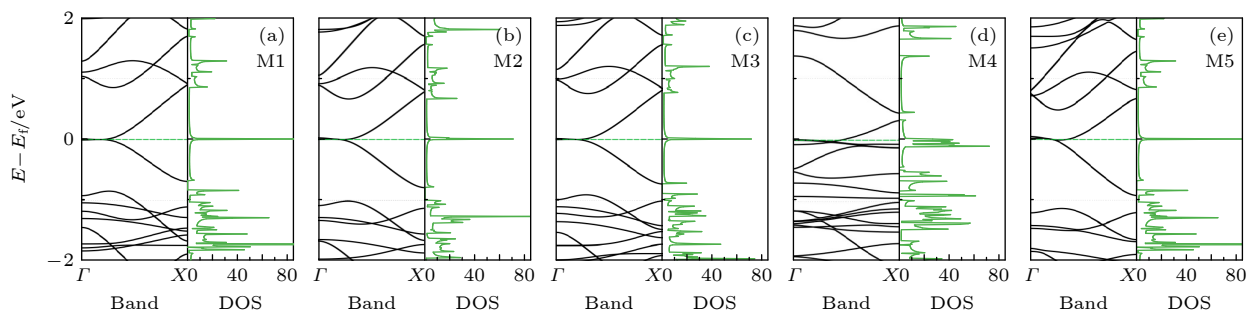


图 2 在 NM 下 (a)–(e) M1–M5 模型的能带结构图 (左图) 与态密度 (DOS) 分布图 (右图). 绿色虚线代表费米能级

Fig. 2. Energy band structure diagrams (left) and the distribution on the density of states (DOS) (right) for the (a)–(e) M1–M5 model within the NM state; the green dashed line represents the Fermi energy level.

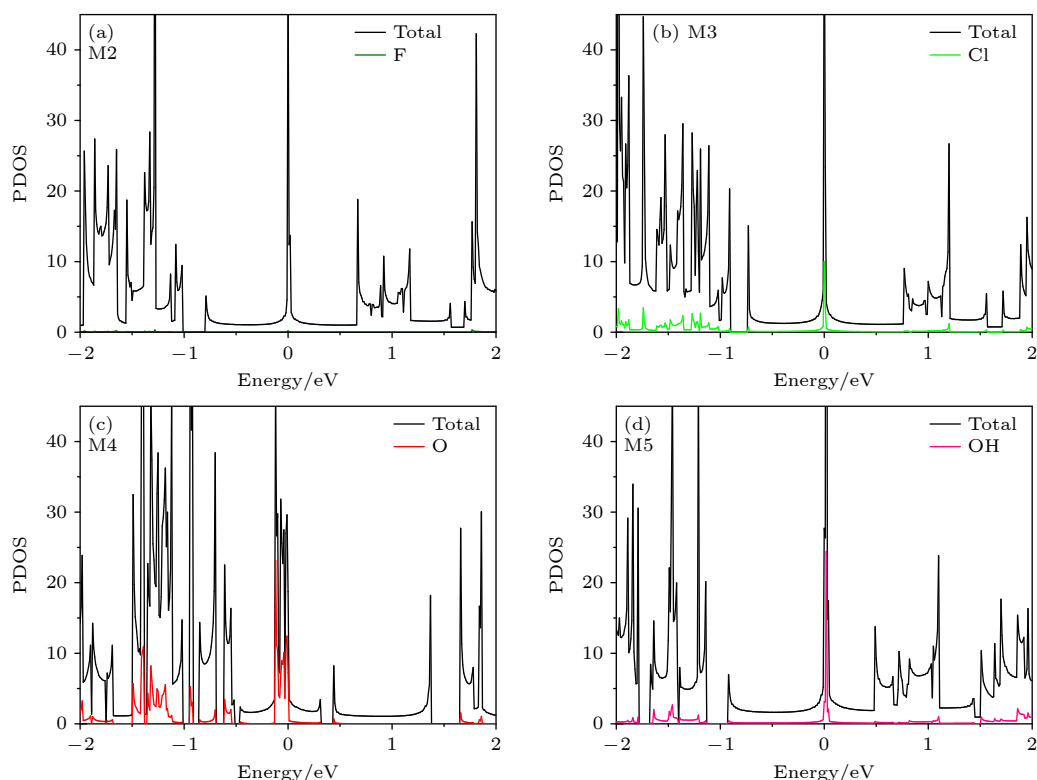


图 3 在 NM 态下 (a)–(d) M2–M5 的 PDOS 分布图, 能量零点设置为费米能级

Fig. 3. (a)–(d) The distribution on the PDOS for the M2–M5 within the NM state, and the Fermi energy level is set to zero.

掺杂在费米能级附近呈现出众多且显著的峰, 这表明其与材料边缘的电子结构发生了较为显著的相互作用. 该结论能够与图 2(d) 中 O 元素修饰的 M4 中能带结构的结论相吻合. 图 3(c) 和图 3(d) 展示了 O 和 OH 基团对于 α -2-GY 薄膜材料的电子结构影响较为明显, 主要是由于其与条带边缘碳原子发生较强耦合产生的.

分析 α -2-GY 在 NM 状态下的情况, 发现该二维材料在掺杂调控时展现出非极化金属特性, 本节进一步探究了 FM 与 AFM 构型时的能带结构图和 DOS 分布图, 如图 4. 在这两种磁性配置中,

α -2-GY 的 y 方向上下两边缘的原子注入自旋, 即 FM 态表示上下两边缘自旋方向相同, 而 AFM 态则表示自旋方向相反. 在图 4(a)–(c) 的能带结构图中可以观察到 SU 和 SD 方向的子带发生了明显的自旋劈裂. 具体而言, SU 的子带向费米能级上方移动, 而 SD 方向的子带向下移动, 并且 SU 和 SD 方向的子带在费米能级处发生了自旋交叉, 将其与先前氢原子掺杂的 α -2-GY 研究结果进行对比, 发现二者具有一定的相似性^[27]. 观察图 4(a)–(c) 右边的 DOS 图, 可以看到 DOS 峰出现在导带底与价带顶交叠的地方, 但是相应的 DOS 峰值均离

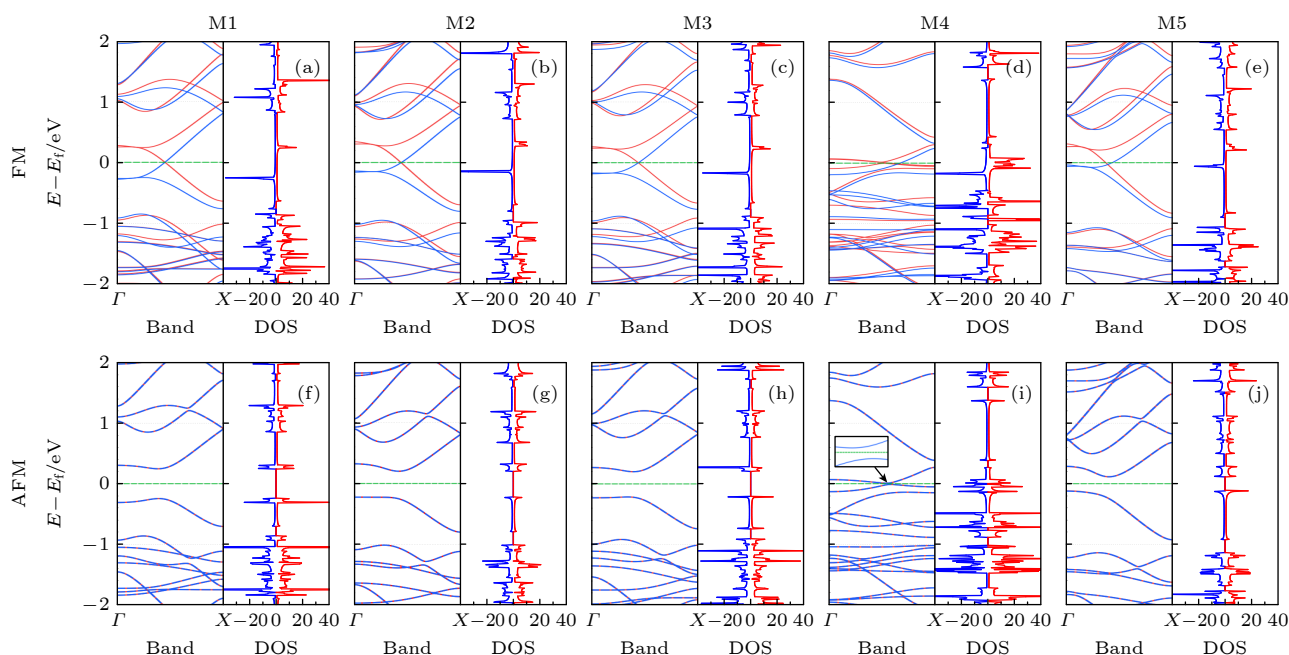


图4 (a)–(e), (f)–(j) M1–M5模型在FM和AFM构型态下的能带结构图和DOS分布图; 蓝色和红色实线分别表示自旋向上(SU)和向下(SD)的自旋方向; 绿色虚线指示对应的费米能级

Fig. 4. (a)–(e), (f)–(j) The energy band structure maps and DOS distributions of the M1–M5 models within the FM and AFM states; the blue and red solid lines indicate the spin-up (SU) and spin-down (SD) directions; the green dashed lines indicate the corresponding Fermi energy levels.

费米能级较远, 这说明卤素掺杂的方式并未对体系材料起到明显的调控作用. 然而, 图4(d)的能带结构与卤素元素掺杂的情况不同, 可以看到存在一条SU方向子带穿过费米能级, 同时在费米能级上下各有一条SU和SD方向的子带在次交叠, 同时右边的DOS图像也在费米能级附近出现数个较高的态密度峰值. 这充分说明了在FM构型时, 高含量的O浓度激发了体系的边缘磁性, 诱发强烈的自旋劈裂现象. 此外, 在图4(e)中SU和SD方向的子带均发生了向上的平移, 相比图4(a)–(d)右边的DOS图中态分布与之对应, 也向上移动, 使得SU方向的态密度峰值靠近费米能级, 这也是后文OH基团掺杂能够产生较大运输电流的原因. 该结论表明卤素和含氧元素掺杂可以使 α -2-GY的能带结构能隙为0, 且含氧掺杂对电子结构影响较为明显. 同时, 证实了卤素和含氧基团掺杂的 α -2-GY具有自旋极化的金属性.

在AFM态下的能带结构和DOS分布图展示在图4(f)–(j)中, 通过观察其能带结构图, 我们发现SU和SD方向的子带展现出高度的自旋简并, 其SU和SD方向的态分布也呈现出对称性. 在图4(f)–(h)和图4(j)的能带结构图中导带底部与价带顶部之间出现了明显的带隙, 但O元素掺杂的

能带结构在图4(i)中带隙最为狭窄, 仅为0.19 eV (见图4(i)插图). 这说明在AFM态下 α -2-GY具有自旋简并的半导体性质. 与此同时, M4与M5的DOS图中态分布峰值却更加接近费米能级, 这些现象表明在AFM态下含氧元素的掺杂使得 α -2-GY的能隙变小, 因此进一步探索此类二维材料在器件设计中潜在的优异性能显得更加有意义.

3.2 掺杂调控对器件输运特性的影响分析

为深入探究卤素与含氧基团边缘钝化对 α -2-GYNRs器件自旋输运特性的影响, 构建了由三个关键区域 (如图5所示) 构成的器件模型: 左侧为左电极, 中间为散射区, 右侧则是右电极. 该器件周期性设定下模拟左右电极区域可无限延伸, 以模拟实际应用中的边界条件. 由于该器件具备高度可调性, 可以通过加磁手段将左右电极的磁化方向配置为平行 (parallel, P) 态或反平行 (antiparallel, AP) 态, 这两种状态分别对应于 (1, 1) 和 (1, -1) 的磁化配置, 直观地反映了左右电极自旋取向的相同或相反方向^[21].

通过DFT计算对边缘钝化 α -2-GYNRs的左右电极施加不同电压, 绘制出 α -2-GYNRs在P

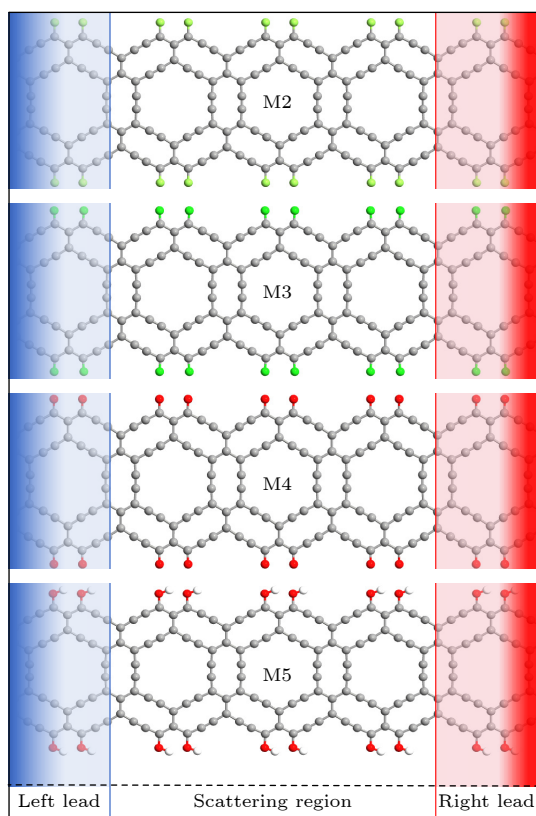


图5 M2—M5分别是由F, Cl, O, OH边缘钝化的分子结器件模型图. 器件M2—M5左/右两端的蓝/红色渐变阴影部分分别代表器件的左/右电极, 中间部分为散射区

Fig. 5. M2—M5 are model diagrams of molecular junction devices, which are passivated by F, Cl, O or OH group, respectively. The blue/red gradient shaded portions at left/right sides of M2—M5 represent the left/right leads of the device, and the middle portion is the scattering region.

和AP组态条件下的 I - V 曲线, 如图6(a)—(h)所示. 鉴于O元素修饰在电子结构中的显著贡献, 图6(i)—(j)展示了器件M4在FM和AFM构型的 I - V 曲线. 为方便读者理解, 文中引入了峰谷比这一关键指标用于评估电子元器件或半导体器件的开关性能^[36,44,45]. 在先前的研究中, 科研人员对 α -石墨炔纳米带的H, B掺杂进行了探讨. 结果表明, 这些器件表现出独特的NDR效应, 其NDR的峰谷比高达159^[10,35]. 图6(a)—(d)分别描绘了卤素掺杂修饰的M2和M3在P和AP组态的 I - V 曲线, 通过观察可以发现该器件自旋电流存在微小振荡, 且SD方向电流优于SU方向电流的振荡, 主要表现为微弱的NDR效应. 值得注意的是, 在整个电压范围内, SD电流略大于SU电流. 同样地, 从图6(e)我们观察到P组态时器件M4的电流在0.4—1.6 V范围内随着电压的上升反而出现明显下降的趋势. 进一步分析发现, SU的电流峰谷

比显著大于SD的峰谷比, 其最大值达到90. 当M4在图6(f)中设置为AP组态时, 其电流在0.2—1.6 V范围内也观察到显著的NDR效应. 计算发现SU电流的峰谷比反而小于SD的峰谷比, 且SD电流的峰谷比最大值可以达到136. 图6(g)和图6(h)描述了M5在P和AP态下的 I - V 曲线, 它们均展现出了与M2相似的NDR现象, 但其量子效应明显减弱, 呈现出宏观电流较为相似的曲线特征, 说明OH根钝化增强了边缘的饱和度, 使得器件的量子干涉效应逐渐散失^[46]. 但在整个电压范围内依然可以清晰看到SD的电流略大于SU的电流. 此外, 我们计算了M4在FM构型时的 I - V 曲线展示在图6(i)中, 其电流随着电压在0.2—1.6 V范围内上升出现明显振荡下降的趋势, SU电流的峰谷比大于SD的峰谷比, 高达128. 当器件M4设置为AFM构型时, 图6(j)中的电流在0.2—2 V的范围内呈现出显著的NDR效应. 因此, 铁磁性注入明显对O掺杂的器件起到较好的调控作用, 加强了器件的NDR效应, 这也验证了我们在图4中的研究结论.

接下来, 为了深入地分析器件的NDR效应, 以M4为例, 我们取器件在峰值电压和谷值电压下对应的左右电极能带结构和透射谱进行了研究, 如图7所示. 图7(a)展示了在P自旋组态下, M4在偏置电压为0.6和1.6 V时的透射谱. 当偏置电压为0.6 V时, 透射谱在偏压窗口内出现了一个显著的透射峰. 该峰与横轴形成了较大的积分面积, 这直接展现出M4在0.6 V时较强的电流传输能力. 然而, 当偏压增加至1.6 V, 我们发现透射谱在透射窗口内紧贴横轴, 与横轴所围成的面积几乎为0, 这反映了在该偏压下器件M4的电流强度逐渐变弱. 图7(b)描述的是M4器件在AP自旋组态下的透射谱, 观察发现在1.0 V偏压下, 偏压窗中形成了显著的透射积分面积. 然而当偏压增加到1.6 V时, 在偏压窗内几乎没有出现透射峰, 且与横轴围成的面积大幅减少, 几乎趋近于0. 这一变化进一步证实了M4在P, AP组态时出现脉冲样振荡电流的实质性原因, 所以在其 I - V 曲线中可以发现NDR效应的存在.

为进一步阐释NDR效应, 图7(c)—(f)描述的局域态密度(local density of state, LDOS)分析为其内在机理的解释提供了重要理论依据. 观察图7(c)可以发现, 当施加0.6 V偏压时电子云分布在整個

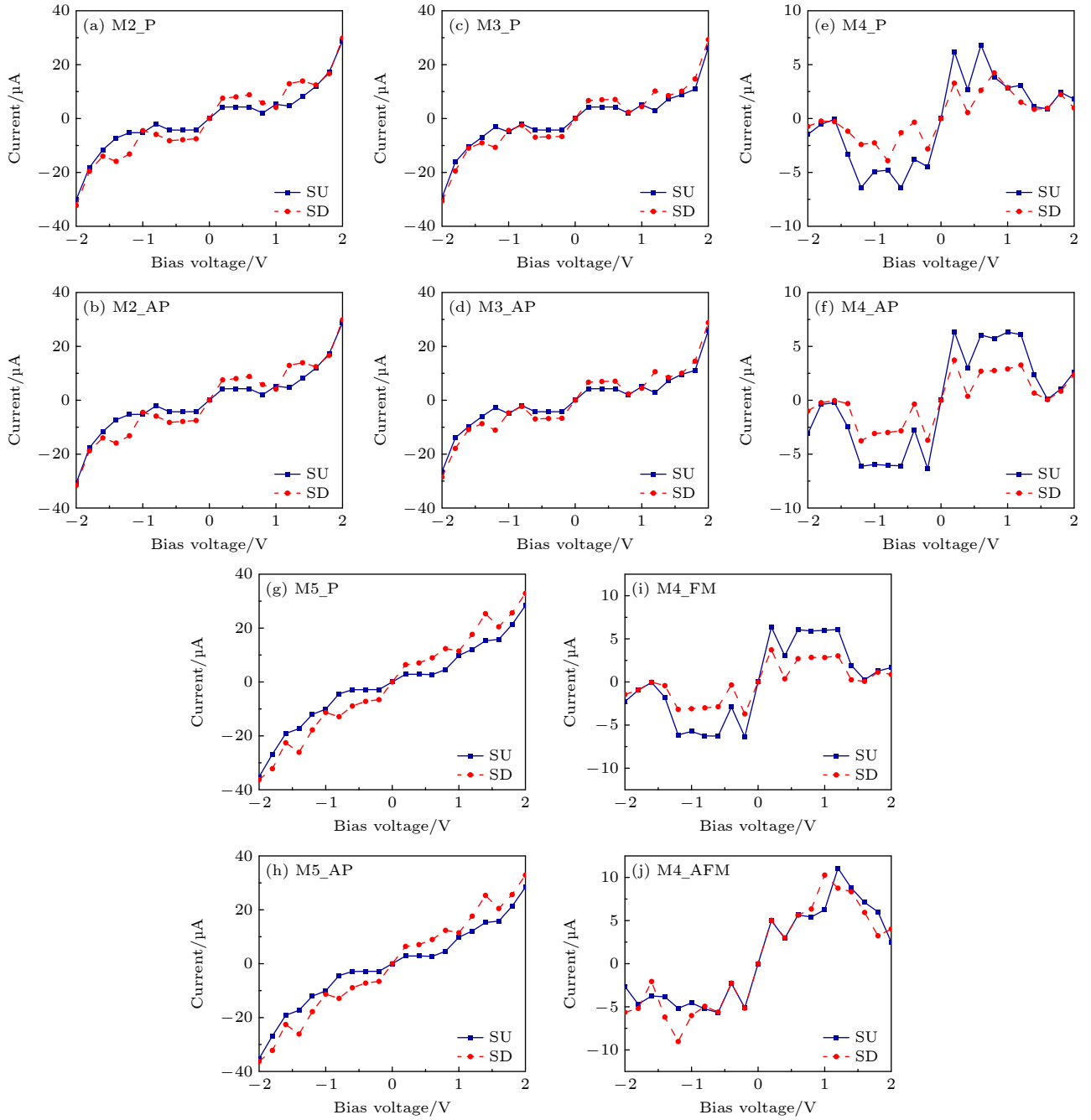


图6 该图展示器件(a), (b) M2, (c), (d) M3, (e), (f) M4, (g), (h) M5在P和AP自旋组态下的伏安特性 (current-voltage, I - V) 曲线; (i), (j) 器件M4在FM和AFM磁性配置下的 I - V 曲线; 蓝色实线、红色虚线分别表示SU和SD自旋方向的电流

Fig. 6. The insets demonstrate the I - V curves of devices (a), (b) M2, (c), (d) M3, (e), (f) M4, and (g), (h) M5 within the P and AP spin grouping state; (i), (j) are the I - V curves of M4 within the FM and AFM magnetic configuration; the blue solid and red dashed lines denote the SU and SD directions, respectively.

器件环绕, 电子可以从器件的左电极经过散射区域顺利到达右电极, 说明电子传输通道已被开启, 所以其电流强度在该电压下表现较为强劲. 然而, 当偏压提升至 1.6 V 时, 虽然电势场有所增强, 但从图 7(d) 中可知电子主要被局域在右侧电极区域, 而散射区域内的电子云分布变得极为稀疏, 左电极几乎观察不到电子的存在. 这种电子分布的不均匀

性说明电子传输通道被阻断, 导致电流的下降. 同理, 图 7(e) 和图 7(f) 则展示了 M4 器件在 AP 组态下, 偏压为 1.0 V (峰值电压) 与 1.6 V (谷值电压) 时的 LDOS 分布图. 在峰值偏压下图 7(e) 中的电子分布呈现出均匀分布的丰盈状态, 这表明电子能够顺畅地从器件的左电极到达右电极, 从而对应较高的电流传输值. 然而, 当偏压增加至 1.6 V 时,

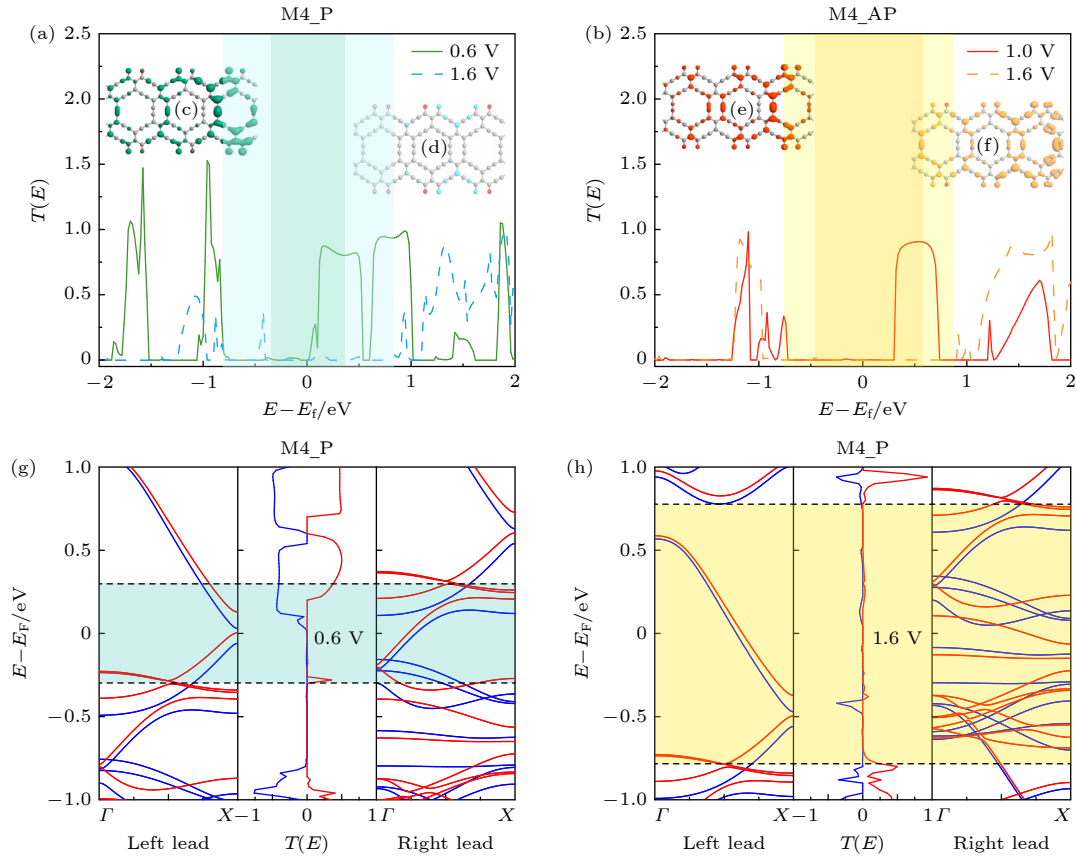


图 7 (a), (b) 器件 M4 在 P, AP 自旋组态下的透射谱分布图, 实线和虚线分别表示 DNR 效应中峰值和谷值电压对应的透射谱; (c), (d), (e), (f) 在 P, AP 组态下峰值和谷值时的局域态密度分布图; (g), (h) 在 P 组态下峰值 (g) 和谷值 (h) 时的能带结构图和透射谱图, 蓝色和红色实线分别表示 SU 和 SD 的自旋方向. 全图中蓝色和黄色阴影区域表示对应的偏压窗.

Fig. 7. (a), (b) The transmission spectra of M4 within the P and AP spin configuration, and the solid and dashed lines indicate the transmission spectra corresponding to the peak and valley voltages in the DNR effect; (c), (d), (e), (f) the distributions about the LDOS at peak and valley voltages within the P and AP configurations, respectively; (g), (h) the energy band structures and the transmission spectra of M4 at the peak (g) and valley (h) voltages within P configuration, and blue and red solid lines indicate the SU and SD directions, respectively. The blue and yellow shaded areas on the entire map represent the corresponding bias window.

如图 7(f) 所示, 电子云在散射区分布变得较为稀疏, 电子密度有所降低, 电子云在中间的碳原子上分布是局域的, 说明电子的跃迁受到了抑制, 进一步验证了 NDR 效应出现的内在物理机制.

从半导体器件的微观机制来说, 我们还可以结合电子结构实例来分析该器件, 图 7(g) 和图 7(h) 详细展示了在 P 组态下, 偏压为 0.6, 1.6 V 时的左右电极能带结构及其对应的透射谱分布图. 我们通过平移左右电极在无外加电压时的能带结构来得到, 例如在 0.6 V 偏压时, 左电极能量向下移动 0.3 eV, 右电极向上移动 0.3 eV^[47,48]. 图 7(g) 中左右电极的 SU 子带相较于 SD 子带有更多的重叠部分, 特别是费米能级以上的区域, 对应了 SU 和 SD 方向的透射光谱在 0.6 V 的偏置窗口内均展现出更高的透射峰. 这说明电子可以通过左电极经过散射区域到达右电极, 因此在该偏压区域均出现相应

的高电流值. 当偏压逐渐增加到 1.6 V 时, 图 7(h) 中左右电极的子带与子带之间虽有重叠, 但透射谱仅仅在偏置窗口区域内 SU 方向出现一个较小的透射峰. 这说明电子在该电压下的传输受到抑制, 进而导致 I - V 曲线上的电流值显著降低. 所以也验证了上文提到 P 组态时 SD 比 SU 方向的电流谷值更低, 出现更高的峰谷比的情况.

最后, 为深入解析前文提到的自旋过滤现象, 定义自旋过滤系数 (spin filtering efficiency, SFE) 计算公式^[48,49] $SFE = (I_{SU} - I_{SD}) / (I_{SU} + I_{SD}) \times 100\%$, 其中 $I_{SU/SD}$ 分别表示 SU/SD 方向的电流. 在之前的研究中, 6, 6, 12-石墨炔与 γ -石墨炔纳米带的横向异质结研究中发现了很好的双自旋过滤效应, 通过设置门电压可以使得器件出现接近 100% 的自旋过滤比^[36]. 图 8(a) 展示了器件 M2 在 P 与 AP 态时的 SFE 曲线. 值得注意的是, P 态与 AP 态下

的 SFE 曲线几乎完全重合. 这表明在这两种自旋组态下, M2 的自旋过滤性能几乎一致, 这与该体系的高对称性也是吻合的. 此外, SFE 随着电压的增加呈现出脉冲式波动, 效率最高可达 50%, 显示了 M2 在特定电压条件下的自旋调控能力. 图 8(b) 的结果数据表明器件 M4 的 SFE 在 P 态与 AP 态下存在显著差异. 在电压范围 -0.4 至 0.4 V 内, P 与 AP 组态下的 SFE 曲线保持基本重合, 之后开始出现显著差异. 特别地, M4 在 -0.4 V 时 P 态的 SFE 攀升至 84%, 在 -1.6 V 时 AP 态的 SFE 达到了 79%, 所以, 我们在图 8(c)—(f) 中以此为例主要来分析这两点中 SFE 峰值出现的主要原因.

为了进一步分析 α -2-GYNRs 器件的自旋过滤效应的产生机理, 选取 M4 作为研究对象计算了 P 和 AP 态下的电子传输路径. 电子传输路径分析能够直观展示复杂系统的电子跃迁的细分贡

献. 图 8(c) 和图 8(d) 描述了 M4 器件在 P 组态下外加电压处于 -0.4 V 时, SU 和 SD 方向的电子传输路径. 观察发现, SU 方向的电子主要聚集于左电极区域, 仅有少量分布在散射区, 而右电极区域几乎无电子分布, 这表明电子传输在 SU 方向被阻断. 相反, SD 方向的电子跃迁方向扩散在整个器件区域, 表明电子能够顺利从左电极穿越散射区传导至右电极. 而且, M4 在 AP 组态下外加电压为 -1.6 V 时的电子传输路径, 从图 8(e) 可以观察到, SU 方向的跃迁电子主要集中于纳米带的左边缘区域. 相反, 图 8(f) 中的 SD 方向电子则展现多条十分顺畅的电子传输路径, 它们能够自由地穿越散射区从左侧电极抵达右侧电极. 说明 SU 电子传输被阻断, SD 电子跃迁通道开启. 该材料具有明显的自旋过滤效应将有望被制备成自旋阀器件, 拓展其在自旋电子学领域的应用.

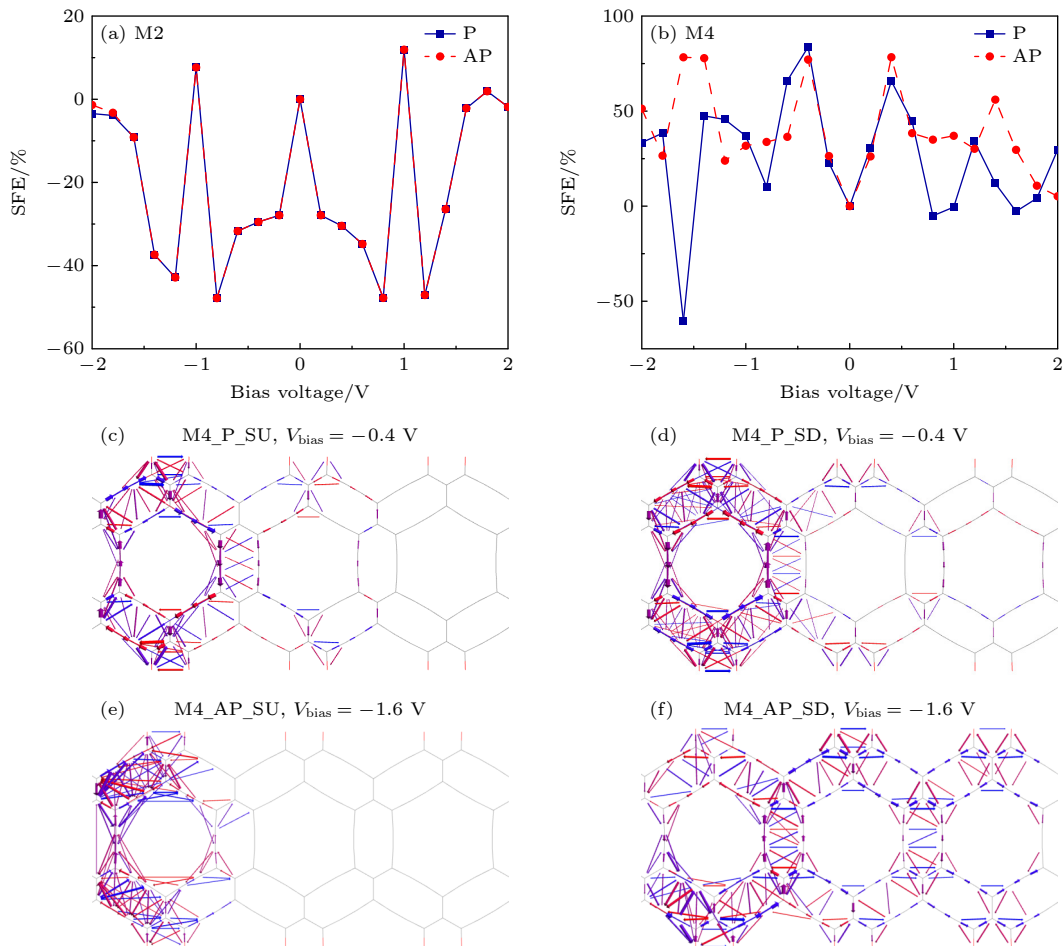


图 8 (a), (b) 器件 M2, M4 的自旋过滤系数随电压变化的曲线图; (c), (d), (e), (f) 器件 M4 在 P, AP 组态下偏置电压为 -0.4 , -1.6 V 时的 SU, SD 方向的电子传输路径, 蓝色/红色箭头表示电子从左/右移动到右/左电极的传输方向

Fig. 8. (a), (b) SFE versus voltage for M2 and M4; (c), (d), (e), (f) the electron transport paths for M4 in the SU and SD direction within the P, AP configuration at a bias voltage of -0.4 , -1.6 V; the blue/red arrows indicate the direction of the electron transport path from left /right lead to the right/left lead.

4 结 论

综上所述,我们对卤素及含氧基团边缘修饰 α -2-GY 的能带结构,以及其对器件电子输运特性的调控作用,进行了深入的理论计算与分析.通过分析能带图中导带底部和价带顶部之间的能隙大小,发现在 NM 态和 FM 态下, H, F, Cl, O, OH 元素修饰的 α -2-GY 展现出独特的自旋非极化金属性和自旋极化金属性.然而,在 AFM 态下,该材料则展现出独特的半导体特性.接着通过分析 α -2-GYNRs 器件的 I - V 曲线,发现了明显的 NDR 效应.其中,经过 O 元素修饰的器件中 NDR 效应表现得尤为显著,其 AP 态下的峰谷比高达 136.此外,通过计算 O 元素修饰的器件在 P 态和 AP 态下的透射谱和 LDOS 图,进一步剖析其 NDR 效应的内在物理机制.此外,器件的 I - V 曲线中还展示了良好的自旋过滤效应,其中 O 元素修饰的器件 M4 中的自旋过滤效率高达 84%.通过分析器件 M4 在 P 态和 AP 态下电子传输路径,可以清楚了解该材料自旋过滤性能的内在机理.研究结果表明 α -2-GY 有望成为下一代电子器件设计与集成电路发展的核心材料,对推动微型电子器件的创新发展具有重要意义.

感谢鸿之微提供计算机时支持.

参考文献

- [1] Ivanovskii A L 2013 *Prog. Solid. State. Chem.* **41** 1
- [2] Djurišić A B, Li E H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7404
- [3] Wudl F 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 1959
- [4] Ebbesen T W 1996 *Phys. Today* **49** 26
- [5] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [6] Narita N, Nagai S, Suzuki S, Nakao K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11009
- [7] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [8] Popov V N, Lambin P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075427
- [9] Ni Y, Wang X, Tao W, Zhu S C, Yao K L 2016 *Sci. Rep.* **6** 25914
- [10] Zhang X J, Peng D D, Xie X L, Li X B, Dong Y L, Long M Q 2021 *Eur. Phys. J. B* **94** 86
- [11] 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
- [12] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid. State. Commun.* **146** 351
- [13] Alexander B A, Suchismita G, Wen Z B, Irene C, Desalegne T, Feng M, Liu C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [14] Li G X, Li Y L, Liu H B, Guo Y B, Li Y J, Zhu D B 2010 *Chem. Commun.* **46** 3256
- [15] Srinivasu K, Ghosh S K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5951
- [16] Majidi R 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 2890
- [17] Jafari S N, Hakimi Y, Rouhi S 2020 *Physica E* **119** 114022
- [18] Zeng M G, Shen L, Cai Y Q, Sha Z D, Feng Y P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042104
- [19] Ozaki T, Nishio K, Weng H, Kino H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075422
- [20] Dong X S, Chen T, Liu G G, Xie L Z, Zhou G H, Long M Q 2022 *ACS Sensors* **7** 3450
- [21] Li Y, Li X B, Zhang S D, Zhang X J, Long M Q 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **546** 168842
- [22] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [23] Lang N D, Avouris P 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3515
- [24] Ding W C, Zhang J, Li X B, Chen T, Zhou G H 2022 *Physica E* **142** 115316
- [25] Huang J, Xu K, Lei S L, Su H B, Yang S F, Li Q X, Yang J L 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 064707
- [26] Evlashin S A, Tarkhov M A, Chernodubov D A, Inyushkin A V, Pilevsky A A, Dyakonov P V, Pavlov A A, Suetin N V, Akhatov I S, Perebeinos V 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 054057
- [27] Peng D D, Zhang X J, Li X B, Wu D, Long M Q 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 184303
- [28] Hu J, Ruan X, Chen Y P 2009 *Nano. Lett.* **9** 2730
- [29] Zeng J, Chen K Q 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4014
- [30] Pan J B, Zhang Z H, Ding K H, Deng X Q, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 092102
- [31] Li J, Zhang Z H, Qiu M, Yuan C, Deng X Q, Fan Z Q, Tang G P, Liang B 2014 *Carbon* **80** 575
- [32] Meyer J C, Girit C O, Crommie M F, Zettl A 2008 *Nature* **454** 319
- [33] Caridad J M, Calogero G, Pedrinazzi P, Santos J E, Impellizzeri A, Gunst T, Booth T J, Sordan R, Bøggild P, Brandbyge M 2018 *Nano. Lett.* **18** 4675
- [34] Saffarzadeh A, Farghadan R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023106
- [35] Mohammadi A, Zaminpayma E 2018 *Org. Electron.* **61** 334
- [36] Zhang L W, Yang Y Q, Chen J, Zheng X H, Zhang L, Xiao L T, Jia S T 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 18548
- [37] Bhattacharya B, Sarkar U 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 26793
- [38] Li X B, Zhou J Y, Yu M, Li Y, Zhou K Z, Wang X J, Zhang X J, Long M Q 2023 *J. Magn. Magn. Mater.* **587** 171367
- [39] Chen X, Xu W, Song B, He P 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 215501
- [40] Cao L M, Li X B, Li Y, Zhou G H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 9313
- [41] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [42] Li X B, Cao L M, Long M Q, Liu Z R, Zhou G H 2018 *Carbon* **131** 160
- [43] Wu D, Cao X H, Jia P Z, Zeng Y J, Feng Y X, Tang L M, Zhou W X, Chen K Q 2020 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **63** 276811
- [44] Ren H, Li Q X, Luo Y, Yang J L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 173110
- [45] Li X B, Qi F, Zhao R D, Qiu Z J, Li Y, Long M Q, Zhou G H 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 5292
- [46] Peng S P, Huang X D, Liu Q, Ren P, Wu D, Fan Z Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 058501 (in Chinese) [彭淑平, 黄旭东, 刘乾, 任鹏, 伍丹, 范志强 2023 物理学报 **72** 058501]
- [47] Ding W C, Zhang J, Li X B, Zhou G H 2024 *Appl. Surf. Sci.* **664** 160043
- [48] Yu G L, Ding W C, Xiao X B, Li X B, Zhou G H 2020 *Nanoscale. Res. Lett.* **15** 185
- [49] Zhou Y H, Zeng J, Chen K Q 2014 *Carbon* **76** 175

Regulation of effect of halogen and oxygen-containing element doping on negative differential resistance and spin-filtering of α -2-graphyne nanoribbon^{*}

LI Xiaobo^{1)†} LIU Shuaiqi¹⁾ HUANG Yan²⁾ MA Yu¹⁾ DING Wence¹⁾

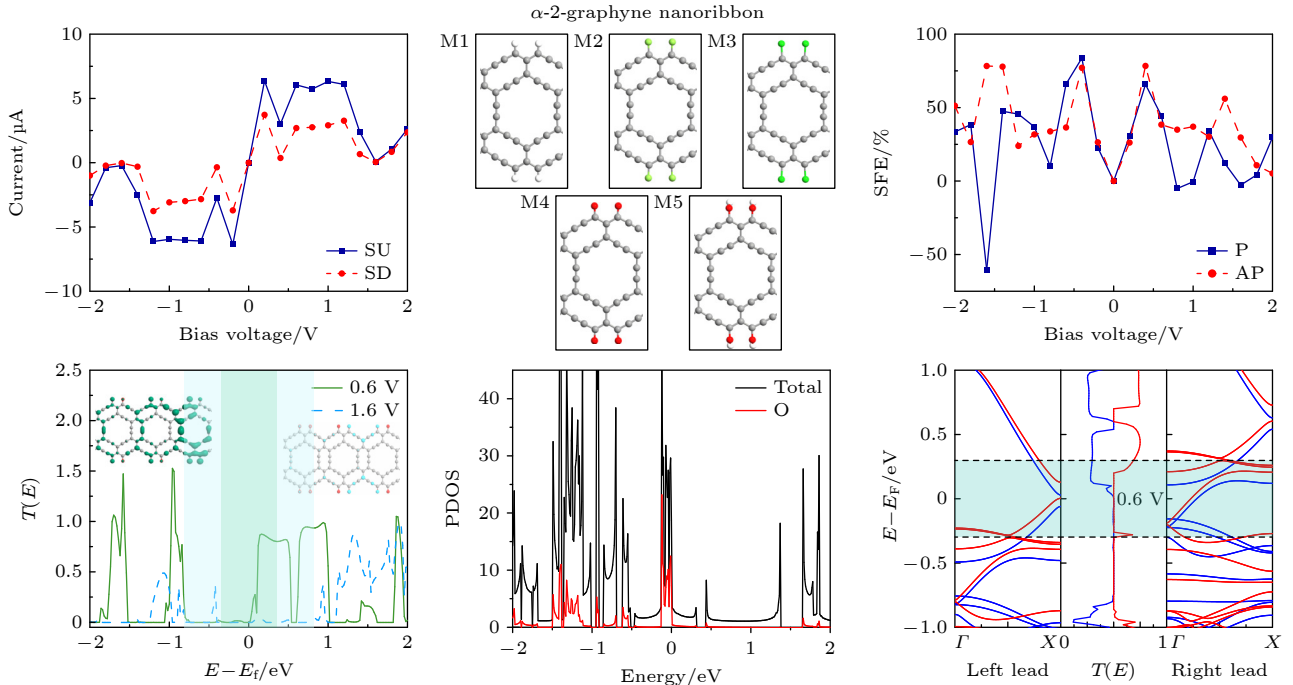
1) (*Xiangjiang Laboratory, School of Microelectronics and Physics, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China*)

2) (*School of Intelligent Engineering and Intelligent Manufacturing, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China*)

(Received 30 October 2024; revised manuscript received 2 December 2024)

Abstract

With the gradual increase in size requirements for integrated circuit fabrication, the research on the miniaturization of electronic device is increasingly favored by more and more scientists. In this work, the edge modifications of the electronic band structure of α -2-graphyne and electronic transport characteristics of its devices are systematically investigated by employing the density functional theory combined with non-equilibrium Green's functions. The research results of the band structures doped with halogens or oxygenated group show that when the various elements are doped into the antiferromagnetic configuration of α -2-graphyne,



^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61801520), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 2024JJ5111), the Foundation of Hunan Provincial Xiangjiang Laboratory, China (Grant No. 22XJ03017), and the Natural Science Foundation of Changsha City, China (Grant No. kq2208055).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaoboli2010@hainanu.edu.cn

the materials exhibit unique semiconductor properties. In particular, the periodic structure of α -2-graphyne with the O-doping exhibits relatively complex band structures near the Fermi level. It can be found that the electronic devices doped with F, Cl, O, OH show obvious negative differential resistance (NDR) and spin filtering effects. Among them, the NDR effect of the device with O doping (M4) shows particularly significant feature, and its peak-to-valley ratio in the antiparallel case is as high as 136. However, the peak-to-valley ratio reaches 128 in the antiferromagnetism configuration. In addition, the intrinsic physical mechanism of the NDR effect is further dissected by calculating the transmission spectra and local densities of states in the parallel case and antiparallel case. At the same time, the spin filtering efficiency of the device reaches a value as high as 84% at an applied voltage of -0.4 V in the parallel case and 79% at -1.6 V in the antiparallel case. By analyzing the electron transport paths of the M4, the intrinsic mechanism of the spin-filtering properties can be clearly understood for the devices based on the α -2-graphyne nanotibbons. This research has significant application value in the hot research t areas such as novel logic devices, integrated circuits, and micro/nano-electronic machines.

Keywords: α -2-graphyne, first principles, edge modification, negative differential resistance effect, spin filtering effect

PACS: 71.15.Mb, 85.65.+h, 85.75.-d, 61.72.U-

DOI: [10.7498/aps.74.20241518](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241518)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241518](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241518)

卤素及含氧元素掺杂对 α -2-石墨炔纳米带的负微分电阻效应与自旋过滤效应的调控

李晓波 刘帅奇 黄演 马玉 丁文策

Regulation of effect of halogen and oxygen-containing element doping on negative differential resistance and spin-filtering of α -2-graphyne nanoribbon

LI Xiaobo LIU Shuaiqi HUANG Yan MA Yu DING Wence

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 057101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241518

CSTR: 32037.14.aps.74.20241518

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241518>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

边修饰GeS₂纳米带的电子特性及调控效应

Electronic properties and modulation effects on edge-modified GeS₂ nanoribbons

物理学报. 2024, 73(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231670>

石墨烯电极弯折对2-苯基吡啶分子器件负微分电阻特性的调控和机理

Regulation and mechanism of graphene electrode bending on negative differential resistance of 2-phenylpyridine molecular devices

物理学报. 2023, 72(3): 038502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221212>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

CuSe表面修饰的第一性原理研究

First-principles study of surface modification of CuSe

物理学报. 2023, 72(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230093>

二维SiP₂同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP₂ allotropes

物理学报. 2022, 71(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220853>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>