

文章编号: 2095-4980(2024)08-0807-06

基于超快热电效应及自旋热电子学效应的 THz 波产生

冯正^{a,b}, 孙松^{a,b}, 何康^{a,b}, 文爽^{a,b}

(中国工程物理研究院 a. 电子工程研究所, 四川 绵阳 621999; b. 微系统与太赫兹研究中心, 四川 成都 610200)

摘要: 飞秒激光泵浦光电导天线、磁性异质结构、电光晶体、空气等会产生太赫兹脉冲, 其产生原理主要基于飞秒激发下载流子、电极化的瞬态变化等非热效应。与此同时, 飞秒激光泵浦物质不可避免地会产生超快热效应。近年来, 基于超快热电效应以及与自旋相关的超快自旋热电子学效应产生太赫兹波获得越来越多的关注。本文详细介绍了利用塞贝克效应/能斯特效应这两种热电效应, 以及自旋塞贝克效应/反常能斯特效应这两种自旋热电子学效应产生太赫兹波的研究进展。超快热电效应及超快自旋热电子学效应已在太赫兹产生方面展现出巨大潜力, 有望推动太赫兹源及相关技术的发展。

关键词: 热效应; 自旋热效应; 超快; 太赫兹波产生; 塞贝克效应; 能斯特效应; 自旋塞贝克效应; 反常能斯特效应

中图分类号: TN401; O469

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2024231

Terahertz emission via ultrafast thermoelectric effects and ultrafast spin caloritronics effects

FENG Zheng^{a,b}, SUN Song^{a,b}, HE Kang^{a,b}, WEN Shuang^{a,b}

(a. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621999; b. Microsystem and Terahertz Research Center, China Academy of Engineering Physics, Chengdu Sichuan 610200, China)

Abstract: Terahertz (THz) pulses can be generated by pumping photoconductive antennas, magnetic heterostructures, electro-optic crystals, and air, etc. with femtosecond lasers, which are mainly based on non-thermal effects such as transient changes in carriers and electric polarization under femtosecond excitation. Meanwhile, the laser heating effects inevitably occur during the interactions of femtosecond lasers with matter, and the ultrafast thermoelectric effects and the ultrafast spin caloritronics effects have gained increasing attention in recent years for the ability to generate terahertz waves. In this paper, the research progresses of THz emission induced by two ultrafast thermoelectric effects including the Seebeck effect and the Nernst effect, and two ultrafast spin caloritronics effects including the spin Seebeck effect and the anomalous Nernst effect, are introduced in detail. The ultrafast thermoelectric effects and the ultrafast spin caloritronics effects have exhibited great potential in terahertz generation, which could promote the development and the applications of THz sources and related technologies.

Keywords: thermoelectric effect; spin caloritronics effect; ultrafast; terahertz emission; Seebeck effect; Nernst effect; spin Seebeck effect; anomalous Nernst effect

太赫兹 (THz) 波是指频率为 0.1~10 THz, 介于毫米波与红外光之间的电磁波, 其对应的时间尺度为皮秒。太赫兹波在太赫兹雷达和通信、光谱和成像、安全检测等方面具有广泛的应用前景; 同时, 众多凝聚态物理现象、宇宙背景辐射、生物大分子等的特征频率在太赫兹波段或特征时间尺度为皮秒, 因此太赫兹光谱成为开展科学研究的强有力手段^[1-2]。

高性能的太赫兹源对太赫兹的实际应用起着非常关键的作用。太赫兹源主要分为两类: 一类为太赫兹脉冲源; 另一类为太赫兹连续波源。太赫兹脉冲源通过飞秒激光泵浦物质产生太赫兹波, 基于太赫兹脉冲源的太赫兹时域光谱, 在涂层厚度检测、材料表征、无损检测、生物医药检测等方面已获得了较大的实际应用^[3]。太赫兹

脉冲源主要有光电导天线、电光晶体、空气等离子体以及最近 10 年发展起来的基于磁性异质结构的自旋太赫兹源^[4-6]。光电导天线基于飞秒激光激发的载流子在电场加速下形成的瞬态电流产生太赫兹波；电光晶体基于二阶非线性光整流效应形成的瞬态电极化产生太赫兹波；空气等离子体基于飞秒激光电离空气形成的等离子体瞬态电流产生太赫兹波；而自旋太赫兹源则是基于飞秒激光在磁性异质结构中诱导的超快自旋流以及超快自旋流-瞬态电荷流转换产生太赫兹波。

以上太赫兹源产生太赫兹波的原理都与热效应无关，但飞秒激光泵浦物质时不可避免地会产生热量并形成超快的温度梯度。以温度梯度为输入、电流为输出的热电效应原理上会产生一个超快的瞬态电流，从而辐射太赫兹脉冲。近年来，研究人员发现并研究了飞秒激光诱导的不同类型的热电效应以及自旋热电子学效应产生的太赫兹波，包括塞贝克效应^[7-8]、能斯特效应^[8]、自旋塞贝克效应^[9-12]、反常能斯特效应^[13-14]。这些研究不仅加深了对相关热电效应及自旋热电子学效应在超快现象下的认识，也为发展太赫兹源提供了新途径，获得了越来越多的关注。

1 热电效应、自旋热电子学效应

热电效应是指热与电之间相互转化的效应。其中以温度梯度为输入、电流为输出的热电效应主要有塞贝克效应、能斯特效应^[7-8]。塞贝克效应是指在半导体或金属中施加一温度梯度 ∇T ，在温度梯度方向(或相反方向)上会诱导出电(荷)流 J_c ，如图 1(a)所示；能斯特效应是指在半导体或金属中施加一温度梯度 ∇T ，在垂直温度梯度方向上施加一个外加磁场 H ，会在同时垂直于温度梯度 ∇T 与外加磁场 H 的方向上形成一个电流 J_c ，如图 1(b)所示。在磁性材料及其结构中，存在与塞贝克效应、能斯特效应相对应的与自旋属性相关的自旋热电子学效应，即自旋塞贝克效应、反常能斯特效应，分别如图 1(c)~(d)所示。自旋塞贝克效应^[15]是指在磁性材料中，在温度梯度方向上诱导出一个自旋流 J_s ，自旋流的自旋取向与磁性材料磁化强度 M 在一个方向。当磁性材料与非磁重金属形成异质结时，除磁性材料内部温度梯度诱导的自旋流，磁性材料与非磁金属界面温度梯度亦会诱导自旋流，这两种类型的自旋流都会注入重金属层。当磁化强度 M 垂直于温度梯度时，由于逆自旋霍尔效应，自旋流会转换成电荷流 J_c ，电荷流 J_c 的运动方向同时垂直于温度梯度 ∇T 与磁化强度 M 的方向。反常能斯特效应^[16]是指在磁性金属材料中施加一温度梯度 ∇T 时，会在同时垂直于温度梯度 ∇T 与磁化强度 M 的方向上形成一个电流 J_c 。

当飞秒激光泵浦材料时，会产生一个超快的温度梯度，已有实验显示这个温度梯度的时间尺度可以短至亚皮秒^[17-18]。原理上，以上热电效应及热自旋电子学效应在亚皮秒时间尺度的温度梯度下，其产生的电流也会在亚皮秒时间尺度上变化，从而辐射出太赫兹波。

2 基于超快热效应的太赫兹波产生

2.1 基于超快塞贝克效应的太赫兹波产生

基于超快塞贝克效应的太赫兹波产生，首先被 K Takahashi 等在热电薄膜 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 中观测到^[7]。飞秒激光照射热电薄膜时，会在薄膜面内形成超快温度梯度。如果激光照射薄膜中央，由于飞秒激光的高斯分布，超快温度诱导的塞贝克电流沿四周均匀扩散，因此测量不到太赫兹辐射。K Takahashi 等巧妙地将激光照射到方块薄膜的边缘，形成从边缘向中央运动的定向瞬态塞贝克电流，观测到太赫兹辐射，且飞秒激光照射左边缘和右边缘所观测到的太赫兹波信号相反，如图 2 所示。

此外，飞秒激光也会在薄膜垂直方向上建立超快温度梯度，诱导瞬态塞贝克电流，但此瞬态电流产生在垂直方向上，具有很强的局域性，收集不到其产生的太赫兹波。LU 等^[8]将具有大热电效应的狄拉克半金属材料 Cd_3As_2 生长成具有梯度的薄膜，这样在薄膜垂直方向上的超快温度梯度有一面内分量，从而形成一个面内的瞬态塞贝克电流，其辐射的太赫兹波能被检测到，如图 3 所示。面内的瞬态塞贝克电流沿薄膜梯度方向，当绕样品法线方向旋转样品时，其产生的太赫兹波随之旋转，在检测方向上的太赫兹波的幅值与旋转角度呈 360° 周期变化。

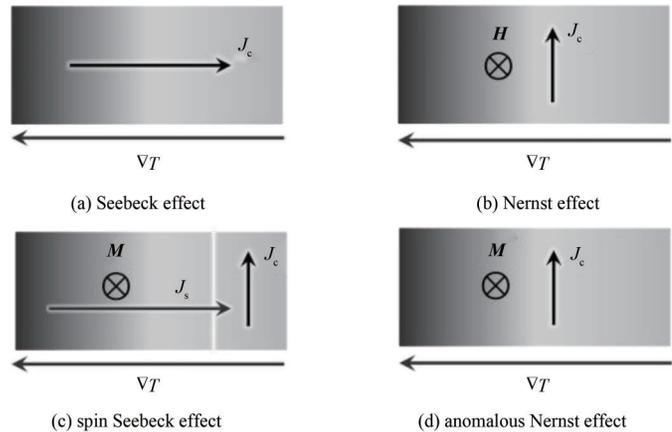


Fig.1 Schematic diagrams of different thermoelectric effects and spin caloritronics effects

图 1 不同热电效应、自旋热电子学效应的示意图

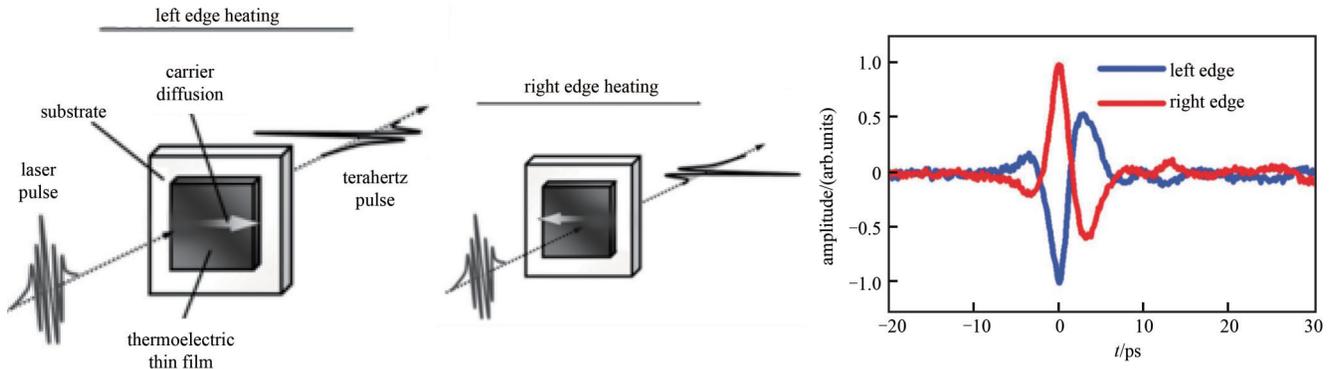


Fig.2 Ultrafast Seebeck effect induced THz emission with edge heating
图2 边缘加热情况下基于超快塞贝克效应的太赫兹产生

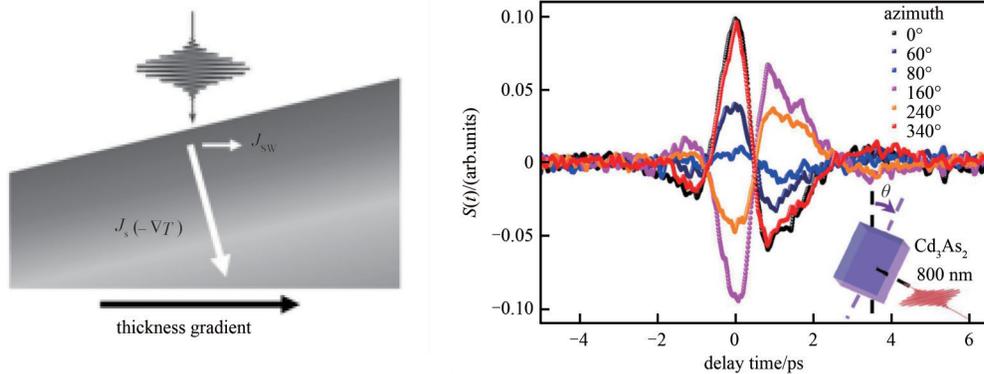


Fig.3 Ultrafast Seebeck effect induced THz emission with a thickness gradient
图3 薄膜梯度情况下基于超快塞贝克效应的太赫兹产生

2.2 基于超快能斯特效应的太赫兹波产生

LU 等^[8]除在 Cd_3As_2 中观测到超快塞贝克效应产生的太赫兹波外，还对 Cd_3As_2 薄膜施加面内磁场，观测到基于超快能斯特效应的太赫兹波产生。如图 4(a) 所示，飞秒激光泵浦 Cd_3As_2 薄膜，在薄膜垂直方向上形成了超快温度梯度；施加一外加磁场 \mathbf{B} ，会在同时垂直于温度梯度以及磁场 \mathbf{B} 的面内方向形成瞬态能斯特电流，从而辐射出太赫兹波。能斯特电流随外加磁场反向而反向，其产生的太赫兹波也随磁场反向而反向，如图 4(b) 所示。同时，能斯特电流的大小正比于外加磁场的大小，实验结果显示 Cd_3As_2 薄膜产生的太赫兹波幅值正比于外加磁场 \mathbf{B} ，确切地证明了其产生的太赫兹波起源于超快能斯特效应。值得一提的是， Cd_3As_2 薄膜在外加磁场为 0.4 T 时，其产生的太赫兹波强度可与商用 ZnTe 晶体相比拟，且其辐射强度随磁场的增大还可进一步提升，如图 4(c) 所示，显示了基于超快能斯特效应等热电效应在太赫兹源中的巨大潜力。

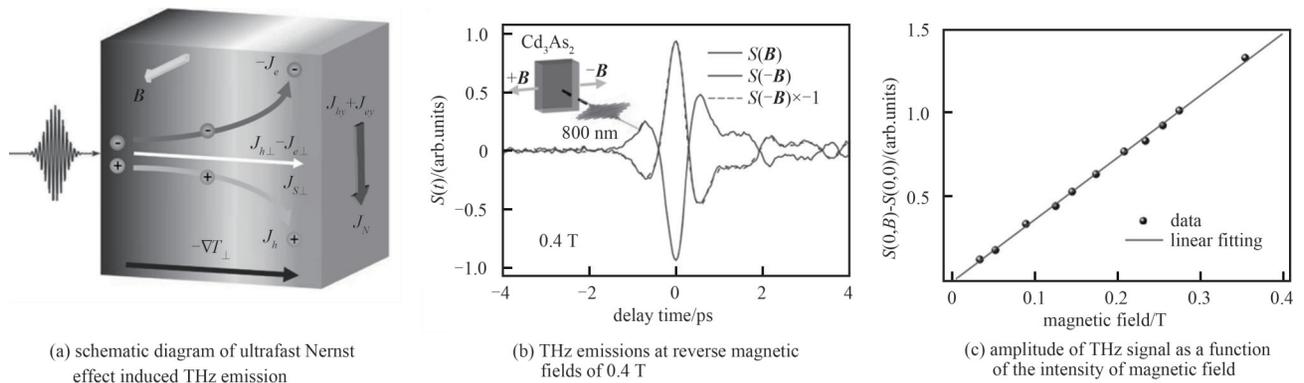


Fig.4 Ultrafast Nernst effect induced THz emission
图4 超快能斯特效应产生太赫兹

3 基于超快自旋热电子学效应的太赫兹产生

3.1 基于超快自旋塞贝克效应的太赫兹产生

2018年, T Seifert 等^[9]发现和证实了基于超快自旋塞贝克效应的太赫兹波产生。他们利用飞秒激光泵浦 YIG (3 μm)/Pt(5.5 nm) 异质结构, 飞秒激光在异质结构中形成超快温度梯度, 由于自旋塞贝克效应, 诱导出超快自旋流从异质界面注入非磁重金属层。由于重金属的逆自旋霍尔效应, 超快自旋流在重金属层中转换为瞬态电荷流, 辐射出太赫兹脉冲, 如图 5(a) 所示。自旋流的自旋取向由磁化强度 M 决定, 改变自旋取向, 其转换的电荷流运动方向相反, 辐射的太赫兹波极性也相反, 如图 5(b) 所示。同时, 逆自旋霍尔效应中自旋流—电荷流的转换效率以及转换后电荷流的方向分别由自旋霍尔角的大小及正负决定。由于 Pt 和 W 的自旋霍尔角相反, 转换后的电荷流的运动方向相反, 其产生的太赫兹波极性也相反, 如图 5(c) 所示。

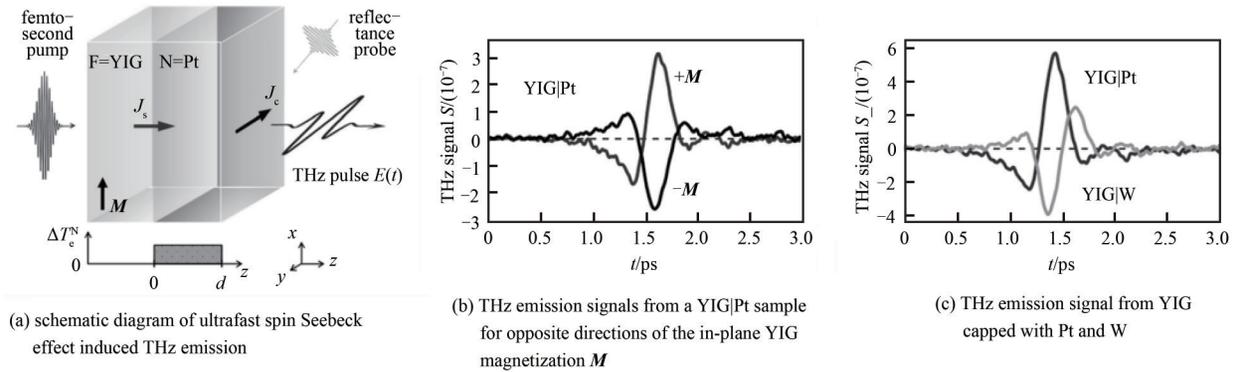


Fig.5 Ultrafast spin Seebeck effect induced THz emission
图5 超快自旋塞贝克效应产生太赫兹

T Seifert 等的工作中, 磁性材料为 5 μm 厚的块体材料。宋邦菊等^[10]在钆镓石榴石(Gadolinium Gallium Garnet, GGG)衬底上生长的纳米厚度 YIG 薄膜与 Pt 薄膜的异质结构中, 也观测到基于超快自旋塞贝克效应的太赫兹波产生, 这有利于太赫兹源器件的小型化和集成化; 之后他们在 YIG/Pt 经退火处理后再原生一层 Pt 膜, 太赫兹强度提高了一个数量级, 这归因于退火后增强了 YIG/Pt 界面的自旋混合电导(表征自旋流在界面的传输效率)。Joel Cramer 等^[11]研究了 YIG/Cu_{1-x}Ir_x 异质结构基于超快自旋塞贝克效应的太赫兹波产生, 观测到超快太赫兹波强度随合金成分 x 的变化与直流自旋塞贝克电流相对应, 进一步证明了自旋塞贝克效应可以扩展至超快现象并辐射太赫兹波。此外, F Kholid 等^[12]也研究了 YIG/Pt 异质结构中超快自旋塞贝克效应产生的太赫兹波随温度的变化关系, 得出太赫兹波随温度的变化与界面自旋混合电导随温度的变化相关联。

3.2 基于超快反常能斯特效应的太赫兹波产生

单层铁磁(Ferromagnet, FM)金属薄膜在飞秒激光激发下会产生太赫兹波。近 20 年来, 研究者都认为太赫兹波的产生起源于超快退磁^[17]过程中的磁偶极子辐射^[19]。最近有少量研究观察到不同于磁偶极子的太赫兹波特征, 并提出反常霍尔效应进行解释^[20]。FENG 等^[13]指出, 这两种机理都忽略了飞秒激光热效应对太赫兹波产生的影响。他们提出单层铁磁薄膜中存在基于超快反常能斯特效应的太赫兹波产生机理, 如图 6 所示。飞秒激光泵浦铁磁薄膜 FM, 会在薄膜法线方向上形成一个超快温度梯度 ∇T , 这个温度梯度的时间尺度为亚皮秒。由于反常能斯特效应, 会在垂直于温度梯度差和面内磁化强度 M 的方向上产生一个面内的瞬态电荷流 J_c , 电荷流的时间尺度也为亚皮秒。由电磁辐射基本理论可知, 在亚皮秒时间尺度变化的电流会向外辐射太赫兹波。但证明反常能斯特效应机理的存在具有非常大的挑战性, 因为单层铁磁薄膜同时包含有超快退磁/反常霍尔效应等机理产生的太赫兹信号, 传统的翻转样品的分辨方法^[20-22]已不适用。

为验证反常能斯特机理, FENG 等在翻转样品的操作之外, 增添了激光空间反演对称性操作, 即改变泵浦激光的入射方向。他们首先分析了铁磁/非磁异质结构自旋太赫兹源中逆自旋霍尔效应机理、单层铁磁薄膜的反常霍尔效应机理/超快退磁机理/反常能斯特效应机理, 在翻转样品、改变激光入射方向两种操作下辐射的太赫兹波对

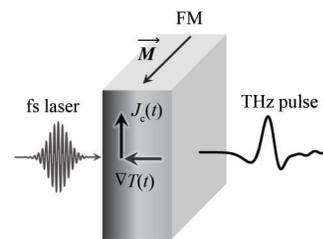


Fig.6 Schematic diagram of ultrafast anomalous Nernst effect induced THz emission
图6 超快反常能斯特效应产生太赫兹波示意图

称性特征如图 7 所示。对于逆自旋霍尔效应机理以及单层铁磁薄膜反常霍尔效应机理，采用翻转样品会使太赫兹极性反号，而改变激光入射方向无变化。对于超快退磁，在翻转样品、改变激光入射方向两种情况下太赫兹极性都相同。对于反常能斯特效应机理，他们指出铁磁薄膜在“厚”膜和“薄”膜情况下具有不同的温度梯度指向，其产生的太赫兹对称性特征也不同：对于“厚”膜，超快温度梯度总是指向激光入射方向，在保持激光入射方向不变的情况下，翻转样品其产生的太赫兹波极性不变；但改变激光入射方向，其太赫兹极性反号；对于“薄”膜，由于铁磁金属与衬底的超快热交换，超快温度梯度与金属/衬底界面相关而与激光入射方向无关，改变激光入射方向太赫兹波极性不变；但翻转样品因翻转了界面，其产生的太赫兹极性相反。“厚”膜在两种操作下的太赫兹波对称性，呈现出与超快退磁、反常霍尔效应完全不同的特征，为验证反常能斯特机理提供了依据。

为进行验证，FENG 等搭建了双向激光泵浦——太赫兹发射测试平台。该平台既可翻转样品，也可改变泵浦激光入射方向。制备了不同厚度的 Fe 薄膜以及 Fe/Pt 双层膜，在搭建的平台上测量其在两种操作下的太赫兹波发射，如图 8 所示。Fe/Pt 产生的太赫兹波，在前后泵浦激光下太赫兹波形同号，翻转样品反号，符合逆自旋霍尔效应机制，证明了此方法的正确性。Fe(100 nm)产生的太赫兹波，在前后泵浦激光和翻转样品后，其产生的太赫兹波都是同号，说明超快退磁占主导；Fe(55 nm)产生的太赫兹波，在前后泵浦时太赫兹反号，翻转样品时太赫兹同号，这不能采用超快退磁或反常霍尔效应或它们两者的叠加进行解释，而与“厚”膜时反常能斯特效应产生的太赫兹的特征高度符合，从而证明其起源于反常能斯特效应。当进一步降低 Fe 的厚度至 9 nm 时，在前后泵浦激光下太赫兹波形同号，翻转样品反号，也符合“薄”膜时反常能斯特效应的特征。虽然“薄”膜时，太赫兹波符合反常能斯特的特征，但也与反常霍尔效应的特征一样。FENG 等测量了这两者产生的太赫兹波、反常能斯特电压及反常霍尔电压，发现太赫兹信号与反常能斯特电压的极性相对应，而与反常霍尔效应不符，说明在“薄”膜时，仍是反常能斯特效应占主导。进一步，他们根据超快退磁以及反常能斯特产生太赫兹波的对称性特征，发展了一种定量且自洽的分离超快退磁和反常能斯特贡献的方法，结果显示这两种机理对不同的薄膜厚度具有依赖关系，在不同的厚度区间分别占主导，统一和解释了之前看似矛盾的实验现象。

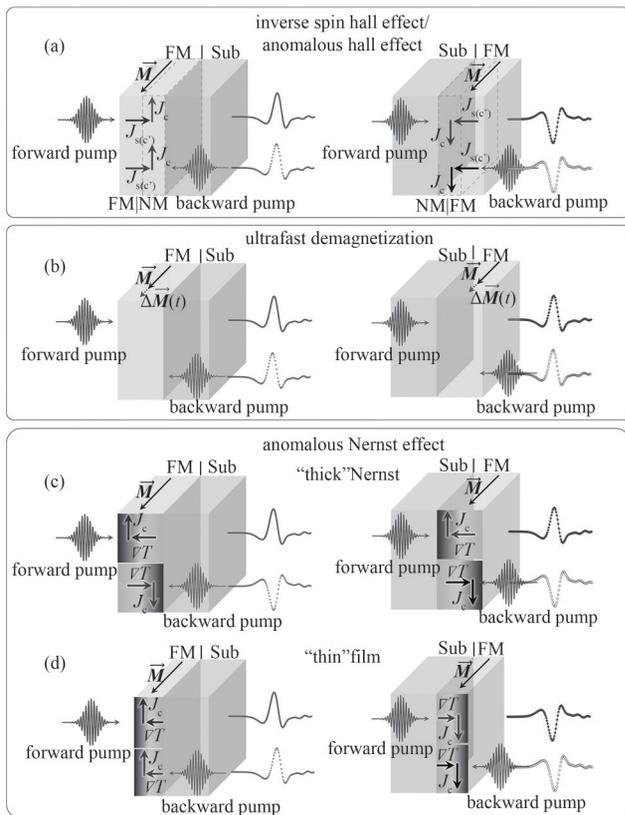


Fig.7 Schematic diagram of distinctive features of THz emission induced by different mechanisms
图 7 不同机理产生太赫兹的对称性特征

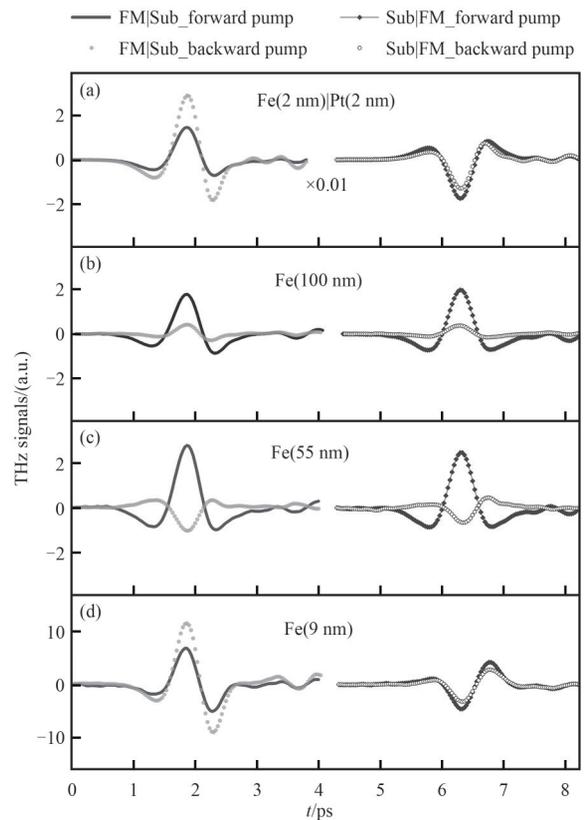


Fig.8 Time-domain THz signals of different samples with four different configurations
图 8 不同样品在 4 种测试情况下的太赫兹信号

ZHANG 与 FENG 等合作，通过界面分析指出反常霍尔效应的贡献较小，并通过调控界面温度、反常能斯特系数，实现了基于反常能斯特的太赫兹波产生的调控^[14]。此外，LAN 等根据他们在大功率飞秒激发下的实验结

果,指出反常霍尔效应机理在铁磁薄膜产生太赫兹波中的贡献会随着泵浦光功率的增加而增大^[23]。

4 结论

本文介绍了基于塞贝克效应/能斯特效应这两种超快热电效应、以及自旋塞贝克效应/反常能斯特效应这两种超快自旋热电子学效应的太赫兹波产生的研究进展。基于超快热电/自旋热电子学效应的太赫兹波产生的研究,一方面加深了人们对相关热电效应及自旋热电子学效应在超快现象下的认识,另一方面其太赫兹波产生效率已接近商用电光晶体太赫兹源的水平,为新型高性能的太赫兹源的发展提供一种新路径,有望推动太赫兹科学技术的进步。

参考文献:

- [1] TONOUCI M. Cutting-edge terahertz technology[J]. *Nature Photonics*, 2007,1(2):97-105. doi:10.1038/nphoton.2007.3.
- [2] FERGUSON B,ZHANG Xicheng. Materials for terahertz science and technology[J]. *Nature Materials*, 2002,1(1):26-33. doi:10.1038/nmat708.
- [3] NEU J,SCHMUTTENMAER C A. Tutorial: an introduction to Terahertz Time Domain Spectroscopy(THz-TDS)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018,124(23):231101. doi:10.1063/1.5047659.
- [4] KAMPFRATH T,BATTIATO M,MALDONADO P,et al. Terahertz spin current pulses controlled by magnetic heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013,8(4):256-260. doi:10.1038/nnano.2013.43.
- [5] SEIFERT T,JAISWAL S,MARTENS U,et al. Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation[J]. *Nature Photonics*, 2016,10(7):483-488. doi:10.1038/nphoton.2016.91.
- [6] FENG Zheng,QIU Hongsong,WANG Dacheng,et al. Spintronic terahertz emitter[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021,129(1):010901. doi:10.1063/5.0037937.
- [7] TTAKAHASHI K,KANNO T,SAKAI A,et al. Terahertz radiation via ultrafast manipulation of thermoelectric conversion in thermoelectric thin films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014,2(5):428-434. doi:10.1002/adom.201400009.
- [8] LU Wei,FAN Zipu,YANG Yunkun,et al. Ultrafast photothermoelectric effect in Dirac semimetallic Cd₃As₂ revealed by terahertz emission[J]. *Nature Communications*, 2022,13(1):1623. doi:10.1038/s41467-022-29168-w.
- [9] SEIFERT T S,JAISWAL S,BARKER J,et al. Femtosecond formation dynamics of the spin Seebeck effect revealed by terahertz spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2018,9(1):2899. doi:10.1038/s41467-018-05135-2.
- [10] SONG Bangju,JIN Zuanming,GUO Chenyang,et al. Terahertz emission from Y₃Fe₅O₁₂(YIG)/Pt heterostructures via ultrafast spin Seebeck effect[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020,69(20):208704. doi:10.7498/aps.69.20200733.
- [11] CRAMER J,SEIFERT T,KRONENBERG A,et al. Complex terahertz and direct current inverse spin Hall effect in YIG/Cu_{1-x}Ir_x bilayers across a wide concentration range[J]. *Nano Letters*, 2018,18(2):1064-1069. doi:10.1021/acs.nanolett.7b04538.
- [12] KHOLID F N,HAMARA D,TERSCHANSKI M,et al. Temperature dependence of the picosecond spin Seebeck effect[J]. *Applied Physics Letters*, 2021,119(3):032401. doi:10.1063/5.0050205.
- [13] FENG Zheng,TAN Wei,JIN Zuanming,et al. Anomalous Nernst effect induced terahertz emission in a single ferromagnetic film[J]. *Nano Letters*, 2023,23(17):8171-8179. doi:10.1021/acs.nanolett.3c02320.
- [14] ZHANG Hui,FENG Zheng,LI Guansong,et al. Tuning terahertz emission generated by anomalous Nernst effect in ferromagnetic metal[J]. *Applied Physics Reviews*, 2023,10(2):021417. doi:10.1063/5.0139197.
- [15] UCHIDA K,TAKAHASHI S,HARII K,et al. Observation of the spin Seebeck effect[J]. *Nature*, 2008,455(7214):778-781. doi:10.1038/nature07321.
- [16] CHUANG T C,SU P L,WU P H,et al. Enhancement of the anomalous Nernst effect in ferromagnetic thin films[J]. *Physical Review B*, 2017,96(17):174406.
- [17] BEAUREPAIRE E,MERLE J,DAUNOIS A,et al. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel[J]. *Physical Review Letters*, 1996,76(22):4250-4253. doi:10.1103/PhysRevLett.76.4250.
- [18] KIMLING J,CHOI G M,BRANGHAM J T,et al. Picosecond spin Seebeck effect[J]. *Physical Review Letters*, 2017,118(5):057201. doi:10.1103/PhysRevLett.118.057201.
- [19] BEAUREPAIRE E,TURNER G M,HARREL S M,et al. Coherent terahertz emission from ferromagnetic films excited by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2004,84(18):3465-3467. doi:10.1063/1.1737467.