

低维纳米材料量子热输运与自旋热电性质——非平衡格林函数方法的应用

陈晓彬 段文晖

Quantum thermal transport and spin thermoelectrics in low-dimensional nano systems: application of nonequilibrium Green's function method

Chen Xiao-Bin Duan Wen-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 186302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.186302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ba/Ag 双掺杂对  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  基热电氧化物热传输性能的影响

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

Sr 掺杂钙钛矿型氧化物  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  的溶胶-凝胶制备及电阻率温度关系研究

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

复合兰姆波声子晶体中超宽部分禁带

Large partial band-gaps for Lamb waves in multiple phononic crystals thin plates

物理学报.2012, 61(19): 196301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.196301>

专题: 计算物理的近期发展和应用

# 低维纳米材料量子热输运与自旋热电性质 ——非平衡格林函数方法的应用\*

陈晓彬 段文晖†

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2015年5月18日收到; 2015年6月20日收到修改稿)

低维材料不断涌现的新奇性质吸引着科学工作者的目光. 除了电子的量子输运行为之外, 人们也陆续发现和确认了热输运中显著的量子行为, 如热导低温量子化、声子带、尺寸效应、瓶颈效应等. 这些小尺度体系的热输运性质可以很好地用非平衡格林函数来描述. 本文首先介绍了量子热输运的特性、声子非平衡格林函数方法及其在低维纳米材料中的研究进展; 其次回顾了近年来在一系列低维材料中发现的热-自旋输运现象. 这些自旋热现象展现了全新的热电转换机制, 有助于设计新型的热电转换器件, 同时也给出了用热产生自旋流的新途径; 最后介绍了线性响应理论以及在此理论框架下结合声子、电子非平衡格林函数方法进行的一些有益的探索. 量子热输运的研究对热效应基础研究以及声子学器件、能量转换器件的发展有着不可替代的重要作用.

**关键词:** 量子热输运, 自旋热学, 自旋热电, 非平衡格林函数**PACS:** 63.22.-m, 73.23.Ad, 72.20.Pa, 85.80.Lp**DOI:** 10.7498/aps.64.186302

## 1 引言

随着电子器件的逐步小型化、集成化, 芯片热功率密度以指数形式迅猛增长<sup>[1]</sup>. 摩尔定律指出“集成电路上可容纳的晶体管数目, 大约每隔24个月便会增加一倍”. 尽管目前集成度已高达每平方毫米百万个晶体管, 但是人们预计这一定律还将作用到2020年<sup>[2]</sup>. 2011年英特尔公司推出了世界第一个22 nm的三维晶体管, 并用于第三代英特尔酷睿处理器中. 相比于2007年的45 nm高介电常数金属栅极, 这是一个巨大的突破. 而今科学家们又向着14 nm晶体管进军, 但不得不面对的事实是芯片功率密度随着年份呈现出指数增长的趋势. 据估计, 一个8 nm大小的器件可能会产生高达10万瓦/cm<sup>2</sup>的局域热流密度<sup>[3]</sup>. 这样的密度甚至比太阳表面的功率密度( $\sim 7000$  W/cm<sup>2</sup>)高出十倍以上.

如果不对集成器件的热输运性质进行优化, 这样的高功率密度将会严重影响器件运行的稳定性并阻碍集成密度的进一步增加. 因此, 不管是集成电路还是其他微型化器件的发展, 都急切地要求人们探索与控制低维纳米体系的热输运性质.

另一方面, 随着当今社会的飞速发展, 能源消耗日益增加, 能源供应却日趋紧张. 据世界能源组织估计, 2035年的能源使用量将从2009年的120亿吨石油当量增长到180亿吨石油当量. 与此同时, 二氧化碳全球排放量也将从每年290亿吨上涨到每年360—430亿吨<sup>[4]</sup>. 除了不可再生化石能源的大量消耗、温室气体巨量排放之外, 还有严峻的能源浪费问题. 世界能源九成左右由热机产生, 而热机只以30%—40%的效率对外做功, 其余能量则以废热的形式散失到环境当中<sup>[5]</sup>. 人们迫切需要开发新的可再生、无污染的能源, 与此同时, 废热却是现成的巨大的能量来源. 热电效应可以将环境热能转换

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921901, 2011CB606405)和国家自然科学基金(批准号: 11334006)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [dwh@phys.tsinghua.edu.cn](mailto:dwh@phys.tsinghua.edu.cn)

成电能,为此,人们对热电器件尤其是低维纳米热电器件寄予了厚望<sup>[6]</sup>.

低维材料指的是这样的材料:其粒子波函数至少在一个方向上受限,即其在此方向上的尺度比其量子特征长度(退相干长度、平均自由程或德布罗意波波长等)小或可比拟,一般为1—100 nm.典型的材料有零维富勒烯、量子点,准一维纳米管、纳米线、纳米带,二维石墨烯、氮化硼薄膜,一维或二维超晶格材料等.受限方向的量子限域效应会使体系的性质发生巨大改变.对电子而言,量子限域效应通常会使电子能级间距变大,能隙变大,出现量子子带.那么,对声子而言,其声子结构及输运性质是否也会出现量子化行为?一系列实验表明答案是肯定的.2000年初,Schwab等<sup>[7]</sup>用悬空的绝缘纳米材料(氮化硅薄膜)在极低温下( $< 1$  K)观察到了量子化热导;随后不久,Hone等<sup>[8]</sup>在单壁碳纳米管体系中观测到了声子的量子子带.量子化热导的实验是20世纪末理论预测的介观体系<sup>[9–11]</sup>和一维体系<sup>[12,13]</sup>普适的低温热导量子化行为的有力证据.随后系统的理论计算显示,一维碳纳米管的声子热导和电子热导在低温下都会量子化,并且与其手性、直径皆无关<sup>[14]</sup>.

量子热运输的研究可以帮助人们理解和预测低维体系中声子输运的特性,有助于寻找高热导的材料以开发全新的散热器件,更有助于寻找低热导材料以期得到热电优值足够高的材料或器件<sup>[15]</sup>.近年来人们在磁性结构中发现了许多与热相关的全新的现象,有希望借助于新机制得到高热电材料或新型纳米器件.

以下内容主要分成两部分:在第一部分,简单介绍量子热运输的基本特点,引入声子非平衡格林函数理论框架以及相关的理论研究;在第二部分,回顾自旋热学中有自旋热电的实验发现,重点介绍线性响应理论以及相关的自旋热电理论探索.

## 2 量子热运输

### 2.1 量子热运输

我们知道,在经典极限下热传导服从傅里叶定律,即热流密度正比于温度梯度:

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T, \quad (1)$$

其比例系数 $\kappa$ 为一常数,称为热导率.热导率表征材料的本征性质,与温度有关,但与材料的尺寸无

关.这描述的是经典的扩散输运行为.当逐渐减小体系尺度 $L$ ,使其小于声子平均自由程 $l_{\text{MFP}}$ ,那么声子将出现量子弹道输运现象<sup>[16]</sup>,即声子在通过 $L$ 的范围内几乎不受散射.这时候体系的热导 $\sigma$ 取决于传导的声子数目而与体系尺寸无关,相应的热导率 $\kappa = \sigma \times L/S$ ( $S$ 为横截面面积)则正比于体系长度 $L$ ,不再是个尺寸无关的常数.这表明傅里叶定律在纳米体系是失效的.傅里叶定律给出了热传导的基本方程,但没有严格的理论证明这个经验定律是普适的.事实上,关于其在低维体系里是否成立以及何时成立已历经了十几年的理论探索<sup>[17–28]</sup>.实验上的反例来自于2008年Zettl研究组测量的单根多壁碳纳米管和氮化硼纳米管的室温热导率<sup>[29]</sup>.他们测量了直径10—33 nm的纳米管,得到的热导率值明显有别于体材料,又依赖于长度,并且在纳米管长度 $L$ 比声子的平均自由程 $l_{\text{MFP}}$ 大得多时也仍有长度依赖行为.后续分子动力学研究支持了这一观测<sup>[30]</sup>,还发现石墨烯纳米带热导率也依赖于长度<sup>[31]</sup>.2014年,Xu等<sup>[32]</sup>测量了二维石墨烯,证实了二维材料热导率的尺寸依赖性.

除了宏观定律失效之外,由于纳米线和纳米颗粒的体表比远大于体材料,一个很自然的想法是:纳米材料的边界散射作用会大大增强.1999年,Volz和Chen<sup>[33]</sup>用分子力学模拟的办法研究了直径1—5 nm的硅纳米线的热导率,指出窄的硅纳米线的热导率可以比体硅小两个量级.这一预测在2003年Majumdar研究组<sup>[34]</sup>的实验中得到证实.实验显示,硅纳米线越细,其热导率越低.对直径50 nm的纳米线,其热导率约为体热导率的1/5.后续实验表明,经表面粗糙化之后热导率可进一步降至体材料热导率的一百分之一,从而使表面粗糙的硅纳米线的热电优值 $ZT$ 提高100倍<sup>[5]</sup>.与此相应的却是二维石墨烯<sup>[35–38]</sup>和一维碳纳米管<sup>[39–44]</sup>极高的热导率.和纳米线不同的是,纳米管保持了横向的周期性,没有横向边界也不受横向边界散射,所以其平均自由程不受管径限制.实验测量2.76  $\mu\text{m}$ 长的悬空的单根单壁碳纳米管的热导与弹道极限热导十分相近,直径1 nm的样品拥有高达 $1 \times 10^4$  W/(m·K)的热导率;所测的三个样品在110—330 K的温度范围内都没有声子-声子相互作用的迹象<sup>[41]</sup>.据此推断,单壁碳纳米管的平均自由程至少在微米量级.

此外,值得一提的是在纳米管和纳米线发现的额外的声学支<sup>[7,45,46]</sup>:体材料只有三支声学支,但

是纳米管和纳米线有一支扭转模、一支膨胀膜以及两支弯曲模, 总共四支. 鉴于声学支的数目对应着声学求和规则的数目, 一维材料额外的声学支来自于轴向的旋转对称性. 因此, 单根单壁碳纳米管的低温热导极限是4个量子热导.

可以看到, 低维纳米材料中声子的输运性质有很大的变化, 主要受到以下两类因素的影响:

1) 声子结构的变化, 如量子限域效应引起的量子化子带、频移, 额外的声学支等;

2) 散射机制与强度的变化, 如宏观热传导定律失效的弹道输运极限, 在纳米体系中作用显著增强的边界散射等.

如表1所列, 常见的声子输运研究方法有介观的连续性模型<sup>[10,47,48]</sup>和转移矩阵或散射矩阵方法<sup>[49]</sup>、玻尔兹曼输运方程<sup>[50-55]</sup>、分子动力学模拟<sup>[56-61]</sup>和非平衡格林函数(NEGF)方法<sup>[62]</sup>等.

虽然NEGF方法很早就用在了电子输运问题的研究上, 但从2001年Ozpineci和Ciraci<sup>[63]</sup>的工作开始才逐步应用到声子输运问题上<sup>[63-66]</sup>. 值得一提的是, 纳米尺度下热输运的研究有根本的难点, 比如, 体系是否能处在局域的热平衡上? 温度如何定义? 电子温度和晶格温度是否一样? 因为温度事实上是一个平衡态的性质, 在非平衡输运过程中, 一般必须假设体系至少处于局域热平衡中<sup>[67,68]</sup>. NEGF方法的优势是可以严格而精确地处理量子效应, 把各种相互作用作为自能引入, 便于探讨各种机制如非谐相互作用<sup>[69]</sup>, 同时也可以处理非平衡输运以及介于弹道输运与扩散输运之间的弹道-扩散输运问题<sup>[70]</sup>. 以下我们首先引入NEGF的基础计算框架, 然后以本研究组的一些工作为主回顾声子NEGF方法在若干低维纳米材料中进行的热输运理论研究.

表1 热输运性质的常见算法  
Table 1. Methods for calculating thermal transport properties.

算法	适用范围	优势	不足
连续介质模型 + 转移矩阵/散射矩阵	长波极限或晶格常数 比较大的体系, 如超晶格 <sup>[47]</sup>	可给出低温量子化热导	高温不适用
经典分子动力学 <sup>1</sup> + Green-Kubo 公式/热导定义	经典热传导 <sup>[67]2</sup>	非谐相互作用自然引入	没有量子效应 <sup>[71]</sup> 会超过量子极限 <sup>[17]</sup> 温度难以严格定义 <sup>[72]</sup>
玻尔兹曼方程	扩散输运 <sup>[67]</sup>	得到扩散极限热导率	不能处理弹道情形下的热导率 纳米尺度下不一定适用 <sup>[67]</sup>
非平衡格林函数	量子输运	精确的弹道输运行为 可引入多体相互作用	非谐处理复杂 <sup>[67]</sup> 含时处理复杂 <sup>[73]</sup>

注1: 经典分子动力学方法可以通过重整温度<sup>[74]</sup>、使用朗之万热浴<sup>[71]</sup>等引入量子效应.

注2: 即温度大于德拜温度, 各声子模式都被激发.

## 2.2 声子非平衡格林函数方法

对于固体中的振动问题, 常见的做法是用简谐近似将哈密顿量展开, 写成二次型, 从而把振动问题分解成若干个互相独立的简谐振子. 简谐振子的能量间隔为 $\hbar\omega_{n,\mathbf{k}}$ , 其中 $n$ 和 $\mathbf{k}$ 分别标记声子能带和波矢;  $\omega_{n,\mathbf{k}} = \omega_n(\mathbf{k})$ 即为声子色散关系. 以 $\mathbf{x}_m$ 表示 $m$ 位点处原子相对于平衡位置的位移矢量, 引入新的坐标变量 $\mathbf{u}_m = \sqrt{M_m}\mathbf{x}_m$  (其中 $M_m$ 为 $m$ 位点原子的质量), 则哈密顿量可以写成<sup>[65,66]</sup>

$$H = \frac{1}{2} \sum_m \dot{\mathbf{u}}_m^\dagger \dot{\mathbf{u}}_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \mathbf{u}_m^\dagger \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}_m^\dagger \partial \mathbf{u}_n} \Big|_0 \mathbf{u}_n$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{m;\alpha=x,y,z} \dot{u}_{m\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{m,n,\alpha,\beta} u_{m\alpha} D_{m\alpha,n\beta} u_{n\beta}, \quad (2)$$

其中

$$D_{m\alpha,n\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{m\alpha} \partial u_{n\beta}} \Big|_0 = \frac{1}{\sqrt{M_m M_n}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{m\alpha} \partial x_{n\beta}} \Big|_0. \quad (3)$$

构成动力学矩阵 $\mathbf{D}$ , 而由 $(\partial^2 \Phi / \partial x_{m\alpha} \partial x_{n\beta})|_0$ 构成的矩阵习惯上称之为力常数矩阵. 对于最简单的以劲度系数为 $f$ 的弹簧相连的原子质量为 $M$ 的一维单原子链,  $D_{m,n} = -(f/M)\delta_{m=n\pm 1} + (2f/M)\delta_{mn}$ , 相应的动力学矩阵是一个带状矩阵:

$$D = \frac{f}{M} \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & & & & \\ & \ddots & 2 & -1 & & \\ & & -1 & 2 & -1 & \\ & & & -1 & 2 & \ddots \\ & & & & -1 & 2 & \ddots \\ & & & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4)$$

这和电子情形的紧束缚哈密顿量是完全类似的. 事实上电子的NEGF方法可以类比推广到声子框架下. 对于周期性结构, 动力学矩阵可用于求解本征振动频率; 对于输运体系, 动力学矩阵可以用来计算热流. 稳态下, 体系的声子推迟格林函数可以写为频谱空间的函数, 即

$$G^r(\omega) = [(\omega + i0^+)^2 \mathbf{I} - \mathbf{D}]^{-1}, \quad (5)$$

其中 $\mathbf{I}$ 为单位矩阵,  $\omega$ 为声子振动频率. 实际计算中, 力常数矩阵 $\mathbf{D}$ 可以利用第一性原理计算得到, 也可以利用经验势如Brenner势<sup>[75]</sup>、玻恩-冯卡曼力常数模型<sup>[76]</sup>等来得到. 第一性原理计算的力常数通常需做对称化处理以得到合理的低频散射行为<sup>[77]</sup>(零频声学支对应的模式是整体的旋转或平移, 理论上应该不受局域点缺陷的影响, 即透射函数在 $\omega \rightarrow 0$ 时的值不受影响), 而Brenner势的好处是无需做此处理. 为了计算一个材料的热输运性质, 就像用电极测电流一样, 我们需要用“热极”连接材料(见图1). 热极可以看作是无限大的热库, 里面的声子温度不受输运影响. 左右热极温度的不同就提供了材料两端的温度差. 在两端温差足够小即线性响应极限下可以计算特定温度下的热导. 作为热库, 热极一般选取为半无限大的理想晶格.



图1 常见的左热极(L)/中间区(C)/右热极(R)构型设定  
Fig. 1. Conventional setup for a two-probe thermal transport system: left thermal contact (L) / central region (C) / right thermal contact (R).

在此设置下, (5)式中的 $\mathbf{D}$ 矩阵是一个无限维的矩阵, 可以分块写成

$$D = \begin{pmatrix} D_{LL} & D_{LC} & & & \\ & D_{CL} & D_{CC} & D_{CR} & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & D_{RC} & D_{RR} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

这个分块矩阵中对应于热极L与热极R相互作用的部分为0, 即热极之间没有相互作用, 以简化理

论处理; 实际计算中只需确保中心区足够大就可以了. 无限维矩阵求逆不好操作, 为了方便后续的计算, 可以把热极的影响以自能的方式引入到中间区,

$$\Sigma_\alpha^r(\omega) = D_{C\alpha} g_\alpha^r(\omega) D_{\alpha C}, \quad \alpha = L, R, \quad (7)$$

其中 $g_\alpha^r(\omega)$ 为孤立的半无限大热极 $\alpha$ 的格林函数<sup>[17]</sup>. 这是一个 $N \times N$ ( $N$ 为中间区的振动自由度, 三维情况下为中间区总原子数的三倍)的有限维矩阵. 相应的中间区的推迟格林函数为

$$G_C^r(\omega) = \left[ (\omega + i0^+)^2 \mathbf{I} - D_{CC} - \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_R^r(\omega) \right]^{-1}, \quad (8)$$

此处 $\mathbf{I}$ 为 $N \times N$ 的有限维单位矩阵. 这样算出来的中间区格林函数与将无限维矩阵直接求逆(即(5)式)后得到的中间区格林函数是等价的. 借由 $G_C^r$ 和热极的自能, 我们可以得到稳态下的声子透射谱为 $\Xi(\omega) = \text{Tr}[T_L(\omega) G_C^r(\omega) T_R(\omega) G_C^a(\omega)]$ , 其中带宽函数 $T_{L,R} = -2\text{Im}\Sigma_{L,R}^r$ 来自于自能函数的虚部, 表征着中间区与热极的耦合. 相应的热导可以借由Landauer公式求得<sup>[14,64]</sup>:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ph}} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \hbar\omega \cdot \Xi(\omega) \cdot \frac{\partial f_{\text{BE}}}{\partial T} \cdot d\omega \\ &= \frac{k_B^2 T}{2\pi\hbar} \int_0^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \Xi\left(\frac{k_B T x}{\hbar}\right) \cdot dx, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $x = \hbar\omega/(k_B T)$ ,  $\hbar$ 是约化普朗克常数,  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $T$ 是绝对温度,  $f_{\text{BE}}$ 是玻色-爱因斯坦分布. 图2简单概括了以上流程.

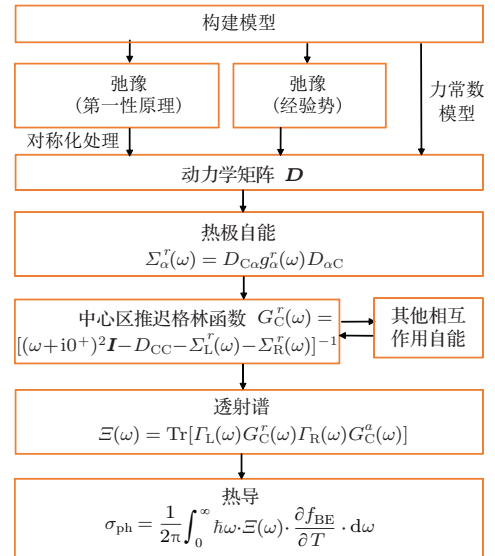


图2 声子热导的NEGF计算流程示意图  
Fig. 2. Computational workflow of a NEGF calculation for lattice conductance.

可以证明在弹道运输的周期性体系中, 透射谱与简单数带法得出的是完全一样的结果<sup>[71]</sup>. 此外, 上式令透射谱为1以模拟弹道运输, 并假设截止频率  $\hbar\omega_D \gg k_B T$  使得透射谱可近似从0至 $\infty$ 恒为1, 可以积分得到

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 = \pi^2 k_B^2 T / 3h \approx 9.464T \times 10^{-13} \text{ W/K}^2 \quad (10)$$

即为理论预测的单个声子支可以支持的量子热导极限<sup>[9-13]</sup>. 在极低温下, 只有最低的声学声子支被激发, 且有  $\hbar\omega_D \gg k_B T$ , 所以可以观察到量子化热导. 由于此结论的前提假设只有弹道运输(无散射)和低温, 所以低温量子化热导与材料组成无关<sup>[13]</sup>; 实际上, 电子热导与光子热导也有低温量子化现象<sup>[78,79]</sup>, 也就是说低温量子化热导也与粒子的统计性质无关.

对声子弹道运输的材料, 热导与尺寸无关, 是一个意义明确的物理量. 以上基于简谐近似的声子非平衡格林函数框架, 可以描述准弹道运输的情形, 即考虑由杂质、缺陷、结构扭曲等引起散射的情形. 若要考虑声子-声子、电子-声子相互作用, 仍然可以自能的形式引入(8)式, 从而保持算法的框架不变<sup>[66,70]</sup> (但此框架下要求热极不包含相互作用, 只能把相互作用项加到中心区, 或者考虑重整后的无相互作用的准粒子能级).

### 2.3 研究进展

#### 2.3.1 纳米声子器件

在纳米电子学中, 从石墨烯出发可以卷出纳米管, 蚀刻出量子点、纳米带、纳米结等同质器件. 这样的器件可以克服传统器件中接触电阻和接触势垒的问题. 类似地, 声子器件也可以借助石墨烯得到各种需要的同质结, 如图3所示.

利用声子NEGF方法进行的系统计算表明, 由石墨烯直接蚀刻得到的同质纳米结构, 在接触处的热阻很低(室温下只有  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ), 比石墨与其他材料间的接触热阻至少小一个量级. 此外, 同质结热导受接触区具体结构的影响不大, 而是主要受限于体系最窄区——可称之为“瓶颈效应”; 双界面纳米结的热阻也只比单界面稍高一点. 这些性质与宏观电阻的串联行为很不一样. 有趣的是, 小连接角的纳米结热导更低但电导更高, 也就是说, 纳米结里的电子输运与声子输运行为有着截然不同甚至相反的行为<sup>[80]</sup>.

纳米声子器件可作为声子波导传热, 也可以用于阻热. Zhang等<sup>[81]</sup>用二近邻紧束缚哈密顿量研究S形石墨烯纳米带中垂直面外振动的声学模式的热运输, 发现有依赖于构型的低频禁带区. 禁带区的存在有助于实现热的绝缘体. 除了导热和阻热之外, 负微分热阻器件、热的二极管、热的逻辑门、热存储等一系列热控制器件都有望借助纳米体系实现<sup>[56]</sup>.

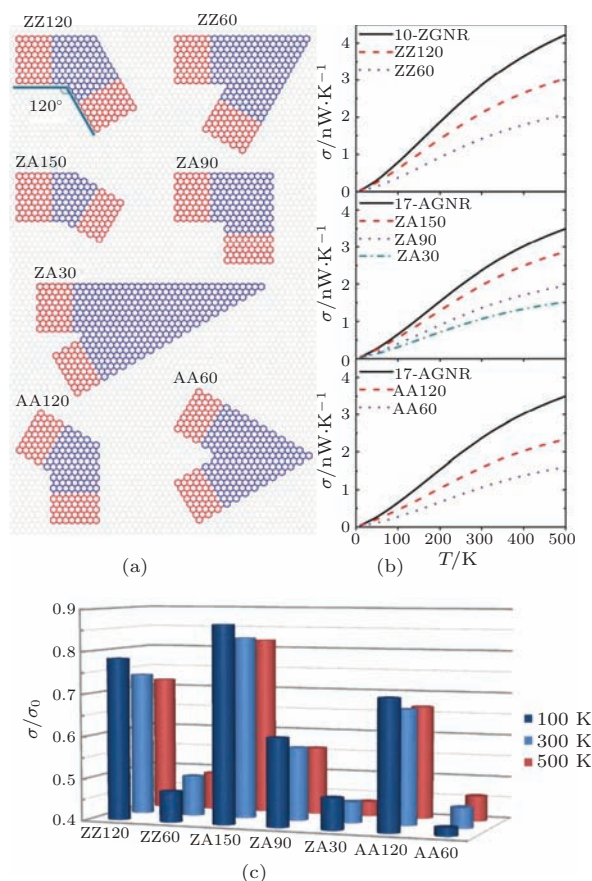


图3 纳米声子器件 (a) 各种连接角的石墨烯纳米同质结, 可用作声子输运器件; (b), (c) 小连接角器件热导更低<sup>[80]</sup>

Fig. 3. Nanoscale phononic devices: (a) graphene nanojunctions of different connection angles; (b), (c) junctions with smaller connection angles have lower thermal conductance. Adapted from Ref. [80].

#### 2.3.2 本征各向异性热导

对无限大的二维石墨烯而言, 热导由于体系的对称性, 应该是各向同性的. 在碳纳米管中, 手性对碳纳米管热导率的影响并不大<sup>[82]</sup>. 但是对失去了横向周期性边界条件的石墨烯纳米带而言, 其热导却有着本征的各向异性. 如图4所示, zigzag型石墨烯纳米带的室温比热导(热导除以横截面积)可以比armchair型高出30%. 将计算结果外推

可以得知, 室温下热导各向异性会在纳米带的宽度超过 100 nm 之后消失. 这种各向异性热导与外场无关, 其根源在于边界条件的改变, 所以是本征的 [83]. 以上结合经验势与 NEGF 计算得到的各向异性与此后 Tan 等 [84] 用第一性原理计算的力常数结合 NEGF 方法得到的结果是一致的.

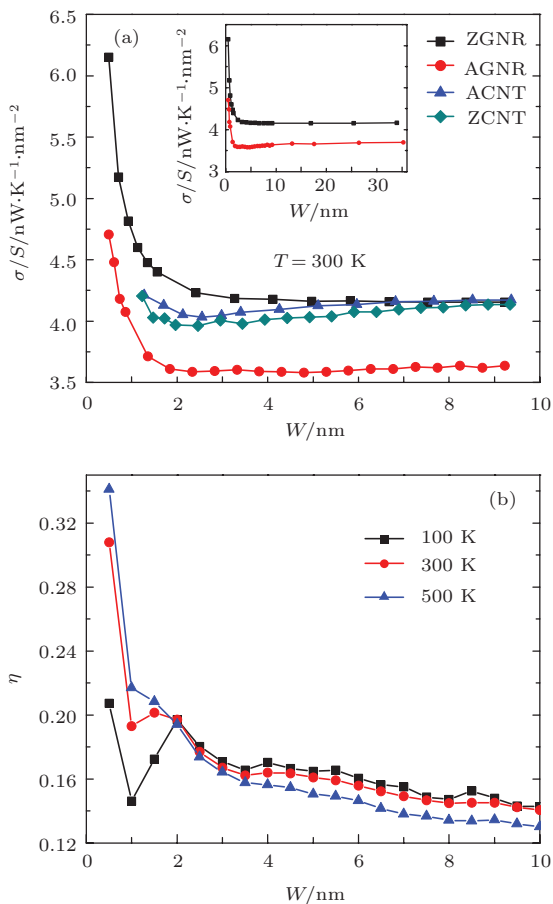


图 4 石墨烯纳米带热导的本征各向异性 [83] (a) 不同手性 (Z, zigzag; A, armchair) 石墨烯纳米带 (GNR) 与碳纳米管 (CNT) 的比热导 ( $\sigma/S$ ) 随宽度的变化关系; (b) 石墨烯纳米带热导的各向异性因子随宽度的变化趋势

Fig. 4. Anisotropy of thermal conductance in graphene nanoribbons (GNRs): (a) reduced thermal conductance of GNRs and carbon nanotubes (CNTs) of different chiralities (Z, zigzag; A, armchair) versus width; (b) anisotropy factor of GNRs versus width. Adapted from Ref. [83].

在氢化石墨烷 (graphane) [85] 和石墨炔 (graphyne) [86] 中也观察到了类似的热导本征各向异性. 石墨烷的弹道输运热导更低、热导各向异性更强, 而引入氢空位可以显著地降低热导的同时增强热导各向异性. 这种由材料维度的降低和边界条件变化导致的各向异性, 也体现了低维纳米材料热输运的特殊之处.

### 2.3.3 曲率

碳纳米管拥有与金刚石——自然界热导率最高的材料——相当的高热导率 [39], 并且相对传统的金属材料, 还具有高柔韧性和独特的电学性质 [87,88], 是实现全碳电路的一种很有前景的材料. 碳纳米管在和其他材料接触时, 无可避免地会产生一定的形变. 实验上利用沉积过程、衬底或原子力显微镜针尖也可以使碳纳米管产生弯曲 [89]. 研究形变对纳米管热运输的影响对于碳纳米管投入实际应用是必不可少的. 理想的碳纳米管是完美的声子波导, 那么弯曲的碳纳米管呢? 计算发现 [90], 即使在相当大的径向压力下, 只要碳纳米管保持基本的  $sp^2$  结构, 即没有新的 C—C 成键, 热导就不会有太大的下降, 而且在整个弹性区内热导线性依赖于应变的大小 (图 5). 其热导下降对施压区域的大小不敏感; 下降速度随管径增大而增大, 与碳纳米管

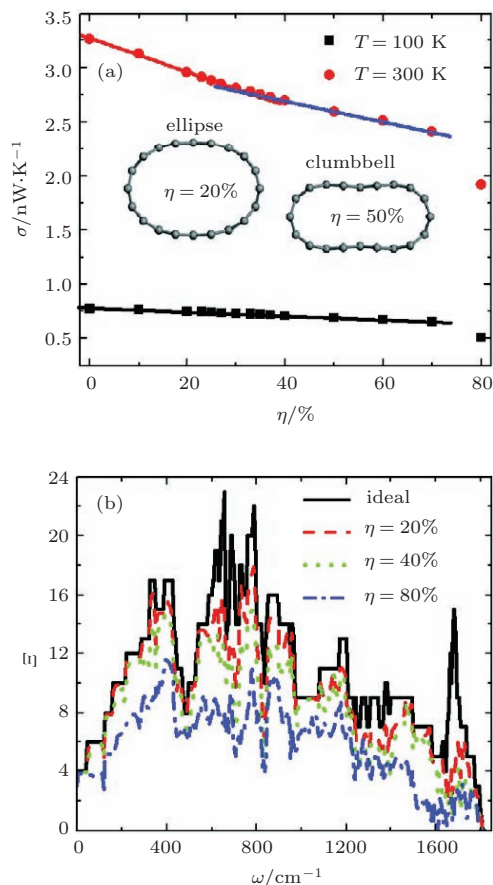


图 5 弯曲碳纳米管中的热运输 (a) (10,0) 碳纳米管在 100 K 和 300 K 下热导随应变  $\eta$  的变化趋势; (b) 在不同应变  $\eta$  下的透射谱 [90]

Fig. 5. Thermal transport in radially deformed carbon nanotubes: (a) thermal conductance as a function of radial strain  $\eta$  under 100 K and 300 K; (b) transmission function under different radial strain. Adapted from Ref. [90].

的手性只有轻微关联. 这些性质和实验观察相符合 [91], 皆表明碳纳米管具有抗径向形变的高热导. 此研究表明弹性径向应变在声子输运中只对低频声子起到微扰的作用. 至于热导随着径向应变的稳定的线性关系, 则可以方便地用于调节碳纳米管的热输运能力大小.

在石墨烯纳米带中也发现热导线性依赖于折叠的角度 [92] 以及随弯曲的角度增加而减小的行为 [93], 此时热导的下降主要源于低频声子受到的散射 [94].

### 2.3.4 界面

实际应用中不可避免地还有界面的产生, 界面热阻是阻值的一大来源. 半开口碳纳米管作为一种无缝连接的同质纳米结, 拥有可类比于纳米管/纳米带的界面. 如前所述, 纳米管与纳米带由于横向边界条件的不同产生了声子结构显著的不同, 比如

热导各向同性与各向异性的差别 [83], 以及纳米带垂直平面运动的声学模式在纳米管中则为光学呼吸模 [45]. 半开口碳纳米管的开口界面没有晶格失配和原子连接的问题, 是研究界面热输运的极佳体系. 利用声子 NEGF 方法的计算显示 [95], 半开口碳纳米管热导变化的普适规律是对中心切开区域的宽度有一个近乎完美的线性标度律, 而随着切开长度则呈现出指数衰减规律, 而且是衰减至非零常数值. 线性标度律可以归结于热导的瓶颈效应 [80], 决定于中间窄区可提供的声子通道数; 指数衰减律则是由于不匹配的声子模式在界面处受到了强烈的散射; 匹配的声子模式受到的散射较少提供了残留的热导项. 这个理论在单原子链模型中得到了有力的证据支持, 参见图 6. 此研究初步探究了界面处的声子输运行为, 同时也提供了调制碳纳米管体系热导的另一种有效的方法.

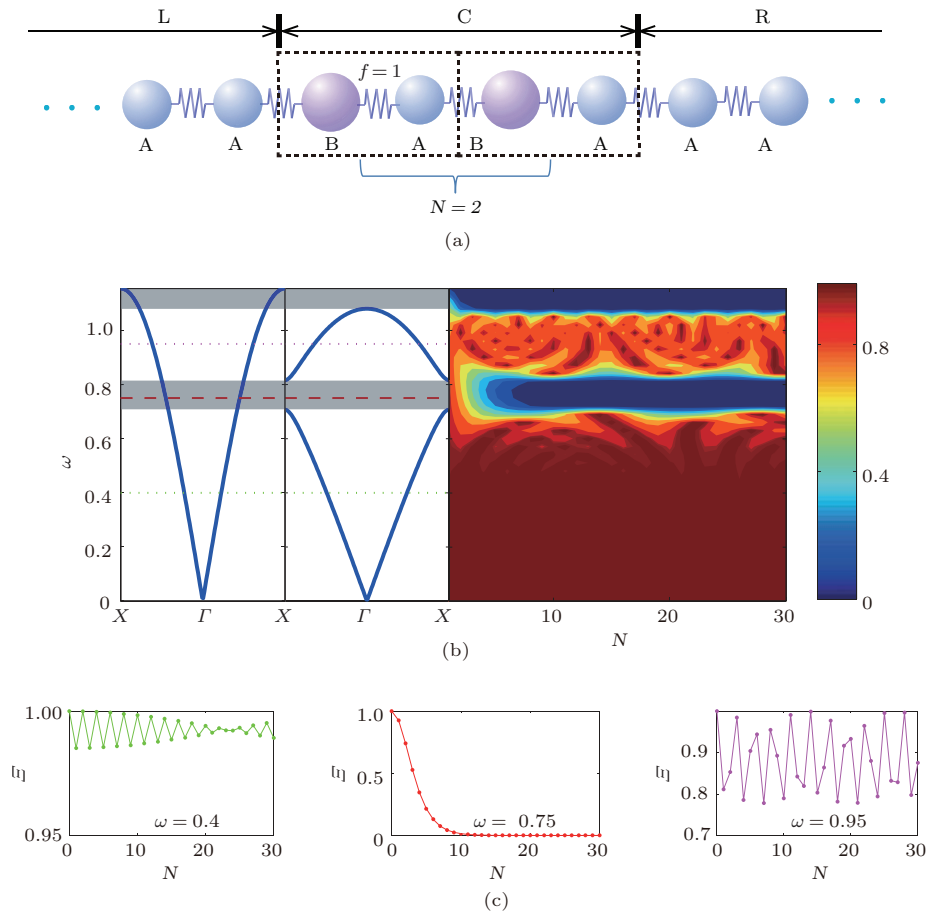


图 6 一维原子链中的界面散射 (a) 考虑两条半无限大的单原子链与双原子链相连; (b) 理想单原子链、双原子链的声子谱, 以及声子透射谱作为声子频率及中间双原子链元胞数  $N$  的函数的等高线图; (c) 不同频段的透射谱随  $N$  变化的不同变化行为. 基于一维原子链的声子输运计算可以看到声子禁带的指数率透射行为和允许区域的调制透射行为 [95]

Fig. 6. Interfacial phonon scattering in a 1D chain: (a) a diatomic chain is connected to two semi-infinite single-atom chain; (b) phonon dispersion of a single-atom chain (left panel), a diatomic chain (middle panel), and contour plot (right panel) of phonon transmission versus phonon frequency ( $\omega$ ) and the number atom pairs ( $N$ ) in the central region. Adapted from Ref. [95].



另一种相似的界面是无限大石墨烯与有限大石墨烯纳米带的双界面结 [96]. 这样的界面结中也发现了体系热导随中间区长度增加而下降, 并且在长度足够长之后, 热导不再变化, 以及热导随中间区宽度增加近线性增加的行为. 另外如 2.3.1 节所述, 界面热导的叠加定律也显示出一定的量子特性, 比如有两个界面的同质结的热阻并不等于单界面同质结的两倍, 而只是稍大于单界面情形的热阻 [97].

### 2.3.5 晶界

由于长波声子对局域缺陷并不敏感, 由局域缺陷引起的低温热导下降是十分有限的 (温度的高低是相对德拜温度而言, 所以对碳体系而言, 室温也算是低温). 通过在石墨烯纳米带中引入扩展态缺陷即晶界, 改变热输运方向与扩展态缺陷之间的相对取向以及缺陷具体的成键结构, 可以大幅度地调节石墨烯纳米带的热导: 其室温热导改变可高达 50% [98]. 此时热导的调节实际上依赖于两种不同的机制, 即通过晶界取向调节声子能带结构和利用不同的缺陷成键结构改变声子受散射的程度. 有趣的是, Chen 等 [99] 发现五八环扩展态缺陷对 armchair 石墨烯纳米带热导的影响要比对 zigzag 纳米带的影响大. Guo 等 [100] 则采用横向周期性条

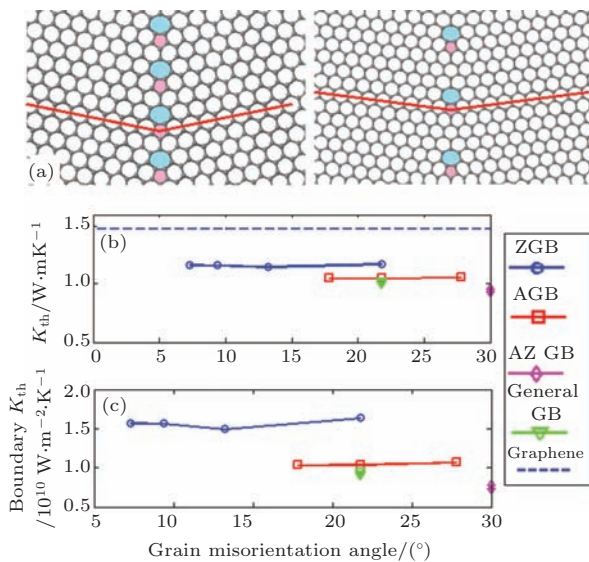


图7 晶界热输运 (a) 典型的石墨烯晶界体系; (b) 热导和 (c) 界面热导几乎不受晶界角度影响 [100]

Fig. 7. Thermal transport across grain boundaries (GBs): (a) two graphene systems with GBs; (b) thermal conductance and (c) interfacial thermal conductance are little effected by GB angles. Adapted from Ref. [100].

件模拟了无限大晶界的情形, 所研究的几种晶界体系的热导与晶界角度 (即晶界两边的取向角度之差) 的依赖关系很弱 (见图 7), 其中两边都是 zigzag 晶向的体系热导相对更高. 他们同时指出了垂直面外振动的模式对石墨体系低温热导的主导地位在晶界体系下也成立.

### 2.3.6 缺陷与掺杂

缺陷与掺杂对调制电子性质是必不可少的, 对声子输运亦然 [101]. 在 Yamamoto 等 [65] 早期的研究中单空位缺陷和 SW 缺陷可以使 (10,10) 碳纳米管的室温热导下降约 10%. Yamamoto 等 [102] 还发现含 SW 缺陷的石墨烯纳米带在一些特定的频率处会有围绕 SW 缺陷的环流. Wang 等 [103] 结合波匹配 (mode-matching) 方法与声子 NEGF 方法计算含 SW 缺陷的碳纳米管的 4 支声学模式各自的透射谱, 揭示了透射率与群速度之间的相关性, 即低群速声子更易受散射. Chen 等 [104] 的研究显示, 含侧端附加结构的石墨烯纳米带的声子热导由于侧端结构的散射也有明显降低. Jiang 和 Wang [105] 利用 NEGF 与第一性原理计算研究了空位与替位硅掺杂对石墨烯纳米带热导的影响. 他们提出了将远

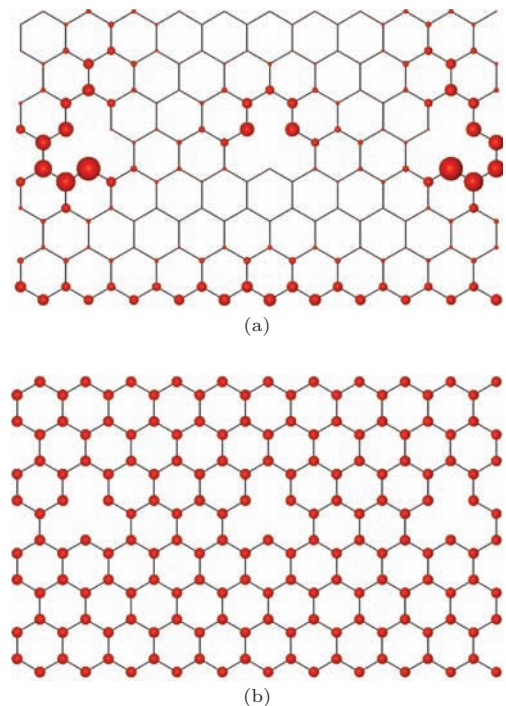


图8 空位缺陷与声子: 含空位的 zigzag 形石墨烯纳米带在  $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$  时 (a) 面外模式和 (b) 面内模式的声子态密度分布 [106]

Fig. 8. Phonon and vacancies: (a) out-of-plane and (b) in-plane phonon density of states of a ZGNR with a vacancy at  $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$ . Adapted from Ref. [106].

程相互作用重整化到最近邻相互作用项的办法来减小计算量. 结果显示, 空位会散射所有频段的声子, 且边缘空位的影响小于内部空位; 而替位硅掺杂对热导的影响就小得多, 也与位置关系不大. 这一研究也印证了此前研究的结果, 即键合结构的变化对热导会有显著的影响 [90]. Deng 和 Chen [106] 还分别计算了石墨烯纳米带内模式与面外模式的透射行为, 确认了空位对低频面外弯曲模 (flexual) 的散射要远大于对低频面内模式的散射, 而这可以从实空间声子态密度分布来理解, 如图 8 所示, 即空位缺陷导致的局域声子态密度使得声子更容易受散射, 这与 Wang 等 [107] 和 Scuracchio 等 [108] 的研究结果相一致.

### 2.3.7 同位素无序

在简单的弹簧模型中, 系统振动频率约  $\sqrt{f/M}$ , 其中  $f$  是弹簧的劲度系数,  $M$  是弹簧牵引的物体的约化质量; 改变  $f$  或者  $M$  都可以改变振动频率. 同位素之间有着相同的电子结构而有着不同的质量, 所以同位素杂质对声子运输的影响远大于对电子运输的影响. 理论计算发现同位素超晶格碳纳米管可以出现整体的拉曼谱红移和限域光子声子模式 [109]; 分子动力学模拟显示同位素掺杂可以使碳纳米管和硅纳米线的热导率下降分别高达 60% [110] 和 27%. 实验测量发现 50%  $^{13}\text{C}$  掺杂的石墨烯的热导率只有纯石墨烯的一半 [37,111]. Li 等 [112] 用 vertex correction 理论结合 NEGF 计算质量无序对热导的影响, 从而免去构型平均所需的大量计算量, 可以看到质量无序对低频声学声子影响很小, 而对高频光学声子影响极大. 使传热性能下降的显而易见的一个原因是原子质量变重导致的声子模式变软和杂质散射. 杂质散射分相干与不相干散射, 对平均自由程高达微米量级的碳纳米管, 其相干的多杂质散射引起的局域化行为有没有可能也是热导大幅度下降的原因? Mingo 等 [113] 利用 NEGF 和构型平均研究了同位素无序的碳纳米管和硼氮纳米管中声子的相干运输. 研究表明, 中低频透射谱可以分成弹道与扩散运输两部分之和, 高频透射谱则主要为扩散运输, 呈现局域化特征, 如图 9 所示.

但是由于纳米管中非谐相互作用弛豫长度与局域长度相当, 因此很可能不会出现局域行为; 就算有声子局域化, 准弹道与扩散声子对热导的贡献仍然是主导的, 所以局域化造成的热导下降十分有

限, 基本可以忽略不计. 换言之, 可观测的热导率下降主要源于扩散散射, 故通过热导率的测量很难界定是否存在声子局域化. 对电子体系而言, 电导随无序体系尺度的增加通常呈现指数下降的趋势, 那是因为对电导有贡献的只是费米面附近  $k_B T$  能量范围内的电子, 而这部分电子都处于局域化状态. 相比之下, 声子体系不同频段的不同行为, 增加了热导的复杂性以及与电导行为的不同.

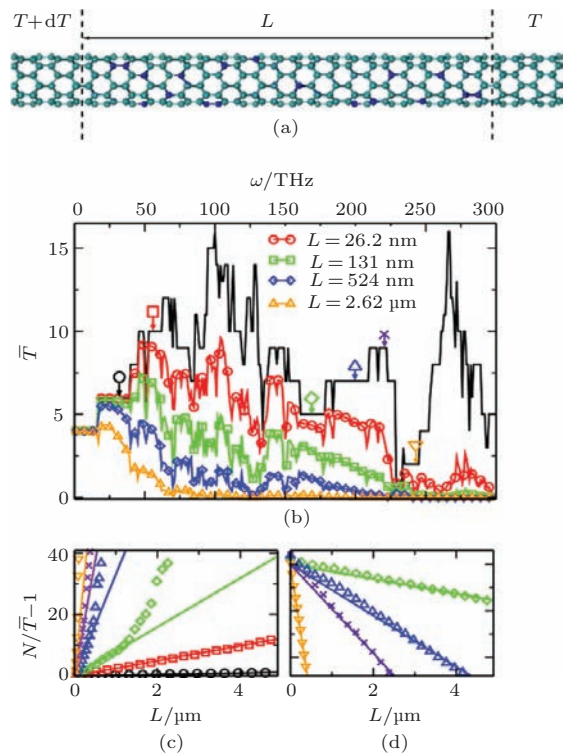


图 9 同位素对热运输的影响 (a) 长为  $L$  的中间区含无序同位素的纳米管; (b), (c), (d) 构型平均的声子透射谱及其对散射区长度的依赖性 [113]

Fig. 9. Isotope effects: (a) a carbon nanotube with isotope impurities in the central region; (b), (c), (d) configuration-averaged transmission function and its dependence with the length of central region. Adapted from Ref. [113].

除此之外, 还有许多有趣的热运输现象, 如声学对称性破缺引起的低温热导下降 [17], 多端器件中的热运输问题 [104,114–116], 非对称结构中的热流 [117–119], 电场或磁场的影响 [120,121], 小分子吸附 [122], 衬底的作用 [123–125] 等. 这些现象都值得继续深入研究, 在此不再一一讨论.

## 3 自旋热电

量子热运输理论研究对于热运输理论的基本理解不可或缺, 对于开发高效的纳米热电器件也

大有裨益。借助热电效应将热能转换为电能是将废热转换成有用能量的有效途径。热电器件的热电转换效率由热电优值  $ZT$  来表征, 其定义是  $ZT = GS^2T/\kappa$ , 其中  $T$  是绝对温度,  $G$  是电导,  $S$  是塞贝克 (Seebeck) 系数,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$  是体系的热导, 包含电子电导和晶格热导<sup>[126]</sup>。因为  $ZT$  越大, 热电能量转换效率越高, 所以几个世纪以来, 人们不断地寻找  $ZT$  高的材料以及提高材料  $ZT$  的方法。但是体材料最高  $ZT$  值一直徘徊在 1 左右, 很难突破。在金属中, Wiedemann-Franz Law<sup>[127]</sup> 告诉我们,  $G \propto \kappa_e$ , 所以电导的提高并不能保证  $ZT$  也有同样的增长; 而在半导体中, 体系的晶格热导比电子热导大, 功率因子  $S^2G$  的值又很有限, 因此  $ZT$  也高不起来。在体材料中长时间搜寻无果之后, 人们开始关注纳米结构和纳米材料, 期望借着减小纳米体系的晶格热导来得到较大的  $ZT$ <sup>[6,128]</sup>。除了利用纳米结构材料来降低晶格热导, 纳米材料的另一个优势是丰富而易于调制的电子结构。根据莫特关系式<sup>[129-131]</sup>, 线性响应情形下塞贝克系数  $S \approx (-\pi^2 k_B^2 T/3|e|) [\ln \mathcal{T}(\epsilon)]'_\epsilon|_{\epsilon=\mu}$ , 其中  $\mathcal{T}(\epsilon)$  则为电子的透射谱函数,  $[\ln \mathcal{T}(\epsilon)]'_\epsilon|_{\epsilon=\mu}$  是  $\ln \mathcal{T}(\epsilon)$  的一阶导数在费米能  $\mu$  处的值。可以预见, 透射谱上在费米能附近的一个尖锐的峰对应着  $S$  的一对极值, 从而也对应着  $ZT$  的一对极大值<sup>[132,133]</sup>。低热导、迅速变化的电导、适中的带隙对优化  $ZT$  都很有好处。纳米材料或器件得有  $ZT > 3$  才可与传统热电材料相媲美<sup>[134]</sup>。热电性质由于介观或微观体系产生增益已有相当多的理论研究, 比如由于电子结构的变化<sup>[15,135-141]</sup> 或由于晶格热导的降低<sup>[142-150]</sup>, 在此我们不做详细展开, 而是关注热电性质在自旋依赖的体系里的新拓展。

众所周知, 自旋流一般可以在自旋极化体系如磁隧穿结、自旋霍尔效应体系中通过自旋极化电输运得到, 也可以利用光激发<sup>[151,152]</sup>、旋转的磁场<sup>[153]</sup> 和铁磁体共振进动的自旋<sup>[154]</sup>。但是能不能通过热驱动的方式呢? 2008 年观测到的自旋塞贝克效应<sup>[155]</sup> 正是发现了由温度梯度造成的自旋累积。自此之后, 有关热、电、自旋的交叉领域焕发出勃勃生机, 一个新的分支学科渐渐成形: 2010 年, Bauer, Maekawa 及 MacDonald 等正式将此系列的磁-热现象统称为“自旋热学” (spin caloritronics)<sup>[156-159]</sup>。自旋热学主要分成三类<sup>[156]</sup>: 第一类是集体激发的效应, 比如 2008 年发现的与磁振子有关的自旋塞贝克效应; 第二类是与电输运的自旋

依赖性有关的, 如自旋依赖的塞贝克效应和自旋依赖的帕尔帖效应, 是巨磁阻、隧穿磁阻等电学效应的热学延伸; 第三类是与相对论效应相关的电学效应的热学类比, 如热的磁各向异性、反常量子霍尔效应、自旋霍尔效应等。由于自旋关联尺度较小, 因此涉及的热-自旋输运体系多数是量子热输运体系。上一节中我们详细介绍了量子热输运以及格林函数方法在量子热输运中的应用, 现在我们将综合考虑电、磁、热之间的相互作用, 先围绕塞贝克效应介绍自旋热学中相关的自旋热电效应, 再展开讨论相关的理论探索以及电子、声子 NEGF 方法在自旋热电上的应用。

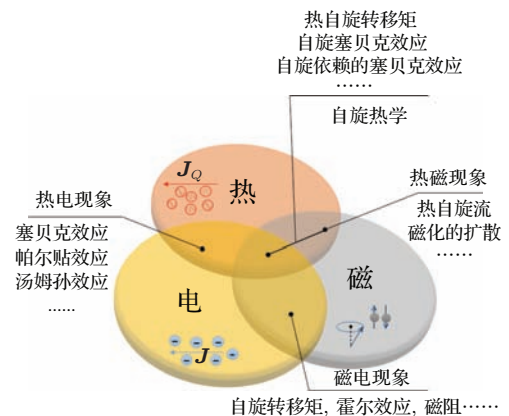


图 10 热、电、磁有着丰富的交叉现象

Fig. 10. Abundant thermal-electrical-magnetic phenomena.

### 3.1 自旋热电

#### 3.1.1 自旋塞贝克效应 (Seebeck effect)

1823 年, Seebeck 报告了他的实验发现: 将两个不同的导体材料接在一起, 在一个连接点处加热, 那么此回路附近的指南针就会发生偏转。塞贝克错误地把这个现象归结成了磁现象, 与此同时探索了大量材料的  $S\sigma$  (塞贝克系数与电导率的乘积), 其中还包括了一些半导体。1821 年, 他所找到的材料里最多可以实现 3% 的热电转换效率, 这个效率与当年效率最高的蒸汽机是相当的<sup>[126,160]</sup>。后来, 人们意识到磁针的偏转是由电路中产生的电流导致, 而塞贝克所发现的效应即为“温差电效应”, 或称为塞贝克效应。塞贝克系数用于衡量材料的温差电转换能力, 定义为开路条件下单位温度梯度所引起的电势差大小:

$$S = - \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{I=0}. \quad (11)$$

其绝对值又称“热电势”(thermopower). 常见的商用热电材料碲化铋 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的塞贝克系数约为 $230 \mu\text{V}/\text{K}$  [161].

自旋塞贝克效应则指的是温度梯度在铁磁体中产生自旋压,使得自旋流可以在宏观尺度毫米量级的范围内从铁磁体注入到临近的非磁材料中的这样一种效应 [162]. 2008年, Saitoh研究组首次在实验上观测到自旋塞贝克效应. 他们在金属铁磁体( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ )沿着磁化方向的两端加上温差,并用顺磁性的铂紧贴样品表面,结果在铂垂直温度梯度的方向上测量到了非零电压差,并且这个电压值随着铂的位置不同而不同,是其沿温度梯度方向上的位置的线性函数,在样品中心附近为0 [155]. Saitoh等一开始认为这是由于两个自旋通道彼此独立(参见图11),温度又造成了自旋的累积,使得两个自旋的电子有着不同的化学势,产生了等效的“自旋压”(spin bias),这个自旋压线性依赖于位置坐标,驱动自旋横向扩散 [155].

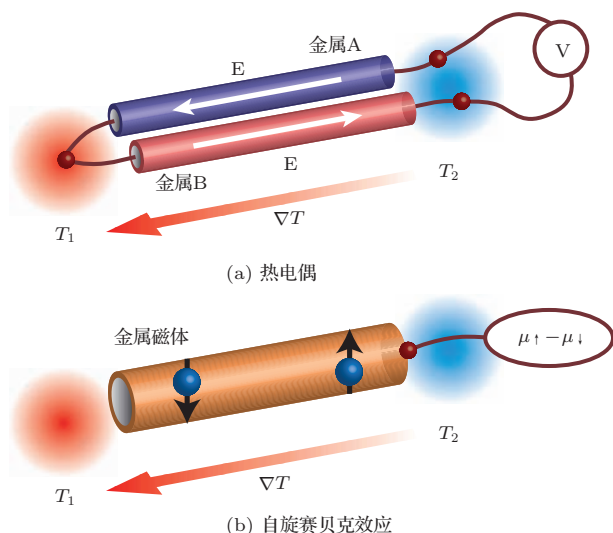


图11 自旋塞贝克效应的最初理论解释 (a) 一个热电偶由两个导体(金属A与金属B)联结而成,因为A与B的塞贝克系数不同,所以输出端会产生电压差 $V$ ; (b) 在金属磁体中,自旋上与自旋下电子的塞贝克系数不一样,这样,当导体两端存在温度差时,自旋累积就会产生自旋压 $\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$  [155]

Fig. 11. Original interpretation of the spin Seebeck effect: (a) a thermocouple composed of two conductors (metal A and metal B); (b) independent spin up and spin down states in metallic magnet can be considered as two channels of a thermocouple. When temperature bias exists across the metal, spin accumulation in the system results in spin bias. Adapted from Ref. [155].

自旋流进入紧贴样品的铂之后,在逆自旋霍尔效应下就会转换成既与温度梯度垂直又与自旋流

方向垂直的横向电压信号. 这个电压信号明确了由铁磁体流向普通金属的自旋流的存在. 但实验中观察到这个电压信号在几个毫米的长度上都与位置呈近线性关系,远大于材料本征的自旋关联尺度,并不支持自旋累积的理论. 2010年, Xiao等 [163] 将此现象解释为铁磁体与非磁体界面处发生的自旋注入,这个自旋注入与界面的自旋混合电导成正比、与磁关联体积成反比、与铁磁体中磁振子与普通金属里的电子的温度差成正比,是由磁振子引起的自旋塞贝克效应.

此后, 2010年 Saitoh研究组在铁磁绝缘体 $\text{LaY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [164], 2011年在半金属性的霍伊斯勒化合物 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pt}$ 薄膜中 [165] 也发现了类似的现象. 与此相应的是, 2011年 Heremans研究组 [166] 报道了他们在铁磁半导体 $\text{GaMnAs}$ 中观测到的自旋塞贝克效应. 可以看到,这些材料的共同之处是有磁性,但是其导电性质可以是金属性、半导体性、半金属性,或是绝缘的. 这与磁振子理论相符. 至于位置依赖关系, Heremans等在 $\text{GaMnAs}$ 中的测量结果显示,就算把铁磁样品切小,这个长度依赖关系也不会变. 这意味着位置依赖关系与自旋或磁振子的扩散无关,只能是由非磁衬底 $\text{GaAs}$ 里的声子传输造成的. Uchida等 [167] 用玻璃(声子局域化的材料)作衬底后,电压信号的依赖性就没有了,但是自旋流仍然可以观测得到,从而证实了声子传播在位置依赖性中的作用.

除了以上依靠扩散作用从铁磁体向非磁体非局域地注入自旋流之外(此自旋流方向与温度梯度方向是垂直的),还可以用沿着温度梯度方向即热流方向直接向非磁体注入自旋流,即以热驱动的办法直接从FM绝缘体(如YIG)向普通金属转移角动量,称之为纵向自旋塞贝克效应(longitudinal spin-Seebeck effect) [168–170]. 与横向效应相比,纵向效应产生的注入自旋流是与温度场方向共线的. 值得一提的是,自旋塞贝克效应揭示了一种全新的热电转换机制,其理论机制与潜在应用都还在持续探索之中.

### 3.1.2 自旋依赖的塞贝克效应

在简单介绍自旋塞贝克效应之后,我们将着重介绍自旋依赖塞贝克效应 (spin-dependent Seebeck effect) 的实验及相关的理论进展. 顾名思义,这个效应指的是在温度场的驱动下,由于自旋上电子与自旋下电子输运的相对独立性在材料两端造成自旋累积(参见图11)或在界面另一端引起自旋注入.

考虑到自旋是电子的一种内秉自由度, 不同自旋的电子在输运中相对独立似乎是很自然的事情. 但是由于各种可以使自旋翻转的散射的存在, 积累的自旋会逐渐弛豫掉. 只有在小于自旋翻转弛豫长度 (spin-flip relaxation length)  $\lambda_s$  的尺度内, 我们才能看到两个自旋通道的相对独立性.  $\lambda_s$  一般比较小, 比如铜在室温下的自旋弛豫长度为 350 nm<sup>[171]</sup>, 所以纳米材料是自旋依赖效应显现的必要条件.

得益于多层纳米线, Gravier 等<sup>[172]</sup> 在 2006 年发现垂直多层纳米线输运的两个自旋通道可以独立地传导热流. 2010 年, Slachter 等<sup>[173]</sup> 报道了他们的实验 (参见图 12): 一块磁体 FM<sub>1</sub> (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), 沿着  $y$  方向磁化, 同时加热. 其  $x$  方向接上一个非磁体 (铜), 非磁体再在  $y$  方向上接一个磁体 FM<sub>2</sub> (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), 这样就形成了一个 L 形的磁结构. 加热可以导致热流从 FM<sub>1</sub> 到 FM<sub>2</sub> 的流动, 同时累积电子——因为磁体的缘故, 主要自旋会有净累积. 这就实现了从磁体到非磁体的自旋注入. 如果没有自旋注入, 探测磁体 FM<sub>2</sub> 与非磁体之间的电压不会随着磁体 FM<sub>1</sub> 的磁化方向的变化而变化, 所以实验测量结果显示的变化证明了自旋注入的存在. 基于实验数据, 他们处理得到的铁磁体坡莫合金 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 自旋关联塞贝克系数为  $S_s = -3.8 \mu\text{V}/\text{K}$ , 约为其普通塞贝克系数的五分之一, 而远大于 Uchida 等<sup>[155]</sup> 测得的数据 (Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 室温自旋塞贝克系数  $\sim -2 \text{ nV}/\text{K}$ ), 这是机制不同造成的.

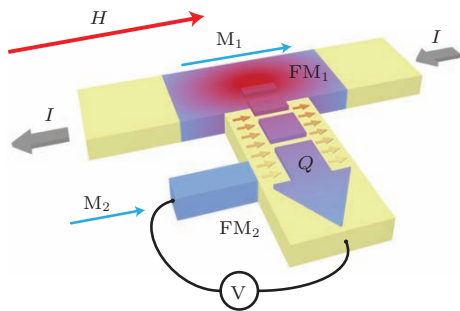


图 12 由温度梯度驱动自旋流 电流  $I$  通过铁磁体 FM<sub>1</sub> 产生焦耳热; 热流  $J_Q$  从 FM<sub>1</sub> 流向普通金属 NM 的过程中造成界面自旋累积, 从而产生自旋注入<sup>[173]</sup>

Fig. 12. Thermally driven spin current: current  $I$  is sent into a ferromagnetic material FM<sub>1</sub> for generating Joule heat. Thermal current  $J_Q$  flows from FM<sub>1</sub> to a normal metal NM and causes spin accumulation at the interface, which further injects spin into the adjacent NM material. Adapted from Ref. [173].

紧接着, Flipse 等<sup>[174]</sup> 也在类似材料中观测到了自旋关联的帕尔贴效应, 又测得坡莫合金

Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 及 Co 的自旋关联系数分别为  $-4.5 \mu\text{V}/\text{K}$  与  $-1.8 \mu\text{V}/\text{K}$ <sup>[175]</sup>. 两种自旋的电子除了塞贝克系数可以不同之外, 其温度也可以依赖于自旋<sup>[171]</sup>. 此处 FM/NM/FM (即铁磁体/普通金属/铁磁体结) 中是依靠热扩散产生的自旋累积来向非磁体注入自旋.

2011 年, Jansen 等<sup>[176]</sup> 在磁隧穿结 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 中观察到了由铁磁体造成的自旋累积. 他们先利用温差产生大小依赖于自旋的电流, 再依靠自旋极化隧穿流来使非磁体产生自旋累积. 偏压可以很容易地诱导磁隧穿结中的自旋极化电流<sup>[177]</sup>, 而温度梯度则作为偏压的另一种选择来产生自旋极化的电流. 但与偏压情形很不一样的是, 由于自旋依赖的塞贝克系数可有符号不同, 上自旋电流和下自旋电流的方向可以相反, 使净电荷流为 0 而净自旋流非零, 因此热驱动在不产生净电荷流的情况下也可以产生自旋注入.

### 3.1.3 磁控塞贝克系数

磁结构中的热电现象, 除了利用非零自旋依赖的塞贝克系数产生自旋注入之外, 人们还关心塞贝克系数随磁构型不同产生的变化.  $S$  随磁构型的变化效应, 被称之为磁塞贝克效应 (magneto-Seebeck effect)<sup>[178]</sup>, 热磁效应 (thermomagnetic effects)<sup>[179]</sup> 等; 这样的  $S$  则被称为磁热电势 (magnetothermoelectrical power, MTEP 或 magnetothermopower)<sup>[172,180]</sup>. 这个效应多见于磁阻材料, 是自旋依赖塞贝克效应的自然延拓. 这时人们关心的是传统的塞贝克系数, 即电流为 0 时测得的两端电压差与温差之比的负值:

$$S = - \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{I=0} = - \left. \frac{\nabla V}{\nabla T} \right|_{I=0},$$

可以证明, 在包含自旋的情况下, 塞贝克系数是各自旋通道的塞贝克系数的加权平均:

$$S = \frac{G_{\uparrow} S_{\uparrow} + G_{\downarrow} S_{\downarrow}}{G_{\uparrow} + G_{\downarrow}}.$$

为了衡量塞贝克系数对磁场或者磁构型的依赖关系, 人们类比磁阻定义了磁塞贝克比 (the magneto-Seebeck ratio ( $S_{MS}$ )<sup>[178]</sup>), 以平行 ( $S_P$ ) 与反平行 ( $S_{AP}$ ) 磁构型下的塞贝克系数之差除以二者中的小量:

$$S_{MS} = (S_P - S_{AP}) / \min(|S_P|, |S_{AP}|). \quad (12)$$

由于塞贝克系数可正可负, 所以  $S_{MS}$  与磁阻一般而言并不一样. 也因为这个原因,  $S_{MS}$  可以发散.

Gravier 等<sup>[172,181]</sup> 则用下列的定义来衡量磁场的影响:

$$\text{MTEP} = (S_P - S_{AP}) / S_{AP} = (V_P - V_{AP}) / V_{AP}. \quad (13)$$

纳米体系的温度分布难以测量, 因此很难得到塞贝克系数的准确值, 但是这些表征塞贝克系数的随磁场变化的量,  $S_{MS}$  或 MTEP, 只需要测量电压信号, 相对而言精度更高, 也更容易测量和重复.

Gravier 等<sup>[172]</sup> 2006 年测量全金属结 Co/Cu 多层膜, 得到 MTEP 为  $-20\%$ — $-17\%$ , 与巨磁电阻 (GMR) 的数值相近. 2011 年 4 月, Heiliger 等<sup>[182]</sup> 用第一性原理方法模拟计算 Fe/MgO/Fe 纳米隧穿结的塞贝克系数  $S$ , 计算表明  $S$  强烈依赖于温度甚至随温度的变化而改变符号, 在 1000 K 的高温下可以大于  $150 \mu\text{V}/\text{K}$ . 由于  $S$  随温度连续变化且可以变号, 因此可以找到  $S$  为零的温度, 这个温度上 MTEP 就会发散. Heiliger 等<sup>[178]</sup> 结合实验与第一性原理模拟研究了  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  磁隧穿结中的热电性质, 首次发表了 MgO 隧穿结塞贝克效应的实验测量结果. 他们研究了体系塞贝克系数随着磁结构、温度、磁场、时间等的变化的变化. 由于纳米结太小以致无法精确测定温度分布, 因此他们用有限元方法 (COMSOL 软件) 模拟得到界面温度差, 再结合实验测量得到的电压差以得到在平行 (P) 与反平行 (AP) 磁构型下分别有  $S_P = -108 \mu\text{V}/\text{K}$ ,  $S_{AP} = -99 \mu\text{V}/\text{K}$ . 基于第一性原理 Korringa-Kohn-Rostoker 方法及非平衡格林函数模拟得到体系透射谱之后, 他们用线性响应理论计算出  $S$ . 结果显示, 界面的组成成分对  $S$  的大小影响非常大. 同时他们的研究显示,  $S$  的变化与隧穿磁阻 (TMR) 没有直接联系, 而 MTEP 可以高达 300%. 实际上,  $|S|$  的实验测量值高于理论预期而 MTEP 则远远低于理论预期. 同年 Serrano-Guisan 等<sup>[180]</sup> 也测量了 CoFeB/MgO/CoFeB 磁隧穿结的塞贝克系数, 并以有限元模拟的办法确定温度分布. 他们的测量显示, MTEP 不必与 TMR 相同且小于 TMR, 而塞贝克系数约为  $230 \mu\text{V}/\text{K}$ , 远大于此前的理论预测值<sup>[178,182]</sup>. 2012 年, Lin 等<sup>[183]</sup> 则在 CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe 磁隧穿结中发现了高达  $1 \text{ mV}/\text{K}$  的塞贝克系数. 在磁构型变化的情况下, 塞贝克系数也随着变化, 变化幅度与磁阻相当, 在反平行磁构型下的值约比平等磁构型下高出 40%, 即 MTEP~40%. 由于样品太小以致无法直接测量得到样品两端的温差, 他们只能通过热

电偶判断出温差在 1 K 以下, 从而得知  $S_{AP}$  至少是  $\text{mV}/\text{K}$  的量级. 2014 年, Teixeira 等利用微波法直接测量 CoFeB/MgO (0.7—1.35 nm)/CoFeB 隧穿结的塞贝克系数. 结果显示在 MgO 厚度增加之后,  $S$  逐渐从正变负, 当绝缘层 MgO 为 0.85 nm 时测得的  $S_{MS}$  高达 1189%.

随着实验的不断深入与发展, 磁热电势的灵敏度或许可以媲美磁阻. 快速寻找  $S_{MS}$  发散或者很大的材料正是理论计算的优势. 此外, 实验测量发现有些  $S_{MS}$  与 GMR 相近<sup>[172,183,184]</sup>, 有些却不一样<sup>[178,180]</sup>. 这是否有什么内在联系? 其他的磁性材料或异质结中的磁响应又会有何不同? 实验所采用的温度分布大多来自准经典模拟, 这与实际温度分布差别多大? 这对结果分析有无实质性影响? 目前这些问题还缺乏相应的理论研究.

### 3.2 线性响应理论

线性响应指的是体系物理性质的变化与外加扰动大小成正比. 在线性响应的框架下, 流量与驱动力大小成正比, 即

$$\mathbf{J} = L\mathbf{X}, \quad (14)$$

其中  $\mathbf{J}$  是单位时间内通过单位截面所运输的物理量, 可以是分子数、电荷量、动量和能量等, 而  $\mathbf{X}$  是引起物理量运输的某种梯度<sup>[185]</sup>. 驱动力可以是温度不均匀造成的温度梯度, 电势不均匀导致的势能梯度 (即电场), 化学势不均匀造成的电势梯度, 或者粒子数不均匀造成的浓度梯度. 对于有多种驱动力共存的情形, 则有可能出现交叉现象, 即某种驱动力可以同时引起各种输运流. 考虑体系中存在温度及电势不均匀的情形, 此时体系会存在热流  $\mathbf{J}_Q$  和粒子流  $\mathbf{J}_n$ . 选取驱动力为  $-\nabla\mu/T$  和  $\nabla(1/T)$ <sup>[185]</sup>, 则有

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_n \\ \mathbf{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla\mu/T \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

昂萨格倒易关系式指出, 这些线性响应系数之间有对称关系,

$$L_{12} = L_{21}, \quad (16)$$

即温度梯度引起的粒子数输运与电势梯度引起的热流输运是对称的. 1987 年, Johnson 和 Silsbee<sup>[186]</sup> 第一次综合考虑输运结或界面中电、热、磁的交叉响应, 即电荷流、热流、磁化流在电势梯度、温度梯度、磁场梯度交叉驱动下的线性响应, 把体

材料的热电概念推广到了电-热-磁交叉响应以及界面热电效应.

在线性响应理论中可以很方便地引入自旋自由度. 在一个两极体系中, 自旋为  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) 的电流可以写成

$$I_\sigma = e^2 \delta V_\sigma \cdot L_{0\sigma} + \frac{\delta T}{T} \cdot e L_{1\sigma}, \quad (17)$$

其中  $e (< 0)$  为电子电荷, 而各个自旋感受到的电势  $V_\sigma$  以及系数  $L_{n\sigma}$  分别为

$$e\delta V_\uparrow \equiv \mu_{L\uparrow} - \mu_{R\uparrow}, \quad e\delta V_\downarrow \equiv \mu_{L\downarrow} - \mu_{R\downarrow}, \quad (18)$$

$$L_{n\sigma} \equiv \frac{1}{h} \int dE \cdot (E - \mu)^n T_\sigma(E) (-f'_E),$$

$$n = 0, 1, 2, \quad (19)$$

式中  $h$  为普朗克常数,  $\mu$  为化学势,  $T_\sigma(E)$  为自旋为  $\sigma$  的电子的透射谱,  $f$  为费米分布函数. 此处假设了自旋上与自旋下电子在两个电极处的温度是一样的, 但这并不是一个必要的假设. 相应的热流表达式为

$$Q_\sigma = \frac{1}{h} \int (E - \mu) T_\sigma(E) (f_L - f_R) dE$$

$$= e\delta V_\sigma \cdot L_{1\sigma} + \frac{\delta T}{T} \cdot L_{2\sigma}. \quad (20)$$

事实上, 热流的表达式仍然可以写成傅里叶扩散热流与帕尔帖热的和, 即

$$Q = -\kappa \nabla T + \Pi_\uparrow I_\uparrow + \Pi_\downarrow I_\downarrow. \quad (21)$$

以上各式总结成矩阵形式如下:

$$\begin{pmatrix} I_\uparrow \\ I_\downarrow \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^2 L_{0\uparrow} & 0 & e L_{1\uparrow}/T \\ 0 & e^2 L_{0\downarrow} & e L_{1\downarrow}/T \\ e L_{1\uparrow} & e L_{1\downarrow} & (L_{2\uparrow} + L_{2\downarrow})/T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta V_\uparrow \\ \delta V_\downarrow \\ \delta T \end{pmatrix}. \quad (22)$$

在此线性响应的框架下, 我们可以得到各响应系数基于  $L_{n\sigma}$  的表达式. 其中  $L_{n\sigma}$  ((19) 式) 所需的透射谱可以借由电子 NEGF 理论计算得到, 而热电系数所需的晶格热输运性质则可以依照上一节所介绍的声子格林函数方法计算得到. 这就是 NEGF 方法在此框架下的基本应用. 下面我们来看自旋热学引入的一些新的物理量.

**自旋关联/电荷塞贝克系数的定义** 仿照传统的塞贝克系数的定义, 我们可以这么定义含磁体系的自旋关联/电荷塞贝克系数: 在一个体系的两端加上温度梯度, 然后测量体系两端积累的电荷或自旋造成的电压与自旋压, 从而得到自旋关联/电荷塞贝克系数:

$$S_s = - \left. \frac{\delta V_s}{\delta T} \right|_{I_c=0, I_s=0}, \quad S_c = - \left. \frac{\delta V_c}{\delta T} \right|_{I_c=0, I_s=0}, \quad (23)$$

其中  $I_c = I_\uparrow + I_\downarrow$ ,  $I_s = I_\uparrow - I_\downarrow$  分别为总电荷流和自旋流; 二者为零意味着测量时的开路条件.

接下来, 体系的有效电压与自旋压可以分别取为

$$eV_s = e\delta V_\uparrow - e\delta V_\downarrow = (\mu_{L\uparrow} - \mu_{L\downarrow}) - (\mu_{R\uparrow} - \mu_{R\downarrow}), \quad (24)$$

$$eV_c = \mu_L - \mu_R = \frac{1}{2} (\mu_{L\uparrow} + \mu_{L\downarrow} - \mu_{R\uparrow} - \mu_{R\downarrow}). \quad (25)$$

那么结合 (22)–(25) 式, 以及  $I_c$  与  $I_s$  的定义, 就可以得到

$$S_s = S_\uparrow - S_\downarrow, \quad (26)$$

$$S_c = \frac{1}{2} (S_\uparrow + S_\downarrow), \quad (27)$$

其中

$$S_\sigma = \frac{1}{eT} \frac{L_{1\sigma}}{L_{0\sigma}}. \quad (28)$$

$S_s$  与  $S_c$  的定义包含了实验测量条件, 可以与实验测量直接对应.  $S_s$  有时也被称作自旋塞贝克系数, 但是为了不和自旋塞贝克效应中特指的由自旋波引起的塞贝克系数混淆, 后来一般将之称为自旋依赖或自旋关联塞贝克系数<sup>[156]</sup>. 实验测量得到的坡莫合金  $S_s = -3.8 \mu\text{V/K}$ <sup>[173]</sup>, 铜为  $S_s = -1.8 \mu\text{V/K}$ <sup>[175]</sup>.  $S_s$  还有很多其他的定义方式. 比如, Takezoe 等<sup>[187]</sup> 曾定义  $S_s = (G_\uparrow S_\uparrow - G_\downarrow S_\downarrow)/(G_\uparrow - G_\downarrow)$ . 这个定义的不合理之处是, 当  $G_\uparrow = G_\downarrow$  时,  $S_s$  发散. 而 Świrkowicz 等<sup>[181]</sup> 则定义  $S_s = (S_\uparrow - S_\downarrow)/2$  以使之与  $S_c$  对称. 应该说, 这些定义都各有其合理或不合理之处. (23) 式的定义则与实验测量相一致<sup>[156, 188–191]</sup>.

**自旋电导与电荷电导** 与  $S_s$ ,  $S_c$  相应, 我们还可以依照欧姆定律类似地定义自旋电导  $G_s$  和电荷电导  $G_c$ :

$$I_s = G_s V_c, \quad (29)$$

$$I_c = G_c V_s. \quad (30)$$

与 (22) 式对比, 可知

$$G_s = G_\uparrow - G_\downarrow, \quad (31)$$

$$G_c = G_\uparrow + G_\downarrow, \quad (32)$$

其中

$$G_\sigma = e^2 L_{0\sigma}. \quad (33)$$

相应地, 可以把 (22) 式改写为用自旋量和电荷量表达的形式:

$$\begin{pmatrix} I_c \\ I_s \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_c & G_s & (G_\uparrow S_\uparrow + G_\downarrow S_\downarrow) T \\ G_s & G_c & (G_\uparrow S_\uparrow - G_\downarrow S_\downarrow) T \\ eT(G_\uparrow S_\uparrow + G_\downarrow S_\downarrow) & eT(G_\uparrow S_\uparrow - G_\downarrow S_\downarrow) & (\kappa_e + TS_\uparrow^2 G_\uparrow + TS_\downarrow^2 G_\downarrow) T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_c \\ V_s/2 \\ \delta T/T \end{pmatrix}. \quad (34)$$

### 3.3 自旋热电的增强机制

在自旋塞贝克效应发现一年之后, 2009年, Dubi与Ventra<sup>[189]</sup>考虑由温度差产生自旋流的过程, 类比传统热电优值定义了自旋热电优值:

$$Z_s T = |G_s S_s^2 T| / \kappa, \quad (35)$$

其中  $G_s = G_\uparrow - G_\downarrow$  为自旋热导,  $S_s = -(\delta V_s / \delta T)|_{I_s=0}$  为自旋流为0时产生的自旋压与温度的比值,  $T$  为温度,  $\kappa$  为热导. 为了使  $Z_s T$  为正数, 上式对分子取了绝对值. 同年, Swirkowicz等<sup>[181]</sup>对此定义进行了进一步的探讨. 他们利用NEGF方法研究了单能级量子点与非线性铁磁电极的体系, 讨论了库仑阻塞以及自旋累积对热输运和电输运的影响, 并且在文章中进行了详细论述, 尝试使自旋热电优值的定义合理化. 但是由于他们没有从能量转换的角度进行论证, 这样的类比仍然只是停留在表面. 虽然缺少严格的定义与演绎, 但是自旋热电优值仍然不失为一个衡量热-自旋转换效率的有益指标. 与此相应, 由  $G_c$  和  $S_c$  定义的电荷载热优值  $Z_c T = G_c S_c^2 T / \kappa$  实际上适用于只有纯电荷流的情形. 所以如果是关注热能-电能的转换效率, 那么仍然应该沿用传统的  $ZT$  定义(对于由自旋波引起的热电转换, 其效率公式参见文献<sup>[192]</sup>(综合)与文献<sup>[193]</sup>(纵向自旋塞贝克效应)).

#### 3.3.1 量子点模型

以此为基础, 人们用量子点模型进行了许多探索, 用量子点的好处是可以只探讨各种机制对电子结构及输运的影响. 首先看量子点与铁磁电极相连的体系.

对双能级量子点, 考虑库仑阻塞作用之后的自旋塞贝克系数可以达到几个  $k_B / |e|$  的量级 ( $1 k_B / |e| \sim 86 \mu\text{V}/\text{K}$ )<sup>[191,194]</sup>. 在双量子点与非线性铁磁电极相连的体系中, 人们发现Rashba自旋轨道耦合作用可以增强自旋热电性质<sup>[195]</sup>; 但是在近藤温度下, 很小的自旋-轨道相互作用就会显著压制  $Z_s T$ <sup>[196]</sup>. Rashba相互作用与在位库仑排斥能同时存在时, 二者对输运都有显著的影响<sup>[197]</sup>. 如果引入随时间变化的外磁场, 量子点自旋的进动可以改变量子点的库仑带隙, 从而改变自旋热电<sup>[198]</sup>.

而在量子点上加上微波辐射, 即考虑随时间周期变化的电场对量子点能级的影响, 也可以大幅度地优化自旋热电<sup>[73]</sup>, 如图13所示.

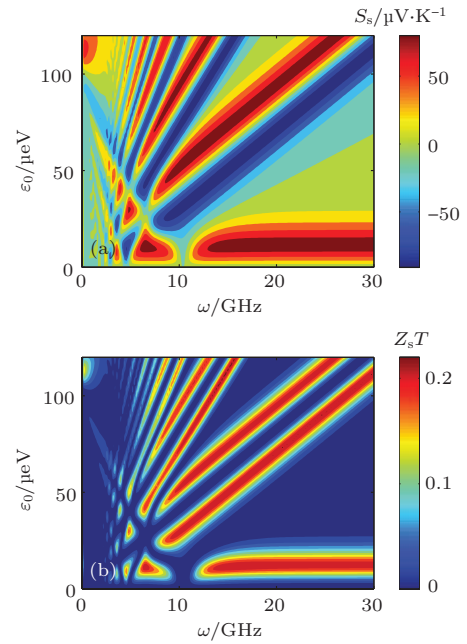


图13 微波辐射量子点 (a)  $S_s$  与 (b)  $Z_s T$  随微波频率  $\omega$  与量子点能级  $\epsilon_0$  的依赖关系. 低温下用适宜频率  $\omega$  的微波辐射量子点可以显著增强体系的自旋热电性质<sup>[73]</sup>  
 Fig. 13. Quantum dot under microwave radiation: (a)  $S_s$  and (b)  $Z_s T$  as functions of microwave frequency  $\omega$  and the level position of the quantum dot (QD)  $\epsilon_0$ ; microwave radiation with proper frequency at low temperature significantly enhances the spin thermoelectric performance of a QD system. Adapted from Ref. [73].

其次看量子点与非磁电极相连的情形, 这种情况下需要引入其他机制来除去自旋简并. 在量子点上加磁场是一种选择, 即考虑能级的塞曼能劈裂; 此时微波场辐射稳态下可以得到可控的纯自旋流和高度自旋极化的电流<sup>[199]</sup>. 如果中间选为拓扑绝缘体, 那么由于其螺旋 (helical) 边缘态的存在, 中间屏蔽势自然而然地依赖于自旋, 从而可用温度梯度产生纯自旋流<sup>[200]</sup>.

#### 3.3.2 器件模拟

除了用理论模型演绎之外, 人们也寻求具体材料的自旋热电性质. 具体的材料计算可以用声子NEGF方法直接得到晶格热导, 相比忽略晶格



热导或假设一个常数热导值来计算  $Z_s T$ , 这样得到的  $Z_s T$  更合理. 由于实验测量得到的  $S_s$  普遍很小, 因此寻找高  $S_s$  的材料显得很有意义; 此外类传统热电, 人们也希望寻找  $Z_s T$  大的体系 [189]. 处于铁磁激发态的 ziazag 形石墨烯纳米带的  $S_s$  可达  $k_B/e$  的量级, 会受温度、铁磁交换作用劈裂能和安德孙无序的影响, 并且很小的无序度就可以明显降低  $S_s$  [201]. 特别地, 对于量子反点石墨烯纳米带构型, 若加磁场使体系处于铁磁态, 那么自旋塞贝克系数可以高达 1 mV/K 而自旋热电优值在 100 K 下可以达到 50 [202] (此处按 (26) 式与 (35) 式定义进行了换算处理). 而在极窄的硅烯纳米带中也可以得到 mV/K 的自旋塞贝克系数 [203]. zigzag 形石墨烯纳米带中引入链状硼氮原子对作为替位缺陷, 其  $S_s \sim k_B/e$  [204]. zigzag  $\alpha$ -石墨烯纳米带边缘用 B 或 N 掺杂, 其激发态铁磁态在极低温下可有  $S_s \sim 150 \mu\text{V/K}$ , 并且在一些特定温度下可以实现纯自旋流; 有趣的是, 波函数对称性造成

透射谱的奇偶振荡也同样反映到自旋热电性质当中 [205]. 以单原子铁链为电极连接的二茂铁分子链, 其塞贝克系数强烈依赖于分子链的长度, 其室温  $S_s$  可达 0.8 mV/K 左右 [206]. 蓝磷石墨烯纳米带在边缘进行单氢饱和或不饱和时其基态为自旋半导体, 低温 (100 K) 时  $S_s$  可达 1 mV/K [207]. 此外也有关于氮氧自由基通过苯基硫醚基团与左右金电极相连 [208], 石墨烯纳米带与非共线性铁磁晶格相连 [209] 的体系的研究. 目前找到的自旋热电性质最好的是锯齿形状的石墨烯纳米带 [210]. 这种在费米面处有窄带的半导体材料, 兼具有窄带和适中的带隙这两个优秀热电材料的常见特征, 而且其基态为稳定的自发铁磁, 无需外加磁场磁化. 室温下其优化  $S_s$  与  $Z_s T$  可以分别高达 3.4 mV/K 与 119, 且其自旋塞贝克系数在能隙之中几乎是个常数, 也就是说  $S_s$  对体系化学势小范围变化很不敏感 (参见图 14). 这一点对实验测量  $S_s$  以及用于产生稳定的热-自旋输出是非常有利的.

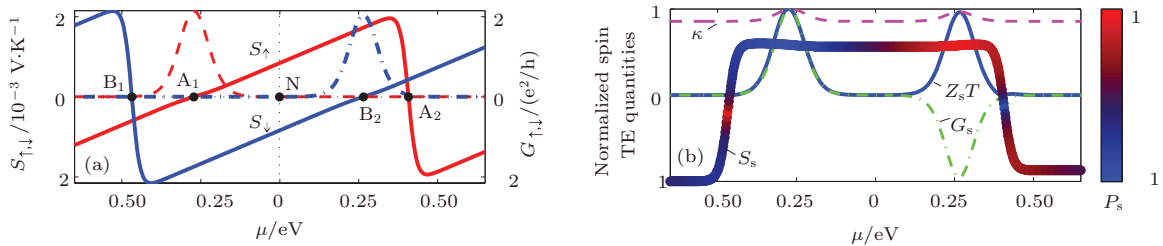


图 14 锯齿形 (5,4) 石墨烯纳米带室温下的自旋热电性质 (a) 分自旋塞贝克系数随化学势位置的变化; (b) 归一后的体系总热导、自旋塞贝克系数、自旋热电优值及自旋电导随化学势的变化关系 [210]

Fig. 14. Room-temperature spin thermoelectric properties of a sawtooth-like graphene nanoribbons: (a) spin-dependent Seebeck coefficients as a function of chemical potential; (b) normalized total thermal conductance, spin Seebeck coefficient, spin  $ZT$ , and spin conductance as a function of chemical potential. Adapted from Ref. [210].

## 4 结论与展望

本文主要分成两部分探讨了低维纳米材料和结构中的声子热输运性质和热-自旋输运性质.

对于前者, 傅里叶定律在纳米体系失效以及一维体系的热导率发散问题从一开始就吸引了大批研究者的关注. 除了文中提到的纳米体系中的声子子带、声学支、反常热导率、界面热阻不满足串联定律、总热导的瓶颈效应等, 低维纳米体系热输运的特性还在持续探索之中. 对于具体的材料, 声子非平衡格林函数能够方便地给出材料热导的弹道极限与准弹道输运性质, 这有助于找到优良的纳米散热材料, 也有助于寻找和设计各种声子学器件. 那

么, 对于电子-声子或声子-声子相互作用比较强的体系如 SnSe 和 PbTe, 当维度受限时这些相互作用对体系热输运性质的影响如何呢? 还有弱关联的范德瓦耳斯体系 [211-213] (如多层石墨烯或异质层状材料堆垛)、拓扑材料、相变材料 [214,215] 和众多的 Dirac 电子体系 [216,217] 等, 其热输运又会有什么样的有趣性质? 这些问题有待进一步研究.

对于后者, 热-自旋输运实验给人们带来全新的视野. 声子除了单纯的热输运之外, 也可以用于驱动别的准粒子. 由此, 热能可以直接转换成电能或者磁化能. 但是在我们所介绍的线性响应框架下, 声子作为准粒子的作用并没有突显出来. 当前研究得比较清楚的是自旋轨道耦合、电声相互作用和库仑阻塞等机制对电子部分的影响. 我们的

问题是, 声子与其他自由度、其他载流子或服从不同统计性质的准粒子的相互作用如何? 比如有谷(valley)自由度的体系, 声子、光子、电子、自旋波共存的体系, 存在Majorana 费米子的体系等, 这些体系还鲜有涉足.

总而言之, 低维热输运与热-自旋输运是充满活力新领域, 可以预见在不久的将来, 人们还将揭示出更多新奇的性质和新的应用. 我们也期待非平衡格林函数方法能借此潮流继续向前发展.

### 参考文献

- [1] Pop E, Sinha S, Goodson K 2006 *Proc. IEEE* **94** 1587
- [2] Wikipedia [https://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)[2015-4-21]
- [3] Hu M, Keblinski P, Wang J S, Raravikar N 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083503
- [4] Chu S, Majumdar A 2012 *Nature* **488** 294
- [5] Hochbaum A, Chen R, Delgado R, Liang W, Garnett E, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [6] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [7] Schwab K, Henriksen E, Worlock J, Roukes M 2000 *Nature* **404** 974
- [8] Hone J, Batlogg B, Benes Z, Johnson A, Fischer J 2000 *Science* **289** 1730
- [9] Pendry J 1983 *J. Phys. A: Math. Gen.* **16** 2161
- [10] Angelescu D, Cross M, Roukes M 1998 *Superlattice. Microstruct.* **23** 673
- [11] Blencowe M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4992
- [12] Maynard R, Akkermans E 1985 *Phys. Rev. B* **32** 5440
- [13] Rego L G C, Kirczenow G 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 232
- [14] Yamamoto T, Watanabe S, Watanabe K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 075502
- [15] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [16] Siemens M E, Li Q, Yang R, Nelson K A, Anderson E H, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Nat. Mater.* **9** 26
- [17] Xu Y 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [徐勇 2010 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [18] Liu S, Xu X, Xie R, Zhang G, Li B 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 1
- [19] Lepri S, Livi R, Politi A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1896
- [20] Garrido P L, Hurtado P I, Nadrowski B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5486
- [21] Li B, Wang L, Hu B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 223901
- [22] Narayan O, Ramaswamy S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 200601
- [23] Livi R, Lepri S 2003 *Nature* **421** 327
- [24] Saito K 2003 *Europhys. Lett.* **61** 34
- [25] Michel M, Mahler G, Gemmer J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 180602
- [26] Zhao H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 140602
- [27] Bricmont J, Kupiainen A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 214301
- [28] Dhar A, Lebowitz J L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 134301
- [29] Chang C, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 75903
- [30] Yang N, Zhang G, Li B 2010 *Nano Today* **5** 85
- [31] Guo Z, Zhang D, Gong X G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163103
- [32] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Tinh Bui C, Xie R, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Özyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [33] Volz S G, Chen G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2056
- [34] Li D, Wu Y, Kim P, Shi L, Yang P, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934
- [35] Chen S, Moore A L, Cai W, Suk J W, An J, Mishra C, Amos C, Magnuson C W, Kang J, Shi L, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 321
- [36] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [37] Chen S, Wu Q, Mishra C, Kang J, Zhang H, Cho K, Cai W, Balandin A A, Ruoff R S 2012 *Nat. Mater.* **11** 203
- [38] Pop E, Varshney V, Roy A K 2012 *Mrs. Bull.* **37** 1273
- [39] Hone J, Whitney M, Piskoti C, Zettl A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2514
- [40] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [41] Yu C, Shi L, Yao Z, Li D, Majumdar A 2005 *Nano Lett.* **5** 1842
- [42] Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502
- [43] Li Q, Liu C, Wang X, Fan S 2009 *Nanotechnology* **20** 145702
- [44] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H 2006 *Nano Lett.* **6** 96
- [45] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College)
- [46] Munõz E, Lu J, Yakobson B 2010 *Nano Lett.* **10** 1652
- [47] Chen K Q, Duan W, Gu B L, Gu B Y 2002 *Phys. Lett. A* **299** 634
- [48] Peng X F, Wang X J, Gong Z Q, Chen K Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233105
- [49] Li W X, Chen K Q, Duan W, Wu J, Gu B L 2003 *Phys. Lett. A* **308** 285
- [50] Mahan G D 1987 *Phys. Rep.* **145** 251
- [51] Donadio D, Galli G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 255502
- [52] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [53] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125407
- [54] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 161402
- [55] Lindsay L, Broido D, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115427
- [56] Li N, Ren J, Wang L, Zhang G, Hänggi P, Li B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1045

- [57] Zhang G 2013 *Nanoscale Energy Transport and Harvesting: A Computational Study* (Singapore: Pan Stanford Publishing)
- [58] Cao B Y, Li Y W 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 024106
- [59] Wei N, Xu L, Wang H Q, Zheng J C 2011 *Nanotechnology* **22** 105705
- [60] Cao H Y, Guo Z X, Xiang H, Gong X G 2012 *Phys. Lett. A* **376** 525
- [61] Yao W J, Cao B Y, Yun H M, Chen B M 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 408
- [62] Xu Y, Li Z, Duan W 2014 *Small* **10** 2182
- [63] Ozpineci A, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125415
- [64] Mingo N, Yang L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245406
- [65] Yamamoto T, Watanabe K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255503
- [66] Wang J S, Wang J, Zeng N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033408
- [67] Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Merlin R, Phillpot S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 793
- [68] Dubi Y, Di Ventra M 2009 *Phys. Rev. E* **79** 042101
- [69] Hopkins P E, Norris P M, Tsegaye M S, Ghosh A W 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063503
- [70] Xu Y, Wang J S, Duan W, Gu B L, Li B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224303
- [71] Wang J S, Wang J, Lü J 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 381
- [72] Dubi Y, Di Ventra M 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 131
- [73] Chen X, Liu D, Duan W, Guo H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085427
- [74] Hu J, Ruan X, Chen Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2730
- [75] Brenner D, Shenderova O, Harrison J, Stuart S, Ni B, Sinnott S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783
- [76] Jishi R A, Venkataraman L, Dresselhaus M S, Dresselhaus G 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 77
- [77] Mingo N, Stewart D A, Broido D A, Srivastava D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033418
- [78] Ren J, Hänggi P, Li B, Chiatti O, Nicholls J T, Proskuryakov Y Y, Lumpkin N, Farrer I, Ritchie D A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056601
- [79] Meschke M, Guichard W, Pekola J P 2006 *Nature* **444** 187
- [80] Xu Y, Chen X, Wang J S, Gu B L, Duan W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195425
- [81] Zhang D, Liu L, Bao Z, Xiao H, Zhang Y 2013 *Physica E* **53** 110
- [82] Mingo N, Broido D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096105
- [83] Xu Y, Chen X, Gu B L, Duan W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233116
- [84] Tan Z, Wang J, Gan C 2011 *Nano Lett.* **11** 214
- [85] Li D, Xu Y, Chen X, Li B, Duan W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 143108
- [86] Ouyang T, Chen Y, Liu L M, Xie Y, Wei X, Zhong J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235436
- [87] Zhou G, Duan W, Gu B 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 344
- [88] Zhou G, Duan W, Gu B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 095504
- [89] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, Chi V, Brooks F P, Washburn S, Superfine R 1997 *Nature* **389** 582
- [90] Zhu H, Xu Y, Gu B L, Duan W 2012 *New J. Phys.* **14** 013053
- [91] Chang C W, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 045901
- [92] Ouyang T, Chen Y, Xie Y, Stocks G M, Zhong J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233101
- [93] Li D, Li B, Luo M, Feng C, Ouyang T, Gao F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 071908
- [94] Yang N, Ni X, Jiang J W, Li B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093107
- [95] Chen X, Xu Y, Zou X, Gu B L, Duan W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155438
- [96] Huang Z, Fisher T S, Murthy J Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 114310
- [97] Xu Y, Chen X, Wang J S, Gu B L, Duan W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195425
- [98] Huang H, Xu Y, Zou X, Wu J, Duan W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205415
- [99] Tan S H, Tang L M, Xie Z X, Pan C N, Chen K Q 2013 *Carbon* **65** 181
- [100] Lu Y, Guo J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 043112
- [101] Zhang G, Li B 2010 *Nanoscale* **2** 1058
- [102] Morooka M, Yamamoto T, Watanabe K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033412
- [103] Wang J, Wang J S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 063509
- [104] Xie Z X, Tang L M, Pan C N, Li K M, Chen K Q, Duan W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 073105
- [105] Jiang J W, Wang B S, Wang J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 113114
- [106] Peng X F, Chen K Q 2014 *Carbon* **77** 360
- [107] Wang J, Li L, Wang J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 091905
- [108] Scuracchio P, Costamagna S, Peeters F M, Dobry A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 035429
- [109] Cheng Y Q, Zhou S Y, Zhu B F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035410
- [110] Zhang G, Li B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [111] Yang N, Zhang G, Li B 2008 *Nano Lett.* **8** 276
- [112] Ni X, Leek M L, Wang J S, Feng Y P, Li B W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 045408
- [113] Savic I, Mingo N, Stewart D A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165502
- [114] Li W X, Chen K Q, Duan W, Wu J, Gu B L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 822
- [115] Zhang D, Bao Z, Su J, Tang C, Zang C, Zhang Y 2012 *Physica B* **407** 4333
- [116] Peng X F, Xiong C, Wang X J, Chen L Q, Luo Y F, Li J B 2013 *Comp. Mater. Sci.* **77** 440
- [117] Chang C, Okawa D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Science* **314** 1121
- [118] Yang N, Zhang G, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033107
- [119] Xie Z X, Li K M, Tang L M, Pan C N, Chen K Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 183110
- [120] Zhang J Z, Zhu B F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 013707
- [121] Chen Y, Regnault N, Ferreira R, Zhu B F, Bastard G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235314
- [122] Padgett C W, Brenner D W 2004 *Nano Lett.* **4** 1051
- [123] Seol J, Jo I, Moore A, Lindsay L, Aitken Z, Pettes M, Li X, Yao Z, Huang R, Broido D 2010 *Science* **328** 213

- [124] Guo Z X, Zhang D, Gong X G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075470
- [125] Ong Z Y, Pop E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075471
- [126] Ioffe A 1957 *Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Ltd.)
- [127] Murphy P, Mukerjee S, Moore J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 161406
- [128] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [129] Cutler M, Mott N F 1969 *Phys. Rev.* **181** 1336
- [130] Paulsson M, Datta S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 241403
- [131] Reddy P, Jang S Y, Segalman R A, Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568
- [132] Mazzamuto F, Hung Nguyen V, Apertet Y, Caër C, Chassat C, Saint-Martin J, Dollfus P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235426
- [133] Saha K K, Markussen T, Thygesen K S, Nikolić B K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 041412
- [134] Majumdar A 2004 *Science* **303** 777
- [135] Hicks L D, Harman T C, Sun X, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10493
- [136] Harman T, Taylor P, Walsh M, LaForge B 2002 *Science* **297** 2229
- [137] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [138] Lin Y M, Dresselhaus M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 075304
- [139] Liu J, Sun Q F, Xie X 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245323
- [140] Zhou J, Yang R, Chen G, Dresselhaus M S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 226601
- [141] Lü H Y, Lu W J, Shao D F, Sun Y P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085433
- [142] Boukai A, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J, Goddard Iii W, Heath J 2008 *Nature* **451** 168
- [143] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [144] Mingo N 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2652
- [145] Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 055502
- [146] Ni X, Liang G, Wang J S, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 192114
- [147] Sevinçli H, Cuniberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113401
- [148] Gunst T, Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155449
- [149] Huang W, Wang J S, Liang G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045410
- [150] Zou X, Chen X, Huang H, Xu Y, Duan W 2015 *Nanoscale* **7** 8776
- [151] Bhat R R, Nastos F, Najmaie A, Sipe J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 096603
- [152] Chen J, Hu Y, Guo H, Chen X 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 016003
- [153] Wang B, Wang J, Guo H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092408
- [154] Brataas A, Tserkovnyak Y, Bauer G E W, Halperin B I 2002 *Phys. Rev. B* **66** 060404
- [155] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [156] Bauer G E W, Saitoh E, Wees B J 2012 *Nat. Mater.* **11** 391
- [157] Boona S R, Myers R C, Heremans J P 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 885
- [158] Johnson M 2010 *Solid State Commun.* **150** 543
- [159] Zheng J S, Zheng J C 2014 *Mater. Sci.* **4** 175 (in Chinese) [郑建森, 郑金成 2014 *材料科学* **4** 175]
- [160] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics*
- [161] Goyal V, Teweldebrhan D, Balandin A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 133117
- [162] Hiroto A, Ken-ichi U, Eiji S, Sadamichi M 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 036501
- [163] Xiao J, Bauer G, Uchida K, Saitoh E, Maekawa S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 214418
- [164] Uchida K, Xiao J, Adachi H, Ohe J, Takahashi S, Ieda J, Ota T, Kajiwara Y, Umezawa H, Kawai H, Bauer G E W, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Nat. Mater.* **9** 894
- [165] Bosu S, Sakuraba Y, Uchida K, Saito K, Ota T, Saitoh E, Takanashi K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 224401
- [166] Jaworski C M, Yang J, Mack S, Awschalom D D, Heremans J P, Myers R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 898
- [167] Uchida K, Adachi H, An T, Ota T, Toda M, Hillebrands B, Maekawa S, Saitoh E 2011 *Nat. Mater.* **10** 737
- [168] Uchida K, Adachi H, Ota T, Nakayama H, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 172505
- [169] Weiler M, Althammer M, Czeschka F D, Huebl H, Wagner M S, Opel M, Imort I M, Reiss G, Thomas A, Gross R, Goennenwein S T B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 106602
- [170] Niizeki T, Kikkawa T, Uchida K I, Oka M, Suzuki K Z, Yanagihara H, Kita E, Saitoh E 2015 *AIP Adv.* **5** 053603
- [171] Dejene F K, Flipse J, Bauer G E W, Wees B J 2013 *Nat. Phys.* **9** 636
- [172] Gravier L, Serrano-Guisan S, Reuse F, Ansermet J P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 052410
- [173] Slachter A, Bakker F, Adam J, van Wees B 2010 *Nat. Phys.* **6** 879
- [174] Flipse J, Bakker F L, Slachter A, Dejene F K, Wees B J 2012 *Nat. Nano* **7** 166
- [175] Dejene F, Flipse J, van Wees B 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024436
- [176] Le Breton J, Sharma S, Saito H, Yuasa S, Jansen R 2011 *Nature* **475** 82
- [177] Waldron D, Timoshevskii V, Hu Y, Xia K, Guo H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 226802
- [178] Walter M, Walowski J, Zbarsky V, Münzenberg M, Schäfers M, Ebke D, Reiss G, Thomas A, Peretzki P, Seibt M, Moodera J S, Czerner M, Bachmann M, Heiliger C 2011 *Nat. Mater.* **10** 742
- [179] Teixeira J M, Costa J D, Ventura J, Fernandez-Garcia M P, Azevedo J, Araujo J P, Sousa J B, Wisniewski P, Cardoso S, Freitas P P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 212413
- [180] Liebing N, Serrano-Guisan S, Rott K, Reiss G, Langer J, Ocker B, Schumacher H W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177201
- [181] Swirkowicz R, Wierzbicki M, Barnas J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195409
- [182] Czerner M, Bachmann M, Heiliger C 2011 *Phys. Rev. B* **83** 132405

- [183] Lin W, Hehn M, Chaput L, Negulescu B, Andrieu S, Montaigne F, Mangin S 2012 *Nat. Commun.* **3** 744
- [184] Jain S, Lam D D, Bose A, Sharma H, Palkar V R, Tomy C V, Suzuki Y, Tulapurkar A A 2014 *AIP Adv.* **4** 127145
- [185] Wang Z 2007 *Thermal Dynamics-Statistical Physics* (3rd Ed.) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [汪志诚 2007 热力学·统计物理学(第三版)(北京:高等教育出版社)]
- [186] Johnson M, Silsbee R H 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4959
- [187] Takezoe Y, Hosono K, Takeuchi A, Tatara G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094451
- [188] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [189] Dubi Y, Di Ventra M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 081302
- [190] Slachter A, Bakker F, Adam J, van Wees B 2010 *Nat. Phys.* **6** 879
- [191] Rejec T, Žitko R, Mravlje J, Ramšak A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085117
- [192] Cahaya A B, Tretiakov O A, Bauer G 2015 *arXiv preprint arXiv:1504.02002*
- [193] Liao T, Lin J, Su G, Lin B, Chen J 2015 *Nanoscale* DOI: 10.1039/c5nr01738f
- [194] Wierzbicki M, Świrkowicz R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 165334
- [195] Zheng J, Chi F, Guo Y 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 265301
- [196] Jiang F, Xie H, Yan Y 2014 *Phys. Lett. A* **378** 1854
- [197] Ghosh A, Frota H 2014 *Eur. Phys. J. B* **87** 1
- [198] Liu J, Cheng J, Wang S 2014 *Phys. Scripta* **89** 085701
- [199] Dong S, Niu Z P 2015 *Phys. Lett. A* **379** 443
- [200] Hwang S Y, López R, Lee M, Sánchez D 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115301
- [201] Chen S G 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 385302
- [202] Wierzbicki M, Świrkowicz R, Barnaś J 2013 *Phys. Rev. B* **88** 235434
- [203] Zborecki K, Świrkowicz R, J B 2014 *Phys. Rev. B* **89** 165419
- [204] Liu Y S, Zhou W Q, Feng J F, Wang X F 2015 *Chem. Phys. Lett.* **625** 14
- [205] Zhai M X, Wang X F, Vasilopoulos P, Liu Y S, Dong Y J, Zhou L, Jiang Y J, You W L 2014 *Nanoscale* **6** 11121
- [206] Yang X, Liu Y, Zhang X, Zhou L, Wang X, Chi F, Feng J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 11349
- [207] Liu Y, Zhang X, Yang X, Hong X, Feng J, Si M, Wang X 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10462
- [208] Wu Q, Zhao P, Su Y, Liu D, Chen G 2015 *RSC Adv.* **5** 20699
- [209] Zhou B, Zhou B, Zeng Y, Zhou G, Ouyang T 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 104305
- [210] Chen X, Liu Y, Gu B L, Duan W, Liu F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 121403
- [211] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [212] Chen X, Tian F, Persson C, Duan W, Chen N X 2013 *Sci. Rep.* **3** 3046
- [213] Lui C H, Ye Z, Ji C, Chiu K C, Chou C T, Andersen T I, Means-Shively C, Anderson H, Wu J M, Kidd T, Lee Y H, He R 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165403
- [214] Ren J, Hänggi P, Li B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 170601
- [215] Xiao M, Ma G, Yang Z, Sheng P, Zhang Z Q, Chan C T 2015 *Nat. Phys.* **11** 240
- [216] Wang J, Deng S, Liu Z, Liu Z 2015 *Natl. Sci. Rev.* **2** 22
- [217] Li Y, Chen X 2015 *2D Mater.* **1** 031002

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Quantum thermal transport and spin thermoelectrics in low-dimensional nano systems: application of nonequilibrium Green's function method\*

Chen Xiao-Bin    Duan Wen-Hui<sup>†</sup>*(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

( Received 18 May 2015; revised manuscript received 20 June 2015 )

## Abstract

Emerging novel properties of nanomaterials have been attracting attention. Besides quantum electronic transport properties, the breakdown of classical Fourier's law and other significant quantum thermal behaviors such as quantized thermal conductance, phonon subbands, size effects, the bottleneck effect, and even interaction between heat and spin degrees of freedom have also been revealed over the past two decades. These phenomena can be well captured by the nonequilibrium Green's function (NEGF) method, which is pretty simple under ballistic or quasi-ballistic regimes. In this review, we mainly focus on two aspects: quantum phonon transport and thermal-spin transport in low-dimensional nanostructures. First, we present a brief history of researches on thermal transport in nanostructures, summarize basic characteristics of quantum thermal transport, and then describe the basic algorithm and framework of the phonon NEGF method. Compared with other methods, the NEGF method facilitates numerical calculations and can systematically incorporate quantum many-body effects. We further demonstrate the power of phonon NEGF method by recent research progress: from the phonon NEGF method, distinct behaviors of phonon transport compared with those of electrons, intrinsic anisotropy of phonon transport, radial strain within elastic regime as quantum perturbation, two kinds of interfacial transport behaviors, defect-induced localization of local phonon density of states, unobservable phonon localization, etc, have been discovered in some particular low-dimensional nanomaterials or nanostructures. Second, the new concept of "spin caloritronics", which is devoted to the study of thermally induced spin-related transport in magnetic systems and offers a brand-new way to realize thermal-spin or thermoelectric energy conversion, is also introduced. After concisely discussing the spin Seebeck effect, spin-dependent Seebeck effect, and magneto-Seebeck effect, we present the linear response theory with spin degree of freedom and show that by combining with linear response theory, NEGF method is also applicable for studying spin caloritronics, especially spin thermoelectrics. Finally, recent research on quantum dot models or numerical calculation of real materials give hints to the searching for high- $ZT$  materials. With the ever-increasing demand for energy and increasing power density in highly integrated circuits, quantum thermal transport properties are not only of fundamental interest, but also crucial for future developing electronic devices. Relevant researches also pave the way to spin thermoelectrics, which has vast potential in thermoelectric spintronic devices and energy harvesting.

**Keywords:** quantum thermal transport, spin caloritronics, spin thermoelectrics, nonequilibrium Green's function

**PACS:** 63.22.-m, 73.23.Ad, 72.20.Pa, 85.80.Lp

**DOI:** 10.7498/aps.64.186302

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB921901, 2011CB606405), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11334006).

† Corresponding author. E-mail: [dwh@phys.tsinghua.edu.cn](mailto:dwh@phys.tsinghua.edu.cn)