

# 基于单铬酞菁分子自旋场效应管第一性原理研究

张 洋\*, 尹海涛#

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2021年10月26日; 录用日期: 2021年11月22日; 发布日期: 2021年11月30日

---

## 摘 要

分子器件在来自旋电子学器件小型化的过程中扮演着重要的角色。本文利用密度泛函与非平衡态格林函数相结合的方法, 研究了单铬酞菁分子与金纳米线电极构成的自旋场效应管的性质。研究发现: 器件的两种自旋态电流都随偏压的增大而增大, 而自旋过滤效应则在偏压的调控下呈现出先增大后减小的趋势; 在一定偏压下, 施加正门电压对自旋过滤效应的调控明显优于同等条件下施加负门电压调控结果。

## 关键词

自旋过滤, 透射谱, 门电压

---

# First Principles Study on Transport of Single Chromium Phthalocyanine Molecular Spin Field Effect Transistor

Yang Zhang\*, Haitao Yin#

Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Oct. 26<sup>th</sup>, 2021; accepted: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2021; published: Nov. 30<sup>th</sup>, 2021

---

## Abstract

Molecular devices play an important role in the miniaturization of spintronics devices in the fu-

\*第一作者。

#通讯作者。

ture. In this paper, the properties of spin the field effect transistor composed of single chromic phthalocyanine molecules and gold nanowire electrodes have been studied by means of density functional method combined with non-equilibrium Green's function. It is found that the two spin currents of the device increase with the increase of the bias voltage, and the spin filtering effect increases first and then decreases under the control of the bias voltage. Under certain bias voltage, the effect of applying positive gate voltage on spin filtering is obviously better than that of applying negative gate voltage under the same condition.

## Keywords

Spin Filtering Effect, Transmission Spectrum, Gate Voltage

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

现代半导体技术的运算和存储主要依赖于电子的电荷特性, 利用电子的自旋特性可以进一步增加对电子的调控能力, 以此为基础开发的自旋电子器件已成为新时代微电子技术发展的关键技术。目前, 自旋磁随机存储即将实现产业化, 其数据的非易失性将大大减低其功耗, 比传统半导体技术节省 80% 的能量, 仅逻辑运算与存储其市场潜力就可达万亿美元以上。我国要在该领域实现技术突破, 急需对其进行更深入的研究并探索新型自旋材料[1]。

与传统半导体材料相比, 有机分子材料有诸多优点。如利用有机分子材料柔性的特点, 制备柔性的磁隧道结, 其隧道磁阻值可达到无机材料为衬底的量级[2]。而且有机分子在化学结构上主要由碳、氢、氧、氮等轻质元素组成, 它们的自旋-轨道耦合作用较弱, 且自旋驰豫时间可达毫秒量级[3], 所以在自旋输运方面潜力巨大。

与传统自旋电子学器件相似, 自旋的注入和调控也是分子自旋电子学器件中必须解决的关键问题, 相关研究具有极强的挑战性。而另一方面, 超越摩尔定律技术为器件小型化提供了新的思路和方向。新结构、新材料、新器件例如碳纳米管[4]、黑磷(B-P) [5]和二硫化钼(MoS<sub>2</sub>) [6]等正不断涌现, 这些材料在半导体器件领域展现出了独有的优势, 使得它们有望成为新兴材料。2002 年, Dediu 等人首次将自旋电子注入六噻吩分子半导体材料, 并观测到了自旋扩散信号, 分子自旋电子学由此诞生[7]。2004 年, 首个垂直结构的分子自旋阀制备成功, 并在低温下获得 40% 的巨磁电阻[8], 自此, 分子自旋阀作为自旋电子学研究开展的重要载体受到广泛关注。经过一段时间的研究与探索, 诸多自旋电子学器件如自旋有机发光二极管器件、分子自旋存储器件、自旋光响应等器件等相继被设计与开发, 这些自旋器件在磁场调控自旋输出的基础上赋予了自旋器件更加丰富的可调性及光、电功能。

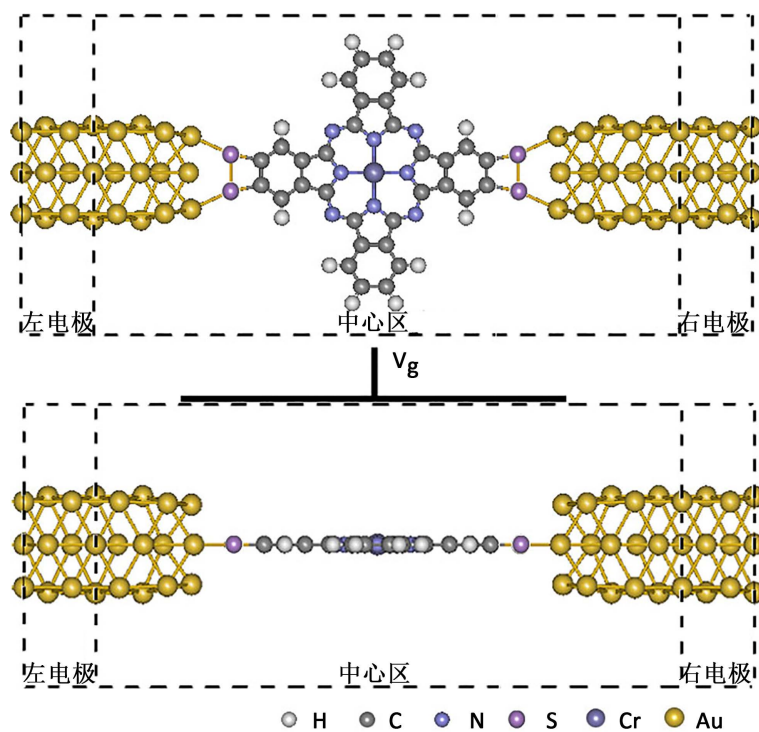
但是, 对基于自旋阀结构的器件来说, 由于自旋阀垂直结构的限制以及分子层和铁磁电极之间严重的能级失配问题, 使得自旋注入过程实现较为困难[9]。另外, 单分子或单分子层与和铁磁电极之间的自旋界面对自旋注入、输运的距离也会产生关键的影响, 基于界面效应的研究是分子自旋器件性能优化和自旋信号调控的关键方向[10]。一方面, 分子与铁磁电极的自旋相关的杂化, 影响自旋载流子通过界面时的效率; 另一方面, 通过调节电极和分子之间的作用, 也可调节器件的自旋效应[11]。

但是, 利用磁场调控分子中自旋态最大的问题是需要一个限制在很小尺度内的强磁场, 实验上实现

较为困难, 同时该方法也不易和半导体集成电路技术结合。如何利用电学的手段来调控电子的自旋成为一个理论与实验研究关注的热点问题[12]。除此之外, 分子体系中弱的自旋轨道相互作用也限制了该方法的应用。构筑合理的分子器件, 利用电学方法调控器件的自旋输运性质是分子自旋电子学器件需解决的关键问题。本文将采用密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)相结合的方法[13], 以单铬酞菁分子自旋场效应管为例, 研究磁性分子器件中自旋输运性质, 探讨电场对分子器件自旋输出信号的调控机制, 以期在单分子器件中实现不使用磁场的自旋调控。本研究可为设计单分子自旋器件提供器件模型和理论依据。

## 2. 模型及计算方法

图 1 所示为单铬酞菁分子自旋场效应管(CrPC)模型图, 金纳米线电极取自金的 001 面, 两电极分别接在同一酞菁分子的两端。由于 CrPC 分子和金电极之间缺少直接衔接的化学键, 所以我们稍微修改了分子结构, 将原来连接处的氢原子替换为硫原子, 而左右电极则分别通过两个硫原子与 CrPC 分子连接。器件模型使用 Device Studio (DS) 软件搭建, DS 是鸿之微公司的图形界面软件, 能够进行分子结构、晶体结构、纳米器件结构的建模与仿真, 同时也集成了涵盖力、热、光、电、磁等诸多方向的科学计算软件。计算时, 首先对电极部分的金纳米线和中心区部分的 CrPC 的结构进行独立优化, 然后对中心区与电极的连接部分做了局部优化, 优化时采用局域密度近似(LDA)作为交换关联泛函。优化所用软件为 VASP。



**Figure 1.** Schematic diagram of the Au(001)/CrPC/Au(001) molecular spin-field effect transistor model

**图 1.** Au(001)/CrPC/Au(001)分子自旋场效应管模型示意图

使用 Nanodcal 作为计算软件, Nanodcal 是一款基于 DFT-NEGF 理论的第一性原理计算软件, 主要用于模拟器件材料中的非线性、非平衡的量子输运过程, 可预测材料的电流 - 电压特性、电子透射几率等众多输运性质。软件概述的 DFT-NEGF 理论从一般器件来讲, 如图 1 所示, 器件的中心散射区域夹在

两个半无限长的铁磁性电极中间。当应用于涉及单个分子作为隧道势垒的分子自旋电子系统时, 中心散射区需要包含足够的真空层。中心散射区在输运方向上的选择需要足够大, 使得: 1) 中心区外部电势可以视为相等。2) 左右电极耦合的矩阵元素为 0。左右电极的电化学势  $\mu_L$  和  $\mu_R$  由通过平衡条件以及施加外部偏置电压下 DFT 计算出的铁磁体费米能级给出。使用自洽计算方式计算中心区域的电子结构, 其中电势和输运边界条件由 DFT 内单独计算的左右铁磁电极来确定。软件计算采用双- $\zeta$  极化的原子轨道基组(DZP), 其原子核和内层电子用标准的非局部模守恒赝势描述[14], 交换关联泛函采用与优化相同的局域自旋密度近似(LSDA), 在对自洽与透射系数的计算中,  $k$  点取  $1 \times 1 \times 1$ 。软件使用 Landauer-Büttiker 公式计算通过体系的自旋相关的电流[15]:

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

其中化学势用  $\mu_L$  ( $\mu_R$ ) 表示, 用  $V$  表示施加在器件左右电极之间的偏压, 它们的关系为  $|\mu_L - \mu_R| = eV$ ,  $e$  是电子电荷, 左、右电极的费米分布函数分别用  $f_L$  和  $f_R$  表示。自旋相关的透射系数  $T_{\sigma}$  表示为:

$$T_{\sigma} \equiv \text{Tr} \left[ \text{Im}(\Sigma_L^r) G^r \text{Im}(\Sigma_R^r) G^a \right] \quad (2)$$

其中  $\Sigma_{L/R}^r$  为自能, 可以表示中心区与左、右电极的作用强度,  $G^r$  表示自旋和轨道空间的推迟格林函数矩阵, 定义为:

$$G^r = [E^+ S - H - \Sigma_L^r - \Sigma_R^r]^{-1} \quad (3)$$

其中  $E^+ = \lim_{a \rightarrow 0} (E + ia)$ ,  $G^a$  是超前格林函数, 与  $G^r$  之间满足关系  $G^a = [G^r]^{\dagger}$ 。  $S$  是中心散射区域的重叠矩阵,  $H$  是哈密顿量。

$I$  表示通过分子器件的总电流, 且  $I \equiv I_{\uparrow} + I_{\downarrow}$ , 根据公式(1),  $I_{\sigma}(\sigma = \uparrow, \downarrow)$  可以通过计算透射系数  $T_{\sigma}(E, V)$  在  $[-eV/2, eV/2]$  范围内的积分得到。这个能量范围与两个电极上施加的偏压有关, 通常称为偏压窗口。另外, 自旋过滤效应(SFE)是描述器件自旋输运性质的另一个重要物理量, 其定义为:  $|(I_{\uparrow} - I_{\downarrow})| / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$ 。由于在零偏压时没有电流通过器件, 所以使用费米能级处的透射系数来代替电流计算此状态下的磁阻和自旋过滤效应。

### 3. 结果与讨论

首先, 我们研究了 CrPC 分子场效应管在平衡态下的性质。图 2(a)和图 2(b)分别为投影到 CrPC 分子上的态密度(PDOS)和平衡态下的透射谱(Transmission)。在平衡态下, 自旋向上状态的 PDOS 峰值处于  $-0.54$  eV 处。自旋向下状态的 PDOS 有 2 个峰, 分别位于  $-0.47$  eV 和  $0.53$  eV 附近。这些状态为电子隧穿提供了通道, 如图 2(b)所示, 在态密度峰值对应的能量处, 电子透射谱也呈现峰值, 说明其对输运有贡献[16]。由于两种自旋态的 PDOS 在费米能级附近没有峰值, 所以自旋向上和向下电子的透射谱均没有出现明显的峰。费米能级处透射谱的这些特性, 会直接影响体系的非平衡态自旋输运性质。

器件在  $0$  V~ $1$  V 偏压下的自旋相关电流由图 3(a)所示。在所施加的偏压范围内, 两种自旋态电流都随着偏压的增大而增大。在  $0$  V~ $0.6$  V 偏压下自旋向上和自旋向下电流大小和整体趋势相近, 且随偏压的增大电流的变化都不明显; 在  $0.6$  V~ $1$  V 的偏压下, 两种电流随偏压增大而增大的趋势比较明显。通过电流, 可计算出自旋过滤效应(SFE)如图 3(b)所示, 由于  $0$  V~ $0.6$  V 偏压范围内器件的两种自旋态的电流大小相近, 所以在此偏压范围内的 SFE 较小。而在  $0.6$  V~ $1$  V 的偏压范围内器件的 SFE 呈现较明显的呈现出先增大后减小的趋势, 这是由于在  $0.6$  V~ $0.9$  V 的偏压范围内器件的自旋向下电流增大幅度较大而自旋向上电流增大幅度较小导致了 SFE 的增大, 而在  $0.9$  V~ $1$  V 的偏压下两种自旋态的电流两种都出现

了较大幅度的增长导致了总电流的大幅度增加所以导致了器件的 SFE 再次减小。

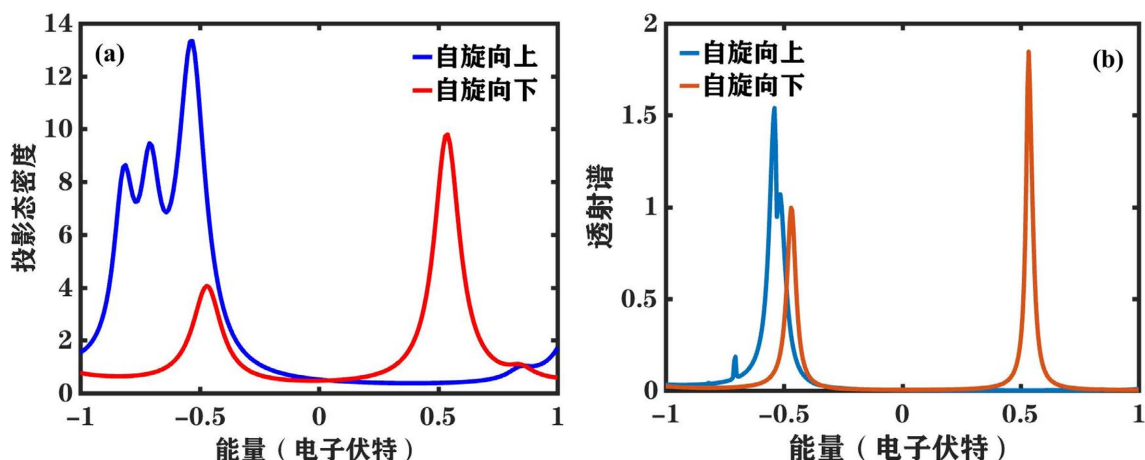


Figure 2. (a) Projection density of state; (b) The transmission spectrum in the equilibrium state

图 2. (a) 投影态密度; (b) 平衡态下的透射谱

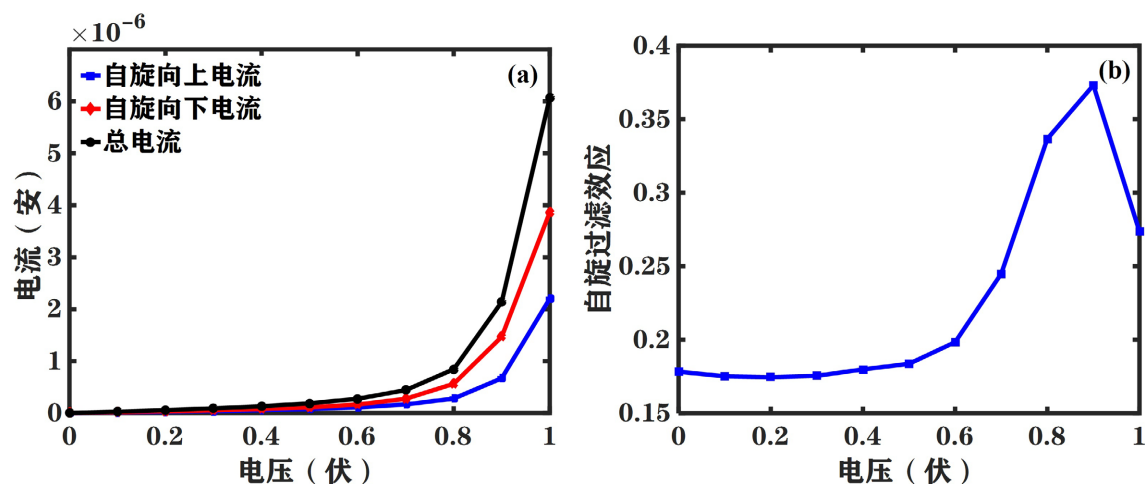
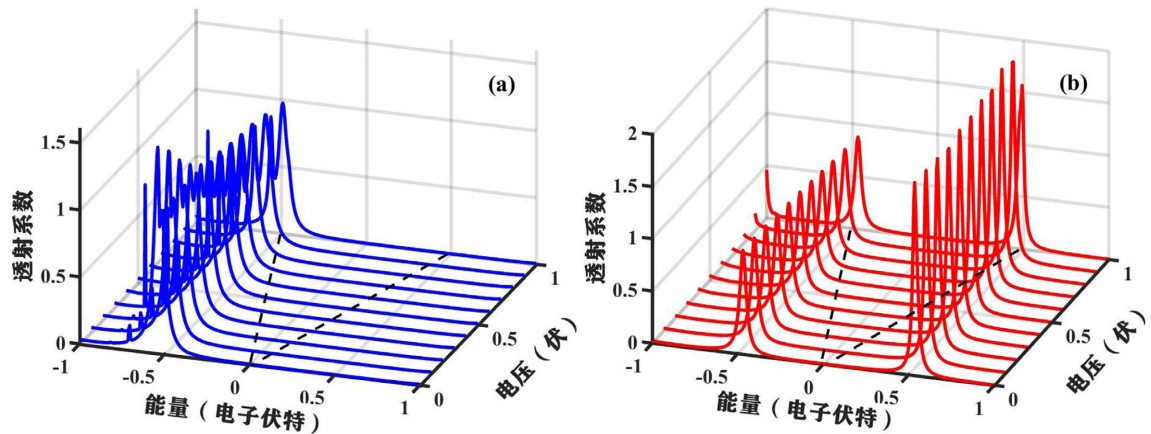


Figure 3. (a) Current-voltage curve; (b) Spin filtering effect

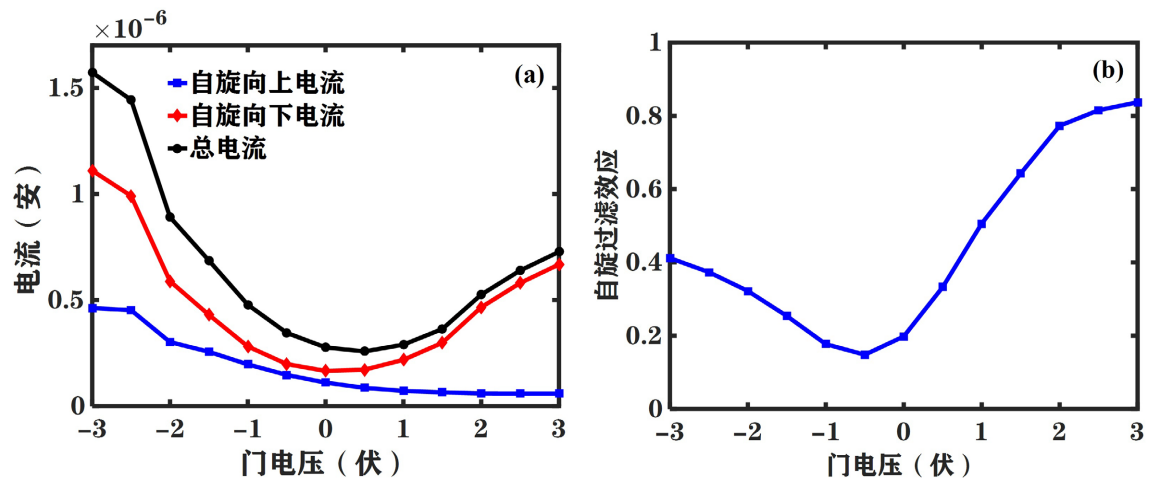
图 3. (a) 电流 - 电压曲线; (b) 自旋过滤效应

上述特性可通过自旋相关的透射谱分析, 不同偏压下的透射谱如图 4 所示, 对于两种自旋态: 当偏压小于 0.6 V 时, 偏置电压窗口中几乎没有透射峰, 所以在这个偏压范围内电流几乎为零; 当偏压大于 0.6 V 时, 两种自旋态的透射峰都进入到偏压窗口内, 导致了两种自旋态电流都有较明显的增大。对于自旋向下态, 随偏压的增大费米能级两侧都有透射峰进入偏压窗口, 即两侧的透射峰对自旋向下电流都有贡献, 这导致了自旋向下电流始终大于自旋向上电流。

为了实现通过电场对自旋输运性质的调控, 在垂直分子的平面上加上栅极, 在栅极上施加不同的电压(门电压)来实现对中心区分子状态的调控, 模型如图 1 所示。研究中, 偏压固定为 0.6 V, 在 -3 V 到 +3 V 范围内改变门电压。如图 5 为器件的转移特性曲线和门电压对自旋过滤效应的调控情况。当施加正的门电压时, 自旋向上电流随门电压增大而减小但自旋向下电流增大, 这导致了在正门电压下出现了较优的自旋过滤效应, 且自旋过滤效应随着门电压增大而增大, 呈近似线性趋势(见图 5(b)); 而器件在负门电压下自旋过滤效应的表现不如上者, 这是由于负门电压作用, 两种自旋态电流都随负门电压的增大而增大, 导致自旋过滤效应没有出现大幅度的增大。

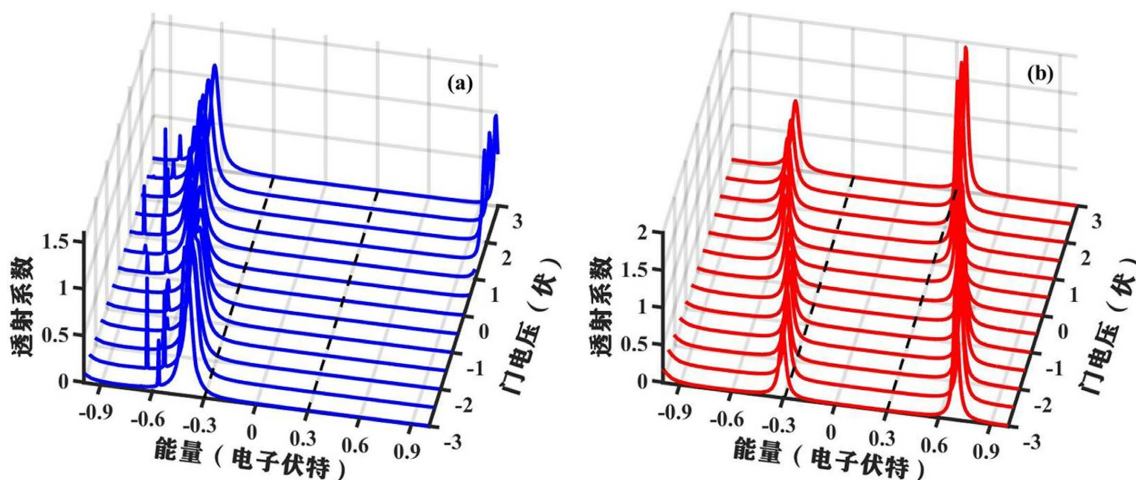


**Figure 4.** Spin-dependent transmission spectra at different bias. (a) Spin-up electron transmission spectrum; (b) Spin-down electron transmission spectrum. The sections enclosed by the black dashed lines represent the bias windows  
**图 4.** 不同偏压下的自旋相关透射谱。(a) 自旋向上态电子透射谱; (b) 自旋向下态电子透射谱。黑色虚线围成的部分代表偏压窗口



**Figure 5.** (a) Transfer characteristic curve; (b) Regulation of gate voltage on spin filtering effect. The fixed bias is 0.6 V  
**图 5.** (a) 转移特性曲线; (b) 门电压对自旋过滤效应的调控。固定偏压为 0.6 V

通过分析透射谱可解释转移特性曲线与自旋过滤效应的变化特性。图 6 给出器件在不同门电压下的透射谱, 黑色虚线围成的部分代表偏压窗口。由图 6(a)可以看出: 对于自旋向上的电子, 平衡态下  $-0.5$  eV 处的峰值随着正门电压增加, 逐渐远离偏压窗口, 导致电流随正门电压增加而减小; 随负门电压的增加, 该峰逐渐进入偏压窗口, 导致自旋向上电流逐渐增大。自旋向下态电子有所不同, 平衡态下, 透射谱在  $-0.5$  eV 和  $0.5$  eV 能量处均存在较大的峰, 随着正门电压的增加, 整个透射谱向低能量方向移动, 平衡态下  $0.5$  eV 处的峰逐渐进入偏压窗口, 导致电流增大。随着负门电压的增加, 整个透射谱向高能量方向移动, 平衡态下  $-0.5$  eV 处的峰逐渐进入偏压窗口, 导致电流增大。自旋向下的转移特性曲线呈现出“中间低、两边高”的特点。上述门电压调控的自旋相关的电流直接体现出器件的自旋过滤效应上: 随着负门电压的增大, 两种自旋态电流均增加, 但自旋向下态电流增加大小明显大于自旋向上态电流, 产生自旋过滤效应, 在门电压为  $-0.3$  V 时, 自旋过滤值为 40%; 随着正门电压的增大, 自旋向下电流增大, 自旋向上电流反而变小, 导致了较大的自旋过滤效应, 在门电压为 3 V 时, 自旋过滤值达到 82%。



**Figure 6.** The device has spin-dependent transmission spectra at different gate voltages at 0.6 V bias. (a) Spin-up transmission spectrum; (b) Spin-down transmission spectrum

**图 6.** 器件在 0.6 V 偏压下的不同门电压下自旋相关透射谱。(a) 自旋向上的透射谱; (b) 自旋向下的透射谱

#### 4. 结束语

本文利用 DFT-NEGF 方法研究了单铬酞菁分子自旋场效应管的自旋输运性质以及门电压调控情况。研究发现：1) 器件的两种自旋态电流都随偏压的增大而增大，而自旋过滤效应则在偏压的调控下呈现出先增大后减小的趋势，通过不同偏压下的透射谱分析得知由于器件透射峰随着偏压而移动，导致偏压窗口内峰值的变化而影响了器件电流的变化。由此解释了该现象。2) 门电压可以对器件的自旋过滤效应进行调控：随正门电压的增加，自旋向下电流增大而自旋向上电流减小，自旋过滤效应显著增强；随负门电压增加，两种自旋态电流均增加，但幅度不一样，虽也呈现出自旋过滤效应增大现象，但与正门电压情况相比，自旋过滤效应调控效果较弱。门电压调控的实质与偏压调控有相同之处，门电压的作用也改变了偏压窗口内透射峰对于电流的贡献。本论文的研究说明通过电学方法也可调节器件的自旋过滤效应，在磁场调控自旋输出的基础上赋予了分子自旋器件更加丰富的可调性。

#### 基金项目

研究由黑龙江省自然科学基金支持，项目号为 LH2020A013。

#### 参考文献

- [1] 国家自然科学基金委和中国科学院. 未来 10 年中国学科发展战略 - 纳米科学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [2] Barraud, C., Deranlot, C., Seneor, P., Mattana, R., Dlubak, B., Fusil, S., Bouzouane, K., Deneuve, D., Petroff, F. and Fert, A. (2010) Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions Grown on Flexible Organic Substrates. *Applied Physics Letters*, **96**, 072502. <https://doi.org/10.1063/1.3300717>
- [3] Krinichnyi, V.I., Chemerisov, S.D. and Lebedev, Y.S. (1997) EPR and Charge-Transport Studies of Polyaniline. *Physical Review B*, **55**, 16233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.16233>
- [4] Wu, Z., Xing, Y., Ren, W., et al. (2019) Ballistic Transport in Bent-Shaped Carbon Nanotubes. *Carbon*, **149**, 364-369. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.062>
- [5] Lv, W., Yang, B., Wang, B., et al. (2018) Sulfur-Doped Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Enhanced Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 9663-9668. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19169>
- [6] Chen, Y., Huang, S., Ji, X., et al. (2018) Tuning Electronic Structure of Single Layer MoS<sub>2</sub> through Defect and Interface Engineering. *ACS Nano*, **12**, 2569-2579. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08418>
- [7] Dediu, V., Murgia, M., Maticotta, F.C., et al. (2002) Room Temperature Spin Polarization Injection in Organic Semi-

- 
- conductor. *Solid State Communications*, **122**, 181-184. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00090-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00090-X)
- [8] Xiong, Z.H. Wu, D., Vally Vardeny, Z., *et al.* (2004) Giant Magnetoresistance in Organic Spin Valves. *Nature*, **427**, 821-824. <https://doi.org/10.1038/nature02325>
- [9] Shi, S.W., Sun, Z.Y., Bedoya-Pinto, A., *et al.* (2014) Hybrid Interface States and Spin Polarization at Ferromagnetic Metal-Organic Heterojunctions: Interface Engineering for Efficient Spin Injection in Organic Spintronics. *Advanced Functional Materials*, **24**, 4812-4821. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400125>
- [10] Jang, H.J. and Richter, C.A. (2017) Organic Spin Valves and Beyond: Spin Injection and Transport in Organic Semiconductors and the Effect of Interfacial Engineering. *Advanced Materials*, **28**, 1602739. <https://doi.org/10.1002/adma.201602739>
- [11] Barraud, C., Seneor, P., Mattana, R., Fusil, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Craziosi, P., Hueso, L., Bergenti, I., Dediu, V., Petroff, F. and Fert, A. (2010) Unraveling the Role of the Interface for Spin Injection into Organic Semiconductors. *Nature Physics*, **6**, 615-620. <https://doi.org/10.1038/nphys1688>
- [12] Koppens, F. (2012) Quantum Technology: Three-Spin Juggling. *Nature Physics*, **8**, 5-6. <https://doi.org/10.1038/nphys2165>
- [13] Taylor, J., Guo, H. and Wang, J. (2001) *Ab Initio* Modeling of Quantum Transport Properties of Molecular Electronic Devices. *Physical Review B*, **63**, 245407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245407>
- [14] Junquera, J., Paz, Ó., Sánchez-Portal, D. and Artacho, E. (2001) Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations. *Physical Review B*, **64**, 235111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235111>
- [15] Jauho, A.P., Wingreen, N.S. and Meir, Y. (1994) Time-Dependent Transport in Interacting and Noninteracting Resonant-Tunneling Systems. *Physical Review B*, **50**, 5528. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5528>
- [16] Liu, X.J., Wang, T., Niu, L., *et al.* (2019) Magnetic Proximity, Magnetoresistance and Spin Filtering Effect in a Binuclear Ferric Phthalocyanine from First Principles. *Journal of Physics D Applied Physics*, **53**, 035305. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab5083>