

从磁性到热电：磁性材料中热电效应的热力学起源

热电效应在基础物理方面是反应电子能带结构以及弛豫行为的复杂输运现象，而在实现功能特性方面却非常简单，可以被用来进行温差和电能之间的直接相互转换，是理想的固态制冷和温差发电材料。如何提高热电材料的转换效率是一个在凝聚态和材料物理领域广泛关注的重要问题。近年来，越来越多的研究显示磁性和热电效应具有密切的关系。但是，二者的相关性至今扑朔迷离。

近日，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心极端条件物理实验室、怀柔研究部孙培杰研究员团队和南方科技大学张文清教授合作，对磁性影响热电效应的一般规律进行了深入研究。从自旋热力学出发，阐明了磁性 d 电子体系中自旋熵影响热电运输的普适规律，并揭示出磁热效应和热电效应的内在关系，为探索高效磁性热电材料指明了道路。

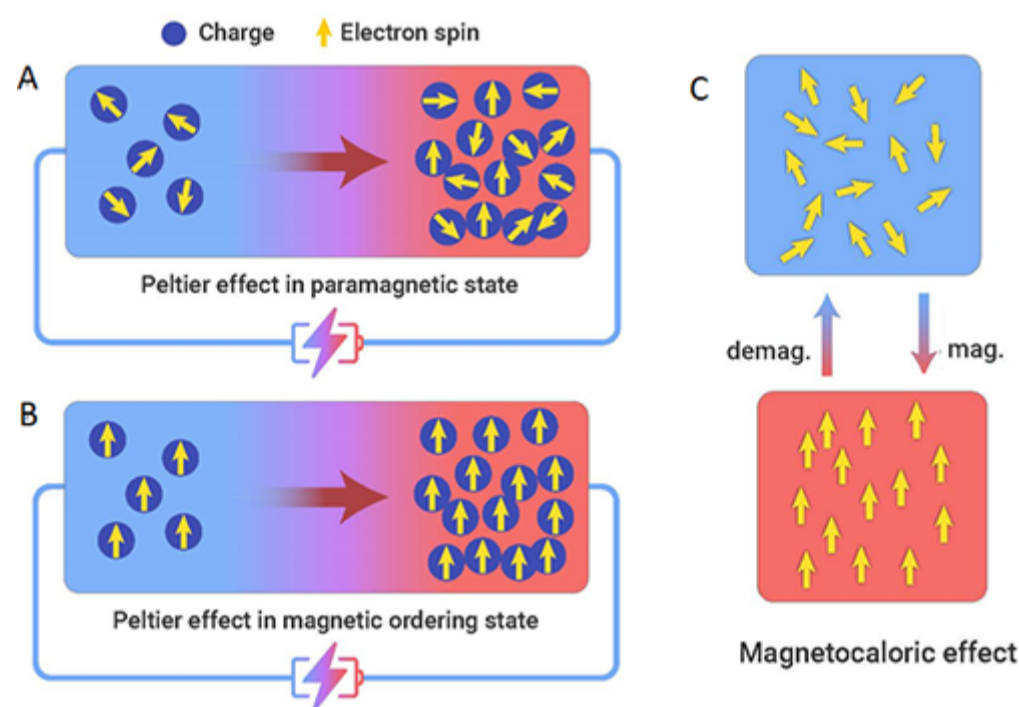


图1 (A) d 电子磁性材料在顺磁态内具有一个比例于自旋熵的额外磁性热电效应。(B) 在磁有序或自旋极化的状态下，自旋熵被完全释放，磁性热电效应消失。这时体系的热电效应和非磁性材料没有区别。(C) 磁热效应：励磁和退磁状态下的自旋熵变化引起了体系温度的变化。(A)和(B)状态下的热电效应之差可以通过(C)中的磁热效应来描述。

基于磁性材料中自旋热力学过程的平均场描述，以及典型 d 电子铁磁、反铁磁、弱铁磁材料的热电效应测量结果，他们发现磁性和热电效应之间通过自旋熵而相互关联。确切地说，磁性材料中存在一个与其自旋熵成比例的热电效应；该效应在具有高自旋熵的顺磁态内最大，在磁有序态内逐渐趋于零（图1）。至少对于巡游电子磁性材料而言，以上描述是普适的。如果通过比热测量等手段得到了自旋熵，原则上可以估算磁性对热电效应的影响。以上关系的热力学根源在于，热电效应描述了在一定的温差下平均每个载流子热扩散过程所携带的熵。至此，一个非常有趣的关系应运而生，即，磁性材料中的自旋熵引起的潜在磁热效应和热电效应之间紧密相关。实际上，图1(A)和图1(B)中的热电效应之差恰恰对应了图1(C)中的磁热效应。

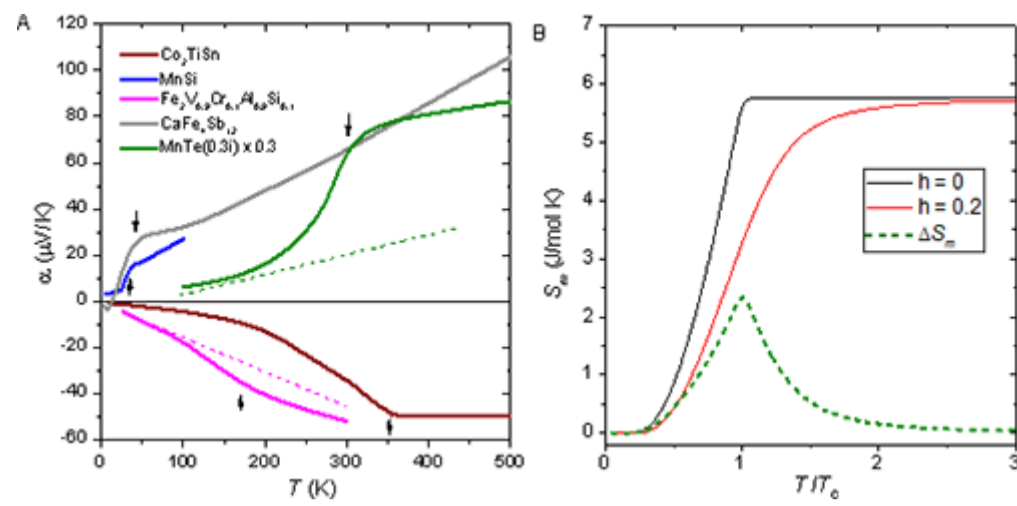


图2 (A)典型 d 电子反铁磁和铁磁材料的热电系数。(B)基于平均场计算的 $J = 1/2$ 自旋体系的自旋熵随温度的变化。零场和有限场下的差别对应磁热效应。

以上对于热电效应的热力学描述可以被大量磁性材料的测量结果所验证。图2(A)中的典型 d 电子磁性材料的热电效应都在磁相变附近表现出台阶状的变化，与图2(B)中基于比热计算的磁熵完全一致。当然，在更多的磁性材料中，由于其非磁性热电效应背底不是线性变化的，导致磁性贡献的台阶状变化不明显，但是其贡献必定会存在。还有些时候，台阶状的磁性贡献和非磁性热电效应背底符号相反。引起这种现象的原因是磁性 d 电子能带和极性相反传导电子能带在热电运输过程中的多带竞争效应。如果热电运输由单一的 d 电子能带主导，磁性材料的热电效应和磁热效应之间甚至具有简单的定量对应关系。

该研究首次明确指出了在巡游电子磁性材料中普适存在的由自旋熵引起的热电效应，并且在传统的磁热材料和热电材料两个领域之间架起了桥梁。对于该类磁性材料而言，以自旋熵为纽带，通过研究自旋的热力学行为，可以预测磁性对热电效应的贡献。这对于探索热电磁耦合下的新型热电材料具有重要的意义。另外，通过分析磁性对热电效应的影响，该研究还提供了一个反应磁性电子局域巡游双重特性的新手段，为揭示电子关联材料里磁性的起源提供信息。

以上结果以“Generic Seebeck effect from spin entropy”为题发表于 The Innovation 2, 100101 (2021)。该杂志是一本由中国科学院青年创新促进会百余会员与Cell Press共同创办的综合性英文学术期刊，旨在向科学界展示鼓舞人心的跨学科发现，鼓励研究人员专注于科学的本质和自由探索的初心。该工作得到了国家自然科学基金委 (11974389, 11774404, 52088101)，科技部重点研发计划 (2017YFA0303100)，以及中科院先导B项目 (XDB33000000) 的支持。

[The Innovation 2, 100101 \(2021\).pdf](#)

[电子所刊](#)
[公开课](#)
[微信](#)
[联系我们](#)
[友情链接](#)
[所长信箱](#)
[违纪违法举报](#)

