

碳基分子磁隧道结的设计和自旋输运性质研究*

邸茂云¹⁾ 李鹏乐¹⁾ 付林^{2)†} 许永杰³⁾ 李瑾⁴⁾ 邝亚飞¹⁾ 胡季帆^{1)‡}

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2) (复旦大学物理学系, 上海 200433)

3) (江苏开放大学教育学院, 南京 210036)

4) (太原科技大学能源与材料工程学院, 太原 030024)

(2025年7月5日收到; 2025年9月1日收到修改稿)

分子磁隧道结作为一种新型磁隧道结, 在提升器件的隧道磁阻和优化双自旋过滤效应方面具有独特优势. 通过裁剪 6,6,12-石墨炔获得纳米点, 并与锯齿型石墨烯纳米带组合设计了两类纯碳基分子磁隧道结. 利用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法计算了基于 6,6,12-石墨炔分子磁隧道结器件的自旋相关输运性质. 结果表明, 两类器件都获得了巨大的隧道磁阻值, 其最高数值可达到 $10^9\%$ 量级. 此外, 两类器件都获得了完美的双自旋过滤效应. 对于中心纳米点为六元环终端的这类分子磁隧道结, 其自旋过滤效应除了可以通过偏压实现调控, 还可以通过外磁场改变电极的磁化方向有效调控, 从而具备双场调控的特性, 这在实际应用中具有更广泛的适用性. 值得注意的是, 中心纳米点是六元环终端的分子磁隧道结中电子态密度非常小, 使其工作电流低至 10 pA 量级, 这在降低器件功耗方面具有重要优势. 这些有趣的现象表明, 基于 6,6,12-GY 的纯碳基分子磁隧道结在来自旋电子器件中具有潜在的应用价值.

关键词: 6,6,12-石墨炔纳米点, 锯齿型石墨烯纳米带, 隧穿磁阻效应, 自旋过滤效应**PACS:** 72.25.-b**DOI:** 10.7498/aps.74.20250880**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250880

1 引言

自旋电子学对于未来电子器件的发展具有深远的意义^[1,2], 比如非易失性信息存储设备和自旋场效应晶体管等应用, 这吸引了许多科学家的关注. 磁隧道结 (magnetic tunnel junctions, MTJs) 是一种重要的自旋电子器件, 其核心部分是由两层铁磁 (ferromagnetic, FM) 金属作为电极, 中间夹着绝缘势垒层 (insulating barrier layer, I) 组成的三明治结构, 其形式可表示为 FM/I/FM. 隧道磁阻 (tunneling magnetoresistance, TMR) 效应和自

旋过滤效应是衡量 MTJs 器件性能的两个重要参数, 得到了广泛的研究^[3-5]. Yuasa 等^[6] 研究了 Fe/MgO/Fe 的 MTJ 表明, 其 TMR 可达 220%. Dai^[7] 研究了 Fe/PbTiO₃/Fe 的 MTJ, 研究表明器件的 TMR 高达 700%. 进一步, 还可以采用范德瓦耳斯材料作为势垒材料来构建 MTJ. Hu 等^[8] 构建了 Au/GdI₂/Au 垂直范德瓦耳斯结, 在高偏压和大温度梯度下获得了高达 29000% 和 3600% 的 TMR, 并且获得了接近 100% 的自旋极化率 (SP). 可以发现, 绝缘势垒层在 MTJs 性能中起到重要作用, 而在传统的 MTJs 中, 绝缘层多选择了 Al₂O₃, MgO 或者 Y₂O₃ 等金属氧化物. 为了获得具有更高 TMR

* 山西省基础研究计划 (批准号: 202203021222202, 202203021212324)、来晋工作优秀博士奖励资金 (批准号: 20232053, 20232054)、山西省高等学校科技创新项目 (批准号: 2022L304) 和太原科技大学科研启动基金 (批准号: 20222049, 20222037).

† 通信作者. E-mail: fulin@fudan.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hujifan@tyust.edu.cn

以及大 SP 的器件, 研究者关注了分子 MTJs (molecular magnetic tunnel junctions, MMTJs), 在这种器件中量子输运占据主导作用. Li 等^[9]以 γ -石墨炔 (γ -graphyne, γ -GY) 纳米点作为势垒设计了 MMTJs, 计算结果表明 TMR 高达 $10^8\%$ 量级, 并且获得了 100% 或者 -100% 的 SP. 因此, 寻找优良的纳米点作为势垒材料并构建 MMTJs, 是获得高 TMR 和 SP 的有效途径.

石墨烯是人们在实验中发现并稳定制备的第一种二维材料, 它是 2004 年 Geim 和 Novoselov 采用机械剥离的方法从石墨中成功剥离出的单原子层厚度的结构^[10]. 由于其具有独特的物理和化学性质, 比如高的载流子迁移率^[11]、大的自旋扩散长度^[12], 因此备受科学家们关注. 通过裁剪石墨烯可以获得一维石墨烯纳米带 (graphene nanoribbons, GNRs), 根据边界种类的不同 GNRs 主要分为两种类型: 扶手椅型 GNRs (armchair graphene nanoribbons, AGNRs) 和锯齿型 GNRs (zigzag graphene nanoribbons, ZGNRs). ZGNRs 的边界碳原子均来自于同一套子晶格, 存在局域电子态, 即边界态, 而这些电子态密度从边缘位置向其中心方向会呈现指数级衰减^[13]. 因为 ZGNRs 独特的边缘构型, 其边界态会引入自旋极化, 这使其成为自旋电子器件潜在的候选材料. 2012 年, 比利时 Rao 等^[14]通过常用的两种径向剪开多壁碳纳米管的方法获得了高氧含量和近乎本征的 GNRs. 其磁性结果表明: 本征的 GNRs 在 5 K 时出现了明显的铁磁性, 而其磁有序行为直到室温条件下仍能存在. 因此, 具有优异导电性同时具备铁磁性的 ZGNRs 可以作为 MTJs 器件中的电极材料.

碳的同素异形体很多, 其中石墨炔 (GY) 材料具有类石墨烯的狄拉克锥结构, 使其成为研究的热门材料. GY 是在 1987 年由 Baughman 等^[15]首次提出, 它是由 sp 和 sp^2 杂化的碳原子共同组成的纳米材料. 鉴于两种杂化具有不同的排列方式, GY 具有多种同素异形体, 比如 α -GY, β -GY, γ -GY 和 6,6,12-GY. 其中, γ -GY 表现出半导体性, 其他三种 GY 表现出半金属性; 6,6,12-GY 具有矩形原胞, 其他三种具有六角原胞^[16]. GY 类石墨烯的能带结构使其具有优异的电学特性, 成为构建自旋电子器件的热门材料. 王天会等^[17]通过连接石墨烯纳米带与石墨炔纳米带, 探讨了石墨烯-石墨炔-石墨烯结构作为共振隧穿晶体管通道的可行性. 而对

于隧穿晶体管的核心功能部件隧道结, 研究人员对石墨炔应用的可行性进行了更广泛的研究. Cao 等^[18]采用石墨烯和 GY 构建异质结, 结果表明磁阻率可以达到 $10^4\%$, 并且 SP 可以达到 99%. Li 等^[19]构建了锯齿形 γ -GY 纳米带器件, 获得 $10^3\%$ 量级的 TMR, SP 最大可达 100%. 可以发现, 这些研究中实现的磁阻率仍然偏低, 而在被广泛研究的不同石墨炔结构中, 6,6,12-GY 因兼具狄拉克锥特征、各向异性等丰富物性而备受关注. 因此, 我们选择 6,6,12-GY 并通过裁剪为量子点的方式获得带隙, 用于中心散射区的势垒材料. 综上, 构建基于 6,6,12-GY 的 MMTJ 有望获得具有高性能的自旋相关输运性质.

本文通过裁剪 6,6,12-GY 获得其纳米点, 并与 ZGNRs 组合构建了不同构型的 MMTJs. 计算结果表明, 所有器件都获得非常大的 TMR 值 ($\geq 10^8\%$), 并且获得 $\pm 100\%$ 的双自旋过滤率. 此外, 还实现了栅压以及外磁场对 MMTJs 器件的 SP 效应的双场调控, 从而为器件的实际应用奠定了基础. 通过计算器件的透射谱和投影态密度, 本文进一步阐明了器件自旋相关输运性质的微观物理机制. 本文工作对于碳材料在自旋电子学器件和分子器件中的应用具有深远的物理意义.

2 模型和计算方法

2.1 模型

我们构建了两种类型的基于 6,6,12-GY 的 MMTJs, 它们由左电极、中心散射区和右电极组成, 如图 1 所示. 其中, 左右电极采用相同铁磁性的 ZGNRs, 同时通过裁剪 6,6,12-GY 获得其纳米点用作中心散射区势垒材料, 如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 我们将器件标记为 $M1n$ 和 $M2n$ ($n = 1, 2, 3$), n 表示中心散射区的纳米点单元结构的数量, 如图 1(c) 所示. 两类器件中, 中心散射区和电极的连接方式相同, 都是六元环连接, 而纳米点的终端却不相同. 在 $M1n$ 器件中, 纳米点的终端是氢钝化边缘碳原子, 但是在 $M2n$ 器件中, 纳米点的终端是氢钝化六元环碳原子. 为了获得稳定的器件, 所有碳原子都采用氢原子钝化. 鉴于 FM 电极的磁化方向可以是平行排列或者是反平行排列, 因此 $M1n$ 和 $M2n$ 都有自旋平行构型 (parallel spin configurations, P) 和自旋反平行构型 (antiparallel spin

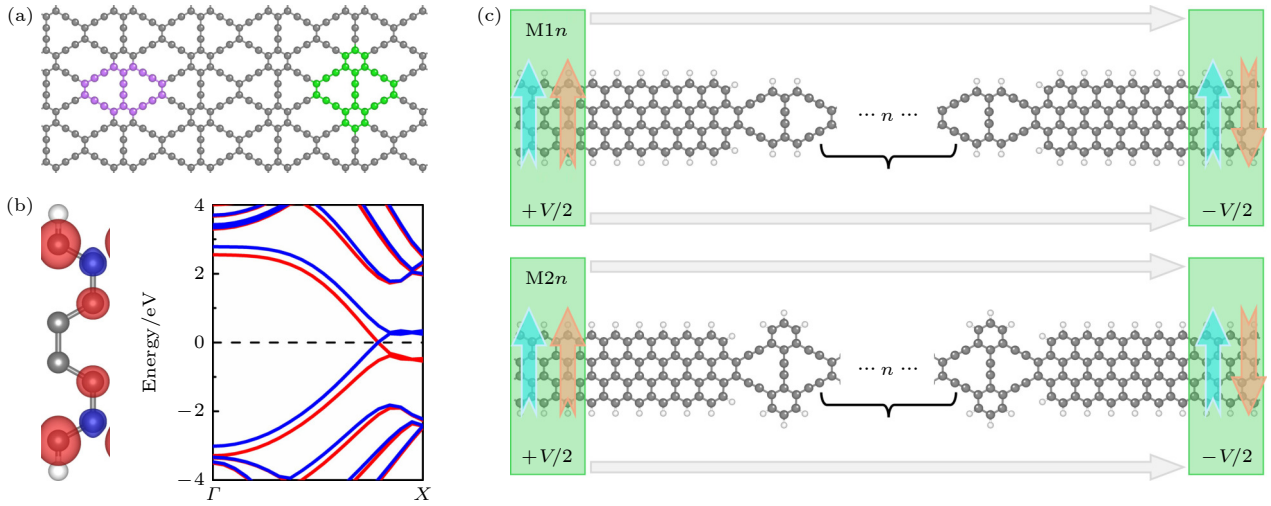


图1 器件各组分和器件整体的结构图 (a) 6,6,12-GY的结构图, 紫色和绿色碳原子表示裁剪的两种不同纳米点类型; (b) ZGNRs的自旋差分电荷和能带结构图, 红色和蓝色表示净自旋向上或自旋向下; (c) 设计的两种类型的MMTJs

Fig. 1. Structure of MMTJs and its isolated components: (a) The structure of 6,6,12-GY, and purple and green atoms show two kinds of nanodots; (b) the spin difference densities and band structures of ZGNRs, where the red (blue) regions and the corresponding lines represent the spin-up (down) components; (c) the schematic diagrams of two kinds of MMTJs.

configurations, AP). 此外, 器件的各组分材料都具有垂直于 z 轴的镜面对称性, 这使得构建的器件具有对称性.

2.2 计算方法

本文利用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算方法对结构进行优化^[20], 采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件. 计算参数详情: 交换关联泛函选用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)-Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) 泛函^[21], 截断能设置为 600 eV, 力收敛标准设置为 $-0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. 考虑到器件的输运方向是 z 轴, 为了避免周期结构的层间相互作用, 在 x 和 y 轴方向设置了 15 Å 的真空层.

利用 DFT 与非平衡格林函数 (nonequilibrium Green's function, NEGF) 相结合的方法, 我们研究了 MMTJs 的自旋输运现象, 采用 NANDCAL 软件包. 基组选用双轨道基矢加极化 (double- ζ plus polarization, DZP), 布里渊区的 k 点采用 Monkhorst-Pack scheme 组合的 $1 \times 1 \times 100$ 网络基矢取样. 首先, 根据 Landauer-Büttiker 公式^[22] 计算了所有器件在偏压 V_b 下的自旋极化电流 I_σ :

$$I_\sigma = (e/h) \int T_\sigma(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE, \quad (1)$$

其中 $\sigma = \uparrow$ (自旋向上) 或者 \downarrow (自旋向下), e 是电子

电荷, h 是普朗克常数, $T_\sigma(E)$ 是自旋相关传输系数, $f_{L(R)}$ 是左 (右) 电极费米-狄拉克分布函数. Landauer-Büttiker 公式已经被广泛地用于计算自旋相关的输运性质^[23,24].

所有器件在 P 和 AP 构型下的总电流定义为

$$I^P = I_\uparrow^P + I_\downarrow^P \text{ 或 } I^{AP} = I_\uparrow^{AP} + I_\downarrow^{AP}, \quad (2)$$

其中 I_σ^P 和 I_σ^{AP} 是指相应的自旋极化电流. 在零偏压或者有限偏压下, TMR 的数值定义为

$$\eta_m = [T^P(E_F) - T^{AP}(E_F)] / T^{AP}(E_F) \quad (V_b = 0),$$

或

$$\eta_m = [I^P - I^{AP}] / I^{AP} \quad (V_b \neq 0), \quad (3)$$

其中 E_F 是费米能级; $T^P(E_F)$ 和 $T^{AP}(E_F)$ 是 P 和 AP 构型下的总传输系数, 为两种自旋取向条件下的和: $T^P(E_F) = T_\uparrow^P(E_F) + T_\downarrow^P(E_F)$ 和 $T^{AP}(E_F) = T_\uparrow^{AP}(E_F) + T_\downarrow^{AP}(E_F)$. 在零偏压或者有限偏压下, SP 的数值定义为

$$\eta_s^P = [T_\uparrow^P(E_F) - T_\downarrow^P(E_F)] / [T_\uparrow^P(E_F) + T_\downarrow^P(E_F)],$$

$$\eta_s^{AP} = \frac{T_\uparrow^{AP}(E_F) - T_\downarrow^{AP}(E_F)}{T_\uparrow^{AP}(E_F) + T_\downarrow^{AP}(E_F)} \quad (V_b = 0);$$

或

$$\eta_s^P = [I_\uparrow^P - I_\downarrow^P] / [I_\uparrow^P + I_\downarrow^P],$$

$$\eta_s^{AP} = [I_\uparrow^{AP} - I_\downarrow^{AP}] / [I_\uparrow^{AP} + I_\downarrow^{AP}] \quad (V_b \neq 0). \quad (4)$$

3 结果和讨论

为了证实器件的自旋构型, 计算了两个代表性器件的自旋差分密度, 如图 2 所示. 自旋差分密度通过如下公式获得: $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$, 其中 ρ_{\uparrow} 和 ρ_{\downarrow} 分别表示自旋向上和自旋向下的自旋密度. 从图 2 可以看出, 净自旋主要分布在电极和缓冲层的边缘碳原子上并保持铁磁态, 这源于 ZGNRs 不饱和的 π 轨道. 而中心纳米点散射区的净自旋接近零, 可以忽略不计. 综上, ZGNRs 和 6,6,12-GY 量子点的磁性都被很好地保留, 这导致器件具有两种不同的自旋构型, 即 P 和 AP 构型. 鉴于此, 我们计算了所有器件在 P 和 AP 构型下的能量差. 不同构型下的能量差最大为 0.158 eV, 表明两电极的自旋相互作用非常小, 即在很小的外部作用下电极的磁化方向就可以改变. 在实验中, 常用的实现手段是施加外磁场^[25-27], 对于 MMTJs, 可以参照传统 MTJs 对两个铁磁层的处理, 利用钉扎效应实现两侧电极的 P 或 AP 构型, 有望实现器件的磁性调控. 总之, 在两电极的磁化方向发生变化时, 相应的自旋相关输运现象会被观察到.

由于器件需要在偏压下进行工作, 因此我们给出了器件 M1n 和 M2n 在 P 和 AP 构型下, 总电流随偏压变化的曲线图, 如图 3 所示. 总体来说, 和 M1n 器件相比较, M2n 器件无论在 P 构型还是 AP 构型下, 总电流都比较小, 甚至会小 10^4 数量级. 对于 M1n 器件而言, 在低偏压条件 ($|V_b| < 0.25$ V), P 和 AP 构型下的电流趋势完全不同. 具体来说, P 构型时, 随着偏压的增加, 总电流接近线性增加, 且随着纳米单元数 n 的增加, 总电流增

加. 但在 AP 构型时, 随着偏压的增加, 总电流几乎不变化, 接近 $0 \mu\text{A}$. 该结果表明, 在 P 构型时, 器件 M1n 电子输运表现出金属行为, 但在 AP 构型时, 器件 M1n 的电子输运却表现出绝缘行为. P 构型时, 左右电极有相同的能带结构, 即输运通道匹配, 电子可以从左电极隧穿到右电极, 形成电流. 但是 AP 构型时, 左右电极的磁化方向相反, 在小偏压时, 左电极和右电极形成的输运通道不匹配, 导致电流接近 $0 \mu\text{A}$ ^[28]. 随着偏压的增加, 当偏压 $|V_b| > 0.25$ V 时, AP 构型的器件中左右电极相同自旋方向的输运通道出现重叠, 使得器件中形成电流, 总电流出现了明显的增加. 随着纳米点单元数 n 的增加, P 构型的总电流表现出多样性, 即随着 n 的增加 M11, M12, M13 的大小关系不确定; AP 构型的总电流表现为: $M11 > M12 \approx M13$, 即 n 的增加导致总电流的降低.

对于 M2n 器件而言, 两种构型下的总电流随着纳米单元数 n 的增加而减小. P 构型下, 当 $n = 1$ 时, I - V 曲线表现出线性增加, 但是当 $n > 1$ 时, I - V 曲线随着偏压的增加先增加而后在某一临界值处下降. AP 构型下, 随着 n 的增加, 器件的总电流迅速衰减至接近零. 综上, 纳米点单元数 n 和终端结构都对器件的总电流有明显的影响作用. 从获得总电流的角度而言, 纳米点单元数量 n 的增加会减小器件的总电流, 这可能是由于势垒宽度增加的原因. 此外, 中心散射区纳米点的六元环终端被氢钝化会严重减弱器件的总电流, 这可能是由于中心势垒增大导致.

TMR 值可以直观地明确 P 和 AP 构型下总电流的差别, 如图 4 所示. 对于器件 M1n 和 M2n 而言, 所有器件在极小偏压下都获得了 $\geq 10^8\%$ 量

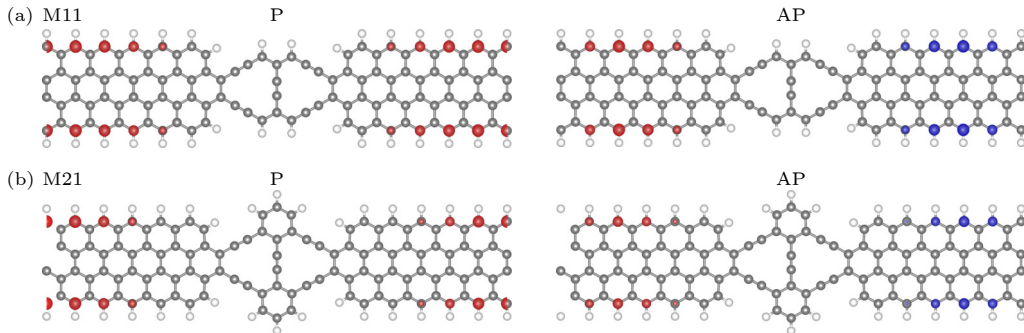


图 2 P 和 AP 构型下的自旋差分密度 (a) 器件 M11; (b) 器件 M21. 红色和蓝色表示净的自旋向上和自旋向下分量. 等值面设置为 $\pm 0.008 e/\text{\AA}^3$

Fig. 2. Spin difference densities $\Delta\rho$ of the P and AP spin configurations: (a) M11 device; (b) M21 device. The red and blue colors represent the spin-up and spin-down components. The isosurface values are taken as $\pm 0.008 e/\text{\AA}^3$.

级 TMR 值, 而且 $n = 3$ 时, 可以获得最大的 TMR 值 (M13 器件, $4.8 \times 10^8\%$; M23 器件, $1.3 \times 10^9\%$). 相比于之前关于碳基 MTJs 的研究, 本文获得的 TMR 值高一个数量级以上, 比如 ZGNRs 和 GY 纳米带异质结中的 $10^6\%$ ^[29], 石墨烯和 BN 范德瓦耳斯异质结中的 $10^6\%$ ^[30] 等. 对于 M1n 器件而言, 其非常小偏压下的 TMR 可以达到 $10^8\%$ 量级, 且随着施加偏压增大会迅速减小. 值得注意的是,

对于器件 M2n 而言, 当 $|V_b| < 0.25$ V, 所有器件都可以获得 $10^8\%$ 数量级以上的 TMR 值, 极小偏压的 TMR 更是达到 $10^9\%$ 量级. 此外, TMR 值随着纳米点单元数量 n 变大而增大. 因此, 我们构建的两类 MMTJs 器件在较宽的偏压范围内都可以获得稳健且显著的 TMR 值, 这对于基于 6,6,12-GY 的异质结在自旋电子器件中的应用提供了理论支撑.

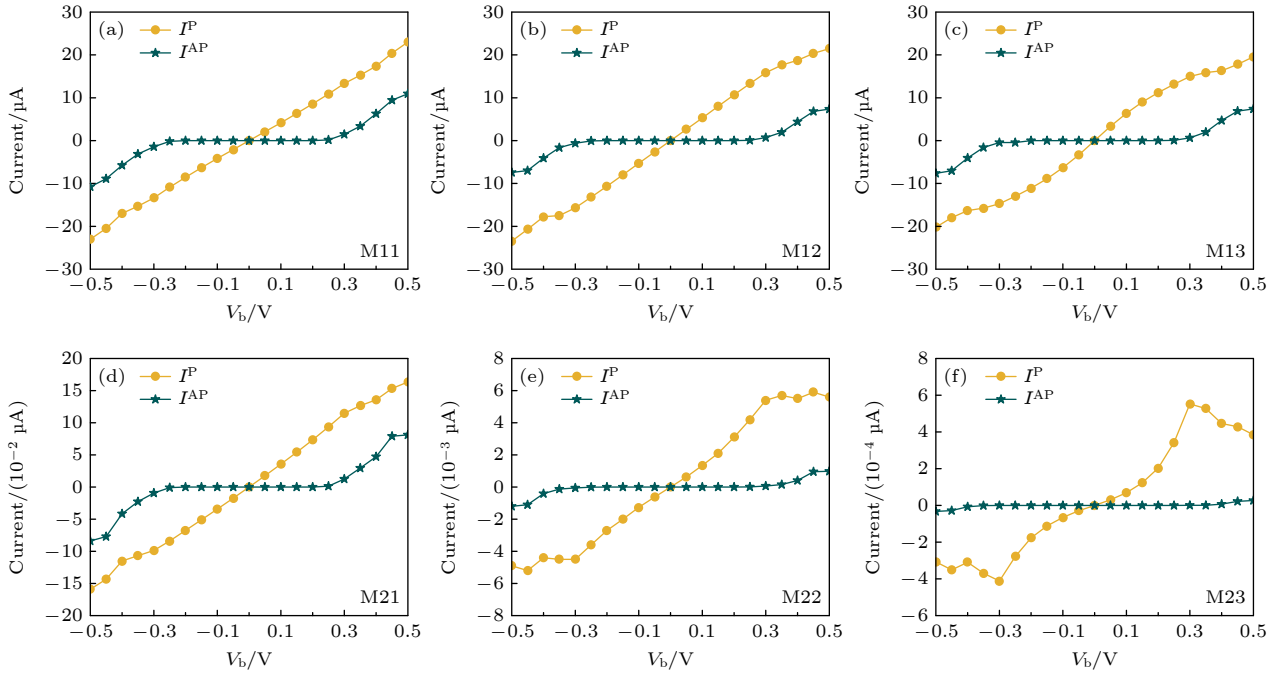


图 3 P 和 AP 构型下的总电流 (a)–(c) 器件 M1n; (d)–(f) 器件 M2n

Fig. 3. Total currents of the P and AP spin configurations: (a)–(c) M1n devices; (d)–(f) M2n devices.

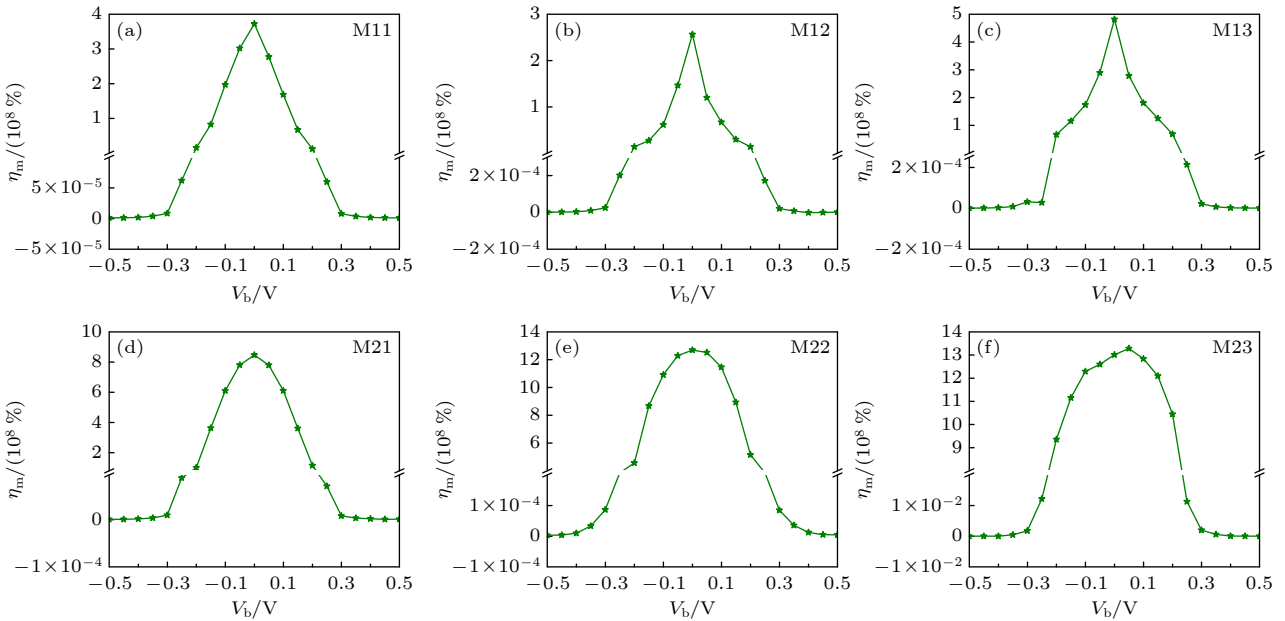


图 4 器件在整个偏压下的 TMR 曲线图 (a)–(c) 器件 M1n; (d)–(f) 器件 M2n

Fig. 4. TMR curves of devices in whole bias voltage: (a)–(c) M1n devices; (d)–(f) M2n devices.

我们进一步研究了自旋极化电流的变化趋势. 对于器件 $M1n$ 而言, 无论是 P 构型还是 AP 构型, 随着纳米点单元数 n 的增加, I_σ - V 曲线的变化趋势相类似. 从图 5(a)—(c) 可以看出, P 构型时, 总体上随着偏压的增加 I_\uparrow 和 I_\downarrow 都增加, 只是增加的

幅度不相同, 也就是说 I_\uparrow - V 和 I_\downarrow - V 曲线的斜率不同. 该结果导致 M1 器件在 P 构型时, SP 比较小 (约 36%), 如图 6(a)—(c) 所示. 值得注意的是, 当电极磁化方向相反 (AP 构型) 且 $|V_b| > 0.25$ V 时, 负偏压下只有自旋向上的电流, 而自旋向下的电流

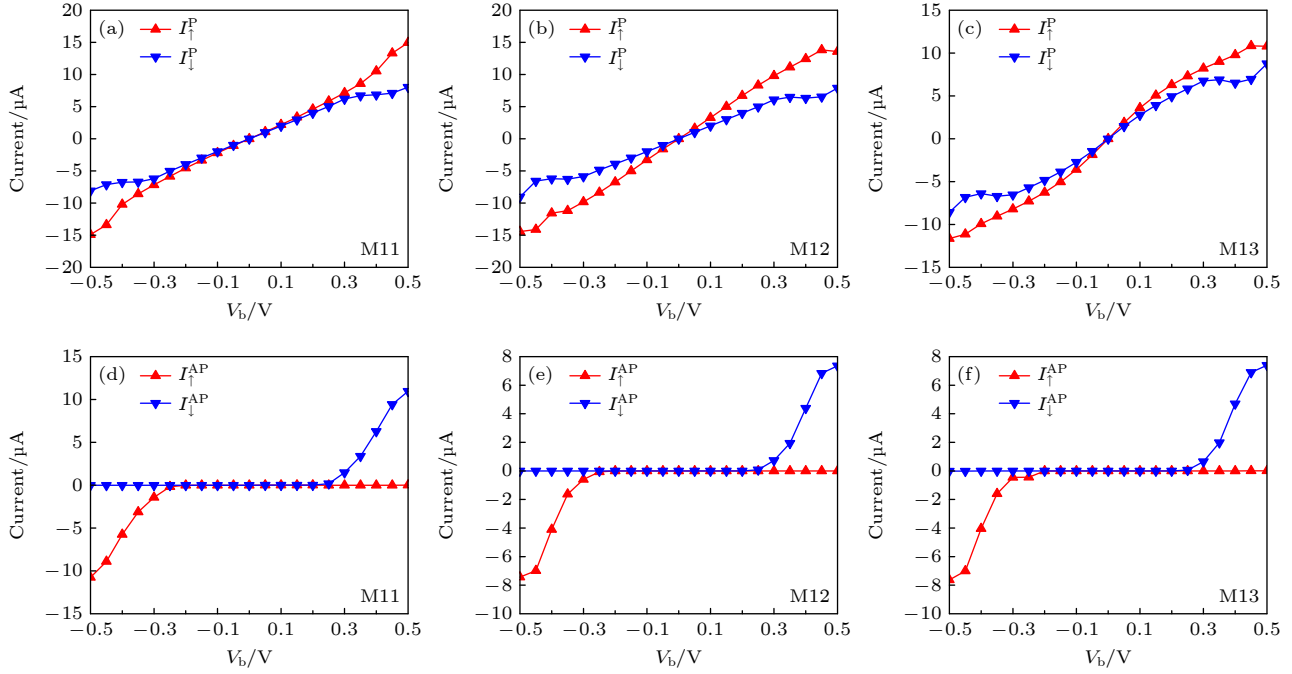


图 5 器件 $M1n$ 的自旋电流 (a)—(c) P 构型; (d)—(f) AP 构型
 Fig. 5. Spin currents of $M1n$ devices: (a)—(c) P spin configurations; (d)—(f) AP spin configurations.

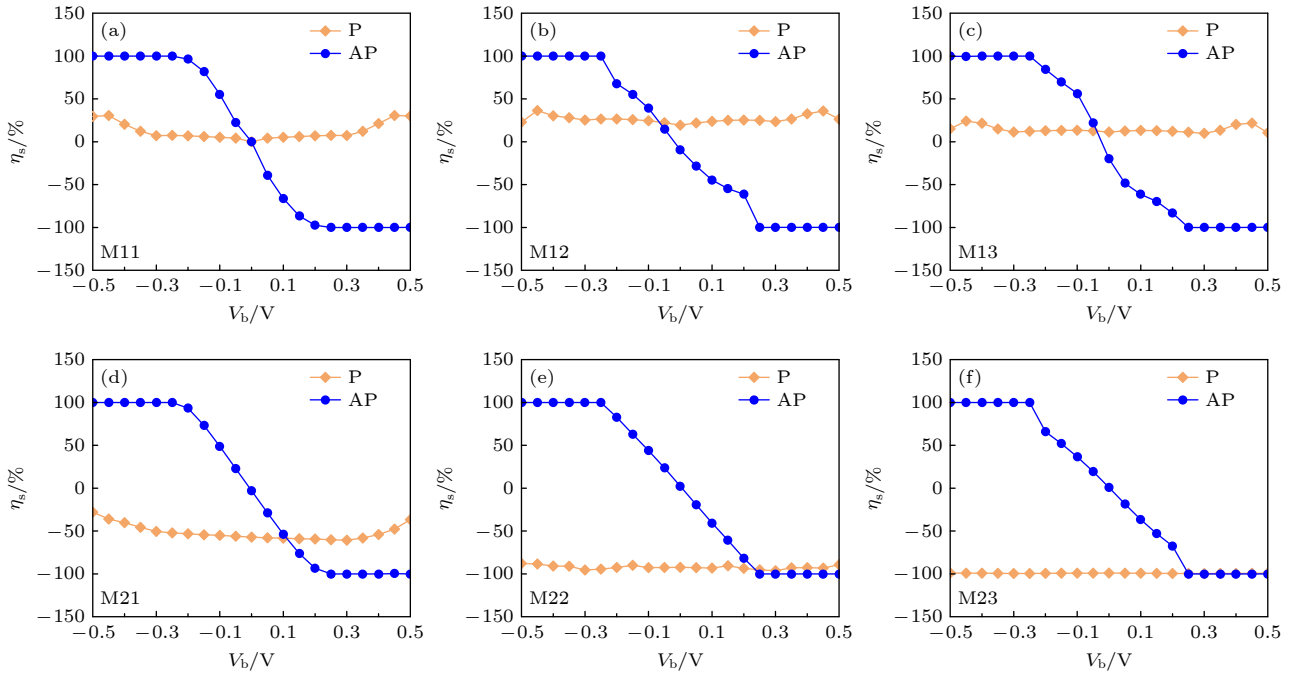


图 6 器件在不同偏压下的自旋极化率 (a)—(c) 器件 $M1n$; (d)—(f) 器件 $M2n$
 Fig. 6. Spin polarization ratios of devices at different bias voltage: (a)—(c) $M1n$ devices; (d)—(f) $M2n$ devices.

一直接近 $0 \mu\text{A}$; 正偏压下只有自旋向下的电流, 而自旋向上的电流接近 $0 \mu\text{A}$, 如图 5(d)—(f). 该现象表明在 AP 构型下, SP 达到 100% 或 -100%, 器件 $M1n$ 表现出了双自旋过滤效应, 即可以通过调控偏压获得不同取向的净自旋流. 这种方法已经被许多研究者证实^[31,32].

对于器件 $M2n$ 而言, 从图 7 可以看出, AP 构型下的 $I_{\sigma}-V$ 曲线与 $M1n$ 器件的结果相类似, 但是 P 构型下出现了不同的现象. 在 P 构型时, 随着纳米点单元数的变化, 自旋向下的电流总体随着偏压的增加先增加后减小. 而对于自旋向上的电流情况则相对复杂一些: 当 $n = 1$ 时, 电流随着偏压的增加明显增加; 随着 n 的增加, 电流随偏压增加的幅度迅速降低, 当 $n = 3$ 时自旋电流接近于 $0 \mu\text{A}$. 因此, 随着 n 的增加, SP 会迅速增大到接近 -100%, 即可以通过增加纳米点单元数量 n 获得完美自旋过滤效应, 如图 6(d)—(f) 所示. 总之, 对于器件 $M2n$, 其 AP 构型可以实现双自旋过滤, 而 P 构型可以通过改变纳米点单元数 n 获得一种取向的净自旋电流. 总结 $M1n$ 和 $M2n$ 两类器件的表现可以得出结论, 通过调控偏压和中心散射区纳米点单元数量 n 能够获得完美 (双) 自旋过滤效应.

为了阐明不同器件自旋相关输运性质的机理, 本文计算了它们的自旋相关的透射谱和投影

态密度 (projected density of states, PDOS), 如图 8—图 11 所示. 从图 8 可以看出, $M1n$ 器件透射谱的整体表现非常相似. 在 P 构型下, 随着偏压窗的增加, 透射系数逐渐增加 (图 8(a)、图 8(c) 和图 8(e)), 对应的电流 I 表现出随偏压增加而变大的特征. 但是, 对于 AP 构型的 $M1n$ 器件而言, 在小偏压窗内, 透射系数非常小, 接近零. 只有当偏压窗增加到 0.25 V 时, 随着偏压的增加透射系数才逐渐增加, 也就是出现更多的有效传输通道. 因此, AP 构型时, 低偏压下的电流接近于 0, 只有 $|V_b| > 0.25 \text{ V}$ 时电流才随着偏压的增加而增加. 因为 P 和 AP 构型在小偏压下的透射系数表现出明显的差别, 所以诱导了该偏压范围内显著的 TMR 效应.

对于器件 $M2n$ 而言, 可以看出所有器件的透射系数都非常小, 这导致器件 $M2n$ 的电流远小于 $M1n$ 器件的电流. 这是由于器件电子态密度非常低导致了传输通道的电子透射系数非常小. 从图 9(a)、图 9(c) 和图 9(e) 可以看出, P 构型下随着偏压窗的增大, 透射系数增大, 即有效传输通道增多导致电流的增加. 但随着 n 的增加, 有效传输通道明显减少, 这使得电流随着 n 增加反而减小. 从图 9(b)、图 9(d) 和图 9(f) 可以看出, 在 AP 构型时透射系数极其小. 当偏压窗口很大时, 由于费米能

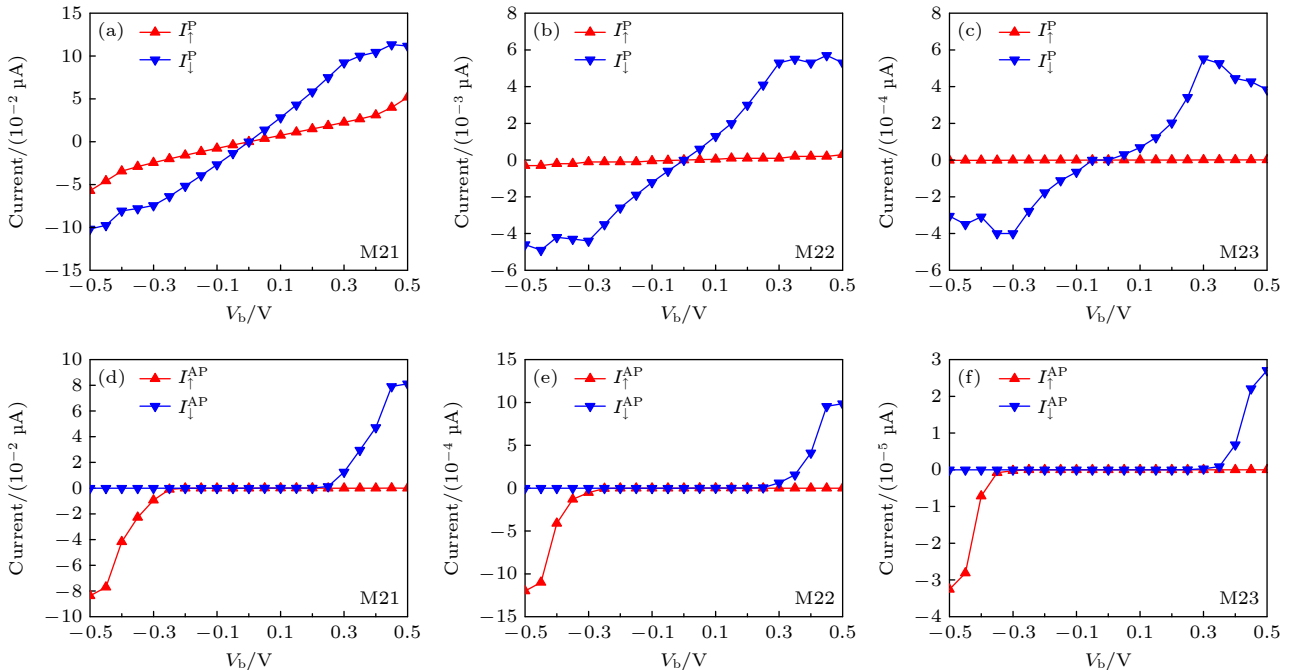


图 7 器件 $M2n$ 的自旋电流 (a)—(c) P 构型; (d)—(f) AP 构型

Fig. 7. Spin currents of $M2n$ devices: (a)—(c) P spin configurations; (d)—(f) AP spin configurations.

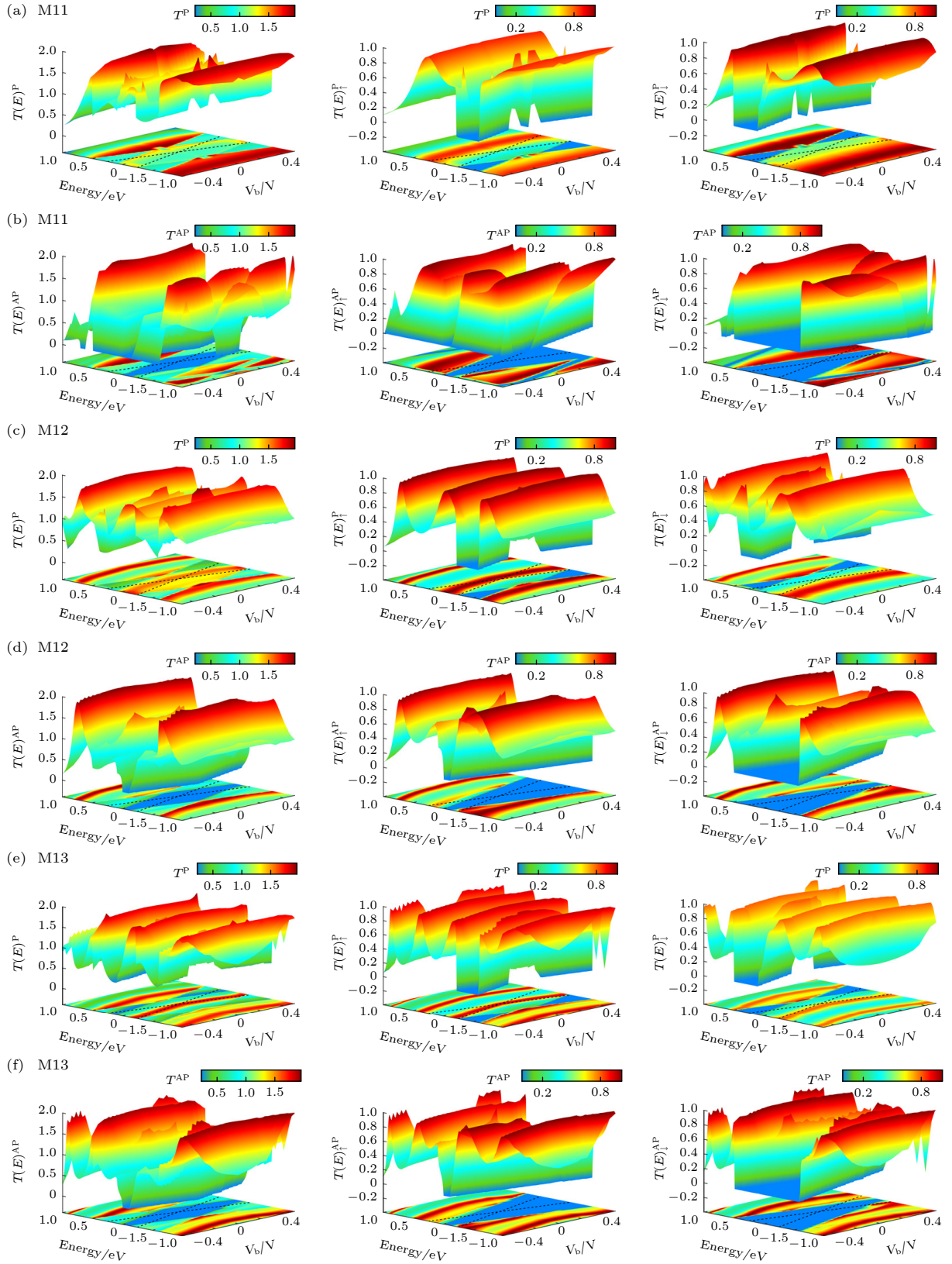


图 8 器件 $M1n$ 在 P 和 AP 构型下的自旋相关透射谱, 虚线表示偏压窗 (a) M11, (c) M12 和 (e) M13 在 P 构型下的透射谱; (b) M11, (d) M12 和 (f) M13 在 AP 构型下的透射谱

Fig. 8. Spin-resolved transmission spectra of $M1n$ devices in P and AP spin configurations, the black dash lines indicate the bias window. The P configurations of (a) M11, (c) M12 and (e) M13; AP configurations of (b) M11, (d) M12 and (f) M13.

级的平移,引起透射谱的移动,导致偏压窗内出现了有效的传输通道.随着 n 的增加,大偏压窗内有效的传输通道越来越少,导致器件表现出非常小的电流.由于P和AP构型下,有效传输通道存在显

著的差别,这导致器件 $M2n$ 具有非常显著的TMR值.而且,随着 n 的增加,器件在较宽偏压下的TMR值达到 $10^9\%$ 数量级,这对未来寻找高灵敏度等器件提供了思路.

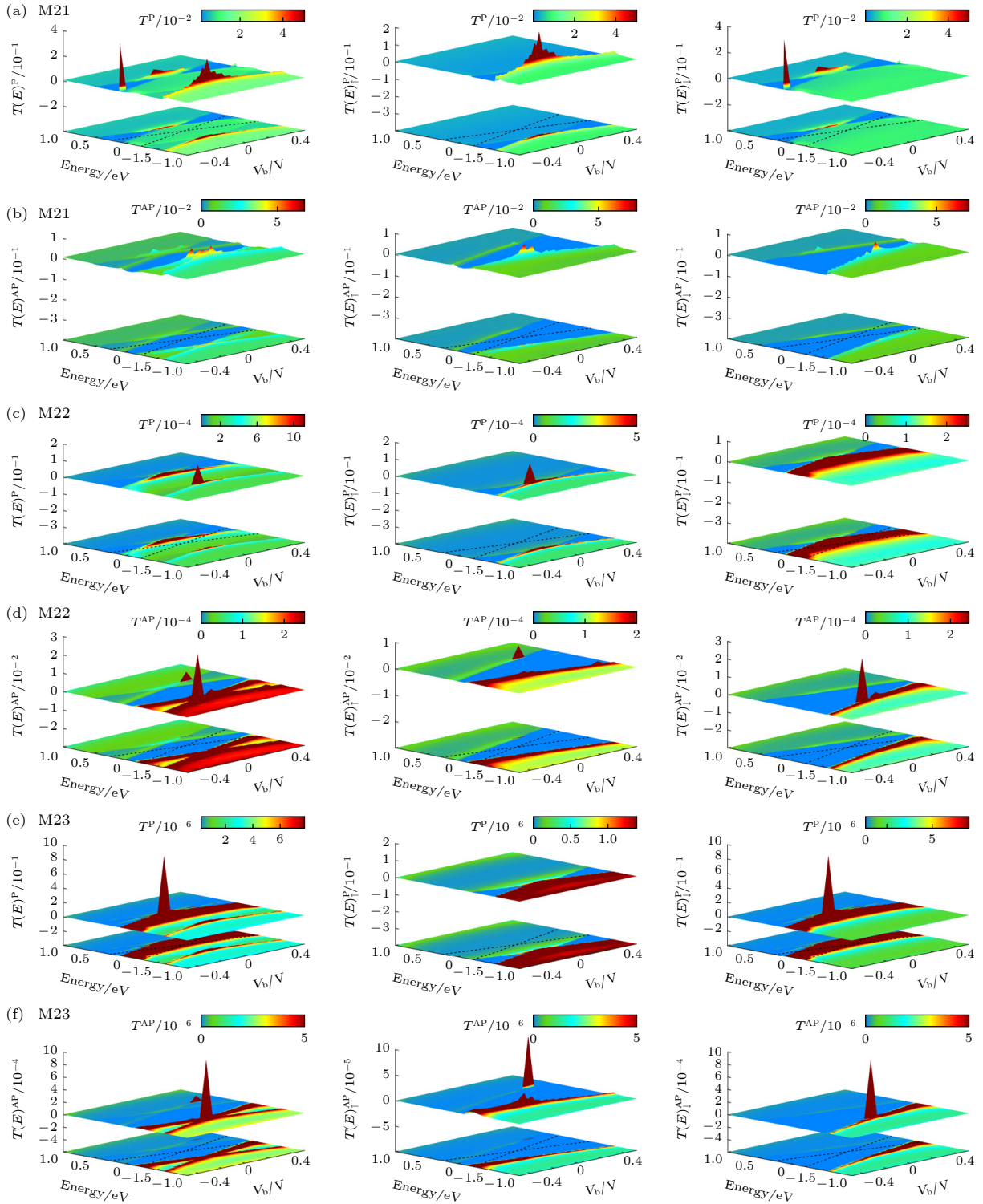


图9 器件 $M2n$ 在P和AP构型下的自旋相关透射谱,虚线表示偏压窗 (a) M11, (c) M12和 (e) M13在P构型下的透射谱; (b) M11, (d) M12和 (f) M13在AP构型下的透射谱

Fig. 9. Spin-resolved transmission spectra of $M2n$ devices in P and AP spin configurations, the black dash lines indicate the bias window. The P configurations of (a) M21, (c) M22 and (e) M23; AP configurations of (b) M21, (d) M22 and (f) M23.

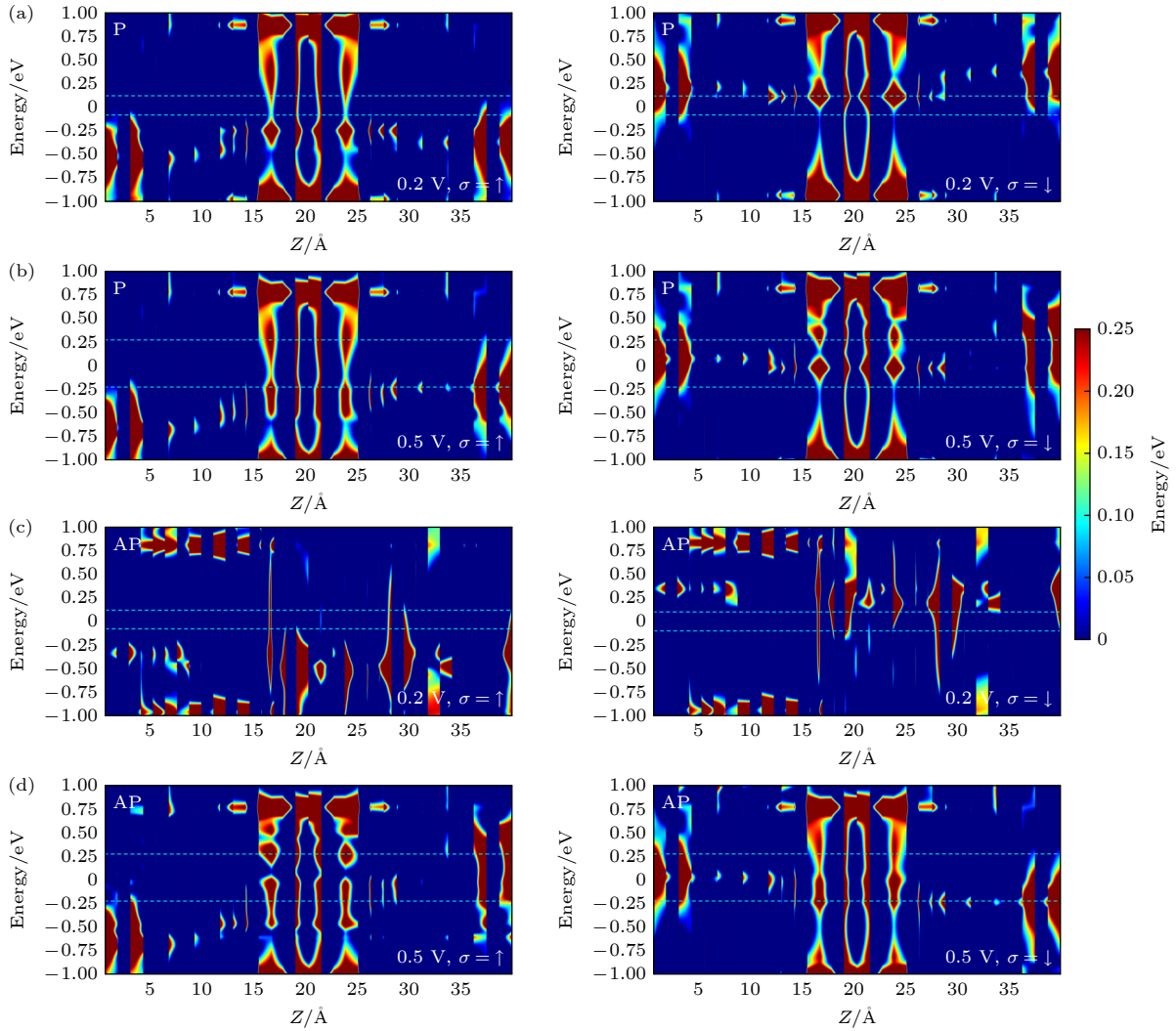

 图 10 器件 M11 在 P 和 AP 构型下的 PDOS 图 (a), (c) $V_b = 0.2$ V; (b), (d) $V_b = 0.5$ V

 Fig. 10. PDOS of the M11 device in P and AP spin configurations: (a), (c) $V_b = 0.2$ V; (b), (d) $V_b = 0.5$ V.

此外, 自旋流的物理机制也可以通过透射谱阐明. 对于器件 M1 n 而言, 在 P 构型下, 所有器件的自旋向上和自旋向下传输通道是打开的, 使得电子可以从电极穿过中心散射区形成自旋流. 不过两种自旋取向的传输通道相差比较少, 这导致自旋向上和自旋向下的电流差别比较小. 因此, 器件 M1 n 在 P 构型时, SP 比较小. 相比之下, 在 AP 构型时, 正偏压窗内只有自旋向下的电流传输通道, 而负偏压下只有自旋向上的传输通道. 也就是说, 通过调控偏压可以获得自旋取向单一的自旋流. 因此, 在 AP 构型时, 大偏压下的器件 SP 值为 100%, 出现了自旋过滤效应. 随着 n 的增加, 器件 M1 n 的电流变化趋势非常相近. 相比较器件 M1 n 而言, 器件 M2 n 出现了一些不同的现象. 在 P 构型时, 器件 M21 的自旋向上和自旋向下的传输通道都是打

开的, 这导致随着偏压的增加, 自旋向上和自旋向下电流都会增加, 只是增加的快慢程度有些许差别. 但是, 随着 n ($n = 2, 3$) 的增加, 自旋向上的传输通道极速减少, 但打开的自旋向下传输通道仍然比较多. 这导致了器件 M22 和 M23 出现非常大的 SP 值, 且 M23 表现出完美的单自旋过滤效应. 器件 M2 n 在 AP 构型下的透射谱与器件 M1 n 类似. 也就是说, 在正偏压下只有自旋向下的传输通道, 在负偏压下只有自旋向上的传输通道, 这导致了大偏压下 $\pm 100\%$ 的 SP 值. 由于器件 M23 在 P 和 AP 构型下都出现了 100% 或 -100% 的 SP 值, 因此该器件表现出了完美的双自旋过滤效应. 综上, 通过控制偏压或者中心散射区的宽度可以实现两类器件中完美的双自旋过滤效应, 我们构建的器件在自旋过滤器件中具有很好的应用前景.

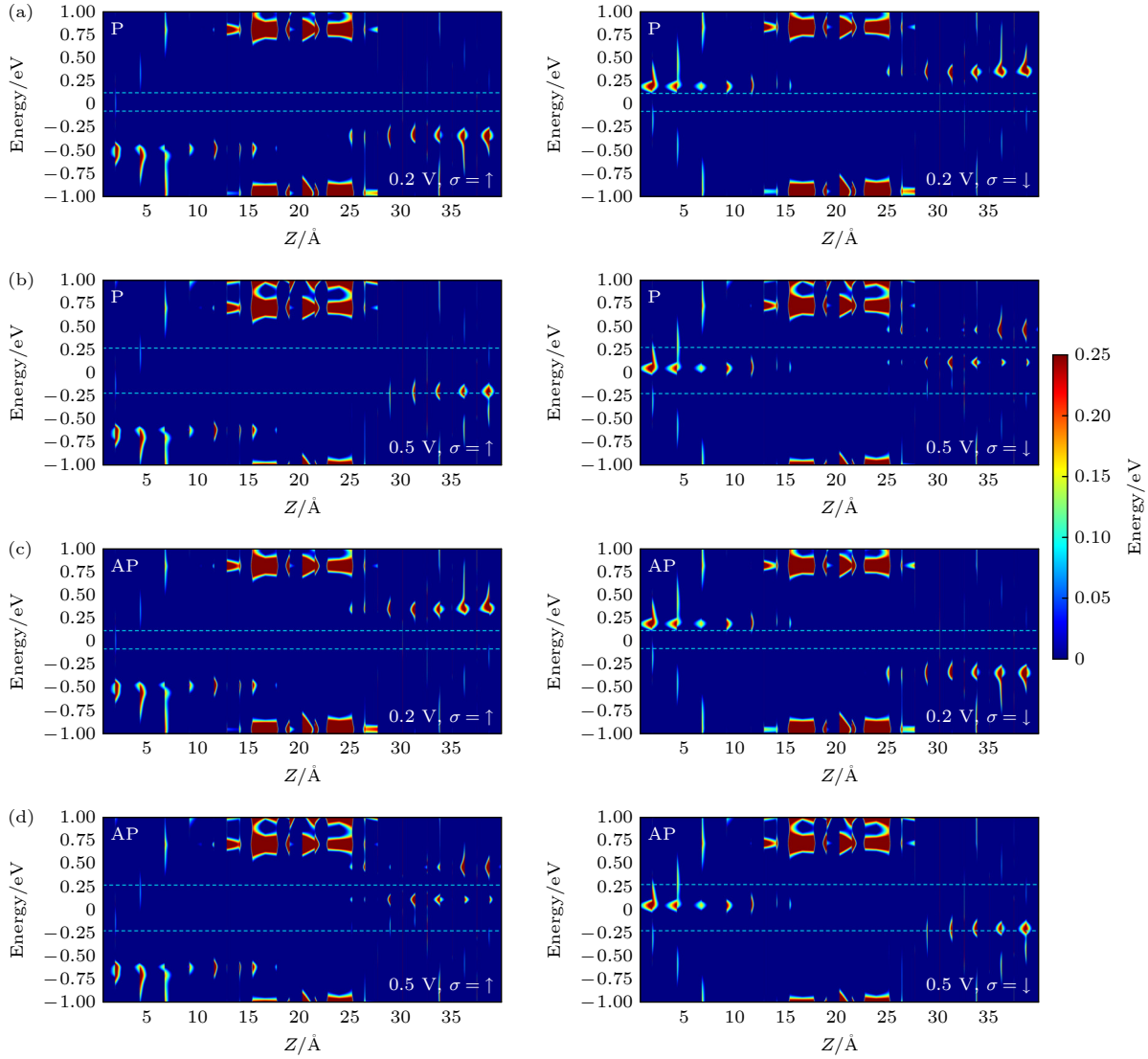

 图 11 器件 M21 在 P 和 AP 构型下的 PDOS 图 (a), (c) $V_b = 0.2 \text{ V}$; (b), (d) $V_b = 0.5 \text{ V}$

 Fig. 11. PDOS of M21 device in P and AP spin configurations: (a), (c) $V_b = 0.2 \text{ V}$; (b), (d) $V_b = 0.5 \text{ V}$.

图 10 和图 11 给出了器件的 PDOS 图, 通过这些物理图像可以进一步阐明器件中自旋相关的输运性质. 本文给出了两个代表性器件在 P 和 AP 构型下, 两个不同正偏压窗的 PDOS 图像. 对于器件 M11 而言 (图 10), 整个中心散射区域均存在电子态密度, 也就是可以为电子的传输提供通道. 相比较 0.2 V 的结果, 给器件施加 0.5 V 偏压时, 进入偏压窗的电子态密度增加, 即有效的传输通道增加, 这可以使更多的自旋电子从左电极通过中心区进入右电极, 形成自旋流. 这与前面的自旋流结果是一致的, 具体来说即 $I_{0.5 \text{ V}} > I_{0.2 \text{ V}}$. 此外, 在 P 构型下, 左电极、中心散射区和右电极的区域都存在明显的电子态密度, 因而器件中的电子可以从左电极传输到右电极, 形成自旋流, 如图 10(a) 和

图 10(b) 所示. 但是, 在 AP 构型下, 从自旋向上传输通道可以看出, 左电极几乎没有有效的传输通道, 导致电子无法传输. 然而, 对于自旋向下传输通道而言, 整个器件都存在有效的传输通道, 出现了自旋向下的电流. 具体来说, 在 AP 构型的正偏压下, 只存在自旋向下的电流, 而自旋向上的电流为零, 如图 10(c) 和图 10(d) 所示. 因此, 器件 M11 在 AP 构型下表现出了自旋过滤效应.

相比较器件 M11, 器件 M21 出现了明显不同的结果. 在图 11 中, 蓝色区域表示电子势垒. 从图 11 可以看出, 器件 M21 无论是在 P 还是 AP 构型下, 其中心散射区都存在势垒, 这不利于电子的传输. 尽管施加偏压使得器件左右电极的费米能级发生移动, 但是器件中的电子态密度仍然相当低,

导致器件的电流非常小, 该结论在器件 M22 和 M23 也相同, 这和我们上文中提到的结果相一致. 一方面, 相对于 M1 n 而言, M2 n 中心散射区的势垒明显比较大, 也就是说, 后者电子态密度分布被极大限制 (几乎没有), 从而导致极少的输运通道, 对应于器件整体的电流很小. 另一方面, 对于器件 M1 n 而言, 其散射区的石墨炔纳米点终端存在悬挂键, 这些悬挂键形成的扩展的 p_z 轨道和石墨烯纳米带电极形成的离散大 π 轨道重合, 这使得散射态分布在器件中, 导致较大电流的出现. 而对于器件 M2 n 而言, 其散射区的石墨炔纳米点终端被饱和, 左右电极与散射中心输运通道不匹配, 导致器件非常小的电流. 因此, 器件 M2 n 的电流远远小于器件 M1 n 的电流. 在 P 和 AP 两种构型中, 自旋向下电子的通道都比自旋向上电子的通道多. 因此, 在器件 M21 中, 自旋向下的电流大于自旋向上的电流. 而且, 在 AP 构型时, 器件 M21 也表现出双自旋过滤效应.

4 结 论

本文选择 6,6,12-GY 纳米点和 ZGNRs 组合设计了两类纯碳基的 MMTJs. 通过 DFT 和 NEGF 相结合的方法, 研究了这些器件的自旋相关输运性质, 并分析了相应的微观物理机制. 计算结果表明, 这两类器件都获得了巨大的 TMR 值, 最高可以达到 10% 数量级. 同时, 对于器件 M2 n 而言, 随着 n 的增加, 我们获得了更宽偏压下的变化较为平缓的 TMR, 这为高灵敏度器件的发展提供了新思路. 此外, 器件 M1 n 和 M2 n 都获得了 $\pm 100\%$ 的 SP 值, 也就是器件中都存在完美的双自旋过滤效应. 在器件 M1 n 中, 随着 n 的变化, 自旋过滤效应的趋势相同, 只有在 AP 构型下可以获得双自旋过滤效应. 但是, 对于器件 M2 n 而言, 随着 n 的增加, 器件表现出不同的自旋过滤效应: 在 P 构型时, 随着 n 的增加, 器件逐渐实现了单自旋过滤效应; 而在 AP 构型时, 所有器件都表现出双自旋过滤效应. 综上, M2 n 类型的 MMTJs 可以通过调控偏压实现双自旋过滤效应, 也可以通过调控电极的磁化方向实现该效应. 值得注意的是, 器件 M1 n 的电流值远大于 M2 n 的电流值, 我们利用透射谱和 PDOS 对该现象进行了解释. 可以发现, 相比较器件 M1 n , 器件 M2 n 的纳米点处存在较高的势垒, 电子态密

度非常低, 这不利于传输通道的打开, 电子很难顺利从左电极透过中心散射区到达右电极. 也就是说, 六元环终端的纳米点提供的电子态密度非常少, 这导致器件 M2 n 的电流相对较低. 但相应地, M2 n 器件能够在小得多的工作电流下实现与 M1 n 中性能相当的功效, 这表明 M2 n 器件能耗会更低. 该工作对于未来石墨炔材料在自旋电子器件中的应用提供了理论基础和指导意义.

参考文献

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Cheng H, Liu Z, Yao K 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 172107
- [3] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q, Tang G P 2016 *Carbon* **98** 204
- [4] Zlatko V, Dubois S M M, Godel F, Galbiati M, Peiro J, Sander A, Carretero C, Vecchiola A, Collin S, Bouzehouane K, Servet B, Petroff F, Charlier J C, Martin M B, Dlubak B, Seneor P 2022 *ACS Nano* **16** 14007
- [5] Han Z, Hao H, Zheng X, Zeng Z 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 6461
- [6] Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, Suzuki Y, Ando K 2004 *Nat. Mater.* **3** 868
- [7] Dai J Q 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 074102
- [8] Hu L, Wu X, Feng Y, Liu Y, Xu Z, Gao G 2022 *Nanoscale* **14** 7891
- [9] Li J, Xu L C, Yang Y, Liu X, Yang Z 2018 *Carbon* **132** 632
- [10] 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
- [11] Xu X, Liu C, Sun Z, Cao T, Zhang Z, Wang E, Liu Z, Liu K 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3059
- [12] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, Jonkman H T, van Wees B J 2007 *Nature* **448** 571
- [13] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [14] Rao S S, Jammalamadaka S N, Stesmans A, Moshchalkov V, van Tol J, Kosynkin D V, Higginbotham-Duque A, Tour J M 2012 *Nano Lett.* **12** 1210
- [15] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [16] Malko D, Neiss C, Viñes F, Görling A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086804
- [17] Wang T H, Li A, Han B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 187102 (in Chinese) [王天会, 李昂, 韩柏 2019 *物理学报* **68** 187102]
- [18] Cao L, Li X, Jia C, Liu G, Liu Z, Zhou G 2018 *Carbon* **127** 519
- [19] Li J, Yang Z, Xu L, Yang Y, Liu X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1359
- [20] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [23] Zheng X, Chen M, Xie Y 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 24328
- [24] Yang W, Cao Y, Han J, Lin X, Wang X, Wei G, Lü C, Bournel A, Zhao W 2021 *Nanoscale* **13** 862

- [25] Iqbal M Z, Hussain G, Siddique S, Iqbal M W 2017 *J. Magn. Mater.* **441** 39
- [26] Yamaguchi D, Kitaori A, Nagaosa N, Tokura Y 2025 *Adv. Mater.* **37** 2420614
- [27] Ishizuka H, Nagaosa N 2020 *Nat. Commun.* **11** 2986
- [28] Feng Y, Liu N, Gao G 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 112407
- [29] Li Y, Ma Z, Song X, Yang Z, Xu L C, Liu R, Li X, Liu X, Hu D 2017 *Comput. Mater. Sci.* **136** 1
- [30] Gao Y, Xu L, Li A, Ouyang F 2023 *Results Phys.* **46** 106315
- [31] Ozaki T, Nishio K, Weng H, Kino H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075422
- [32] Zhao P, Wu Q H, Liu H Y, Liu D S, Chen G 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6648

Design and spin-dependent transport properties of carbon-based molecular magnetic tunnel junctions*

DI Maoyun¹⁾ LI Pengle¹⁾ FU Lin^{2)†} XU Yongjie³⁾
 LI Jin⁴⁾ KUANG Yafei¹⁾ HU Jifan^{1)‡}

1) (*College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

3) (*School of Education, Jiangsu Open University, Nanjing 210036, China*)

4) (*College of Energy and Materials Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

(Received 5 July 2025; revised manuscript received 1 September 2025)

Abstract

Spintronics holds profound significance for the development of future electronic devices, among which magnetic tunnel junctions (MTJs) represent a crucial spintronic device. In order to achieve excellent performance, such as higher tunnel magnetoresistance (TMR) and spin filtering effects, the molecular MTJs (MMTJs) have been investigated. Here, we adopt 6,6,12-graphyne (6,6,12-GY) nanodots as the barrier material in the central scattering region, while zigzag-edged graphene nanoribbons (ZGNRs) are adopted as electrode materials. Two kinds of devices, denoted as M1*n* and M2*n*, are constructed, which differ in the termination of the nanodots in the central scattering region. Due to the fact that the magnetization directions of the two ZGNRs electrodes can be set to be parallel (P) or antiparallel (AP), both M1*n* and M2*n* devices exhibit two different magnetic configurations. In this work, the structures are optimized using first-principles calculations based on density functional theory (DFT), as implemented in the Vienna *ab-initio* simulation package (VASP). By combining DFT with the nonequilibrium Green's function (NEGF) method, the spin transport properties of MMTJs are studied.

The calculated results show that all devices achieve high TMR effects, with their values reaching up to 10⁸% in M1*n* and 10⁹% in M2*n*. The total current calculations indicate that a distinct difference emerges between the P and AP configurations after applying a bias voltage, which leads to a superior TMR. These findings offer valuable insights into the future development of highly sensitive spintronic devices. From the perspective of spin current, it can be observed that for both M1*n* and M2*n* devices with AP configuration, opposite-direction spin currents can be obtained by applying positive or negative bias voltage. Namely, in the AP configuration, both

* Project supported by the Foundational Research Program of Shanxi Province, China (Grant Nos. 202203021222202, 202203021212324), the PhD Research Startup Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 20232053, 20232054), the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 2022L304), and PhD Research Startup Foundation of Taiyuan University of Science and Technology, China (Grant Nos. 20222049, 20222037).

† Corresponding author. E-mail: fulin@fudan.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hujifan@tyust.edu.cn

devices achieve the $\pm 100\%$ spin polarization (SP), indicating a dual spin filtering effect. In the P configuration, the spin-up and spin-down currents in M1*n* exhibit similar trends with the bias increasing, while M2*n* can produce a pure spin-down current with the number of nanodots increasing. The 100% spin filtering efficiency achieved in these carbon-based devices is of great significance for increasing the storage density and operation speed of future spintronic devices. Notably, apart from the bias voltage, the spin current of M2*n* can also be controlled by switching the magnetization direction of the electrodes. In addition, the current in M2*n* is much smaller than that in M1*n*, which implies low power consumption in device applications. Our investigation on the spin-dependent transport properties of 6,6,12-GY-based MMTJs paves the way for promising spintronic applications of carbon-based materials.

Keywords: 6,6,12-graphyne nanodots, zigzag graphene nanoribbons, tunneling magnetoresistance effect, spin filtering effect

PACS: 72.25.-b

DOI: [10.7498/aps.74.20250880](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250880)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250880](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250880)

碳基分子磁隧道结的设计和自旋输运性质研究

邱茂云 李鹏乐 付林 许永杰 李瑾 邝亚飞 胡季帆

Design and spin-dependent transport properties of carbon-based molecular magnetic tunnel junctions

DI Maoyun LI Pengle FU Lin XU Yongjie LI Jin KUANG Yafei HU Jifan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 217201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250880

CSTR: 32037.14.aps.74.20250880

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250880>

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

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

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

物理学报. 2025, 74(5): 057101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241518>

MgO基磁性隧道结温度-偏压相图的理论研究

Theoretical study on temperature-bias phase diagram of MgO-based magnetic tunnel junctions

物理学报. 2021, 70(10): 107302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201905>

$\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}$ /石墨烯二维异质结器件中的高效率自旋注入

Efficient spin injection in $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}$ /graphene heterostructure

物理学报. 2021, 70(12): 129101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202136>

具有连续反量子点的石墨烯纳米带中纯自旋流的实现

Generation of pure spin current in graphene nanoribbons with continuous antidots

物理学报. 2021, 70(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210242>

铁磁电极单层二硫化钼纳米带量子结构中的自旋开关效应和巨磁阻

Spin-switching effect and giant magnetoresistance in quantum structure of monolayer MoS_2 nanoribbons with ferromagnetic electrode

物理学报. 2023, 72(15): 157202 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230483>

通过边缘修饰在非磁性石墨烯基单分子结中引入自旋的理论研究

Theoretical study of introducing spin into nonmagnetic graphene-based single-molecule junction by edge modifications

物理学报. 2023, 72(13): 138504 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230267>