

双极磁性二茂镍基单分子结中栅压调控的热驱动 纯自旋流和自旋极化电流*

张聪荣¹⁾ 孔雅琦¹⁾ 王绍贤¹⁾ 王子群^{2),†} 张广平^{1),‡}

1) (山东师范大学物理与光电学院, 济南 250358)

2) (枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160)

利用电子的自旋替代电荷特性进行信息的存储和传递可以大幅降低电子器件的能耗. 在分子尺度上实现自旋流的产生以及电流自旋极化率的操控是纳米/分子自旋电子学和自旋热电子学研究的核心目标. 本文利用第一性原理计算研究了二茂镍基双极磁性分子的热驱动自旋输运特性. 由于二茂镍前线分子轨道具有独特的双极自旋极化特性, 即最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道具有不同的自旋特性, 当分子结两端电极存在温度梯度时, 自旋塞贝克效应会使分子结中产生热驱动的自旋流和自旋极化电流. 研究表明, 通过栅压可以调控分子结电流的大小、方向及其自旋极化率. 更为有趣的是, 可以选择合适大小的栅压使流经分子结的电流为零, 而仅存在自旋流. 这为设计热驱动分子自旋过滤器件和超低功耗热驱动分子自旋电子器件提供了新的路径.

关键词: 自旋塞贝克效应, 双极磁性分子, 自旋极化电流, 自旋流, 第一性原理计算, 非平衡格林函数方法

PACS: 85.80.Fi, 72.25.-b, 85.75.-d

1 引言

在当前电子器件不断小型化的背景下, 在纳米甚至分子尺度上构建电子器件同时充分利用电子的自旋属性进行信息的处理和数据的存储, 有利于推动下一代电子器件继续向小型化、高速度和高能效方向发展.

† 通信作者. E-mail: wangziquan@uzz.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangguangping@sdsu.edu.cn

* 国家自然科学基金(批准号: 22573060)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2025MS101)资助的课题.

展^[1-11]. 过去十年间, 在理论设计和实验制备功能性纳米或分子自旋电子器件方面取得了显著进展, 例如自旋阀^[12,13]、自旋过滤器^[14-17]、自旋二极管^[18-22]、自旋场效应晶体管^[23,24]以及自旋逻辑器件^[25-27].

自旋电子学中一个核心挑战在于自旋流的产生和调控^[28-30]. 早在2008年, 科研人员就从实验上发现了自旋塞贝克效应^[31]: 在一个具有温度梯度的磁性材料中, 可以自发产生一个自旋电压进而驱动纯自旋流(即, 只有自旋流而没有电流). 由于纯自旋流具有抗干扰、传输距离长的优点, 且在绝缘体中传播时不产生焦耳热, 为构建超低功耗、高集成度自旋电子器件提供了机会, 这也导致了自旋热电子学的诞生^[32-34]. 随后, 科研人员对自旋塞贝克效应及相应的材料进行了广泛研究^[35,36]. 2014年, Li等人在实验中通过光照自偏置六角铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜中建立了温度梯度, 并进一步实验观察到了自旋塞贝克效应导致的纯自旋流^[35]. 2022年, Jiang等人理论研究发现: 不对称钝化的扶手椅型石墨烯纳米带可实现稳健的自旋塞贝克效应, 并可以产生纯自旋流^[36]. 该体系具有较高的自旋塞贝克系数(约5 mV/K)和极高的自旋品质因子($\text{ZT} > 100$), 展现出优异的自旋热电性能.

除了薄膜材料和二维材料, 2022年科研人员提出了双极磁性分子(bipolar magnetic molecule, BMM)的概念^[37]. 与一般的磁性分子相比, 这类分子具有独特的电子能级结构, 即最高占据分子轨道(the highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)具有相反的自旋特性. 这将使BMM分子在热驱动自旋电子器件中具有重要的潜在应用, 从而将自旋热电子学的研究从纳米尺度推进到分子尺度, 即分子自旋热电子学. 稍后, 他们从理论上进一步验证了BMM分子在热驱动自旋电子器件设计中的应用^[38], 并证实了其确实可以利用自旋塞贝克效应产生纯自旋流. 并且在外加栅压的调控下, 可以获得近乎100%的热驱动自旋过滤效应. 这为从分子水平上进行废热利用、设计超低能耗热驱动电子器件指明了研究方向.

然而, 目前已经理论设计或实验合成的BMM分子数量很少, 仍需要对BMM分子进一步的广泛搜索并研究其在热驱动自旋电子器件中的应用性能. 我们之前的理论研究中发现, 二茂镍(NiCp_2)是一个典型的BMM分子: 其HOMO和HOMO-1是自旋向上的, 而LUMO和LUMO+1是自旋向下的^[39]. 进一步的理论研究表明, 基于 NiCp_2 设计的结构不对称分子可以实现单分子自旋场效应晶体管^[40], 其电流的自旋极化方向和自旋极化率均可以通过偏压或栅压两种方法进行调控. 此外, 理论研究表明, 基于两个 NiCp_2 单元设计的双栅极分子器件具有多功能性能, 同时具有自旋过滤器、自旋阀以及可重构自旋逻辑运算等功能^[41]. 这表明, NiCp_2 是一个应用广泛的BMM分子. 为了探究其在热驱动自旋器件设计中的应用及性能, 在本工作中, 我们设计了基于 NiCp_2 的单分子器件, 并利用密度泛函理论结合非平衡格林函数方法理论研

究了分子器件的热驱动自旋输运性质. 我们的研究发现: 通过调节栅压, 该分子结可表现出自旋塞贝克效应并能产生纯自旋流, 以及近乎100%的热驱动自旋过滤效应. 该研究拓展了NiCp₂基BMM分子在多功能分子器件设计中的应用, 并为该类分子在热驱动分子自旋电子器件中的应用提供了理论参考.

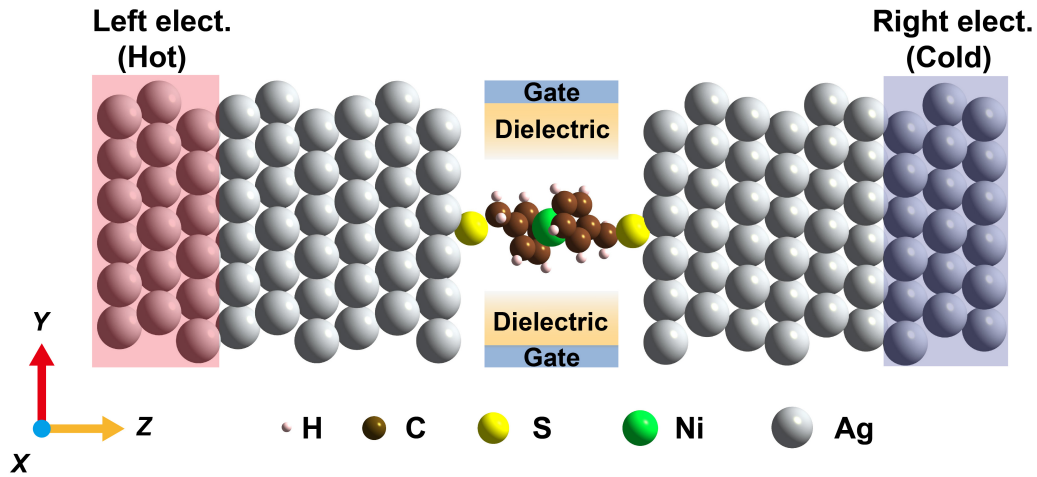


图 1 研究的单分子结示意图: 该分子结由位于两个Ag(111)电极之间的NiCp₂基BMM组成. 可以通过上下两个栅极为分子施加栅压.

Fig. 1. Schematic of the investigated single-molecule junction consisting of a NiCp₂-based BMM between two Ag(111) electrodes. The gate voltage can be applied by a dual-gate architecture.

2 理论模型与计算细节

研究的分子结如图1所示, 整个结构可分为三部分: 半无限左侧Ag(111)电极、中心区和半无限右侧Ag(111)电极. 中心区内包含一个1,1'-双(巯甲基)二茂镍分子(1,1'-bis(mercaptomethyl)nickelocene, BMMNiCp₂)分子通过巯基的硫原子化学吸附在左右Ag(111)电极表面的空位上. 电极通过 $4 \times 6 \times 3$ 的Ag(111)超胞构建. 分子结在 x 和 y 方向使用周期性边界条件. 由于电极超胞在 xy 平面具有较大的尺寸, 且只包含一个BMMNiCp₂分子, 因此, 可以认为构建的是一个单分子结. 为了通过栅压调控分子结的热驱动自旋输运性质, 我们在BMMNiCp₂分子上下各设置了一个金属栅极. 考虑到若采用与实验条件相当的介电层厚度, 则需构建横截面积显著增大的电极, 这将使后续第一性原理计算极为困难. 因此, 在模型中我们选用了高 κ 材料作为介电层, 并设置其介电常数为 $9.3 \epsilon_0$ 、厚度为2 Å. 尽管这些参数并不严格对应实际物理情形, 但对理解实验中栅极对分子能级的静电调控趋势仍具有指导意义. 例如, 在真实实验中采用更大的等效介电层厚度时, 需相应施加更高的栅压, 方能获得定性一致的结果. 同时, 研究中采用的是理想栅介质

模型, 假设介电层完美绝缘, 没有考虑左电极/右电极与栅极之间的漏电流.

首先对BMMNiCp₂自由分子的结构在QuantumATK软件包中进行优化^[42,43]. 然后, 移除分子硫醇末端基团上的氢原子, 将分子通过硫原子锚定在Ag(111)电极表面的空位上形成单分子结. 对于分子结的中心区域, 进一步进行结构弛豫以获得最优的S-Ag距离. 在该优化过程中, 中间分子及左右各电极中靠近分子的两个原子层被完全放开优化, 其它远离分子的电极原子层被限制为只能刚性移动以保持其块体结构. 结构优化的受力收敛标准为0.02 eV/Å.

在结构优化和后续的热驱动自旋输运性质的计算中, 均采用了自旋极化广义梯度近似(SGGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[44]. 对H、C、S、Ni原子使用双ζ加单极化(DZP)基组, 对Ag原子使用单ζ加单极化(SZP)基组. 经过收敛性测试后, 实空间网格的截断能设为300 Rydberg. 对电极的计算, k 点取样为 $6 \times 6 \times 120$, 对器件电子结构自洽计算, k 点取样为 6×6 . 为了确保透射谱的更好收敛性, 透射谱计算中 k 点取样为 9×9 . 在电子结构自洽循环计算中, 哈密顿量的收敛标准为 1.0×10^{-4} Hartree.

本工作采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的非平衡格林函数(nonequilibrium Green's function, NEGF)方法研究分子结的热驱动自旋输运性质^[45]. 当左电极温度(T_L)和右电极温度(T_R)不同时, 两电极之间便会存在温度梯度(假设 $T_L > T_R$, 则 $\Delta T = T_L - T_R > 0$). 此时, 塞贝克效应会使分子结中产生热驱动电流. 自旋分辨的热驱动电流可以通过以下公式计算^[46]

$$I_\sigma = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T_\sigma(E) [f_L(E, T_L) - f_R(E, T_R)] dE. \quad (1)$$

其中, σ 表示自旋向上或自旋向下电子, e 是电子电荷, h 是普朗克常数. 费米-狄拉克分布函数

$$f_{L/R}(E, T_{L/R}) = 1 / (1 + e^{(E - \mu_{L/R}) / k_B T_{L/R}}), \quad (2)$$

表示左(L)/右(R)电极中的电子分别在化学势 μ_L 、 μ_R 和温度 T_L 、 T_R 下的占据分布.

$$J_\sigma(E) = \frac{e}{h} [f_L(E, T_L) - f_R(E, T_R)] T_\sigma(E) \quad (3)$$

是自旋分辨的电流谱. 电荷流/电流(I_c)和自旋流(I_s)分别定义为

$$I_c = I_\uparrow + I_\downarrow, \quad (4)$$

$$I_s = I_\uparrow - I_\downarrow. \quad (5)$$

分子结自旋分量 σ 的塞贝克系数(S_σ)可通过以下公式获得^[47]

$$S_\sigma = -\frac{1}{eT} \frac{L_{1,\sigma}}{L_{0,\sigma}}. \quad (6)$$

其中, $L_{n,\sigma}(n=0,1)$ [48]表达式为

$$L_{n,\sigma}(\mu, T) = - \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \mu)^n \frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} T_{\sigma}(E) dE. \quad (7)$$

在此基础上, 为了描述分子结将温度梯度转换为电能及自旋流的能力, 分别定义电荷塞贝克系数(S_c)和自旋塞贝克系数(S_s) [49-51]

$$S_c = S_{\uparrow} + S_{\downarrow}, \quad (8)$$

$$S_s = S_{\uparrow} - S_{\downarrow}. \quad (9)$$

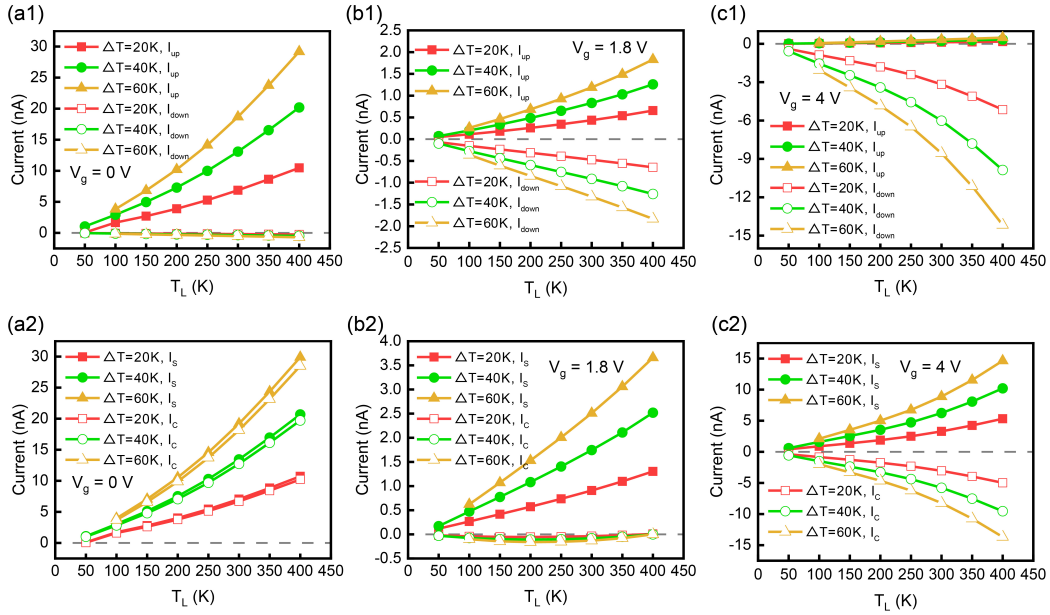


图 2 在不同栅压($V_g = 0, 1.8$ 和 4 V)和温差($\Delta T = 20, 40$ 和 60 K)下, 热驱动自旋向上电流 $I_{\uparrow}$ 、自旋向下电流 $I_{\downarrow}$ 、自旋流 I_s 和电荷流 I_c 随左电极温度 T_L 的变化关系.

Fig. 2. Thermal-driven spin-resolved current ($I_{\uparrow}$ and $I_{\downarrow}$), spin current (I_s), and charge current (I_c) versus T_L for different ΔT ($\Delta T = 20, 40$, and 60 K) under different gate voltages (a) $V_g = 0$ V, (b) $V_g = 1.8$ V, and (c) $V_g = 4$ V.

3 结果与讨论

首先, 我们研究了栅压对分子结热驱动自旋运输的影响. 图2给出了不同栅压($V_g = 0, 1.8$ 和 4 V)和不同温度梯度($\Delta T = 20, 40$ 和 60 K)下, 分子结的 I_{σ} 、 I_s 和 I_c 随 T_L 的变化. 如图2(a)所示, 当 $V_g = 0$ V时, 能够观察到显著的自旋向上电流 $I_{\uparrow}$ 流过分子结, 并且随着 T_L 和 ΔT 的增加不断增加. 当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$

K时, $I_{\uparrow} = 29.19$ nA. 但是, 自旋向下电流 $I_{\downarrow}$ 一直保持非常微弱, 并且受 T_L 和 ΔT 的影响非常小. 当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$ K时, $I_{\downarrow} = -0.71$ nA. 我们还发现, $I_{\downarrow}$ 与 $I_{\uparrow}$ 在分子结内的流动方向相反. 因此, 分子结的热驱动电子输运由自旋向上电流主导, 表现出显著的自旋向上热驱动自旋过滤效应. 此外, 分子结同时具有显著的自旋流 I_s 和电荷流 I_c , 且它们的大小接近相等.

从图2(b)可以看出, 随着栅压的增大, $I_{\uparrow}$ 显著降低, 与此同时, $I_{\downarrow}$ 明显增大. 当 $V_g = 1.8$ V时, $I_{\uparrow}$ 与 $I_{\downarrow}$ 大小相近方向相反. 当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$ K时, $I_{\uparrow} = 1.83$ nA, $I_{\downarrow} = -1.83$ nA. 此时, 分子结的热驱动电子输运由自旋向上电流和自旋向下电流共同主导. 更为有趣的是, 此时器件表现出显著的自旋塞贝克效应, 即流经分子结的只有自旋流 I_s , 而电荷流 I_c 非常小甚至可以忽略(当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$ K时, $I_s = 3.66$ nA, $I_c \simeq 0$ nA). 随着 T_L 和 ΔT 的增加, I_s 不断增加, 而 I_c 变化很小甚至可以忽略. 也就是说, 分子结的热驱动电子输运完全由自旋流主导, 电荷流被显著抑制. 这说明, BMMNiCp₂非常适合用来设计超低能耗的热驱动自旋电子器件.

当栅压继续增大至 $V_g = 4$ V时, 如图2(c)所示, $I_{\uparrow}$ 继续降低至可以忽略, 当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$ K时, $I_{\uparrow} = 0.48$ nA. 相反地, $I_{\downarrow}$ 继续显著增大, 当 $T_L = 400$ K和 $\Delta T = 60$ K时, $I_{\downarrow} = -14.16$ nA. 此时, 分子结的热驱动电子输运由自旋向下电流主导, 表现出显著的自旋向下热驱动自旋过滤效应. 另外, 分子结同时具有显著的自旋流 I_s 和电荷流 I_c , 且它们的大小相近方向相反. 与 $V_g = 0$ V时相比, $V_g = 4$ V时分子结电荷流的自旋极化由自旋向上转变为自旋向下, 且电荷流的方向发生了反向, 即通过栅压的调控可以实现分子结热驱动电荷流自旋极化方向和流动方向的反转.

为了理解栅压对分子结热驱动电荷流自旋极化特性、输运方向和自旋塞贝克效应的调控机制, 以 $T_L = 300$ K、温差 $\Delta T = 20$ K的情况为例(其它的 T_L 和 ΔT 均具有类似的情形), 图3给出了不同栅压($V_g = 0, 1.8$ 和 4 V)下零偏压自旋分辨电子透射谱 $T_{\sigma}(E)$ 、前线分子轨道能级以及电流谱 $J_{\sigma}(E)$. 在我们研究的分子结中, 左右电极由化学势相同的同种材料构成. 因此, 两个电极之间费米分布函数的差异仅由温度决定. 我们假设左电极温度高于右电极温度, 这将导致左右电极费米分布函数存在差异: 如图3(a-c)所示, 在费米能级(E_F)上方, 由于左电极温度高于右电极, 所以, $f_L - f_R > 0$. 因此, 电子从左电极向右电极扩散. 类似地, 在 E_F 下方, $f_L - f_R < 0$, 即电子从右电极向左电极扩散. 从图3可以看出, BMMNiCp₂分子结在 E_F 附近有两个宽的电子透射峰: E_F 下方的透射峰来自于自旋向上的输运通道, 主要由自旋向上的HOMO和HOMO-1分子轨道贡献; 而 E_F 上方的透射峰来自于自旋向下的输运通道, 主要由自旋向下的LUMO和LUMO+1分子轨道贡献. 从图3可以看出, 栅压对分子前线轨道的作用主要体现为静电效应,

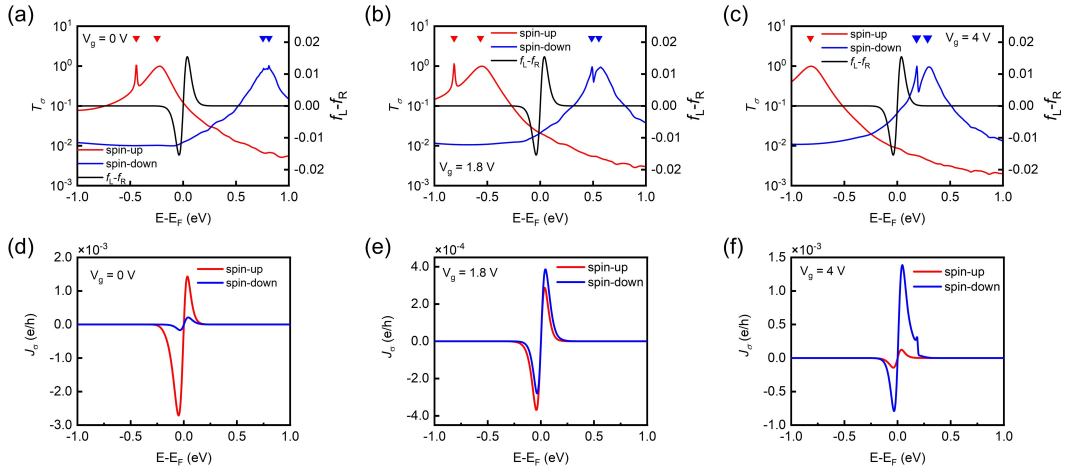


图 3 当左电极温度 $T_L = 300$ K、温差 $\Delta T = 20$ K 时，不同栅压下的(a-c)自旋分辨电子透射谱 $T_\sigma(E)$ 及(d-f)电流谱 $J_\sigma(E)$ ：(a, d) $V_g = 0$ V, (b, e) $V_g = 1.8$ V, (c, f) $V_g = 4$ V. (a-c)中倒三角符号表示前线分子轨道能级. 黑色实线表示左右电极费米分布函数之差.

Fig. 3. (a-c) Spin-resolved electronic transmission spectrum $T_\sigma(E)$ and (d-f) current spectrum $J_\sigma(E)$ at $T_L=300$ K and $\Delta T=20$ K for different gate voltages: (a, d) $V_g = 0$ V, (b, e) $V_g = 1.8$ V, and (c, f) $V_g = 4$ V. In (a-c), triangles denote the eigenvalues of the frontier molecular orbitals and the solid black lines show the difference $(f_L - f_R)$ of the Fermi-Dirac functions between the left and right electrodes.

即施加正栅压后分子前线能级向低能量移动. 具体地，HOMO-1, HOMO, LUMO及LUMO+1轨道在 $V_g = 0$ V 时能量分别为 -0.113 , -0.247 , 0.755 和 0.811 eV；在 $V_g = 1.8$ V 时能量分别降低为 -0.814 , -0.565 , 0.486 和 0.554 eV；而在 $V_g = 4.0$ V 时能量又分别进一步降低为 -1.084 , -0.822 , 0.182 和 0.286 eV. 通过对更多栅压下分子前线轨道数据的拟合表明，栅压对分子前线轨道的调控效率大约在 $13.2\% \sim 15.9\%$. 栅压对分子前线能级的调控作用进一步反映在透射谱和电流谱随栅压的变化中. 从图3(a)可以看出，当 $V_g = 0$ V 时， E_F 下方自旋向上的透射峰位于 -0.22 eV 处， E_F 上方自旋向下的透射峰位于 0.79 eV 处. 由于它们相对于 E_F 的位置不对称，自旋向上的透射峰距离 E_F 更近，而自旋向下的透射峰距离 E_F 较远，所以， $J_\downarrow$ 对电流的贡献可以忽略，此时分子结自旋向上的电流谱 $J_\uparrow$ 主导了热驱动电子输运(见图3(d)). 即，分子结的热驱动电荷流是自旋向上极化的，同时，电荷流是从左电极流向右电极. 当对分子结施加 $V_g = 1.8$ V 的栅压时，如图3(b)所示，分子轨道将相对于 E_F 下移，导致自旋向上的透射峰移动到 -0.55 eV 处，而自旋向下的透射峰移动到 0.57 eV 处. 两透射峰相对于 E_F 距离相近，所以，此时分子结的热驱动电子输运由 $J_\uparrow$ 和 $J_\downarrow$ 共同主导，两者贡献的电荷流方向相反且大小相近(见图3(e)). 所以，分子结的电荷流被极大的压制，而只有自旋流. 当栅压继续增大到 $V_g = 4$ V 时，如图3(c)所示， E_F 附近的前线分子轨道和电子透射峰继续

向下移动，导致自旋向上的透射峰移动到 -0.82 eV处，而自旋向下的透射峰移动到 0.30 eV处。因此，如图3(f)所示，此时分子结的热驱动电子输运由 $J_{\downarrow}$ 主导，而 $J_{\uparrow}$ 贡献几乎可以忽略。即，分子结的热驱动电荷流是自旋向下极化的，同时，热驱动电流是从右电极流向左电极。

上面的分析表明，对于BMMNiCp₂分子结，由于BMMNiCp₂分子的双极磁性特征， E_F 下方的HOMO和HOMO-1分子轨道与 E_F 上方的LUMO和LUMO+1分子轨道具有不同自旋特性。通过栅压调控前线分子轨道相对于 E_F 的位置，可以使自旋向上的HOMO和HOMO-1(或自旋向下的LUMO和LUMO+1)分子轨道位于 E_F 附近，从而使分子结具有完全自旋向上极化(或完全自旋向下极化)的热驱动电流；或者使自旋向上的HOMO和HOMO-1分子轨道与自旋向下的LUMO和LUMO+1分子轨道距离 E_F 相近，从而使分子结的热驱动电荷流被显著抑制，而仅存在自旋流，表现出完美的自旋塞贝克效应。这表明，在利用BMM分子构建的分子结中，可以通过栅压对自旋极化的分子轨道相对于 E_F 的位置进行调控，从而实现对分子结热驱动自旋输运的精确控制。

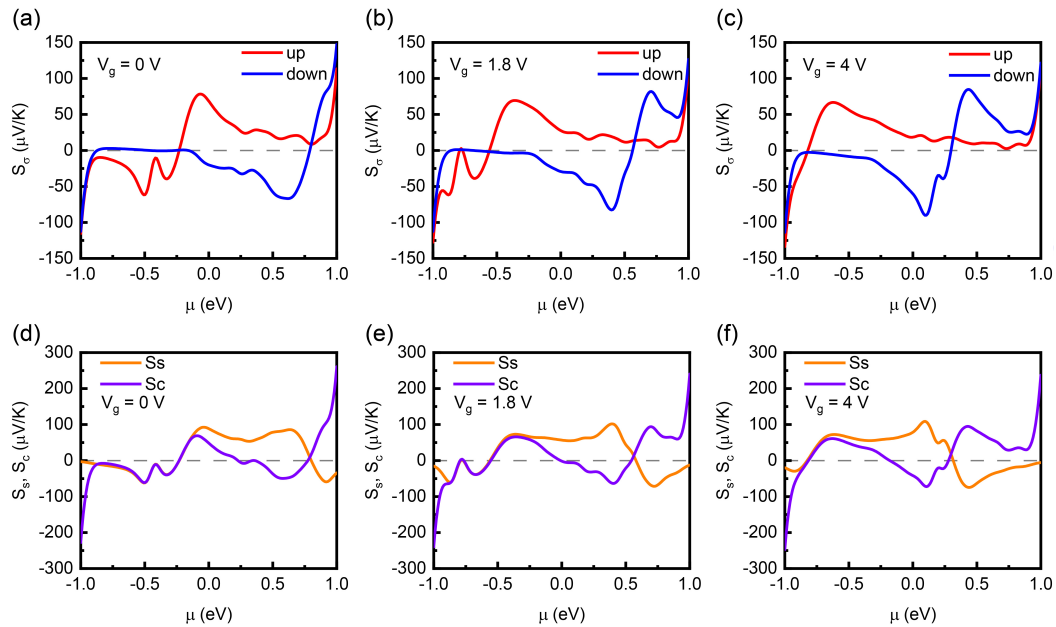


图 4 (a-c)自旋向上塞贝克系数 $S_{\uparrow}$ 和自旋向下塞贝克系数 $S_{\downarrow}$ 以及(d-f)自旋塞贝克系数 S_s 和电荷塞贝克系数 S_c 在室温和不同栅压 V_g 下随电极化学势 μ 的变化关系。

Fig. 4. (a-c) $S_{\uparrow}$ and $S_{\downarrow}$, (d-f) S_s and S_c as a function of the chemical potential μ at room temperature and under different gate voltages: (a, d) $V_g = 0$ V, (b, e) $V_g = 1.8$ V, and (c, f) $V_g = 4$ V.

塞贝克系数是衡量材料热电转换效率的重要指标。如图4所示，我们计算了室温($T=300$ K)下自旋分量塞贝克系数 $S_{\uparrow}$ 和 $S_{\downarrow}$ 以及自旋塞贝克系数 S_s 和电荷塞贝克系数 S_c 在不同栅压下随电极化学势 μ 的变化。从图

中可以看出, 不同栅压下, $S_{\uparrow}$ 、 $S_{\downarrow}$ 、 S_s 和 S_c 随 μ 的变化曲线的整体形貌非常相似. 栅压的主要作用是使曲线相对于 $\mu = 0$ eV的位置整体向左侧移动. 例如, 当 $V_g = 0$ V时, $S_{\uparrow}$ 在 $\mu = -0.07$ eV处具有最大值为78.4 μ V/K, $S_{\downarrow}$ 在 $\mu = 0.62$ eV处具有最大值为-66.9 μ V/K. 当 $V_g = 1.8$ V时, $S_{\uparrow}$ 在 $\mu = -0.36$ eV处具有最大值为69.4 μ V/K, $S_{\downarrow}$ 在 $\mu = 0.40$ eV处具有最大值为-82.7 μ V/K. 当 $V_g = 4$ V时, $S_{\uparrow}$ 在 $\mu = -0.62$ eV处具有最大值为66.7 μ V/K, $S_{\downarrow}$ 在 $\mu = 0.10$ eV处具有最大值为-90.1 μ V/K. 随着栅压的增大, $S_{\uparrow}$ 的最大值略有下降, 而 $S_{\downarrow}$ 略有上升. 由于栅压的上述移动效应, 当 $V_g = 0$ V时, 在 $\mu = 0$ eV处 $S_{\uparrow}$ 、 $S_{\downarrow}$ 、 S_s 和 S_c 的值分别为69.8 μ V/K、-20.4 μ V/K、90.2 μ V/K和49.4 μ V/K. 当栅压增大至1.8 V时, 在 $\mu = 0$ eV处 $S_{\uparrow}$ 、 $S_{\downarrow}$ 、 S_s 和 S_c 的值分别为28.1 μ V/K、-29.0 μ V/K、57.1 μ V/K和-0.9 μ V/K. 当栅压继续增大至4 V时, 在 $\mu = 0$ eV处 $S_{\uparrow}$ 、 $S_{\downarrow}$ 、 S_s 和 S_c 的值分别为18.6 μ V/K、-61.2 μ V/K、79.8 μ V/K和-42.6 μ V/K. 可以看出, E_F 处 S_s 的值总是大于 S_c , 表明BMMNiCp₂分子结中, 自旋塞贝克效应优于电荷塞贝克效应. 尽管当前体系的绝对塞贝克系数低于部分文献报道值 [38,51-53], 但其栅压可调的双极磁性特征为实现多功能自旋热电器件提供了独特的自由度, 且通过分子工程(如引入侧基或改变锚定基团)有望进一步提升其热电性能.

4 结论

本文基于第一性原理计算与非平衡格林函数方法, 系统研究了以双极磁性二茂镍(NiCp₂)分子为核心的单分子结在温度梯度驱动下的自旋输运性质. 研究揭示, NiCp₂分子中HOMO、HOMO-1与LUMO、LUMO+1具有相反的自旋极化取向, 这一独特的双极磁性电子结构为实现栅压对热自旋输运的灵活调控提供了物理基础. 通过栅压调控, 我们实现了该分子结在三种功能状态间的可控切换: (1)在零栅压或高栅压下, 分子结分别表现出近乎完全的自旋向上或自旋向下热驱动电流过滤效应, 电荷流呈现高度自旋极化; (2)在中等栅压(如1.8 V)下, 自旋向上与自旋向下通道的电荷贡献大小相等、方向相反, 电荷流被有效抑制, 而自旋流得以保留, 从而产生近乎理想的纯自旋流. 这一纯自旋流状态源于栅压对两类自旋分辨透射峰相对于费米能级位置的对称化调控, 体现了自旋塞贝克效应在分子尺度上的精准操控. 此外, 计算得到的自旋分辨塞贝克系数及自旋塞贝克系数表明, 该分子结在室温下具有显著的热电转换能力, 且其自旋塞贝克效应始终优于电荷塞贝克效应, 进一步证实了NiCp₂基分子在热驱动自旋器件中的优越性. 本研究不仅从理论上展示了单个双极磁性分子可通过栅压实现热驱动纯自旋流及热驱动电荷流自旋极化方向的反转, 也为设计低功耗、可重构的热驱动分子自旋电子器件(如热自旋逻辑单元和自旋基热电转换器)提供了可行路径和理论依据.

参考文献

- [1] Rocha A R, García-Suárez V M, Bailey S W, Lambert C J, Ferrer J, Sanvito S 2005 *Nat. Mater.* **4** 335
- [2] Pati R, Senapati L, Ajayan P M, Nayak S K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 100407
- [3] Hu G, Guo Y, Wei J, Xie S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165321
- [4] Hu G C, Zhang Z, Li Y, Ren J F, Wang C K 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057308
- [5] Wan H, Zhou B, Chen X, Sun C Q, Zhou G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 2570
- [6] Gu X R, Guo L D, Sun X N 2018 *Chin. Phys. B* **27** 107202
- [7] Zhang X W, Zhao H, Sang T, Liu X C, Cai T 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 017201
- [8] Qiu Z, Hou D 2019 *Chin. Phys. B* **28** 088504
- [9] Hao R, Zang R, Zhou T, Kang S, Yan S, Liu G, Han G, Yu S, Mei L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 037202
- [10] Hu G C, Miao Y Y, Timm C 2022 *Phys. Rev. B* **106** 144309
- [11] Xu X, Gao C, Emusani R, Jia C, Xiang D 2024 *Adv. Sci.* **11** 2400877
- [12] Jin W, Zhang G, Wu H, Yang L, Zhang W, Chang H 2023 *Nanoscale* **15** 5371
- [13] Yang J, Quhe R, Liu S, Peng Y, Sun X, Zha L, Wu B, Shi B, Yang C, Shi J, Tian G, Wang C, Lu J, Yang J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 25730
- [14] Wang Z Q, Li Y, Niu X, Wei M Z, Dong M M, Hu G C, Li Z L, Wang D, Wang C K, Zhang G P 2019 *Org. Electron.* **64** 7
- [15] Wu B, Quhe R, Yang J, Liu S, Shi J, Lu J, Du H 2021 *Adv. Theory Simul.* **4** 2000238
- [16] Li Y J, Chen L Y, Xia Y H, Zhao J M, Mu Y Q, Zhang G P, Song Y 2021 *Physica E* **134** 114896
- [17] Shi N P, Wang S X, Tang F, Wang Z Q, Huang H, Zhang G P 2023 *Phys. Lett. A* **474** 128827

- [18] Wang Z Q, Wei M Z, Dong M M, Hu G C, Li Z L, Wang C K, Zhang G P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 17650
- [19] Gani M, Shah K A, Parah S A 2023 *IEEE T. Nanotechnol.* **22** 641
- [20] Liu W, Lv X, Zhou M, Meng Y, Zheng Y 2024 *Physica B* **689** 416148
- [21] Luo K, Chen X R 2024 *New J. Phys.* **26** 093030
- [22] Tomasello R, Fang B, Artemchuk P, Carpentieri M, Fasano L, Giordano A, Prokopenko O V, Zeng Z M, Finocchio G 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 024043
- [23] Wang S X, Kong Y Q, Zhang S Y, Wang M L, Wei M Z, Wang C K, Zhang G P 2024 *ACS Appl. Mater. Inter.* **16** 55813
- [24] Wang S X, Kong Y Q, Wang M L, Wei M Z, Wang C K, Zhang G P 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 083502
- [25] Zhao W, Zou D, Yang C L, Sun Z 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8862
- [26] Wang Z Q, Tang F, Dong M M, Wang M L, Hu G C, Leng J C, Wang C K, Zhang G P 2020 *Chin. Phys. B* **29** 067202
- [27] Zhang G P, Sun Y Z, Shi N P, Yu C J, Kong Y Q, Huang H, Wang Z Q 2023 *Chin. J. Chem. Phys.* **36** 707
- [28] Pulizzi F 2012 *Nat. Mater.* **11** 367
- [29] Dieny B, Prejbeanu I L, Garello K, Gambardella P, Freitas P, Lehndorff R, Raberg W, Ebels U, Demokritov S O, Akerman J, Pirro P, Adelmann C, Anane A, Chumak A V, Hirohata A, Mangin S, Valenzuela S O, Onbaşlı M C, d'Aquino M, Prenat G, Finocchio G, Lopez-Diaz L, Chantrell R, Chubykalo-Fesenko O, Bortolotti P 2020 *Nat. Electron.* **3** 446
- [30] Wang S, Ren C, Li Y, Tian H, Lu W, Sun M 2018 *Appl. Phys. Express* **11** 053004
- [31] Uchida K I, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778

- [32] Bauer G E, Saitoh E, Van Wees B J 2012 *Nat. Mater.* **11** 391
- [33] Adachi H, Uchida K i, Saitoh E, Maekawa S 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 036501
- [34] Uchida K I 2021 *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **97** 69
- [35] Li P, Ellsworth D, Chang H, Janantha P, Richardson D, Shah F, Phillips P, Vijayasarathy T, Wu M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 242412
- [36] Jiang Y, Guo Y D, Lin L Y, Yan X H 2022 *Nanoscale* **14** 10033
- [37] Hu Y, Li X, Li Q, Yang J 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202205036
- [38] Hu Y, Liu S, Huang J, Li X, Li Q 2023 *Nano Lett.* **23** 7890
- [39] Zhang G P, Mu Y Q, Wei M Z, Wang S, Huang H, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2105
- [40] Zhang G P, Zhang C R, Kong Y Q, Wang S X, Liu M, Song Y 2025 *Langmuir* **41** 25618
- [41] Zhang G P, Zhang C R, Kong Y Q, Wang S X, Wang C K, Song Y 2026 *Langmuir* DOI: 10.1021/acs.langmuir.6c02047
- [42] QuantumATK version P-2019.03, Synopsys QuantumATK (<https://www.synopsys.com/manufacturing/quantumatk.html>) (accessed July 17, 2026)
- [43] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, Wellendorff J, Schneider J, Gunst T, Verstichel B, Stradi D, Khomyakov P A, Vej-Hansen U G, Lee M E, Chill S T, Rasmussen F, Penazzi G, Corsetti F, Ojanperä A, Jensen K, Palsgaard M L N, Martinez U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 015901
- [44] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [45] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [46] Meir Y, Wingreen N S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2512
- [47] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727

- [48] Sivan U, Imry Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 551
- [49] Chen X, Liu Y, Duan W 2018 *Small Methods* **2** 1700343
- [50] Wu D D, Fu H H, Liu Q B, Wu R 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10603
- [51] Farghadan R, Ildarabadi F 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035430
- [52] Liu N, Zhu L, Yao K L 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 145102
- [53] Yang P, Pan H, Li J, Dong Y, Wang Y, Wang Y, Hou S 2026 *J. Mater. Chem. C* **14** 630

录用稿件，非最终出版稿

Gate-voltage-tunable thermally driven pure spin current and spin-polarized current in a nickelocene-based bipolar-magnetic-molecule junction*

ZHANG Congrong¹⁾ KONG Yaqi¹⁾ WANG Shaoxian¹⁾ WANG Ziqun^{2),†} ZHANG Guangping^{1),‡}

1) (*School of Physics and Optoelectronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)

2) (*School of Opto-electronic Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)

Abstract

The conversion of waste heat into spin signals at the molecular scale is a key goal in spin caloritronics. Using first-principles density functional theory (DFT) and nonequilibrium Green's function (NEGF) method, we investigate thermally driven spin transport in a single-molecule junction based on a nickelocene (NiCp₂) bipolar magnetic molecule (BMM), where the occupied and unoccupied molecular orbitals near the Fermi energy possess opposite spin polarizations. A dual-gate architecture enables efficient electrostatic tuning of the frontier orbitals relative to the Fermi energy.

Our calculations reveal three distinct transport regimes controlled by the gate voltage V_g . At $V_g = 0$, the junction exhibits a strongly spin-up-polarized current ($I_{\uparrow} = 29.19$ nA, $I_{\downarrow} = -0.71$ nA at $T_L = 400$ K, $\Delta T = 60$ K), giving nearly 100% spin-up filtering. At $V_g = 1.8$ V, the spin-up and spin-down contributions

* Support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22573060) and Shandong Provincial Natural Science Foundation (Grant No. ZR2025MS101) is gratefully acknowledged.

† Corresponding author. E-mail: wangziqun@uzz.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangguangping@sdsu.edu.cn

become almost equal and opposite ($I_{\uparrow} = 1.83$ nA, $I_{\downarrow} = -1.83$ nA), resulting in nearly complete suppression of the charge current ($I_c \simeq 0$) while a pure spin current of $I_s = 3.66$ nA persists. This arises from gate-induced symmetrization of the HOMO-/HOMO-1-derived (spin-up) and LUMO/LUMO+1-derived (spin-down) transmission peaks relative to the Fermi energy. At $V_g = 4$ V, the spin-down channel dominates ($I_{\downarrow} = -14.16$ nA, $I_{\uparrow} = 0.48$ nA), reversing both the spin-polarization direction and the current flow. Quantitative analysis shows that gate voltage shifts the molecular levels with an efficiency of 13.2%–15.9% per volt.

We further evaluate the Seebeck coefficients. At room temperature and $V_g = 1.8$ V, the values at the Fermi energy are $S_{\uparrow} = 28.1$ $\mu\text{V/K}$, $S_{\downarrow} = -29.0$ $\mu\text{V/K}$, $S_s = 57.1$ $\mu\text{V/K}$, and $S_c = -0.9$ $\mu\text{V/K}$. The spin Seebeck coefficient consistently exceeds the charge counterpart, confirming superior spin-dependent thermoelectric conversion. Although the absolute values are one order of magnitude lower than some reported systems—due to the relatively smooth change in transmission spectra—this points to future optimization via molecular engineering (e.g., side groups or anchor modification) to enhance the transmission slope near the Fermi energy.

In conclusion, our work demonstrates that a single BMM junction can be gate-tuned among three functional modes: spin-up filtering, pure spin-current generation, and spin-down filtering with reversed current. The generation of pure spin current without charge current, and thus without Joule heating, makes NiCp₂-based BMMs promising for ultra-low-power molecular spin caloritronic devices, such as thermal spin logic and spin-based thermoelectric converters.

Keywords: Spin Seebeck effect, Bipolar magnetic molecule, Spin-polarized current, Spin current, First-principles calculation, Nonequilibrium Green’s function method

