

界面耦合弱化诱导 Fe_3GeTe_2 - C_8BTBT 分子器件热电优值提升与自旋电流翻转理论研究*

寇丽媛¹⁾²⁾ 张小姣³⁾ 袁旌淇¹⁾²⁾ 张蓓¹⁾ 彭小舸²⁾ 龙孟秋^{1)2)†}

1)(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

2)(中南大学物理学院, 长沙 410083)

3)(湖南工商大学微电子与物理学院, 长沙 410205)

摘要

基于第一性原理密度泛函理论 (DFT) 与非平衡格林函数 (NEGF) 方法, 本文设计并研究了两种具有不同界面耦合模式的二维铁磁材料 Fe_3GeTe_2 与有机分子 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ 构成的分子尺度纳米器件, 旨在揭示界面耦合强度对器件自旋热电运输性能的影响机制。研究表明, 界面耦合强度能直接影响界面的电荷转移与自旋输运行为: 在较强耦合模式下, 器件表现出较高的电导和热导; 而在弱耦合情况下, 电荷传输能力与热导均显著降低。由于热电性能中电导与热导存在相互制约关系, 弱耦合下热导受到明显抑制, 使自旋热电优值 (ZT_{sp}) 从 0.71 提升到 3.45。特别的是, 研究还发现层间耦合可调控自旋电荷密度的分布, 导致该分子器件的自旋电流在不同耦合模式下出现显著极性翻转。此外, 还观察到热致负微分电阻效应。本研究通过界面耦合工程的设计, 为高效、可调控的自旋热电原型器件的开发提供了理论依据。

关键词: 第一性原理; 界面耦合调控; 自旋热电性质; 自旋极性翻转

PACS: 63.20.dk, 73.50.Lw, 85.75.-d, 72.25.-b

基金: 湖南省自然科学基金 (批准号: 2022JJ30049)、湖南省教育厅科研基金 (批准号: 21B0581) 和新疆维吾尔自治区自然科学基金计划重点项目 (批准号: 2023D01D03) 的支持

†通信作者.E-mail: mqlong@csu.edu.cn

1 引言

在全球能源中，热能的损失占比极大，这极大地影响能源的使用效率。研究表明，约有 68.5% 的能源最终以废热形式散失^[1]。这意味着绝大部分能源直接转化为热量进入环境造成严重的能源浪费。特别是随着人工智能、大模型训练及云计算需求的增长，芯片集成度不断提高，由此引发严重的散热问题已经成为制约电子系统性能与稳定性的关键。当前，热管理瓶颈正是导致摩尔定律（Moore's Law）失效的主要因素之一。要延续摩尔定律不能仅靠缩小晶体管尺寸，更应关注如何将废热进行有效的能量转化与利用。在此背景下，热电器件因其能够将热能直接转换为电能，为实现这一目标提供了极具潜力的路径^[2]。

电子具有电荷和自旋两个内禀特性。在磁性半导体器件内部，废热产生的温差既可以导致电荷积累产生热电效应；同时，也可导致自旋积累产生自旋热电性质。自旋热电子学（Spin caloritronics）就是基于自旋电子学与热电子学飞速发展起来的前沿领域^[3]。它旨在从自旋与热两个自由度出发，基于自旋塞贝克效应的基本理论框架，在不施加外部电压和门电压条件下^[4]，研究如何通过两个电极的温度差异，达到驱动自旋电流的目标^[5]。这一新兴的研究领域为废热回收和低能耗技术的发展提供了新的研究思路^[6]。

在材料体系的探索中，二维材料（2D materials）因其独特的原子级厚度和多场可调控特性受到广泛关注。这类材料可以实现电子器件性能的进一步优化和集成化，有望推动电子设备向更小、更快以及更高效的方向发展。其中，二维铁磁材料与半导体构成的异质结为自旋电子学的发展提供了全新平台。这些异质结凭借原子级平整、无悬挂键的界面等优势在磁电阻效应方面取得重要突破：例如基于 $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{WSe}_2/\text{Fe}_3\text{GaTe}_2$ 的磁性隧道结在室温下实现高达 50% 的隧道磁电阻（TMR）^[7]； $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{GaSe}/\text{Fe}_3\text{GaTe}_2$ 磁性隧道结中，TMR 在 2 K 至 160 K 的宽温度范围内保持稳定（低温 TMR 约 47%，室温约 17%），这为热稳定存储器提供了可能^[8]； Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结中利用自旋-轨道耦合，在室温下实现了大于 9400% 的巨磁电阻^[9]； $\text{WSe}_2/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中由于边界处增强的电子-磁子散射使得边缘区域的负磁电阻比体区更强^[10]。以上进展凸显了二维铁磁材料在高效自旋注入、输运与探测方面的巨大潜力，为磁存储、磁传感等自旋电子器件提供了高性能材料平台。

1 Fe_3GeTe_2 (FGT) 是一种典型的二维铁磁性材料, 它与其他二维半导体材料
2 组成的范德华异质结体系在自旋电子学领域表现出优异性能, FGT/ WSe_2 异质结
3 中自旋轨道耦合邻近效应能实现对磁有序的有效调控^[11]、FGT/ 石墨烯异质结的
4 自旋输运特性^[9]。由此可见 FGT 作为二维铁磁材料在自旋注入、输运调控中具有
5 巨大的研究潜力。同时 FGT 本身具有较高的居里温度 (约 220 K)^[12] 和显著
6 的面外磁各向异性, 在自旋电子器件研究领域引起了广泛的关注^[13]。少层或单层
7 铁磁材料具有结构稳定、响应快和低功耗的特点^[14]。2006 年, Deiseroth 等^[15] 首
8 次合成了块体 FGT 化合物。以此为基础 2016 年 Zhuang 等^[16] 基于密度泛函理论
9 计算 FGT 的声子散射, 证明其单层结构表现出稳定的磁性; 2023 年, Wang 等
10 ^[17] 成功构建了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 器件, 在低温下隧穿磁阻 (TMR) 比率可
11 达 160% , 表明 Fe_3GeTe_2 具有很高的自旋极化率, 是理想的自旋注入材料。2025
12 年, Bomin Kim 等^[18] 基于第一性原理计算表明单层 Fe_3GeTe_2 的磁各向异性能
13 (MAE) 可高达 $1158 \mu\text{eV} / \text{f.u.}$, 这种巨大的各向异性能确保了即使在纳米尺
14 度下磁化状态依然稳定。

15 自旋电子学以电驱动自旋输运为核心实现低功耗信息处理, 是降低电子器件
16 能耗的关键方向; 自旋热电子学则以热驱动自旋输运为核心实现废热回收, 是能
17 源再利用的重要途径, 二者均以自旋流为信息载体, 具有相互关联的界面耦合、
18 电荷转移等调控机制, 将二者融合研究以实现热电协同的自旋操控, 具有重要的
19 科学意义。但传统无机半导体纳米材料中, 由于自旋轨道相互作用正比于原子量
20 (Z) 的四次方, 因此无机半导体纳米材料中载流子的自旋弛豫时间往往都非常
21 短, 这对于实验表征和应用而言存在严重的制约性; 而有机半导体中自旋的散射
22 非常微弱, 会有特别长的自旋弛豫时间和相干长度^[19]。例如, 有机物 Alq_3 在有
23 机纳米线自旋阀中的旋弛豫时间极长, 介于 ms 到 1 s 之间, 并且在 100 K 温度
24 下相对稳定^[20]。室温下金属有机框架 (MOF) 中自由基的自旋弛豫时间高达 0.98
25 μs ^[21], 这比无机半导体如 GaN 中的自旋弛豫时间 ($\sim 300 \text{ps}$)^[22] 高出了几个数量
26 级。

27 将 FGT 与高载流子迁移率有机分子通过范德瓦尔斯 (Vander Waals, vdW)
28 作用相结合, 有望协同发挥二者在自旋极化与电荷输运方面的优势。2,7-二烷基
29 [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并噻吩衍生物 ($\text{C}_n\text{-BTBT}$, $n = 8, 10, 12$) 是一类具有良好稳

1 定性、高迁移率和可控性优良的空穴输运型有机分子半导体^[23]。其中 C₈-BTBT
2 (C₈) 兼具自旋弛豫时间长、热导低等特点。特别的是, 其有机骨架的边缘支链
3 能有效阻碍局部振动引起的声子传输^[24], 显著降低其热导, 这些优势使 C₈-BTBT
4 具备成为新一代高性能热电材料的潜力^[25]。

5 目前, 实验上已经成功合成了 Fe₃GeTe₂/石墨烯二维异质结^[17]以及
6 Fe₃GeTe₂/Bi₂Te₃ 异质结^[26]。但是在二维磁性材料-有机分子异质结体系中, 关于
7 层间耦合强度如何影响界面电荷转移、自旋极化行为以及热电转换效率等, 其微
8 观物理机制尚不明确, 相关的系统性理论研究仍较为缺乏。研究发现, 耦合强度
9 是调控自旋输运通道占据状态的有效开关, 并能诱导自旋流方向翻转与热致负微
10 分电阻等新奇现象^[27]。例如, 在低维拓扑超晶格中, 通过分子束外延方法实现的
11 可控生长, 研究人员观察到了自旋输运现象的显著变化, 以及自旋流方向的翻转
12 ^[28]。此外, 热电材料中自旋轨道耦合效应对电运输的影响也揭示了耦合强度在调
13 控热致负微分电阻现象中的关键作用^[29]。

14 基于上述背景, 本研究利用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)
15 与非平衡格林函数 (Non-Equilibrium Green Function, NEGF) 方法, 设计了两种
16 不同界面耦合模式的 FGT-C₈分子器件与 FGT 纳米带作对比, 重点探究了层间耦
17 合强度对界面电荷转移、热自旋流、Seebeck 系数、热导及热电优值等关键物理
18 量的影响规律。研究发现, 耦合强度是调控自旋输运通道占据状态的有效开关,
19 并能诱导自旋流方向翻转与热致负微分电阻等新奇现象。本工作通过界面耦合工
20 程为深入研究高效、可控的自旋热电转换器件提供了新的理论依据与设计思路。

21 **2 计算方法和参数**

22 本文的理论计算, 包括空间结构优化、自旋输运性能、电子和自旋热电性质
23 都是通过 Atomistix Tool Kit (ATK) 程序进行的^[30], 该程序结合了密度泛函理
24 论和非平衡格林函数计算方法(NEGF-DFT)^[31]。为了平衡计算的速度和准确性,
25 我们选择双 ζ 极化 (DZP) 基集来描述电子波函数, 交换关联泛函采用带有自旋
26 极化的广义梯度 (SGGA)^[32] 近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函,
27 计算过程中自洽场迭代收敛限为 10⁻⁵ eV。为了精确计算具有弱 vdW 力的纳米带
28 材料的热电性能, 采用 Grimme 的 DFT-D3 色散修正^[33] 来更好的描述这种弱相
29 互作用。布里渊区采用了 1×1×137 的 Monkhorst-Pack 网格, 截断能设置在 125

1 Hartree，几何优化收敛标准设置为每个原子最大受力小于 0.01 eV/Å。为了避免
2 相互作用，在 x 、 y 方向设置不少于 15 Å 的真空层。

3 自旋相关透射系数可由下式表示^[34]：

$$4 \quad T_{\uparrow/\downarrow}(\varepsilon) = Tr[\Gamma_L(\varepsilon)G_{\uparrow/\downarrow}^R(\varepsilon)\Gamma_R(\varepsilon)G_{\uparrow/\downarrow}^A(\varepsilon)] \quad (1)$$

5 其中，左电极和右电极与中心散射区的耦合矩阵分别用 Γ_L 和 Γ_R 表示， $G_{\uparrow/\downarrow}^R$
6 和 $G_{\uparrow/\downarrow}^A$ 为自旋相关的延迟 / 超前格林函数。由于热的积累会导致自旋流的积累所

7 以由 Landauer–Büttiker 公式可以定义自旋极化的热驱动电流^[34]：

$$8 \quad I_{\uparrow/\downarrow} = \frac{e}{h} \int T_{\uparrow/\downarrow}(\varepsilon)[f_L(\varepsilon, T_L) - f_R(\varepsilon, T_R)] d\varepsilon \quad (2)$$

9 其中 T_L 与 T_R 分别表示左右电极的温度， $f_{L/R}$ 是左右电极费米-狄拉克分布函数，

10 总的电荷电流 I_{ch} 和自旋极化电流 I_{sp} 分别表示为：

$$11 \quad I_{ch} = I_{\uparrow} + I_{\downarrow} \quad (3)$$

$$12 \quad I_{sp} = I_{\uparrow} - I_{\downarrow} \quad (4)$$

13 自旋相关塞贝克系数 $S_{\uparrow/\downarrow}$ 可表示为^[35]：

$$14 \quad S_{\uparrow/\downarrow} = -\frac{1}{|e|T} \frac{L_{\uparrow/\downarrow}^1}{L_{\uparrow/\downarrow}^0} \quad (5)$$

15 电荷塞贝克系数为 $S_{ch} = (S_{\uparrow} + S_{\downarrow}) / 2$ ，自旋塞贝克系数为 $S_{sp} = S_{\uparrow} - S_{\downarrow}$ ^[36]，

16 式中 $L_{\uparrow/\downarrow}^n$ 为洛伦兹函数，是体系电子能级分布与温度梯度相互作用的物理量，定
17 义如下：

$$18 \quad L_{\uparrow/\downarrow}^n = -\frac{1}{h} \int (\varepsilon - \mu)^n \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} T_{\uparrow/\downarrow}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6)$$

19 自旋极化电导可表示为： $\sigma_{\uparrow/\downarrow} = e^2 L_{\uparrow/\downarrow}^0$ ，为了讨论自旋极化对电导的影响，用

20 $\sigma_{ch} = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}$ 代表电荷电导， $\sigma_{sp} = |\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}|$ 代表自旋电导。

21 在研究体系热导性质方面类比电子透射谱的计算，采用 Caroli 公式得出声
22 子透射系数^[37]：

$$23 \quad T_{ph}(\omega) = Tr[\Gamma_L(\omega)G_C^R(\omega)\Gamma_R(\omega)G_C^A(\omega)] \quad (7)$$

1 其中 $\Gamma_{L/R}$ 代表左右电极的线宽函数， $G_C^{R/A}$ 表示器件中心散射区的推迟/超前格林
 2 函数，同时 G_C^R 和 G_C^A 满足关系 $G_C^R=G_C^{A\dagger}$ ，中心散射区的推迟格林函数可以表示
 3 为：

$$4 \quad G_C^R(\omega) = \frac{1}{(\omega + i\eta)^2 I - D^C - \Sigma_L^r - \Sigma_R^r} \quad (8)$$

$$5 \quad D = \begin{bmatrix} D_{LL} & D_{LC} & 0 \\ D_{CL} & D_{CC} & D_{CR} \\ 0 & D_{RC} & D_{RR} \end{bmatrix} \quad (9)$$

6 其中D为动力学矩阵， ω 表示声子频率， $\Sigma_{L/R}^r$ 表示左/右电极的自能。

7 基于 Landauer 公式，声子热导计算公式为^[38]：

$$8 \quad \kappa_{ph} = \frac{\hbar}{2\pi} \int T_{ph}(\omega) \frac{\partial f_B(\omega, T)}{\partial T} \omega d\omega \quad (10)$$

9 其中 f_{B-E} 表示为玻色-爱因斯坦分布函数。电子的热导为 $\kappa_{el} = \kappa_{\uparrow} + \kappa_{\downarrow}$

$$10 \quad \kappa_{\uparrow/\downarrow}(\mu, T) = \frac{1}{T} \left\{ L_{\uparrow/\downarrow}^2(\mu, T) - \frac{[L_{\uparrow/\downarrow}^1(\mu, T)]^2}{L_{\uparrow/\downarrow}^0(\mu, T)} \right\} \quad (11)$$

11 热电优值是衡量器件热电转化效率的重要指标，它是一个由塞贝克系数，
 12 电子电导，电子和声子热导，温度组成的一个无量纲因数，具体形式如下公式
 13 ^[39]：

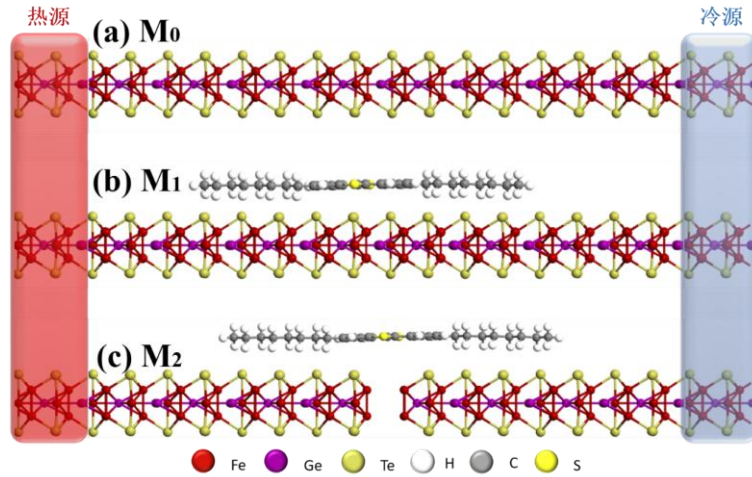
$$14 \quad ZT_{ch/sp} = \frac{S_{ch/sp}^2 \sigma_{ch/sp} T}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} \quad (12)$$

15 3 结果与讨论

16 二维 FGT 是由五层结构的二维层状纳米材料，即通过共价连接的 Fe_3Ge 夹
 17 在两层 Te 之间，厚度为 5.22 \AA ^[40]。本文优化后的二维 FGT 单胞晶格常数为
 18 $a=4.059 \text{ \AA}$ ， $b=16.336 \text{ \AA}$ ，与文献参考值 ($a=3.991 \text{ \AA}$ ， $b=16.333 \text{ \AA}$) 非常接近^[15,41]。

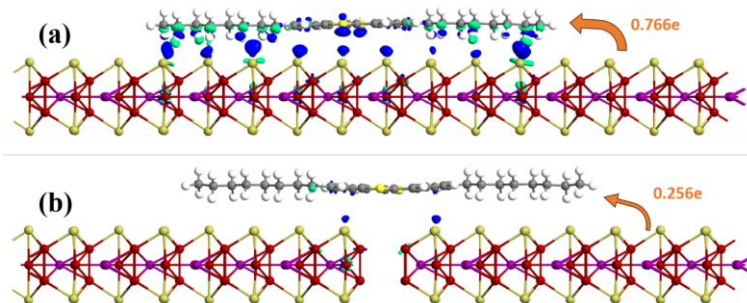
19 一维 FGT 纳米带可以通过沿特定方向剪裁二维 FGT 单层得到，优化后厚度为
 20 5.14 \AA 。本研究设计了两种耦合模式的 FGT-C₈ 器件与纯 FGT 纳米带进行对比研
 21 究，其中 M₀ 是纯单层 FGT 纳米带器件，M₁ 是 FGT 与 C₈ 分子直接堆叠的强耦

1 合器件， M_2 是在 M_1 基础上引入间隙（gap）构成的弱耦合器件。图 1 为器件模
 2 型侧视图，红色区域代表热源（左电极），蓝色区域代表冷源（右电极）。



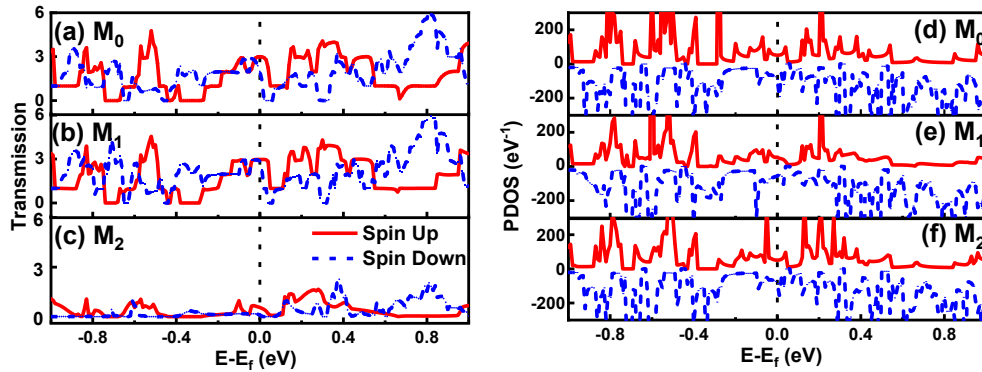
3
 4 **图 1.** 具有不同层间耦合模式的 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2\text{-C}_8\text{BTBT}$ 的器件模型。
 5 红色代表热源（左电极），蓝色代表冷源（右电极）(a)-(c)分别为 M_0 、 M_1 、 M_2 的侧视图
 6 **Fig.1** Modeling of $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2\text{-C}_8\text{BTBT}$ devices with different interlayer coupling modes.
 7 The device comprises a left heat source (red region), a right cold source (blue region)
 8 (a)-(c) Side view of M_0 、 M_1 、 M_2

9 首先，我们分析了有机-无机层之间的耦合情况，对器件进行了 Bader 电荷
 10 分析^[42]，图 2 给出了 M_1 、 M_2 器件的 Bader 电荷密度分布图。从图中我们可以看
 11 出， M_1 器件模型中，FGT 向 C_8 转移了 $0.766 e^-$ 电荷量，而 M_2 器件模型的电荷转
 12 移量约为 M_1 的三分之一（仅 $0.256 e^-$ ），这说明 FGT 的间隙导致了器件中有机-
 13 无机层之间的界面耦合弱化， M_2 是一种界面弱耦合模式，证实界面耦合强度会
 14 影响电荷转移效率。与 FGT/ MoTe_2 异质结中电荷转移诱导空间反演对称性破缺
 15 的机制类似^[43]，本工作中界面耦合同样可有效调控自旋通道的占据状态，并在 M_2
 16 中诱导出自旋极性翻转。



17
 18 **图 2.** 电荷转移示意图。绿色表示获得电子，蓝色表示失去电子，
 19 等值面选取为 $1.5 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ (a) M_1 ; (b) M_2
 20 **Fig. 2** Charge density difference diagram of (a) M_1 and (b) M_2 . Green denotes electron gain, blue
 21 denotes electron loss, with an isosurface level of $1.5 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$.

1 接下来，我们计算了器件的电子输运特性，如图 3 所示，给出了三个器件的
 2 本征电子透射谱，在费米能级附近均出现自旋劈裂的透射峰，表明其自旋极化输
 3 运特性。具体而言，如图 3 (a-b) 所示在费米能级附近， M_0 与 M_1 器件有多个较
 4 强透射峰，表明其具有较好的电荷输运能力，而如图 3 (c) 所示 M_2 器件耦合弱
 5 化抑制了透射峰的强度，电荷转移形成能垒导致了电子传输能力的下降^[44]。从右
 6 图 3 (d-f)，中心散射区域的自旋极化投影态密度 (Projected Density of States,
 7 PDOS) 分布可以看出，三个器件模型在费米能级附近均观察到自旋向上和自旋
 8 向下的自旋劈裂峰，从而验证了自旋极化的电子透射谱特征。右图 3 (e) 所示，
 9 在 $E=-0.05$ eV 处，在 M_1 的自旋向上峰值 (27.8 eV⁻¹) 低于自旋向下峰值 (96.1
 10 eV⁻¹)，这为自旋向下主导的输运提供了电子态基础，而图 3 (f) 所示 M_2 中该处
 11 自旋向上峰值 (380.6 eV⁻¹) 约为自旋向下峰值 (49.3 eV⁻¹) 的 7.72 倍，表明此
 12 时以自旋向上通道成为主导。所以界面耦合强度弱化使费米能级附近主导自旋通
 13 道发生改变。



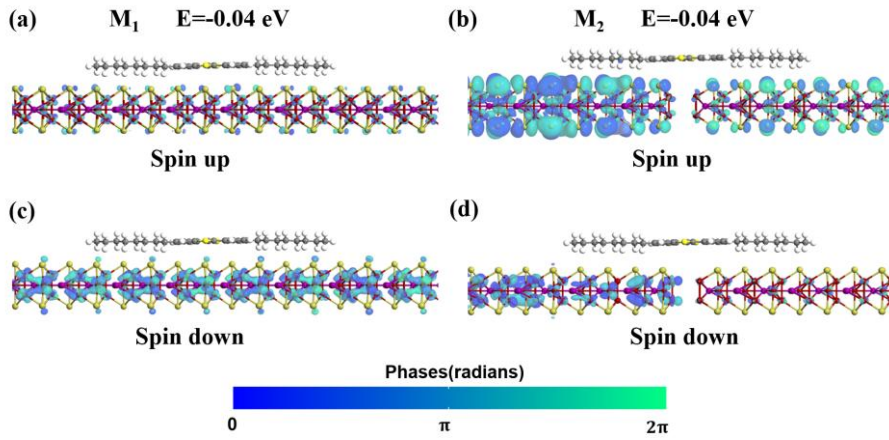
14

15 **图 3.** (a)-(c) 器件 M_0 、 M_1 、 M_2 的本征电子透射谱 T_{el} 和 (d)-(f) 中心散射区域的投影态密度
 16 (PDOS)。黑色虚线代表费米能级 (F_L)

17 **Fig. 3** (a)-(c) Electron transport spectra T_{el} and (d)-(f) The projected density of states (PDOS) in
 18 the scattering region of M_0 , M_1 , M_2 devices. The black dashed line represents the F_L .

19 从图 3 (b-c) 的透射谱分布可以看出，对于强耦合器件 M_1 和弱耦合器件 M_2
 20 而言，自旋向上态和自旋向下态的透射峰发生了明显的强弱交替。因此，我们以
 21 $E=-0.04$ eV 为例，在图 4 中对其本征态密度分布进行了详细说明。图 4 清楚地呈
 22 现了 M_1 (a) (c) 和 M_2 (b) (d) 中不同自旋态的贡献，即： M_1 (对应强耦合)
 23 中 Spin-down 呈现扩展态分布，而 Spin-up 相对比较局域化，从而 Spin-down 在
 24 自旋输运中占主导贡献；而 M_2 (对应弱耦合) 中则与之相反，Spin-down 态相对
 25 比较局域，而 Spin-up 比较扩展，从而 Spin-up 态对自旋输运中占主导贡献。因

1 此，从强耦合 M_1 到弱耦合 M_2 ，器件的自旋输运极性发生了从自旋下到自旋上的
 2 翻转。



3
 4 **图 4.** $E = -0.04$ eV 的 M_1 和 M_2 的自旋极化透射本征态图

5 (a)、(c) M_1 自旋向上通道; (b)、(d) M_2 自旋向下通道。

6 其中等值面为 0.3 au，不同颜色对应不同的波函数相位

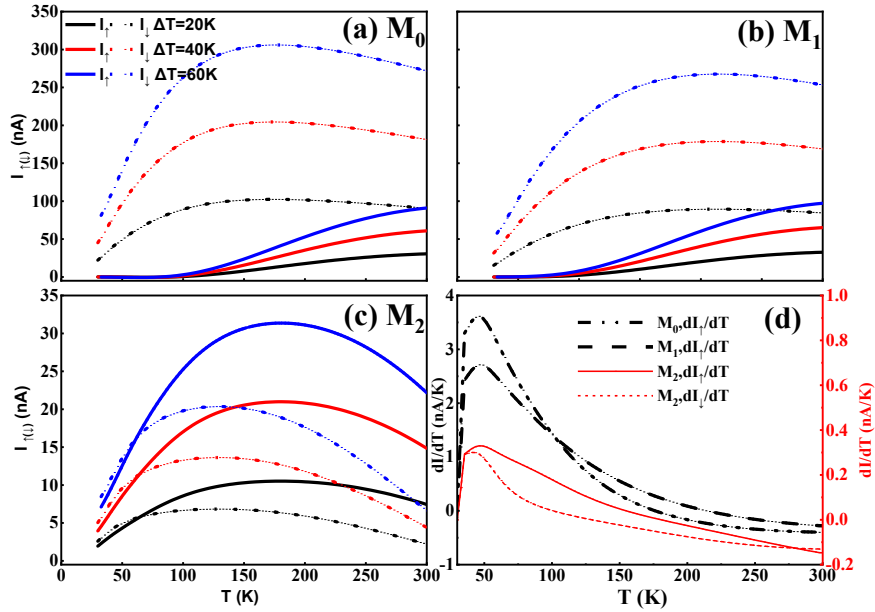
7 **Fig. 4** The spin-polarized transmission eigenstates for M_1 and M_2 at $E = -0.04$ eV

8 (a)、(b) Spin-up channel ; (c)、(d) Spin-down channel.

9 Isovalue is equal to 0.3 au, the various colors correspond to the various wave function phases.

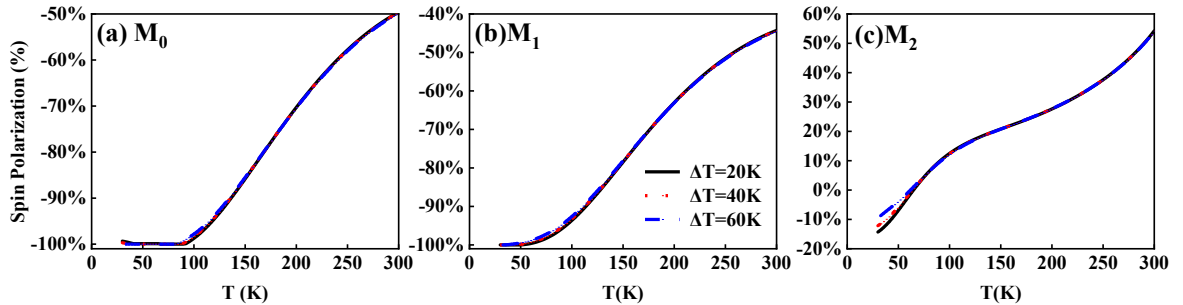
10 接下来，我们进一步研究器件的热驱动输运行为，图 5 给出了不同温差
 11 ($\Delta T = T_L - T_R$, $\Delta T = 20, 40, 60$ K) 下自旋极化热电流随平均温度 T ($T = \frac{T_L + T_R}{2}$) 的
 12 变化规律，如图 5 (a-b) 所示， M_0 与 M_1 器件中自旋向下的电流随平均温度的升
 13 高先增大后减小，表现出热致负微分电阻效应 (NDTR) [45]，其自旋向下的电流
 14 最大值分别为 306 nA 和 267.6 nA，并且其转变临界温度分别为 175 K 和 213 K。
 15 图 5 (c) M_2 在相同的 ΔT 和 T 下自旋电流比 M_0 和 M_1 都小一个数量级，自旋向
 16 上电流与自旋向下电流都是随平均温度的升高先增大后减小，表现出 NDTR 效
 17 应，在 $T = 130$ K 时 M_2 最大自旋向下电流为 20.35 nA，在 181 K 时最大自旋向上
 18 电流为 31.36 nA。如图 5 (d) 所示为 M_0 与 M_1 自旋向上电流-温度导数图以及 M_2
 19 自旋向上、自旋向下电流-温度导数图，随着分子器件层间耦合弱化，自旋极化的
 20 电子与晶格振动的耦合减弱，导致能量散射减小，使 NDTR 效应强度减弱即
 21 $M_2 < M_1$ 。

22 值得注意的是， M_2 出现自旋交叉行为 (Spin-crossover) [46]：在 $T \approx 65$ K 附
 23 近，自旋向上与自旋向下电流曲线相交，伴随着显著的自旋极性翻转。这种现象
 24 在 LeClair P 的研究中有类似的现象 [47]。



1
2 **图 5.** 不同平均温度和不同温度梯度下热驱动自旋向上/自旋向下电流、电流-温度导数图；
3 (a)-(c)为 M_0 、 M_1 、 M_2 在 $\Delta T=20$ 、40、60 K 时的热驱动自旋向上、自旋向下电流热电流；
4 (d) M_0 与 M_1 的自旋向上电流-温度导数图、以及 M_2 自旋向上与自旋向下电流-温度导数图
5 **Fig.5** (a)–(c) The thermal-driven spin-up current (I_{\uparrow}) and spin-down current (I_{\downarrow}) at different ΔT
6 values ($\Delta T = 20$ K, 40 K, 60 K); (d) dI/dT as a function of T

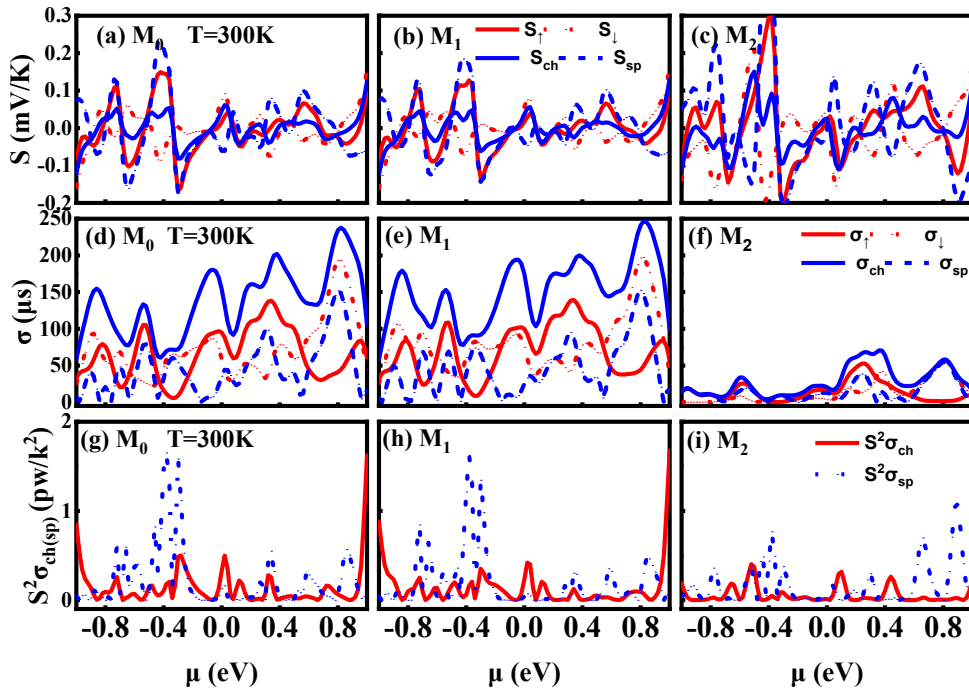
7 为了定量分析这一翻转，我们计算了三种器件自旋极化率 (Spin Polarization,
8 SP) 其计算公式为: $SP(\%) = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow}) \times 100\%$ ，其中 I_{\uparrow} 和 I_{\downarrow} 分别为自旋向
9 上自旋向下电流，图 6 为自旋极化率随温度变化的关系图。如图 6 (a-b) 所示，
10 在 0~300 K 温度范围内， M_1 与 M_2 的自旋极化率 $P < 0$ ，表明该体系中以自旋向
11 下电流为主导；而在 6 (c) 中，当温度 $T > 65$ K， M_2 的 $P > 0$ ，表明其自旋极化
12 方向发生了翻转，自旋向上电流成为主导。自旋极化率符号的反转表明界面耦合
13 弱化能有效调控自旋运输的极化方向。



14 **图 6.** (a) M_0 , (b) M_1 , (c) M_2 器件自旋极化率与温度的关系图；
15 **Fig.6** Temperature dependence of spin polarization for (a) M_0 , (b) M_1 , (c) M_2 devices;

16 为进一步评估自旋相关热电性能，计算了塞贝克系数(S)、电导(σ)和功率
17

1 因子($S^2\sigma$)在平均温度 ($T=300\text{ K}$) 与化学势 μ 的关系。材料的热电转换能力可
2 以通过塞贝克系数的大小来定量衡量^[48,49]。如图 7 (a-c) 所示, 在费米能级附
3 近, M_0 、 M_1 器件的塞贝克系数差异不大, M_2 展现出高的塞贝克系数 (S_{\uparrow}
4 $=0.299\text{ mV/K}$, $S_{\downarrow} =0.211\text{ mV/K}$), 自旋向上塞贝克系数 (S_{\uparrow}) 约为 M_1 (S_{\uparrow}
5 $=0.12\text{ mV/K}$) 的两倍。根据热电优值表达公式 (12), 器件的热电转换效率不
6 仅受塞贝克系数影响, 还受电导和热导的影响, 因此我们研究了电导在平均温
7 度 ($T=300\text{ K}$) 与化学势 (μ) 的关系, 结果如图 7 (d-f) 所示。在 $T=300\text{ K}$ 时,
8 M_0 与 M_1 在费米能级附近的自旋分辨电导峰值相当 ($\sim 90\text{--}100\ \mu\text{S}$), M_2 的间隙
9 结构使得电荷传输路径受阻, 导致电导显著下降 ($\sim 40\text{--}50\ \mu\text{S}$)。图 7 (g-i) 为
10 三个器件在平均温度 ($T=300\text{ K}$) 下电荷功率因子和自旋功率因子与化学势的关
11 系图, M_2 的功率因子低于 M_1 , σ 会随着 S 的增加而受到抑制^[50], 因为对于 M_2
12 来说 σ 的衰减远大于 S 的增加, 所以自旋功率因子总体趋势呈现为 $M_0 > M_1 >$
13 M_2 。

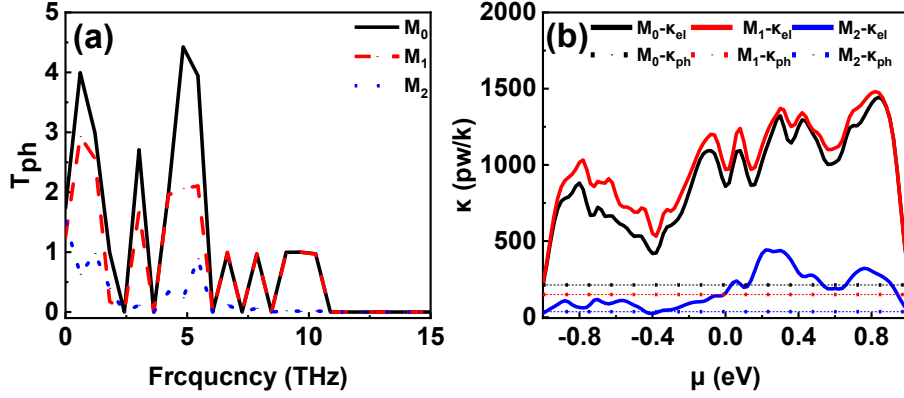


14
15 **图 7.** M_0 、 M_1 、 M_2 器件中(a)-(c)自旋向上、自旋向下、电荷、自旋塞贝克系数;(d)-(f) 自旋
16 向上、自旋向下、电荷、自旋电导;(g)-(i)电荷和自旋功率因子在不同平均温度下与化学势
17 的函数关系, 化学势的零点代表费米能级。

18 **Fig.7** (a)–(c) The thermal-driven spin-up current (I_{\uparrow}) and spin-down current (I_{\downarrow}), the charge current
19 (I_{ch}) and the spin current (I_{sp}); (d)-(f) spin-up (σ_{\uparrow}) and spin-down (σ_{\downarrow}) conductances, charge (σ_{ch})
20 and spin (σ_{sp}) conductances; (g)-(i) charge ($S^2\sigma_{\text{ch}}$) and spin ($S^2\sigma_{\text{sp}}$) power factors as a function
21 of chemical potential at different average temperatures for M_0 、 M_1 、 M_2 respectively

1 热导也是影响热电性能的另一关键参数，器件的热导主要来源于两部分，一
2 部分是自由电子输运过程中产生的热传导，即电子热导 (κ_{el})，另一部分是晶格
3 振动产生的热传导，称为声子热导 (κ_{ph})。图 8 为三种器件的声子透射谱随频率
4 变化图和电子热导、声子热导随化学势的变化图。当界面耦合较弱时，声子模式
5 在界面处不连续，尤其是中高频声子在界面处发生反射或非弹性散射，从而在一
6 定程度上降低声子透射率^[51]，特别是在二维材料-分子复合体系中，弱耦合是阻
7 碍界面堆叠热传导的重要因素^[52]。在声子透射谱（图 8a）M₁（对应强耦合）中，
8 FGT-C₈之间的振动相对较好，部分低频（< 5 THz）能够保持一定的透射率，说
9 明界面处存在一定的声子模式连续性；而由于 M₂（对应弱耦合）界面耦合弱化，
10 层间相互作用减弱，整个频域的声子透射幅值显著下降，尤其是在 > 6 THz 的
11 频段。这表明界面对高频声子具有显著的散射作用，仅有少数低频、长波声子
12 能够通过缓慢的层间相互作用传递，其透射率大幅降低。

13 从图 8（b）电子热导与图 7（d-f）电导可以看出电导热导与电导变化趋势大
14 致相同，为了验证电子热导与电导的关系我们计算了体系的洛伦兹数 L ，该参数
15 是表征 Wiedemann - Franz (WF) 定律是否成立的关键指标^[53]。根据自由电子气
16 体的 Sommerfeld 理论值 $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2 \approx 2.44 \times 10^{-8} W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$ ，在本文计算中我们将
17 总电子热导 $\kappa_{el} = \kappa_1 + \kappa_2$ 与总电荷电导 $\sigma_{ch} = \sigma_1 + \sigma_2$ 代入洛伦兹数公式 $L = \kappa_{el} / \sigma_{ch} T$ ，
18 取温度 $T = 300K$ ，在费米能级附近 M₀、M₁、M₂ 的 L 值分别为：2.245×10⁻⁸、
19 2.215×10⁻⁸ 和 2.236×10⁻⁸ W·Ω·K⁻²，与 L_0 偏差均小于 3%。这表明本文研究的三
20 个器件，虽然结构有所不同，但电子热导与电导之间仍基本遵循 WF 定律^[54]。
21 从图 8（b）中可以看出，三个器件的电子热导数值都高于声子热导，这意味着总
22 热导主要由电子部分主导，在费米能级附近，T=300 K 时，M₁的电子热导约为
23 972.31 pW/K，声子热导约为 149.68 pW/K，总热导约为 1122.00 pW/K；而 M₂的
24 电子热导下降至约 192.56 pW/K，声子热导下降至约 37.35 pW/K，总热导相应降
25 低至约 229.91 pW/K。从 M₁到 M₂总热导下降约 892.09 pW/K，电子热导的减少贡
26 献了约 87.4%，声子热导的减少贡献了约 12.6%。这一数据明确显示，电子热导
27 的降低是总热导下降的主要来源。



1

2

3

4

5

6

7

8

9

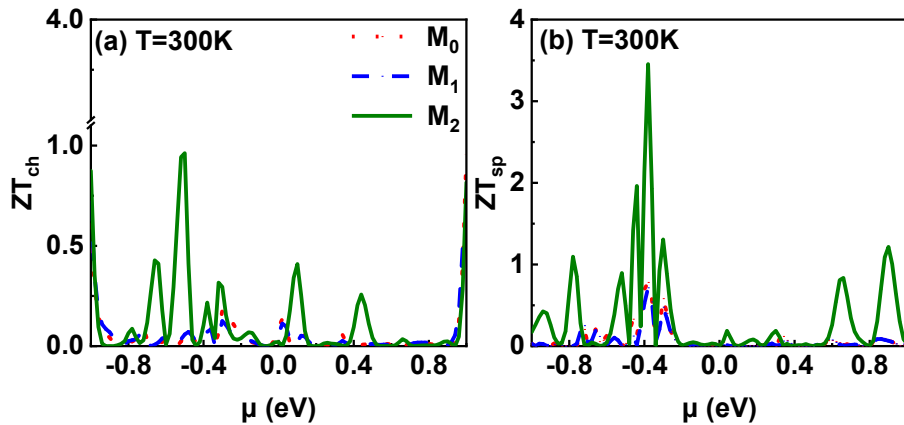
10

11

图 8. M_0 、 M_1 、 M_2 器件的(a)声子透射谱 T_{ph} 和(b)电子热导 κ_{el} 以及声子热导 κ_{ph}

Fig.8 (a)The phonon transmission spectrum (T_{ph}); (b) electronic thermal conductance (κ_{el} , solid lines) and phonon thermal conductance (κ_{ph} , dashed lines) of M_0 、 M_1 、 M_2 .

热电优值 ZT 是衡量热电转换效率的核心指标^[55]。如图 9 所示，三个器件的电荷热电优值 (ZT_{ch}) 与自旋热电优值 (ZT_{sp}) 最大值高于同类材料的热电优值，虽然 M_2 的功率因子略低于 M_0 与 M_1 ，但其电子热导的大幅降低使其 ZT 值显著提升。在 $T=300\text{ K}$ 、 $\mu=-0.38\text{ eV}$ 时， M_1 的 ZT_{ch} 和 ZT_{sp} 分别为 0.07 和 0.71， M_2 则分别为 0.21 和 3.45。 M_2 自旋热电优值远高于 M_1 ，明显高于同为二维范德华磁性材料的 CrI_3 (~ 1.57)^[56] 与 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (~ 0.63)^[57]。这表明弱耦合结构通过显著抑制电子热导与声子热导，在提升热电优值方面展现出明显的优势。



12

13

14

15

16

17

图 9. M_0 、 M_1 、 M_2 器件的电荷热电优值 (ZT_{ch}) 及自旋热电优值 (ZT_{sp}) 与化学势的函数

(a)电荷热电优值; (b)自旋热电优值

Fig.9 the charge (ZT_{ch}) and the spin figure (ZT_{sp}) of merit as a function of chemical potential for M_0 、 M_1 、 M_2 , respectively

(a) the charge (ZT_{ch}) of M_0 、 M_1 、 M_2 ; (b) the spin figure (ZT_{sp}) of M_0 、 M_1 、 M_2

1 4 总结

2 本文通过第一性原理密度泛函理论 (DFT) 与非平衡格林函数 (NEGF) 方
3 法, 系统探究了二维铁磁材料 Fe_3GeTe_2 与有机分子 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ 构成的分子器件在
4 不同界面耦合模式下的热自旋输运性质。研究发现, 界面耦合强度是调控器件
5 自旋热电性能的关键因素: 强耦合 (M_1) 下器件的电导与热导均较高, 但热电
6 优值受限于热导过高; 弱耦合 (M_2) 通过显著抑制电子热导, 尽管电导有所下
7 降但其自旋热电优值 (ZT_{sp}) 仍大幅提升至 3.45, 展现出优异的热电转换潜
8 力。此外, 界面耦合强度的弱化会引发自旋输运通道的主导性翻转, 同时在器
9 件中观察到热致负微分电阻效应和自旋交叉效应等新奇物理现象。本工作从微
10 观机理上阐明了界面耦合强弱对自旋热电性能的调控机制, 为设计高效、可控
11 的自旋热电原型器件提供了理论依据与新材料设计思路。

1 参考文献

- 2 [1]Ordonez Miranda J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 064043
- 3 [2]Biswas K, He J, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis
4 M G 2012 *Nature* **489** 414
- 5 [3]Goennenwein S T B, Bauer G E W 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 145
- 6 [4]Boona S R, Heremans J P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064421
- 7 [5]Sola A, Barton C, Basso V, Dubs C, Pasquale M, Kazakova O 2020 *Phys. Rev. Appl.*
8 **14** 034056
- 9 [6]Su Z B, An Y P, Wei X Y, Yang Z Q 2014 *J. Phys. Chem. C* **140** 204707
- 10 [7]Pan H, Singh A K, Zhang C, Hu X, Shi J, An L, Wang N, Duan R, Liu Z, Parkin S S
11 P, Deb P, Gao W 2024 *InfoMat* **6** e12504
- 12 [8]Wu H, Yang L, Zhang G, Jin W, Xiao B, Yu J, Annas A, Zhang W, Wang K, Chang
13 H 2025 *Small Methods* **9** e2401117
- 14 [9]Huang S, Zhu L, Zhao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Xiao J, Wang L, Mei J, Huang
15 H, Zhang F, Wang M, Fu D, Zhang R 2025 *Nat. Commun.* **16** 2866
- 16 [10]Liao X, Pan Z C, Chu C G, Zhao T Y, Wang A Q, Liao Z M 2023 *Phys. Rev. B* **108**
17 144416
- 18 [11]Ma G, Du R, Lian F, Bao S, Guo Z, Cai X, Xiao J, Han Y, Zhang D, Jiang S, Huang
19 J, Wu X, Mayorov A S, Wen J, Wang L, Yu G 2024 *2D Materials* **11** 035020
- 20 [12]Chen B, Yang J, Wang H, Imai M, Ohta H, Michioka C, Yoshimura K, Fang M
21 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 124711
- 22 [13]Li X, Lü J T, Zhang J, You L, Su Y, Tsybal E Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5133
- 23 [14]Han J N, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Acta Phys. Chim. Sin.* **68** 208502
- 24 [15]Deiseroth H J, Aleksandrov K, Reiner C, Kienle L, Kremer R K 2006 *Eur. J. Inorg.*
25 *Chem.* **2006** 1561
- 26 [16]Zhuang H L, Kent P R C, Hennig R G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134407
- 27 [17]Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018
28 *Nano Lett.* **18** 4303
- 29 [18]Kim B, Ochirkhuyag T, Odkhuu D, Rhim S H 2025 arXiv:2504.17998v1 [cond-

1 mat.mtrl-sci]

2 [19]Tsurumi J, Matsui H, Kubo T, Häusermann R, Mitsui C, Okamoto T, Watanabe S,
3 Takeya J 2017 *Nat. Phys.* **13** 994

4 [20]Pramanik S, Stefanita C G, Patibandla S, Bandyopadhyay S, Garre K, Harth N,
5 Cahay M 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 216

6 [21]Orihashi K, Yamauchi A, Fujiwara S, Asada M, Nakamura T, Ka Ho Hui J,
7 Kimizuka N, Tateishi K, Uesaka T, Yanai N 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 27650

8 [22]Liu X, Tang N, Fang C, Wan C, Zhang S, Zhang X, Guan H, Zhang Y, Qian X, Ji
9 Y, Ge W, Han X, Shen B 2020 *RSC Advances* **10** 12547

10 [23]Zhang B, Zhang S, Dong J, Sun Y, Ouyang F, Long M Q 2021 *J. Mater. Chem. C* **9**
11 12322

12 [24]Zhang B, Zhang X J, Zhang S D, Wang Y P, Dong J W, Sun Y X, Ouyang F P, Long
13 M Q 2021 *Results Phys.* **26** 104318

14 [25] Zhang H, Niu D M, Lü L, Xie H P, Zhang Y H, Liu P, Huang H, Gao Y L 2016
15 *Acta Phys. Sin.* **65** 047902 (in Chinese) [张红, 牛冬梅, 吕路, 谢海鹏, 张宇河, 刘
16 鹏, 黄寒, 高永立 2016 物理学报 **65** 047902]

17 [26]Chen X, Wang H, Liu H, Wang C, Wei G, Fang C, Wang H, Geng C, Liu S, Li P,
18 Yu H, Zhao W, Miao J, Li Y, Wang L, Nie T, Zhao J, Wu X 2022 *Adv. Mater.* **34**
19 e2106172

20 [27]Wang S, Zeng C, Zhu G, Wang H, Li B 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 043009

21 [28]Chen Q, Cai J, Zhang S 2020 *Phys. Rev. A* **101** 043614

22 [29]Magazzù L, Paladino E, Pekola J P, Grifoni M 2025 *Phys. Rev. Res.* **7** 043102

23 [30]Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, Wellendorff J, Schneider J, Gunst T,
24 Verstichel B, Stradi D, Khomyakov P A, Vej Hansen U G, Lee M E, Chill S T,
25 Rasmussen F, Penazzi G, Corsetti F, Ojanperä A, Jensen K, Palsgaard M L N, Martinez
26 U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 015901

27 [31]Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407

28 [32]Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

29 [33]Lee K, Murray É D, Kong L, Lundqvist B I, Langreth D C 2010 *Phys. Rev. B* **82**
30 081101

- 1 [34]Zhang B, Zhang S D, Long M Q 2022 *Physica E: Low-dimensional Systems and*
2 *Nanostructures* **139** 115189
- 3 [35]Huang L, Wang J, Chen T, Xu L, Ning F, Wu D, Chen K Q 2024 *Appl. Phys. Lett.*
4 **124** 102403
- 5 [36]Wu D, Huang L, Jia P Z, Cao X H, Fan Z Q, Zhou W X, Chen K Q 2021 *Appl.*
6 *Phys. Lett.* **119** 063503
- 7 [37]Caroli C, Combescot R, Nozieres P, Saint James D 1971 *J. Phys. C: Solid State*
8 *Phys.* **4** 916
- 9 [38]Yamamoto T, Watanabe K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255503
- 10 [39]Wu X M, Hu L, Gu D D, Gao G Y 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 6341
- 11 [40] Han J N, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 208502 (in Chinese) [韩佳
12 凝, 范志强, 张振华 2019 物理学报 **68** 208502]
- 13 [41] Yang W, Han J C, Cao Y, Lin X Y, Zhao W S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 129101 (in
14 Chinese) [杨维, 韩江朝, 曹元, 林晓阳, 赵巍胜 2021 物理学报 **70** 129101]
- 15 [42]Kumar P S V, Raghavendra V, Subramanian V 2016 *J. Chem. Sci.* **128** 1527
- 16 [43]Dai Y, Xiong J, Ge Y, Cheng B, Wang L, Wang P, Liu Z, Yan S, Zhang C, Xu X,
17 Shi Y, Cheong S W, Xiao C, Yang S A, Liang S J, Miao F 2024 *Nat. Commun.* **15** 1129
- 18 [44]Dong J W, Zhang B, Zhang S D, Sun Y X, Long M Q 2022 *Appl. Surf. Sci.* **579**
19 152155
- 20 [45]Xu J, Zhang X, Wang X, Fan Z, Long M Q 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 022401
- 21 [46]Bhowmick R, Sen S 2019 *ChemPhysChem* **20** 436
- 22 [47]LeClair P, Hoex B, Wieldraaijer H, Kohlhepp J T, Swagten H J M, Jonge W J M
23 2001 *Phys. Rev. B* **64** 100406
- 24 [48]Xu J T, Li M M, Wang Q, Zhang X, Fei J J, Shi Y C, Zhang B, Long M Q 2023 *J.*
25 *Phys. D: Appl. Phys.* **56** 445301
- 26 [49]Shi Y C, Xu J T, Qiu Y F, Peng X G, Liu Y, Liu S X, Zhang B, Long M Q 2024 *J.*
27 *Phys.: Condens. Matter* **36** 305701
- 28 [50]Becke A D 1993 *J. Phys. Chem. C* **98** 5648
- 29 [51] Wang Q J, Deng Y G, Wang R Z, Liu X J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 226301 (in

- 1 Chinese) [王权杰, 邓宇戈, 王仁宗, 刘向军 2023 物理学报 **72** 226301]
- 2 [52] Pan D K, Zong Z h, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东
- 3 楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- 4 [53]Karki D B 2020 *Phys. Rev. B* **102** 115423
- 5 [54]Chester G V, Thellung A 1961 *Proc. Phys. Soc.* **77** 1005
- 6 [55]Peng X, Zhang X, Xu J, Shi Y, Kou L, Long M 2025 *J. Phys.: Condens. Matter* **37**
- 7 215301
- 8 [56]Sheng H H, Zhu Y J, Bai D M, Wu X S, Wang J L 2020 *Nanotechnology* **31** 315713
- 9 [57]Tang X D, Fan D D, Peng K L, Yang D F, Guo L J, Lu X, Dai J Y, Wang G Y, Liu
- 10 H J, Zhou X Y 2017 *Chem. Mater.* **29** 7401

Theoretical Study on Interface Coupling Weakening-Induced Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit and Spin Current Reversal in Fe₃GeTe₂-C₈BTBT Molecular devices

Kou Liyuan¹⁾²⁾ Zhang Xiaojiao³⁾ Yuan Jingqi¹⁾²⁾ Zhang Bei¹⁾ Peng Xiaoge²⁾ Long Mengqiu^{1)2)†}

1)(School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046)

2)(School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083)

3)(School of Microelectronics and Physics, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205)

Abstract

Addressing the demands of global waste heat recovery and low-power spin-based information processing, this paper designs and investigates two types of molecular-scale nanodevices composed of the two-dimensional ferromagnetic material Fe₃GeTe₂ and the organic molecule C₈-BTBT with different interfacial coupling modes, based on first-principles density functional theory (DFT) and the non-equilibrium Green's function (NEGF) method, aiming to reveal the influence mechanism of interfacial coupling strength on the spin thermoelectric transport properties of the devices. The results show that the interfacial coupling strength directly affects the interfacial charge transfer and spin transport behavior: the charge transfer amount is 0.766 e⁻ in the strong coupling mode, while it decreases to 0.256 e⁻ in the weak coupling mode. Under the strong coupling mode, the device exhibits high electrical conductance and thermal conductance, whereas under the weak coupling condition, both charge transport capability and thermal conductance are significantly reduced. Due to the trade-off between electrical conductance and thermal conductance in thermoelectric performance, the thermal conductance is markedly suppressed under weak coupling, leading to an increase in the spin figure of merit (ZT_{sp}) from 0.71 to 3.45. Notably, the study also reveals that interlayer coupling can modulate the distribution of spin charge density, resulting in a significant polarity reversal of the spin current in the molecular device under different coupling modes. In addition, the thermally induced negative differential resistance effect is observed. This study provides a theoretical basis for the development of high-efficiency and tunable spin thermoelectric prototype devices through interfacial coupling engineering.

Keywords: First-principle theory; Interlayer coupling; Spin thermoelectric properties; Spin polarity reversal

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (Grant No. 2022JJ30049), Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Grant No. 21B0581), and the Key Project of the Natural Science Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region (Grant No. 2023D01D03)
Corresponding author. E-mail: mqlong@csu.edu.cn