

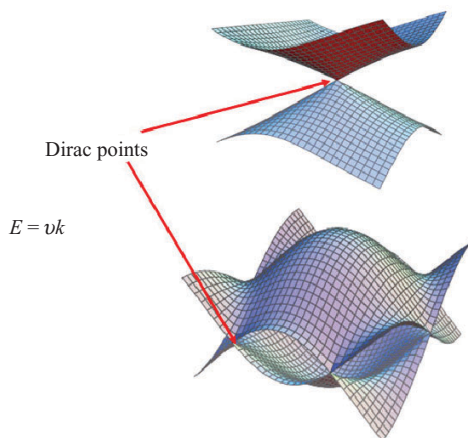
單層石墨的缺限與磁性

清華大學物理系 牟中瑜

一、前言

隨著半導體技術的進展，基礎元件(如 MOSFET)不斷的縮小，目前電子科技平臺的極限已在望，這使得不論是學術界或工業界皆在積極尋找可能的替代平臺。其中最令人注意的是以碳為基礎之平臺的發展[1]，特別是奈米碳管(carbon nanotube) [2]與巴克球(buckyball) [3]之發現，使得以碳原子為基礎之電子科技平臺更有潛力。最近更因為單層石墨(graphene)的發現[4]以及奈米石墨片(carbon nanoribbon) [5]的製作成功，使這個可能更進一步推進。

單層石墨之所以那麼吸引人主要是它的電子能譜具有所謂的狄拉克點(Dirac points)，在狄拉克點，能量 E 與動量成正比(如圖一所示)，因此有效質量為零($m^* = 0$)。因為電子移動性(mobility)由有效質量決定如下： $\mu = e\tau / m^*$ ，所以期望它有很大的電子移動性，可在速度方面勝過其他半導體。實際的測量確實顯示電子移動性可達 $2 \times 10^5 \text{ cm} / \text{V} \cdot \text{s}$ [6]，遠比矽的 $1500 \text{ cm} / \text{V} \cdot \text{s}$ 與砷化鎵 $8500 \text{ cm} / \text{V} \cdot \text{s}$ 的大很多，除此之外，理論計算也顯示以奈米碳管為基礎的電晶體，其頻率甚至可達兆赫波(terahertz) [7]之頻率，而實際的測量確實顯示至少在二極體上可達 50 GHz [8]。這些都顯示以石墨為基礎之物質確實有做為



圖一 單層石墨的電子能譜及有狄拉克點

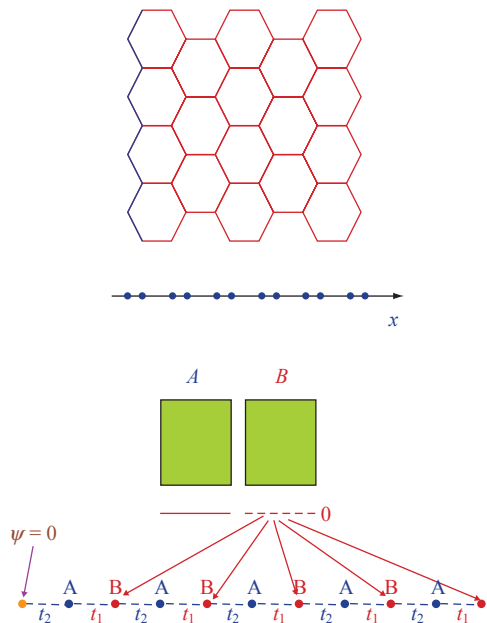
新電子科技平臺的潛力，然而要真能成為電子科技平臺之另一個考慮為磁性問題，即單層石墨是否能有磁性。在自旋電子(spintronics)元件潛力上，由於單層石墨的自旋與軌道的耦合很弱(約在 $0.1\text{K}-0.01\text{K}$) [6]，因此，自旋擴散長度(spin diffusion length)長，可用以傳導自旋流(spin current)，卻不易做自旋場效電晶體(Spin FET)。

傳統的磁性與 d 軌域有密不可分的關係，這主要是由於 d 軌域比較局限(localized)之故。對於以 p 軌域為主的碳原子，是沒有磁性的。事實上，石墨是所知兩個最強逆磁性(diamagnetism)之物質，在室溫甚至有磁浮的現象，則如何可以有磁性？這個問題之答案近年來有了答案。過去聲稱石墨有磁性的報導不少，但由於未排除磁性雜質之貢獻，使得這些聲稱不夠穩固，直到 Shibayama 等人在 2000 年作了一個實驗，將石墨磨碎後，測量其磁化率(χ)，發現有磁矩的表現才確認石墨可以有磁性[9]。此後，Esquizani 等人更在石墨或是經質子轟炸過之石墨上直接測到鐵磁性，使得石墨有磁性之可靠性更進一步增加。為了確認磁性的來源，Esquizani 等人更以 XMCD 與 MFM 確定鐵磁性是來自碳的 π 電子並且是缺限造成的[10]。

除了鐵磁性與缺限有關，也有許多實驗顯示缺限在傳導上扮演了重要角色。特別是當費米能正好在狄拉克點時，所測到之電導是有限的，並不為零[12]，約為 $4e^2/h$ [13] (但不正好是 $4e^2/h$)，這顯示零能量附近有能態。近一步測量系統的壓縮性(compressibility)：

$$\partial\mu/\partial n \propto 1/D(\mu)$$

其中 μ 為化學能(chemical potential)與加在石墨上的位能(gate voltage)相同，而 $D(\mu)$ 為態密度 Martin 等人[14]發現壓縮性在狄拉克點亦不為無限大，確認零能量附近有能態。這些現象皆顯示要完全了解石墨的性質必須要了解缺限在石墨上的表現。



圖二 單層石墨鋸齒邊(zig-zag edge)有超對稱量子力學結構，因而有局限的邊界態[15]

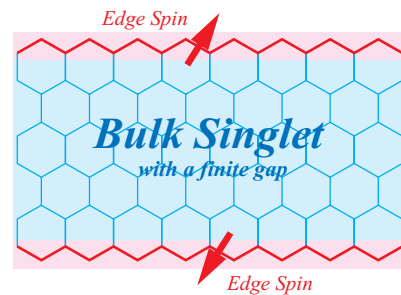
二、石墨中奇特的順磁現象與超對稱量子力學

Shibayama 等人在 2000 年所觀察到的順磁現象與單層石墨鋸齒邊(zig-zag edge)有超對稱量子力學結構有關，因而有局限的邊界態[15]。簡單的來說，如圖二所示，先沿鋸齒邊作傅立葉變換，整個系統成爲一個二元性(bi-partite)之一維系統，有 A 與 B 兩個子晶格。因爲邊界點波函數在 B 晶格爲零，很明顯的在此二元晶格上有一個特別的解，即所有的 $\psi_B = 0$ ，因爲 $t_2\psi_B^n + t_1\psi_B^{n+2} = E\psi_A^{n+1} = 0$ ，故此解之能量爲零，由此可進一步求出 ψ_A ：

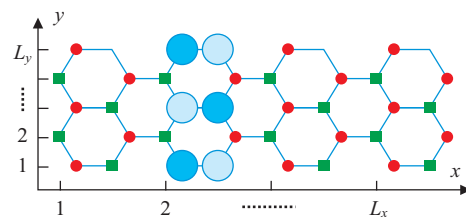
$$t_1\psi_A^{n-1} + t_2\psi_A^{n+1} = E\psi_B^n = 0$$

可得 $\psi_A = (-t_1/t_2)^n$ 。因此，若 $t_1 < t_2$ ，鋸齒邊可以有一局限在邊界的零能量解。

當考慮庫倫作用時，上述的邊界態造成石墨中的順磁現象。這方面的工作是由 Hikihara 與本研究小組[16]率先完成，研究的模型爲哈柏模型(Hubbard model)，此時，庫倫作用簡化爲在同一點上之電子的交互作用，並以 U 表示其大小。藉由態密度重整化群(density matrix renormalization group, DMRG)技巧的計算發現具有鋸齒邊之奈米石墨片兩側鋸齒邊上皆有



圖三 在哈柏 U 作用下，具鋸齒邊之奈米石墨片兩側鋸齒邊具有方向相反之磁矩[16]

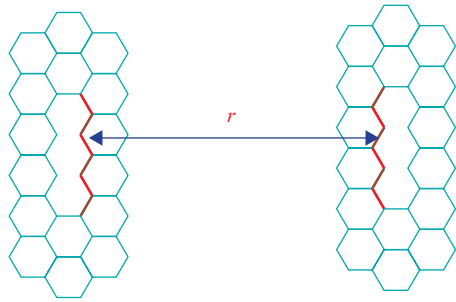


圖四 破壞性干涉造成電子局限在圓圈所示之處，其中深藍色與淺藍色代表電子之波函數符號相反，此相反符號造成電子兩側跳躍機會正好相消，因而造成其局限[17]

磁矩，且沿著單一鋸齒邊上的磁矩方向相同而兩邊之磁矩方向相反，如圖三所示。由於零能量解局限在邊界，故兩邊之磁矩的耦合隨寬度做指數遞減，因此奈米石墨片基本上是順磁性。這可以解釋 Shibayama 等人在 2000 年所做的實驗，因爲石墨磨碎後，有一定的比例會產生鋸齒邊，進而產生所觀測到的順磁性行爲。新的一段除了鋸齒邊界可以有磁性外，具有扶手椅邊界的奈米石墨片亦可以有磁性，此時，由於破壞性干涉的關係，電子可以被局限在有限奈米結構中（如圖四所示）[17]。局限的軌道在庫倫作用下可以產生磁性，經本小組仔細的分析與計算，此結構最後造成的是鐵磁性並且須要大量的改變電子數，因此並不是 Shibayama 等人在 2000 年實驗結果的主因。

三、單層石墨中點缺陷與其磁性

要解釋 Esquizani 等人所看到由缺陷所造成的鐵磁性，必須先在眾多可能缺陷中找出最有可能的者。如圖五所示，如果是大且非圓形之缺陷，且這些缺陷具有鋸齒邊，邊界態將以所謂的(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshi interaction, RKKY)



圖五 大且非圓形之缺陷，其邊界態之磁矩將以所謂的 RKKY 交互作用

交互作用，此時它們的磁交互作用隨 r 做振盪。事實上，當邊界同屬 A 子晶格時，其耦合為鐵磁性，而當邊界分屬 A 與 B 子晶格時，其耦合為反鐵磁性[18]，故大且非圓形之缺陷不是造成 Esquizani 等人所看到由缺陷所造成的鐵磁性之主因，剩下的可能則是圓形之缺陷或是點缺陷。

單層石墨與高溫超導皆具有狄拉克點，正如高溫超導，圓形之缺陷或是點缺陷會在其限附近產生零能量之奇特的解[19]。這個奇特的解可說是粒子與反粒子共同組成的解，類似於相對論量子力學中所謂的 Klein paradox，過去已被發現[19]。然而，過去的做法無法推廣到許多點缺陷的情形。我們的研究發現，事實上，零能量解之波函數有確切的形式[20]：

$$\psi(r) = A \text{Re} G_0(r, 0, E_0)$$

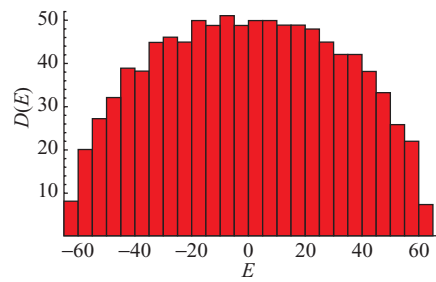
其中 G 為格林函數， Re 表示取實部即可（因為薛丁格方程式此時是實數的）。其解之建構完全來自惠更斯原理，零能量的解基本上由點缺陷（在 $r = 0$ 處）作為點波源傳出去的解。若在 $r = 0$ 之點缺陷可以以一放在 $r = 0$ 之位能 u 描述，則滿足薛丁格方程式必須滿足以下的條件

$$\frac{1}{u} = \text{Re} G_0(0, 0, E_0)$$

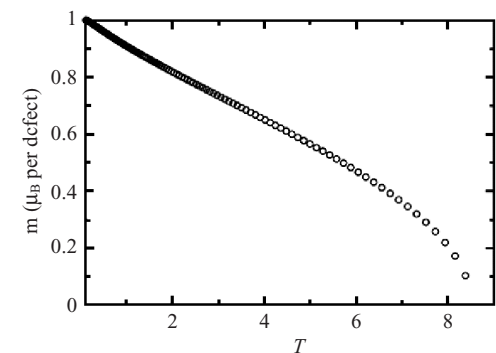
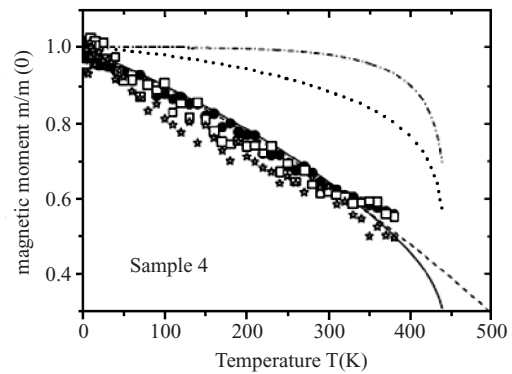
如此決定了 E_0 ，即對有限 u 而言，能量為 E_0 而非零。上述決定 E_0 之方程式與微擾方法求出來的一致[19]，但對於多點缺陷的情形，我們的方法之優點很容易推廣以包括點缺陷之間的相干性 (correlation)。很明顯的，若點缺陷的位置在 r_1, r_2, r_3, \dots 與 r_N ，則

$$\psi(r) = \sum_i A_i \text{Re} G_0(r, r_i, E)$$

此時 E 由以下方程式決定



圖六 單層石墨上任意分佈之點缺陷，其電子態密度(任意單位)為一半圓形



圖七 實驗上所觀察到的磁矩與溫度的線性關係[22]與本小組所得結果相比

$$\det \begin{pmatrix} 1/u - g_{11} & -g_{12} & \dots & -g_{1N} \\ -g_{21} & 1/u - g_{22} & \dots & -g_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -g_{N1} & -g_{NN-1} & \dots & 1/u - g_{NN} \end{pmatrix} = 0$$

其中 $g_{ij} = \text{Re} G_0(r_i, r_j, E)$ ，當 u 很大， E 很接近零時， $g_{ij} = \text{Re} G_0(r_i, r_j, 0)$ 且 g_{ii} 與 E 成正比，即 $g_{ii} = -\gamma E$ 。則因為 r_i 是任意的(random)，故決定能量之行列式等同於求一亂數矩陣(random matrix)的本徵值。依據著名的 Wigner 定理可知，此時，態密度為半圓形，如圖六所示。

即單層石墨上任意分佈之點缺陷，其電子能態形成一缺陷能帶(impurity band)，其密度為一半圓形，這個結果無法由一般的微擾方法得到，必須透過自恰的數值方法才能得到[21]。一旦知道了電子能態的解析解與波函數，即可問石墨能否具有鐵磁性。由於缺陷能帶為所謂的無色散能帶(flat band)，在適當的情形下，此能帶會產生鐵磁性。我們的結果[20]確認了在長程庫倫作用下，鐵磁性是存在，但只有在缺陷密度夠大時才有鐵磁性，與實驗觀測一致。除此之外，如圖七所示，實驗上所觀察到的磁矩與溫度的線性關係[22]與我們所得到的相近，相較其他以哈柏模型或第一原理計算，顯示了這個方法的有效與優勢。

綜合而言，單層石墨中點缺陷與邊界皆能造成磁性，其中點缺陷或圓形缺陷是鐵磁性的來源，這使得單層石墨亦可做用磁記載介質。

致 謝

在此感謝國科會多年來對我研究的支持以及清華大學林秀豪教授與中正大學吳欣澤教授多年來的合作與討論。

參考資料

- [1] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, *Materialstoday*, **9**, 20 (2006).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [4] K. S. Novoselov et al., *Science*, **306**, 666 (2004)
- [5] L. Y. Jiao et al., *Nature*, **458**, 877 (2009); D. Y. Kosynkin et al., *Nature*, **458**, 872 (2009).
- [6] A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).
- [7] L. C. Castro et al., *IEEE Trans. Nanotech.*, **4**, 699 (2005).
- [8] S. Rosenblatt et al., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 1531111 (2005).
- [9] Y. Shibayama et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1744 (2000).
- [10] P. Esquizani et al., *Phys. Rev.*, B **66**, 024429 (2002); P. Esquinazi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 227201 (2001).
- [11] H. Ohldag et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 187204 (2007).
- [12] K. S. Novoselov et al., *Nature*, **438**, 197 (2005).
- [13] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, 183 (2007); Y.-W. Tan et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246803 (2007).
- [14] J. Martin et al., *Nature Phys.*, **4**, 144 (2008).
- [15] B.-L. Huang, S.-T. Wu and C.-Y. Mou, *Phys. Rev.*, B **70**, 205408 (2004).
- [16] T. Hikihara, X. Hu, H. H. Lin and C. Y. Mou, *Phys. Rev.*, B **68**, 035432 (2003).
- [17] H. H. Lin, T. Hikihara, H.T. Jeng, B. L. Huang, C. Y. Mou and X. Hu, *Phys. Rev.*, B **79**, 035405 (2009).
- [18] L. Brey et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 116802 (2007); S. Saremi, *Phys. Rev.*, B **76**, 184430 (2007)
- [19] A. V. Balatsky et al., *Phys. Rev.*, B **51**, 15547 (1995); V. M. Pereira et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 036801 (2006); S. H. Dong et al., *Phys. Rev.*, A **58**, 2160 (1998).
- [20] B. L. Huang and C. Y. Mou, arXiv: 0905.0251.
- [21] N. M. R. Peres et al., *Phys. Rev.*, B **73**, 125411 (2006).
- [22] J. Barzola-Quiquia et al., *Phys. Rev.*, B **76**, 161403 (2007).