几何对称性破缺和非线性可以提高热电功率

Jonatan Fast,[1,2] Hanna Lundström,[1,2] Sven Dorsch,[1,2] Lars Samuelson,[1,2,4] Adam Burke,[1,2] Peter Samuelsson,[1,3] Heiner Linke[1,2]

[1] NanoLund，隆德大学，邮政信箱118，瑞典隆德22100 [2] 固体物理学，隆德大学，邮政信箱118，瑞典隆德22100 [3] 数学物理学，隆德大学，邮政信箱118，瑞典隆德22100 [4] 纳米科学与应用研究所，南方科技大学，中国深圳

直接热电能量转换器通常在线性状态下运行，此时实际最大功率与理想最大功率之比，即所谓的填充因子（填充因子），为 0.25。通过提高填充因子，最大功率有望提高至原来的四倍，但这只有在输运的非线性区间内才有可能实现，而此前对此很少进行研究。在此，我们基于基本对称性考量表明，能够提高填充因子的最低阶非线性项要求器件具有破缺的空间对称性。为了通过实验展示这种系统，我们研究了单根半导体纳米线中跨越非对称能垒的非线性热电输运，该能垒通过外延地定义于纳米线中。我们在实验和理论中均发现，可以将填充因子提高到 0.25 的线性响应极限以上，同时伴随着短路电流、开路电压和最大功率的大幅增加。我们的结果表明，几何对称性破缺与非线性行为设计相结合，可作为提高热电能量转换器性能的一种设计策略，适用于热载流子光伏、热光伏或各向异性热电材料等领域。

将电荷载流子中储存的热量有效转换为电能，是从热电发电机到热载流子光伏和热光伏等现有及新兴技术的核心。一般而言，此类器件工作在线性响应状态下，其功率输出从根本上受到限制 [1–3]：所谓的填充因子 填充因子，描述产能象限中电流-电压（*I*-*V*）曲线的形状，按定义，在线性响应状态下其值为 填充因子 = 0.25。这意味着，器件的最大功率比理想 填充因子 = 1 [4]所对应的最大功率小四倍。优化填充因子是提高光伏功率输出的一项成熟策略，性能良好的硅单结电池通常可达到填充因子 ≈ 0.8 [5]。然而，在热电能量转换领域，这一策略鲜少受到关注。

要在热电能量转换中实现 填充因子 > 0.25，必须引入非线性 *I*-*V*特性。哪些非线性特征最有望提高填充因子？在本研究中，我们基于基本对称性考量表明，能够提高填充因子的最低阶非线性项要求器件对外部偏压方向呈现不对称响应。这一观察结果凸显了器件的（非）对称性是提高热电功率的关键属性。

为在实验上证明对称性破缺的作用，我们研究了非线性区间内跨越非对称、斜坡形能垒的热电输运。该能垒通过异质结构工程在单根半导体纳米线中以外延地方式定义（图 1a-c）。纳米线两端分别配备了独立的加热器，使我们能够沿其轴向双向控制热偏置（图 1d、e）。我们观察到，热电响应相对于热偏置方向呈现出显著的不对称性。重要的是，在两种配置中的一种配置下，我们观察到一个 填充因子 >0.25，该数值随热偏置线性增加，这与基于基本对称性考量的理论预测在定性上相符。本文提出的策略旨在设计器件对称性及其非线性行为，从而提高 填充因子，为提升热电能量转换器的性能开辟了新的途径。

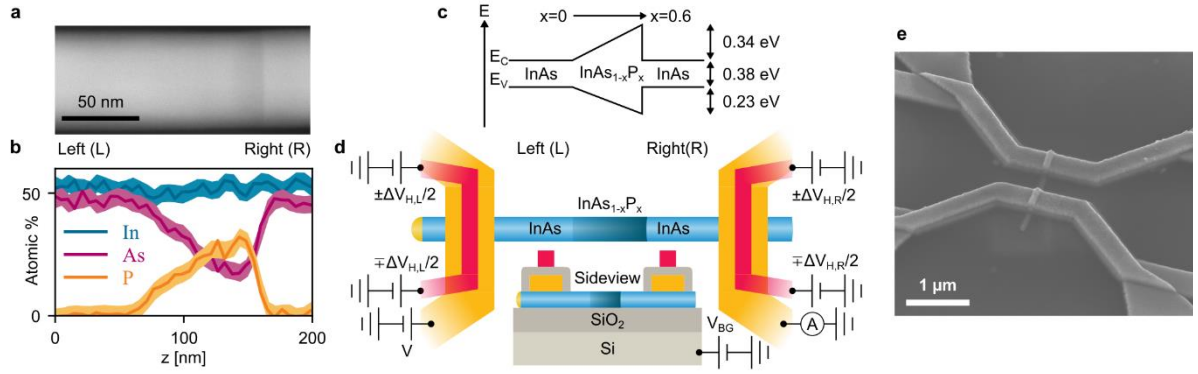

图1。 **a**，来自与所研究纳米线相同生长批次的典型纳米线的扫描透射电子显微镜图像，以及**b**，其能量色散X射线光谱，显示了能垒形状。**c**，导带（价带）的近似理想化结构，E_C（E_V）。**d**，器件布局。利用金属引线（黄色）可沿纳米线施加偏置电压V。可通过电绝缘的顶部加热器（红色）独立地在左侧（右侧）施加加热电压 $\Delta V_{H,L}$（$\Delta V_{H,R}$）。侧视图显示了位于p型SI顶部、用于绝缘的氧化物层，以施加全局背栅电压（V_{BG}）。**e**，完成器件的扫描电子显微照片。

对称性、非线性响应与填充因子

我们首先考虑一个通用的 n 型双端热电器件的基本对称性，该器件通过分别对左侧（L）或右侧（R）接触端施加热偏置 $\Delta T_{(L/R)}$ 来驱动，从而产生电流 $I(V, \Delta T_L, \Delta T_R)$。仅对右侧接触端加热时（$\Delta T_R = \Delta T > 0, \Delta T_L = 0$），电流可按电压和热偏置的最低非线性阶展开为

$$I(V,0,\Delta T) = GV + L\Delta T + MV^2 + N\Delta T^2 + H_R V\Delta T, \qquad (1)$$

其中G、L、M、N和H 是描述特定系统的常数。假设加热本身不会改变器件性质，改为在左侧接触端加热，即 $I(0, 0, \Delta T) = - I(0,\Delta T, 0)$，我们可以将电流展开为

$$I(V,\Delta T,0) = GV - L\Delta T + MV^2 - N\Delta T^2 + H_L V\Delta T. \quad (2)$$

对于空间对称器件，若同时反转偏置V并交换加热接触端，电流还会反向，即

$$I(V,0,\Delta T) = -I(-V,\Delta T,0). \qquad (3)$$

满足方程 (3) 的对称器件会将方程 (1) 和 (2) 中的展开系数限制为$M = 0$ 和$H_L = H_R$。

填充因子定义为$FF = P_{max}/I_{SC}V_{OC}$，其中$P_{max}$ 是相对于V最大化后的电功率，I_{SC} 是短路电流，V_{OC} 是开路电压。根据方程 (1) 和 (2) 中的非线性电流表达式，我们计算P_{max}、 I_{SC}和V_{OC} （见方法部分）。将填充因子展开至热偏置的最低非线性阶，结果为

$$FF^{(L/R)} = \frac{1}{4} \mp \frac{ML}{8G^2}\Delta T, \qquad (4)$$

其中 +/- 分别对应在 L/R 加热。因此，我们可以得出第一个关键观察：对于空间对称器件（$M = 0$），在最低阶非线性近似下（方程 (1) 和 (2)），填充因子被限制为其线性响应值，填充因子 = 0.25。因此，要利用主导阶非线性行为提高热电系统的填充因子，系统必须具有破缺的空间对称性，即 $M \neq 0$，这表明对称性破缺是一种提高填充因子、进而提升热电功率的新策略。

观察非对称热电输运

据我们所知，此前尚未有实验证明非对称热电系统。然而，非线性热电系统能够在介观器件中实现，这一点已得到充分确立[6,7], ，并且其可能表现出热整流等非对称行为[8–11]。实现此类系统的一种方法是在纳米尺度上改变半导体材料的化学成分，从而形成具有能量选择性传输的势垒[12–15]。在半导体纳米线中，这类异质结构能够以高度可控且精确的方式合成[16,17]。事实上，此前已经在单纳米线系统中实现了高度非线性的热电器件[18]. 在本研究中，几何非对称势垒被外延地定义为纳米线中的异质结构。

我们的实验器件由一根 InAs 纳米线组成，其中包含一个 $InAs_{1-x}P_x$ 区段，P 与 As 的比例逐渐增加，从而在导带和价带中形成斜坡形能垒，随后又突然过渡回 InAs（图 1c）。我们预计载流子输运将主要由导带中电子的行为决定，因为已知 InAs 表面的化学势被钉扎在导带中[19,20]。能量色散X射线光谱证实了异质结构的存在及其形状（图 1b）。纳米线两端均连接有电引线，其上方放置了电绝缘的顶部加热器 [21,22] （见图 1d、e）。向其中一个顶部加热器施加加热电压 ΔV_H 会产生焦耳热。热量通过电引线的热传导传递到纳米线相应的一侧，导致局部温度升高 ΔT。采用这种设计，热偏置和电偏置可以彼此独立地施加，并可选择沿能垒的任一方向施加。

我们将器件中势垒呈渐变形状的一侧定义为左（L）端子，将势垒陡峭的一侧定义为右（R）端子（图 1c、d）。电偏置施加在左侧，并在右侧测量电流，因此当电子从 R 流向 L 时，I为正（图 1d）。进行热偏置测量时，ΔV_H 施加在左侧（$\Delta V_{H,L}$）或右侧（$\Delta V_{H,R}$），使纳米线左端（$\Delta T_{H,L}$）或右端（$\Delta T_{H,R}$）局部升温。实验在$T_0 = 77$ K的基温下进行，这意味着总温度表示为 $T_{(R/L)} = T_0 + \Delta T_{(R/L)}$。

我们发现，在没有热偏置（$\Delta V_{H,(L/R)} = 0$）时，I-V曲线在V仅为数 mV 时就已呈现非线性（图 2a）。增加$\Delta V_{H,L}$ （$\Delta V_{H,R}$）会产生额外的负（正）热电流，导致I-V曲线向下（向上）移动。热电流的符号表明，在势垒一侧加热会使电子净流向另一侧。随着$\Delta V_{H,L}$ （$\Delta V_{H,R}$）增大，曲线在产能象限（I_{SC} 与V_{OC}之间的区域）内的形状变得更加凹（凸）。曲线形状的变化表明，右侧加热会使FF 增大，而左侧加热会使FF 减小。

为验证我们的结果并确定 ΔV_H 与 ΔT,之间的关系，我们在朗道尔-比特克散射框架内对实验进行建模，[23], 充分纳入非线性偏压效应 [24–26] （见方法）。采用一组参数（见图 2a 图注）对实验数据进行拟合后，所有I-V曲线均表现出高度吻合（图 2a 中的黑色实线）。拟合结果的吻合表明，实验中观察到的行为确实是由非对称势垒导致的，而非例如由纳米线中的缺陷造成。此外，我们可以确定每个 ΔV_H 对应的 ΔT 值（图 2a 插图）。拟合结果表明，平衡化学势μ_0 约为 100 meV。鉴于实验热能$k_B T_0 \approx 7$ 较小，仅为 meV 量级，因此这里报告的所有实验中的电子能量E 预计都远低于势垒顶（$E < U_{top}$），因此器件工作在隧穿输运区。

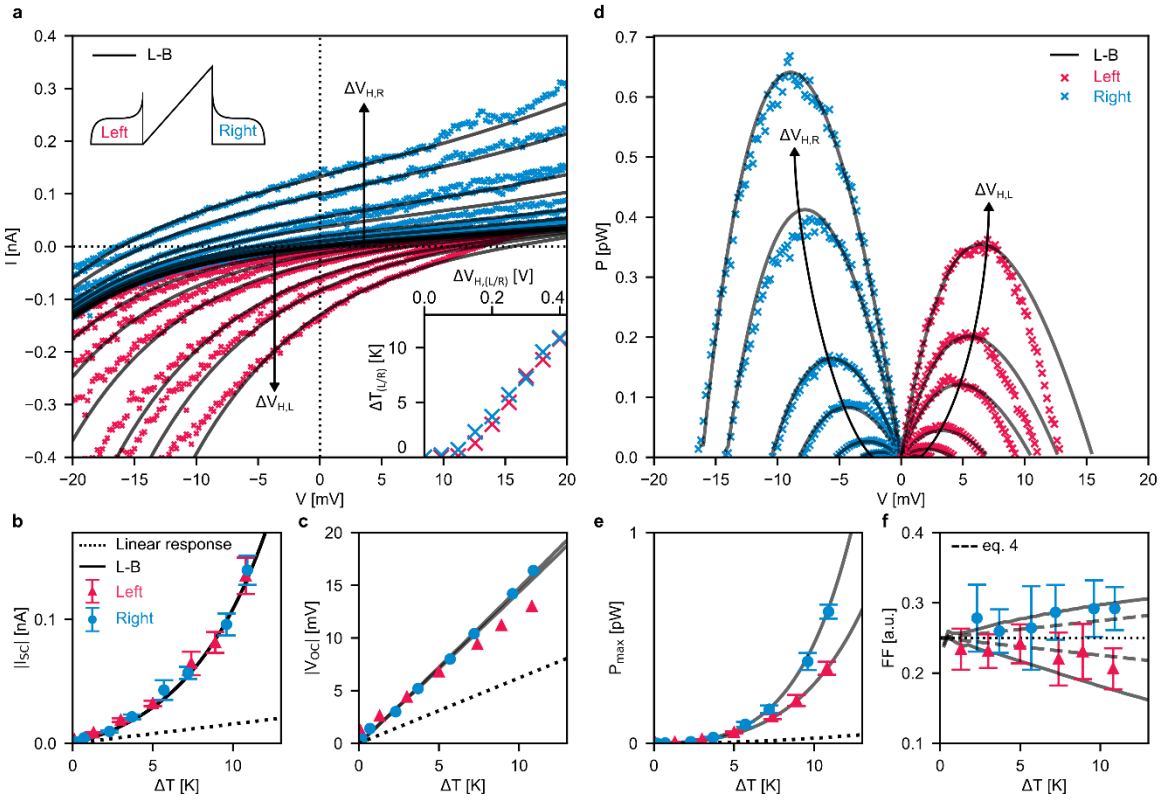

图 2. a，在逐步增加加热电压 $\Delta V_{H,R}$（蓝色标记）或 $\Delta V_{H,L}$（红色标记）时的电流-电压曲线。箭头表示随着 ΔV_H 增加曲线移动的方向。每个数据点均为 6 次扫描的平均结果（标准差见补充图 3）。标记为 L-B 的黑色实线根据朗道尔-比蒂克理论（方程 (M12)）计算，所采用的参数为势垒高度 U_{top} = 340 meV、势垒长度 l = 92 nm、基温 T_0 = 77 K、平衡化学势 μ_0 = 100 meV 以及缩放因子 A =710。插图显示了 ΔV_H 与所得温度偏置 ΔT 之间的关系，其中 ΔT 的数值由将方程 (M12) 拟合至 (a) 中电流-电压曲线所得的结果中提取。b、c，短路电流 I_{SC} 和开路电压 V_{OC} 随 ΔT 的变化。误差线表示标准差，源自 6 次扫描的平均（补充图 3）；在 (c) 中，误差线小于数据点标记。d，在产生功率的象限中，功率 P = |IV| 随 V 的变化。e、f，最大输出功率 P_{max} 和填充因子 FF 随 ΔT 的变化。P_{max} 的实验值由对 (d) 中曲线进行二阶多项式拟合得到，见补充图 3b。(f) 中的虚线显示了使用从实验数据中提取的 G、L 和 M 的数值，并根据方程 (4) 计算得到的 FF。 (b、c、e 和 f) 中的点线显示了在线性响应下的预期值，其依据是提取的 G 和 L 的数值。

空间不对称性和非线性可以提高填充因子

重要的是，ΔV_H 与 ΔT 之间的关系表明，实验加热装置对称运行：当 $\Delta V_{H,L} = \Delta V_H$ 和 $\Delta V_{H,R} = 0$时，我们观测到相同的 ΔT，与当 $\Delta V_{H,L} = 0$ 和 $\Delta V_{H,R} = \Delta V_H$时相同。因此，在 *I-V* 曲线中观测到的任何不对称性，都不应与加热器装置或其性能中非预期的不对称有关。该观察结果与 I_{SC} 的对称行为一致（图 2b）。在短路条件下，对于对称加热，无论热偏置的方向如何，预期响应都相对于加热侧保持对称，因为跨越势垒的透射概率不应因温度而改变。

我们研究的一个主要目的是检验能否利用器件不对称性和非线性行为，使填充因子 超越线性响应极限。为了确定实验填充因子，我们比较了每个 ΔT 下乘积 $I_{SC}V_{OC}$（图 2b、c）与磷$_{max}$ 的比值；后者是磷 = |*IV*|的最大值（图 2d、e）。最值得注意的是，当加热端 R 加热时，我们发现填充因子近乎线性地上升，达到 填充因子 = 0.29 ± 0.03（$\Delta T \approx 10$ K），与线性响应极限相比几乎提高了 20%——

线性响应极限填充因子 = 0.25（图 2f）。而当加热端 L 加热时，我们观察到填充因子 相应下降至 = 0.21 ± 0.03。观察到填充因子 随 ΔT 呈近线性变化，以及填充因子随加热方向出现分化，这与系统满足$M \neq 0$ （方程（4））时基本的最低阶非线性预测在定性上高度一致。

为检验与方程（4）在定量上的一致性，我们提取了方程（1）和（2）中通用非线性展开的所有系数值（补充表 1）。该过程的详细说明见补充部分 IV。简而言之，G 和 M 从在 $\Delta T = 0$ 下测量的 I-V 曲线中提取（图 3a、b）；L 和 N 从在 $V = 0$ 下测量的 $I(\Delta T)$ 中提取（图 3c、d）；而H 则根据在线性响应极限下有限 V 和 ΔT 条件下的测量结果确定（图 3e、f）。相应非线性效应的来源如图 3 所示。

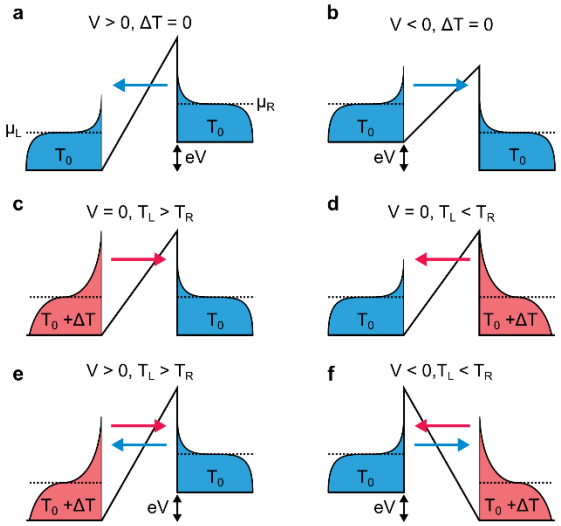

图 3. 此处观察到的非线性效应及相关不对称行为的可能成因示意图。蓝色和红色区域表示费米–狄拉克分布。为保持符号约定一致，假设电偏置施加在左侧（如图 1d 所示）。**a,b**，隧穿输运过程中由电偏置引起的非线性效应。电偏置 V 使 μ 移动 eV，并导致电子流向 μ 较低的一侧；同时它也会改变势垒形状，因此有限 V时$I(V) \neq -I(-V)$。在最低阶非线性近似下，这些效应可表示为 $I = GV + MV^2$。**c,d**，由温度变化引起参与输运的载流子能量范围变化所导致的非线性效应，可用费米–狄拉克分布描述。一侧温度升高会使电子流向较冷的一侧，因为电子在较高能量下的透射率更高。在最低阶非线性近似下，这些效应可表示为 $I = L\Delta T + N\Delta T^2$。**e,f**，产生功率时，器件在热偏置和电偏置下运行，因此可能同时出现两种来源的非线性输运；要描述最低阶非线性，方程（1、2）中的五项缺一不可。

使用补充表 1 中的 M、L、 和 G 值，方程（4）在一定程度上低估了观测到的 填充因子 分裂（图 2f 中的虚线）。将方程（4）与包含完整非线性行为的朗道尔-比特克模型进行比较可知，实验观测到的约一半 填充因子 变化可由最低阶非线性预测（方程（1）和（2））解释，其余部分则由更高阶非线性项解释。

除了填充因子的变化（它描述的是相对功率），我们还观察到绝对功率随 ΔT 急剧增加（图 2e）。在非线性区间内，于 $\Delta T = 10$ K（$\Delta T/T_0 \approx 13\%$）观察到的 P_{max} 最高可达器件线性响应特性所预测的 $P_{max,lin} = (L^2/4G)\Delta T^2$ 的 20 倍（图 2e）。这一增幅的主要部分可归因于 I_{SC} 明显的非线性行为（图 2b）；在所观察的 ΔT 范围内，该行为可由 $I_{SC} = L\Delta T + N\Delta T^2$ 很好地描述（补充图 10c）。增幅中较小的一部分可归因于 V_{OC} 的增加，它也超过了线性响应预测值 $V_{OC} = (L/G)\Delta T$（图 2c）。在 $\Delta T = 10$ K 时，我们发现

$V_{OC}/\Delta T$ ≈ 1.5 mV/K；与块体和纳米线 InAs [27–29] 中线性响应下常见的塞贝克系数相比，这一数值较大。

6. 结论与展望

我们已经证明，基本对称性关系决定了：只有几何对称性被破缺的样品，才是观测到能够提高热电填充因子的主导阶非线性效应的先决条件。我们还通过实验验证了，对于非对称器件，公式（4）所预测的填充因子的主导阶非对称变化。这一观察结果解释了为什么在通常具有各向同性的传统热电系统中，很少观测到非线性*I-V*曲线。

尽管跨越斜坡形能垒的输运处于隧穿区间，按理应产生极低的电流，但我们仍然在ΔT ≈ 10 K下观测到了约1 pW的热电功率，这与在相近温度下、质量和直径相当的普通InAs纳米线中观测到的结果相当[30]。未来可采用不同的势垒形状和变化的μ_0，以探究能否进一步提高功率产生和填充因子 。

重要的是，我们的结果表明，提高热电填充因子是制造功率更高的热电器件和材料的一种有前景的方法。以光伏器件为启发，其中填充因子为> 0.75并不罕见，我们可以得出结论：对于给定的器件或材料，仅基于填充因子，最大功率就有提高至多三倍的潜力；如果能够实现I_{SC} 和V_{OC} 的非线性提升，功率还可进一步增加。为了利用所需的主导阶非线性效应，必须采用空间对称性被破缺的器件。

有许多系统可供研究，以探索将这一设计方案用于直接热电能量转换。除了本研究采用的系统外，其他例子还包括分层二维系统，这类系统常用于热载流子光伏 [31–33]。一个特别有前景的候选方案可能是由非对称分子构成的单层材料 [34,35]。另一种途径是设计兼具非对称性和非线性特性的各向异性材料或超材料。

致谢

我们感谢 M. Kumar 合成纳米线，感谢 D. Madsen 使用透射电子显微镜对纳米线进行成像并通过能量色散X射线光谱进行成分分析，也感谢 R. S. Whitney 提供宝贵的讨论意见。本研究获得了 Knut and Alice Wallenberg Foundation（项目编号 2016-0089）、瑞典研究理事会（资助编号 2018-03921）以及 NanoLund 的支持。

作者贡献

H. Li. 提出了本研究构想，并与 P.S. 共同指导研究。L.S. 设计了一维势结构，并监督纳米线生长。H. Lu.、J.F. 和 A.B. 设计并制造了器件，开展了实验。J.F.、H. Lu.、S.D.、P.S.、H. Li. 和 A.B. 对数据进行了分析和解读。P.S. 和 J.F. 完成了理论计算及调整。所有作者均参与了论文的撰写和编辑。

方法

短路电流 , 开路电压和最大功率

.根据公式（1）和（2），由 I_{SC}、V_{OC} 和 磷$_{max}$ 的表达式可推导出公式（4）。对于右侧接触端 (R) 的加热 ΔT，电流 $I(V, 0, \Delta T)$ 的非线性展开由正文中的公式（1）给出。短路电流定义为 $V = 0$ 处的电流，因而为

$$I_{SC}^{(R)} \equiv I(0,0,\Delta T) = L\Delta T + N\Delta T^2. \qquad (M1)$$

相应的开路电压由 $I\left(V_{OC}^{(R)},0,\Delta T\right)=0$ 得到，为

$$V_{OC}^{(R)}=\frac{\sqrt{(G+H_R\Delta T)^2-4M\Delta T(L+N\Delta T)}-(G+H_R\Delta T)}{2M}. \qquad (M2)$$

电功率 $I(V,0,\Delta T)V$ 在电压 $V_{max}^{(R)}$ 取下述值时达到最大

$$V_{max}^{(R)}=\frac{\sqrt{(G+H_R\Delta T)^2-3M\Delta T(L+N\Delta T)}-(G+H_R\Delta T)}{3M}. \qquad (M3)$$

相应的最大功率为

$$P_{max}^{(R)}=\left|I\left(V_{max}^{(R)},0,\Delta T\right)V_{max}^{(R)}\right|. \qquad (M4)$$

在左侧接触端 (L) 加热 ΔT 时，与方程 (M1) 至 (M4) 对应的量变为

$$I_{SC}^{(L)}\equiv I(0,\Delta T,0)=-L\Delta T-N\Delta T^2, \qquad (M5)$$

$$V_{OC}^{(L)}=\frac{\sqrt{(G+H_L\Delta T)^2+4M\Delta T(L+N\Delta T)}-(G+H_L\Delta T)}{2M}, \qquad (M6)$$

$$V_{max}^{(L)}=\frac{\sqrt{(G+H_L\Delta T)^2+3M\Delta T(L+N\Delta T)}-(G+H_L\Delta T)}{3M}, \qquad (M7)$$

$$P_{max}^{(L)}=\left|I\left(V_{max}^{(L)},\Delta T,0\right)V_{max}^{(L)}\right|. \qquad (M8)$$

在弱非线性极限下，我们可以将开路电压和最大功率按 ΔT.展开至一阶非线性项。这给出

$$V_{OC}^{(L/R)}=\pm\frac{L}{G}\Delta T-\left(\frac{ML^2\mp\left(G^2N-GLH_{L/R}\right)}{G^3}\right)\Delta T^2, \qquad (M9)$$

$$P_{max}^{(L/R)}=\frac{L^2}{4G}\Delta T^2\mp\frac{L}{8G^3}\left(ML^2\mp\left(4G^2N-2GLH_{\frac{L}{R}}\right)\right)\Delta T^3, \qquad (M10)$$

其中，$\pm,\mp$ 中的上/下符号分别对应 L/R。结合方程 (1) 和 (5) 中的 I_{SC}，我们可以计算出一阶非线性下的填充因子：

$$FF^{(L/R)}=\frac{P_{max}^{(L/R)}}{I_{SC}^{(L/R)}V_{OC}^{(L/R)}}=\frac{1}{4}\mp\frac{ML}{8G^2}\Delta T, \qquad (M11)$$

这就是正文中方程 (3) 的表达式。

纳米线生长

纳米线在定制的化学束外延（CBE）系统中生长，该系统在超高真空条件下运行，并分别以三甲基铟

[illegible]

[illegible]

转变为[illegible]

沿纳米线轴的原子百分比组成通过能量色散X射线光谱（EDX）确定。通过对来自相同生长批次的

[illegible] 峰值处的组分估计为$InAs_{0.4}P_{0.6}$，随后在约10 nm内突然转变为纯InAs。基于已知的InAs之间能带偏移

以及 InP，[37] 并假设偏移量随 $InAs_{1-x}P_x$ 中的 x 线性变化， [38] 势垒高度 U_{top} 估计为 340（±4）meV。

器件/制备

将纳米线从生长芯片上机械转移，使其水平放置在覆盖有 117 nm 厚二氧化硅层的 p++ 掺杂 Si 衬底上，

两端分别

ments Savannah 原子层沉积系统，通过原子层沉积（ALD）在器件顶部沉积绝缘 HfO_2 层（80 个原子层）。随后进行第二轮 EBL 和

测量

为进行电学表征，将器件浸入液氮中（T_0 = 77 K，kT_0 ≈ 6.7 meV），以降低热噪声。在此温度下，电导相对较低（补充图 2），因此对所展示的测量施加了V_{BG} = 10.3 V。进行*I-V*测量时，使用 Yokogawa 7651 施加*V*，并使用 Femto DLPCA-200 电流前置放大器测量*I*（图 1d）。加热电压 ΔV_H按图 1d 所示对称施加，即在加热器两端分别施加 +(-) $\Delta V_H/2$。采用这种方式施加电压可确保加热器所在位置的电势约为 0 V，从而避免顶部加热器因意外的栅控效应改变纳米线的电势分布。

朗道尔-比特克模型

我们在充分纳入非线性偏压效应 [24]的 Landauer-Büttiker 散射框架 [23], 内，对器件（图 1c）中从接触端 L 流向 R 的电流 I 进行建模。接触化学势为 $\mu_L = \mu_0 - eV$ 和 $\mu_R = \mu_0$, ，其中 μ_0 为平衡值，V 为施加的电压偏置，e 为电子电荷。电流 $I(V, \Delta T_L, \Delta T_R)$ 表示为

$$I = A\frac{e}{h}\int \Gamma(E,V)[f_L(E) - f_R(E)]dE, \quad \text{(M12)}$$

其中，h 是普朗克常数，$f_{(L/R)}(E) = 1/\left(1 + \exp[(E - \mu_{(L/R)})/k_B T_{(L/R)}]\right)$ 分别是左右接触端在能量 E 处的费米-狄拉克分布函数，$0 \le \Gamma(E, V) \le 1$ 是斜坡形势垒的单输运模式透射概率，其定义见补充图 4。无量纲缩放常数 A 用于计入实验数据中存在但模型未涵盖的影响，例如多种输运模式、背栅电压调节、有限的测量电路阻抗等。假设在左侧加热时，$T_L = T_0 + \Delta T$ 且$T_R = T_0$ ，右侧加热时则相反。

透射概率取决于势垒长度 l、势垒高度 U_{top}以及有效载流子质量 m^*；在整个势垒区域内，均取 InAs 的有效载流子质量（$m^* = 0.0023m_e$，其中 m_e 为自由电子质量）。对于本文呈现的所有数据，透射概率均采用完整的量子力学方法计算（补充材料 IV.A 节）。

适配实验数据

为了将方程 M1 拟合到我们的实验数据，需确定三个未知参数：两个储库之间的温差 ΔT、平衡时的化学势 μ_0, 以及无量纲缩放常数 A。通过最小化模型与实验数据之间 $\Delta V_{H,L} = \Delta V_{H,R} = 0$ 的平方误差之和 *SSE*，确定一系列可能的 μ_0和A 对（补充图 6）。只有当 $\mu_0 < U_{top}$时，模型才与实验数据良好重合，也就是说，此时输运处于隧穿状态。无法在 *SSE* 中找到唯一的最小值。补充图 6 中突出显示的最小值"线"表明，增大 μ_0 在一定程度上可以通过减小 A 在数值上进行补偿。沿着突出显示的线，对每一对 μ_0和A分别调整 ΔT。

对于每一组μ_0和A，针对每个施加的ΔV_H ，总能唯一确定使实验与模型之间的 SSE 最小的ΔT（补充图 7）。将每个施加的ΔV_H下各最小值对应的*SSE* 相加，可为每一组μ_0和A 确定总误差SSE_{total}（补充图 8）。

此时，μ_0可取范围 0~130 meV 内的任意值，并对应一个A（补充图 8）。由于通常已知 InAs 表面的化学势被钉扎在导带[19,20]，，且施加了较大的背栅电压 V_{BG} = 10.3 V，我们认为，在能获得良好拟合的范围（补充图 8）内，μ_0取较大值的可能性更高。因此，正文中采用的调整参数选为μ_0 = 100 meV，对应A = 710。请注意，选择不同的μ_0不会定性地改变调整结果，只会轻微地定量改变ΔV_H 与ΔT 之间的关系（参见补充图 9 中μ_0 = 80 meV 和μ_0 = 130 meV 对应的调整结果）。

参考文献

[1] G. Benenti、G. Casati、K. Saito 和 R. S. Whitney，《纳米尺度稳态热功转换的基本方面》，Physics Reports 694, 1 (2017).[2] G. J. Snyder，《热电能量收集》，载于《Energy Harvesting Technologies》，S. Priya 和 D. J. Inman 编（Springer US，波士顿，MA，2009），第 325–336 页。[3] F. J. DiSalvo，《热电制冷与发电》，Science 285, 703 (1999).[4] G. Min，《恒定热流下运行的热电发电机理论新表述》，Energy Environ. Sci. 15, 356 (2022). [5] L.-X. Wang、Z.-Q. Zhou、T.-N. Zhang、X. Chen 和 M. Lu，《通过 MOS 与 PN 结的反向连接实现高填充因子的硅太阳能电池》，Nanoscale Research Letters 11, (2016).[6] L. D. Hicks 和 M. S. Dresselhaus，《一维导体的热电优值》，Phys. Rev. B 47, 16631 (1993).[7] L. D. Hicks 和 M. S. Dresselhaus，《量子阱结构对热电优值的影响》，Phys. Rev. B 47, 12727 (1993). [8] D. M.-T. Kuo 和 Y. Chang，《量子点结的热电与热整流特性》，Phys. Rev. B 81, 205321 (2010).[9] G. T. Craven、D. He 和 A. Nitzan，《电子转移诱导的热整流与热电整流》，Phys. Rev. Lett. 121, 247704 (2018). [10] K. Prakash、P. Thakur、S. Bansal、S. Garg、P. Jain、K. Sharma、N. Gupta、S. R. Kasjoo、S. Kumar 和 A. K. Singh，《石墨烯基三角形弹道整流器（G-TBR）中的热电整流》，J Comput Electron 20, 2308 (2021). [11] R. Scheibner、M. König、D. Reuter、A. D. Wieck、C. Gould、H. Buhmann 和 L. W. Molenkamp，《作为热整流器的量子点》，New J. Phys. 10, 083016 (2008).[12] S. Kolenda、P. Machon、D. Beckmann 和 W. Belzig，《高场超导体-铁磁体隧道结中的非线性热电效应》，Beilstein J. Nanotechnol. 7, 1579 (2016). [13] R. López 和 D. Sánchez，《介观导体中的非线性热输运：整流、珀尔帖效应与维德曼–弗兰茨定律》，Phys. Rev. B 88, 045129 (2013).[14] M. Leijnse、M. R. Wegewijs 和 K. Flensberg，《具有振动耦合的分子结的非线性热电性质》，Phys. Rev. B 82, 045412 (2010). [15] R. Wang、H. Liao、C.-Y. Song、G.-H. Tang 和 N.-X. Yang，《纳米磁体耦合量子自旋霍尔绝缘体中的线性与非线性热电输运》，Sci Rep 12, 1 (2022). [16] M. T. Björk、B. J. Ohlsson、T. Sass、A. I. Persson、C. Thelander、M. H. Magnusson、K. Deppert、L. R. Wallenberg 和 L. Samuelson，《半导体纳米晶须中的一维异质结构》，Appl. Phys. Lett. 80, 1058 (2002).[17] P. Caroff、M. E. Messing、B. M. Borg、K. A. Dick、K. Deppert 和 L.-E. Wernersson，《InSb 异质结构纳米线：在极端晶格失配条件下的 MOVPE 生长》，Nanotechnology 20, 495606 (2009).[18] M. Josefsson、A. Svilans、A. M. Burke、E. A. Hoffmann、S. Fahlvik、C. Thelander、M. Leijnse 和 H. Linke，《接近热力学效率极限运行的量子点热机》，Nature Nanotechnology 13, 10 (2018).

[19] C. A. Mead 和 W. G. Spitzer，金属-半导体界面处的费米能级位置，Phys. Rev . 134, A713 (1964).[20] S. Bhargava、H.-R. Blank、V. Narayanamurti 和 H. Kroemer，利用弹道电子发射显微镜确定金-砷化铟界面的费米能级钉扎位置，Appl. Phys. Lett. 70, 759 1997( ).[21] J. G. Gluschke、S. Fahlvik Svensson、C. Thelander 和 H. Linke，适用于低温研究的栅控纳米结构的完全可调、非侵入式热偏置，Nanotechnology 25, 385704 (2014). [22] A. Svilans、M. Leijnse 和 H. Linke，量子点热电性质的实验研究，Comptes Rendus Physique 17, 1096 (2016).[23] M. Büttiker，四端相干电导，Phys. Rev. Lett. 57, 1761 (1986).[24] T. Christen 和 M. Büttiker，介观导体中规范不变的非线性电输运，EPL 35, 523 (1996).[25] J. Meair 和 P. Jacquod，量子相干导体中非线性热电效应的散射理论，J. Phys.: Condens. Matter 25, 082201 (2013). [26] D. Sánchez 和 R. López，非线性热电输运的散射理论，Phys. Rev. Lett. 110, 026804 (2013).[27] O. Madelung、U. Rössler 和 M. Schulz，编者，IV族元素、IV-IV族和III-V族化合物。B部分——电子、输运、光学及其他性质，第b卷（施普林格出版社，柏林/海德堡，2002）。[28] A. Mavrokefalos、M. T. Pettes、S. Saha、F. Zhou 和 L. Shi，图案化纳米线的热电性质与结构综合表征，载于2006年第25届国际热电学会议（2006），第234–237页。 [29] Y. Tian、M. R. Sakr、J. M. Kinder、D. Liang、M. J. MacDonald、R. L. J. Qiu、H.-J. Gao 和 X. P. A. Gao，一维量子限域效应调控砷化铟纳米线的热电性质，Nano Lett. 12, 6492 (2012).[30] S. Roddaro、D. Ercolani、M. A. Safeen、S. Suomalainen、F. Rossella、F. Giazotto、L. Sorba 和 F. Beltram，单根砷化铟纳米线场效应晶体管中的巨大热电压，Nano Lett. 13, 3638 (2013). [31] J. A. R. Dimmock、S. Day、M. Kauer、K. Smith 和 J. Heffernan，热载流子光伏电池的演示，Progress in Photovoltaics: Research and Applications 22, 151 (2014).[32] L. C. Hirst、R. J. Walters、M. F. Führer 和 N. J. Ekins-Daukes，铟镓砷量子阱太阳能电池中热载流子光电流的实验演示，Appl. Phys. Lett. 104, 231115 (2014).[33] Y. Harada、N. Iwata、S. Asahi 和 T. Kita，砷化铟/砷化镓量子点超晶格太阳能电池中热载流子的产生与提取，Semicond. Sci. Technol. 34, 094003 (2019). [34] P. Reddy、S.-Y. Jang、R. A. Segalman 和 A. Majumdar，分子结中的热电效应，Science 315, 1568 (2007).[35] H. Reddy 等，通过单分子输运测量确定等离激元热载流子能量分布，Science 369, 423 (2020).[36] G. Nylund、K. Storm、S. Lehmann、F. Capasso 和 L. Samuelson，在组分渐变的 InAs 1– x P x 纳米线中实现设计的准一维势结构，Nano Lett. 16, 1017 (2016).[37] C. Hajlaoui、L. Pedesseau、F. Raouafi、F. B. C. Larbi、J. Even 和 J.-M. Jancu，砷化铟/磷化铟界面能带偏移与极化效应的第一性原理计算，J. Phys. D: Appl. Phys. 48, 355105 (2015).[38] S. Tiwari 和 D. J. Frank，III-V族合金体系中能带不连续与势垒高度的经验拟合，Appl. Phys. Lett. 60, 630 (1992).[39] D. B. Suyatin、C. Thelander、M. T. Björk、I. Maximov 和 L. Samuelson，用于形成砷化铟纳米线欧姆接触的硫钝化，Nanotechnology 18, 105307 (2007).

[40] C. Thelander、M. T. Björk、M. W. Larsson、A. E. Hansen、L. R. Wallenberg 和 L. Samuelson，砷化铟纳米线及异质结构纳米线器件中的电子输运，《固态通信》**131**，573（2004）。