

特约专栏

热电材料中的电子输运机制及调控

张馨月, 陈志炜, 李文, 裴艳中

(同济大学材料科学与工程学院 材料交叉学科研究中心, 上海 201804)

摘要: 热电能量转换技术是一种利用材料内部带电载流子定向运动, 实现热能和电能直接转换的清洁能源技术。热电转换效率主要取决于热电材料的性能, 而热电材料的性能取决于内部载流子的输运性质, 因此, 热电研究中的一个关键问题是协调电子和声子的输运性质。在电输运方面, 塞贝克系数和电导率的强烈耦合使得热电材料中功率因子的提升一直是一个难题, 如何使这 2 者有效解耦以实现功率因子的整体提升是热电材料研究中的重点之一。将从玻尔兹曼输运方程出发, 从决定电子输运过程的 3 个方面——态密度、电子速度、弛豫时间, 来阐述热电材料中电输运行为的调控机制及方法, 并综述相关的研究进展, 介绍了近期聚焦于输运模型简化的相关研究。最后, 对热电材料中电输运调控的未来发展方向进行了展望。

关键词: 热电能量转换技术; 能带简并; 有效质量; 电子散射机制; 电学品质因子

中图分类号: O472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-0990-15

引用格式: 张馨月, 陈志炜, 李文, 等. 热电材料中的电子输运机制及调控[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 990-1004.

ZHANG X Y, CHEN Z W, LI W, *et al.* Electronic Transport and Strategies in Thermoelectric Materials[J]. Materials China, 2022, 41(12): 990-1004.

Electronic Transport and Strategies in Thermoelectric Materials

ZHANG Xinyue, CHEN Zhiwei, LI Wen, PEI Yanzhong

(Interdisciplinary Materials Research Center, School of Materials Science and Engineering,
Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Thermoelectric energy conversion technology is a clean energy technology, enabling a direct energy conversion between heat and electricity using the charge carrier movement inside the material. The conversion efficiency mainly depends on the performance of thermoelectric material and thus the transport properties of carriers. Therefore, manipulation of both electrical and thermal transport properties for enhancing thermoelectric performance is the key. In terms of electronic transport, Seebeck coefficient and electrical conductivity are strongly coupled with each, leaving a key challenge to decouple these parameters for increasing power factor. In this review, starting with the Boltzmann transport equation, electronic transport behavior and its manipulation will be elaborated from three aspects which determines electronic transport (the density of states, electron velocity, and relaxation time), and the relevant researches will be summarized. In addition, recent studies focusing on simplification of existing transport models will be discussed. Finally, the prospect and expectation for the further development of electronic transport manipulation in thermoelectrics will be put forward.

Key words: thermoelectric energy conversion technology; band convergence; effective mass; electron scattering mechanism; electronic quality factor

收稿日期: 2022-08-31 修回日期: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52102292); 博士后创新人才支持计划项目(BX20200237); 中国博士后科学基金面上项目(2021M690119)

第一作者: 张馨月, 女, 1993 年生, 博士后
Email: xinyuezhang@tongji.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208038

1 前言

热电能量转换技术是一种通过温差驱动材料中载流子定向运动, 实现热能和电能之间直接转换的清洁、无碳、可持续型的能源技术^[1]。该技术具有无传动部件、全固态、零排放、零维护需求等优点, 在航空航天、军事国防、微电子器件等领域具有广泛应用前景。热电器

件的转换效率是评价其性能优劣的重要指标, 热电转换效率主要取决于热电材料的无量纲热电优值 zT ($zT = S^2 \sigma T / \kappa$), 其中, S 是塞贝克 (Seebeck) 系数, σ 是电导率, κ 是热导率, T 是绝对温度。

热电优值表达式的分子 $S^2 \sigma$ 被称为功率因子 (power factor), 决定了热电器件的输出功率; 而分母 κ 则对应于热电材料的导热性质, 决定了流经热电器件的热流密度。主流的热电材料多为固态半导体, 决定其功率因子的电传导媒介为电子, 而热传导媒介主要是声子 (晶格热导率 κ_L) 和电子 (电子热导率 κ_E)。因此, 热电材料研究中提升性能的各种调控手段的本质是对材料中的电子、声子输运行为的调控。理想的热电材料应具有高的塞贝克系数与电导率, 以及低的热导率。

在热输运方面, 自 20 世纪 50 年代开始, 以 Ioffe 为代表的热电先驱们提出了通过抑制声子热传导、降低晶格热导率来提升材料热电性能^[2, 3]。此后的大量研究也表明, 晶格热导率可以相对独立地被调控和优化, 通过降低材料的晶格热导率或寻找具有本征低晶格热导率的材料是获得高性能热电材料的有效方法^[4, 5]。在电输运方面, 塞贝克系数和电导率通过载流子浓度强烈地互相耦合^[6], 此消彼长, 使得电输运性质的调控主要包括两个方向: 一是通过优化载流子浓度获得功率因子的峰值^[7-10]; 二是通过能带调控等手段部分解耦塞贝克系数和电导率对载流子浓度的依赖^[11-14], 实现功率因子的整体提升。

本文将从玻尔兹曼输运方程出发, 结合无机半导体材料能带理论, 重点阐述热电材料电输运行为的调控机制及方法, 详细介绍近年来围绕热电材料性能提升而开展的电输运调控的研究进展。

2 热电材料中电子输运机制及调控原理

基于准自由电子气假设的动力学模型, 电流、熵流、热流是电子气扩散及碰撞的结果, 主要取决于电子的能量 (动能)、化学势 (费米能级)、带电量、数量、速度以及寿命。后者对应于固态材料中电子的群速度以及电子的弛豫时间。根据线性响应理论, 在外界的扰动下, 如施加电势梯度 ∇V , 固体中由于局域电势差导致的电子漂移运动会产生电流密度 $i_{\nabla V}$ 。在无温度梯度的边界条件下, 电导率可表示为:

$$\sigma = \frac{i_{\nabla V}}{\nabla V} = \frac{1}{3} \int_0^\infty e^2 g(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) v_g^2 \tau dE \quad (1)$$

其中, e 表示一个自由电子携带的电荷量, E 为电子的能量, 系数 $1/3$ 表示电子运动的空间自由度 (三维空间), $g(E)$ 表示态密度, v_g 表示电子群速度, τ 表示电子的弛豫时间, f 表示费米-狄拉克分布函数。态密度与电子分

布函数决定了电子数量的多少, 电子群速度决定了电子运动的快慢, 而弛豫时间则可形象地理解为电子运动可以维持多长时间。通过对以上各项参数的电子能量依赖关系进行分析, 能够直观地看出固体中的电子导电行为。更重要的是, 可以直观地看出各类性能调控方法的立足点。

为了简化讨论, 假设电子具有抛物线型单一能带且散射过程由声学声子主导 (SPB-APS 近似)^[15]。此假设的主要依据有 3 点:

(1) 在自旋轨道耦合和轨道杂化效应较弱时, 抛物带假设可以较好地描述许多热电材料, 如 Mg_2Si ^[16]、half-Heusler^[17]、Zintl^[18, 19] 等。对于一些非抛物带的典型热电材料, 如 PbTe 、 SnTe 等, 尽管抛物带近似丢失了部分能带结构信息, 但简并度、有效质量等能带结构主要信息仍然被保留了下来。抛物带近似使得计算更加统一、材料与材料之间可以进行更好地进行比较;

(2) 由于材料中电子和空穴两种载流子共存会导致其热电性能的急剧下降, 具有优良性能的热电材料通常为重掺杂的宽带隙半导体^[20], 因此暂不考虑电子和空穴两种载流子共存的情况;

(3) 室温时电子的波长为 $\sim 10^{-8}$ m, 大于一般晶格常数, 因此晶格振动中波长较长的声学声子对载流子的散射起主导作用^[21]。这也符合大部分中高温热电材料的实际情况, 而额外的散射过程通常使材料的热电性能恶化^[22, 23]。

在 SPB-APS 假设下, 各参量的能量依赖关系如图 1 所示^[24]。当外界扰动不是电势梯度, 而是温度梯度 ∇T 时, 材料中由温度梯度导致的电流密度记为 $i_{\nabla T}$, 则塞贝克率 α 为:

$$\alpha = \frac{i_{\nabla T}}{\nabla T} = \frac{1}{3} \int_0^\infty e g(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \frac{E - E_F}{T} \right) v_g^2 \tau dE \quad (2)$$

此处, E_F 为费米能级。为方便与电导率进行对比, 此处将费米分布 f 对温度 T 的偏微分转换为对电子能量 E 的偏微分, 即 $\partial f / \partial T = (\partial f / \partial E) [(E - E_F) / T]$ 。当电势梯度和温度梯度同时存在时, 总的电流密度为: $i = \sigma \nabla V - \alpha \nabla T$, 这里的减号“-”表示两者互为因果, 相互抗衡。当总电流密度为 0 时, 即为定义塞贝克系数的边界条件, 塞贝克系数表达式为:

$$S = \frac{\nabla V}{\nabla T} = \frac{\alpha}{\sigma} \quad (3)$$

可以看出, 塞贝克系数中的分母为电导率, 而分子是塞贝克率, 因此塞贝克系数即熵流与电流的比值。

由图 1 右上可以看出, 电导率的绝对值 (右图的积分面积) 总是正的, 且位于费米能级附近的电子对电导率的贡献最大; 在电子态密度为零时, 费米能级附近没有电

子态,无法贡献电导。这对应了固态材料的导电特性:金属材料的费米能级深处于能带内部,导电能力很强;绝缘体的费米能级位于禁带中心,费米能级附近没有电子态,导电能力很弱;而半导体则介于两者之间。

由图 1 右下可以看出,塞贝克导率与电导率不同,位于费米能级两边的电子的塞贝克导率符号相反。对于金属材料,其费米能级深处于能带内部,位于费米能级两侧的塞贝克导率相互抵消,同时由于较高的电导率,使得其塞贝克系数通常很低;绝缘体的费米能级位于禁带中心,塞贝克导率没有正负抵消,电导率也低,因此绝缘体通常具有高的塞贝克系数;同样地,半导体的情况介于金属和绝缘体之间。结合电导率的分析,可得出高热电性能的材料通常是半导体,而不是金属或绝缘体的一般性结论。

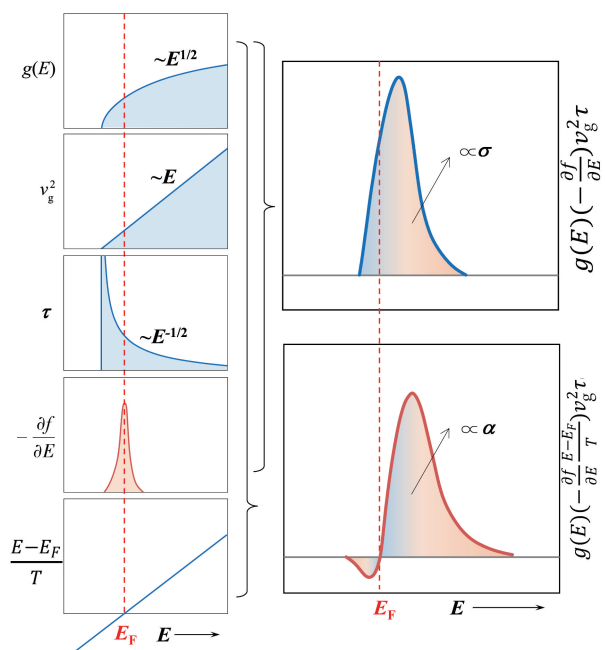


图 1 电势梯度、温度梯度所引起的电导率、塞贝克导率,以及其中各参量与电子能量的依赖关系^[24]

Fig. 1 Transport functions of electrical conductivity and Seebeck conductivity clearly showing energy dependence of each parameter^[24]

根据以上分析,可知影响热电材料电导率和塞贝克系数的参量包括电子态密度、电子速度和弛豫时间。因此,后文将分别综述并讨论围绕以上 3 个参量进行电输运调控的研究进展。

3 电子态密度调控

载流子的态密度(density of states, DOS)衡量了一定能量区间内(dE)载流子可占据状态数目的多少,其大小与载流子的能量高低有关,因此也常记作 $g(E)$ 。图 1 展

示了抛物线型能带态密度的能量依赖关系,而其绝对值的大小取决于能带有效质量(band effective mass, m_b^*)。能带有效质量为各基矢有效质量的几何平均值: $m_b^* = (m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3}$,这相当于用一个球形费米面去等效描述一个与之体积相等的椭球费米面。若费米面附近的能态数目(number of valleys, N_v)不止一条,则总体上看态密度 $g(E) \propto N_v (m_b^*)^{3/2}$,此时往往也把态密度有效质量(density of states effective mass, m_d^*)定义为: $m_d^* = m_b^* (N_v)^{2/3}$ 。

在玻尔兹曼输运框架下,调控热电输运性质可以从改变态密度的绝对值与形状两方面入手,如图 2 所示^[25]。提高态密度的绝对值可显著提高参与输运过程的载流子浓度,从而在单位电场/单位温场驱动下获得更高的电流密度,具体体现为电导率与塞贝克导率的提高。而另一方面,增强态密度对载流子能量的依赖程度可显著增大费米面之上的高能载流子与费米面之下的低能载流子之间的浓度差,从而在单位温场下获得更高的净熵流密度,具体体现为塞贝克导率与塞贝克系数的提高。

热电材料电学性能的调控手段之一是围绕载流子态密度的设计而展开。近年来的研究重点之一是如何在不显著改变塞贝克系数的情况下显著提升热电材料电导率,反之亦然。针对这一思路,后文着重介绍热电材料中载流子态密度的设计方法。

3.1 能带简并

在一般的半导体材料中,可以将多条能量极值相近(通常在几个 $k_B T$ 以内)的能带看成是简并的(如图 2a 所示),主要可细分为轨道简并和能谷简并^[25]。

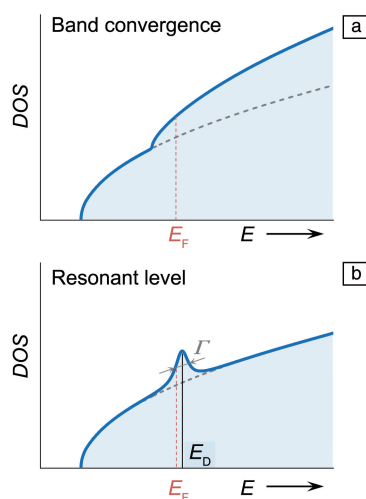


图 2 能带简并(a)及共振能级(b)对态密度影响示意图^[25]

Fig. 2 Schematic diagram of the density of states of a band (dashed line) contrasted to that of band convergence (a) and resonant level (b)^[25]

轨道简并是指主量子数与角量子数都相同而磁量子数不同的能带极值点在能量上没有差异或差异非常小。以 Mg_3Sb_2 为代表的 CaAl_2Si_2 型 Zintl 化合物^[26, 27]是具有该特点的典型热电材料体系。Zintl 化合物的价带结构由阴离子的 p 轨道决定, 其价带结构不像立方材料那样在 Gamma 点有三重简并的 p 轨道, Zintl 化合物的三方(或其他非立方)结构使得其 p_z 与 p_x/p_y 轨道在晶体场的作用下发生劈裂^[26, 28], 此时 p_z 与 p_x/p_y 轨道的能量差也称为轨道劈裂能 Δ (如图 3a 和 3b 所示)。显然, 当轨道劈裂能接近 0 时, 轨道简并度最高, 这对提升载流子态密度、热电材料的电输运性能至关重要。 CaAl_2Si_2 型 Zintl 化合物中 p 轨道的晶体场劈裂源于其非立方的晶体结构, 因此调控劈裂能的有效方法之一是通过固溶调控晶体结构的畸变程度^[29]。通过该方法在 p 型的 YbCd_2Sb_2 ^[30]、 EuCd_2Sb_2 ^[31]、 CaMg_2Bi_2 ^[32]、 Mg_3Sb_2 ^[33] 等热电材料中都实现了轨道简并度的提升以及热电性能的增强。

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 也是具有轨道简并效应的典型体系。 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 的第一导带和第二导带都位于布里渊区中的 X 点^[34]。在 Mg_2Si 中, 轻带(X_L)为第一导带, 在重带(X_H)之下, 而 Mg_2Sn 中则相反, 重带为第一导带, 在轻带之下^[35, 36]。当两者形成 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体时, 轻带和重带的能量会随着组分变化而变化, 在 $x = 0.6 \sim 0.7$ 时, 发生简并。理论^[37]和实验研究^[38, 39]都证明了这种能带简并效应对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 热电性能的提升有益, 并且这种固溶同时也能降低晶格热导率^[40, 41]。相较于 Mg_2Si 和 Mg_2Sn , $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金($x = 0.6 \sim 0.7$)的热电性能获得了大幅提升^[38, 42]。类似效应在 $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ 体系中也得到了证明^[43, 44]。

除轨道简并之外, 能谷简并也是调控载流子态密度的有效方案。能谷简并是指: 能带极值点位于布里渊区中的高对称点, 具有 >1 的等同位置且它们之间完全等价, 具有该特点的典型热电材料体系是以 PbTe 为代表的 IV-VI 族化合物^[25, 45]。 PbTe 第一价带极值点在布里渊区边界的 L 点上, 有 8 个等价的位点, 因此简并度 $N_v = 4$; 而第二价带极值点在布里渊区内的 Σ 方向上, 有 12 个等价的位点, 因此简并度 $N_v = 12$, 这两个价带之间的能量差仅 $\sim 0.2 \text{ eV}$ ^[46, 47]。降低 L 带能量或提升 Σ 带能量, 使得 L 带和 Σ 带能量差减小, 能谷简并度 N_v 最高可达 16(图 3c 和 3d 所示)^[12], 此时热电材料电学性能有望获得显著提高。

在 PbTe 及其衍生化合物中, s-p 轨道相互作用和 spin-orbital 相互作用在很大程度上决定了它们的能带结构^[48-50], 因此, PbTe 的轨道简并调控通常也从这方面入手。一方面, 通过在 PbTe 基体固溶阳离子参与 Te 成键,

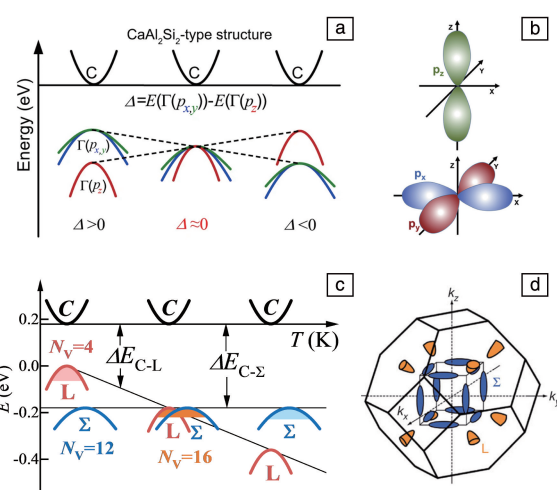


图 3 CaAl_2Si_2 型 Zintl 化合物轨道简并及阴离子的 p 轨道沿轴系示意图(a, b)^[26, 28]; PbTe 中由温度导致的 L 价带和 Σ 价带简并及其布里渊区示意图(c, d)^[12]

Fig. 3 Schematic diagram of orbital engineering to realize three-fold degenerate p orbitals in CaAl_2Si_2 -type Zintl compounds and p orbitals of anions along principal axes (a, b)^[26, 28]; schematic diagram of the temperature-induced band convergence of L and Σ bands in PbTe and corresponding Brillouin zone (c, d)^[12]

从而对基体的 $\text{Pb}_s\text{—Te}_p$ 的键进行扰动, 可调控第一价带与第二价带的能量差, 具备该效果的合金化合物有 MTe ($M = \text{Mg}$ ^[51], Cd ^[52], Mn ^[53], Eu ^[54], Yb ^[55], Sr ^[56]) 等。另一方面, 应变作用(包括外部应力、热膨胀、合金化等)也可以显著改变 PbTe 的能带结构^[57]。例如, 随着温度的升高, L 带向下偏移而 Σ 带基本保持不变^[46, 47]。而利用 Se 部分替代 Te 引起晶格收缩并引入负应变, 可部分补偿热膨胀对 L 带的影响^[12]。类似的能谷简并效应提升热电性能同样可以在 SnTe ^[58-61]、 CoSb_3 ^[13]、 SnSe ^[62]、half-Heusler^[17]等材料中发现。

3.2 共振能级

常规掺杂半导体中的施主能级一般位于导带底之下的禁带中(如 P 掺杂的 Si 半导体), 距离导带底的能量为 E_D 。通常情况下, E_D 的能量很小, 施主 P 可在热激发的作用下释放非共用的第 5 个电子到基体的导带中参与电输运。

与之相反的是, 有些掺杂剂的施主能级位于导带之中(此时 E_D 为负), 在能量上与基体的扩展态电子有所重叠, 并与之发生相互作用, 也即所谓的共振态能级。共振的过程可简易表达如下: 由于施主的共振能级与基体的某一扩展态能级具有相同的能量, 它们将发生共振并随之产生 2 个能量稍有不同的扩展态; 随后, 这 2 个由共振产生的扩展态又与其他扩展态具有相同的能量, 因此继续发生上述共振过程; 最终, 共振能级发展成—

个能量位置为 E_D 、宽度为 Γ 的扩展能态^[63]。此时, 态密度在 E_D 附近产生一个半高宽为 Γ 的洛伦兹峰, 如图 2b 所示, 极大地增强了电子态密度对能量的依赖关系。当费米能级位于 E_D 附近时, 将对塞贝克导率与塞贝克系数产生巨大影响。因此, 在共振能级调控态密度的策略中, E_D 、 Γ 、 E_F 是优化热电材料电学性能的关键调控参数。

在实际热电材料性能的优化中, 需要仔细平衡上述 3 个参数之间的关系。已有报道表明, 在 Tl 掺杂的 PbTe^[64, 65]、Al 掺杂的 PbSe^[66]、Sn 掺杂的 Bi₂Te₃^[67] 等化合物中, 共振能级均对其热电性能起到了积极正面的促进作用。其他一些过渡金属, 如 Ti^[68]、Cr^[69]、Se^[70]、In^[71-76] 也能在 IV-VI 族化合物的导带中产生共振能级。值得注意的是, 共振能级在提升塞贝克系数的同时也会对载流子造成散射而降低电导率^[71], 因此, 共振能级是否对热电性能起到正面作用需要考虑塞贝克系数提升和电导率降低之间的平衡。有关共振能级对热电输运性质影响的更多细节可参考 Heremans 等的综述^[63]。

3.3 离子输运

除了电子之外, 带电离子也是热与电的载体。从线性响应理论中可以看出, 带电离子的输运过程和电子的输运过程是十分类似的^[77]。上文已讨论了电子的输运: 能带简并的目的是提高电导率与塞贝克导率, 而共振能级的目的是提高塞贝克导率与塞贝克系数。对离子输运而言, 离子扩散系数对应于电导率, 离子热扩散系数对应于塞贝克导率, 它们之间的比值为索瑞 (Soret) 系数, 对应于塞贝克系数^[78]。引入离子作为承载热电转换的载体, 相当于引入了额外的态, 同时利用阳离子与阴离子热扩散速率的不同, 也能使净熵流密度得到提高。这两点与能带简并、共振能级的思路是不谋而合的。

近期, 有研究以 K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 水性电解质作为研究对象, 发现索瑞效应主要与 Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ 之间的熵变有关, 而关键在于提高它们之间的离子浓度差。人为增大浓度差可以大大增强索瑞系数 (4.2 mV/K)^[79]。此外, 也有研究在明胶体系中将 Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ 离子的氧化还原熵与 KCl 的离子扩散熵结合, 获得了极高的热电势, 使准固态离子型热电转换器件在准连续热充电/放电的工作模式下, 利用人体温差实现了高达 2.2 V 的输出电压和 5 μ W 最大输出功率^[80]。离子输运的研究进展可谓是在“Go beyond Seebeck effect”上迈出了一步^[81]。

4 电子速度调控

电子在电势梯度/温度梯度作用下的运动速度越快, 对电流/熵流的贡献也越大。电子的运动速度与其动能

有关, 称为群速度。图 4 展示了自由电子群速度的能量依赖关系, 其绝对值的大小取决于惯性有效质量 (inertia effective mass, m_i^*)。惯性有效质量为各基矢有效质量的调和平均值: $m_i^* = 3/(1/m_x^* + 1/m_y^* + 1/m_z^*)$, 这相当于用一条路径去等效描述一个涉及多条路径的运动过程。该参数因与电子运动过程相关而被冠以“惯性”之名。对于自由电子, 色散关系的斜率反映了群速度的大小, 而色散关系的曲率反映了有效质量大小, 在定量上有: $v_g^2 \propto 1/m_i^*$ 。因此, 对电子群速度的调控可以转化为对惯性有效质量的调控。

类似态密度调控策略, 电子群速度的调控也可以从改变其绝对值与改变其形状 2 个方面进行描述。增加群速度有利于获得更高的电导率与塞贝克导率, 而改变群速度的能量或动量依赖则对塞贝克系数有很大的影响, 如图 4 所示。

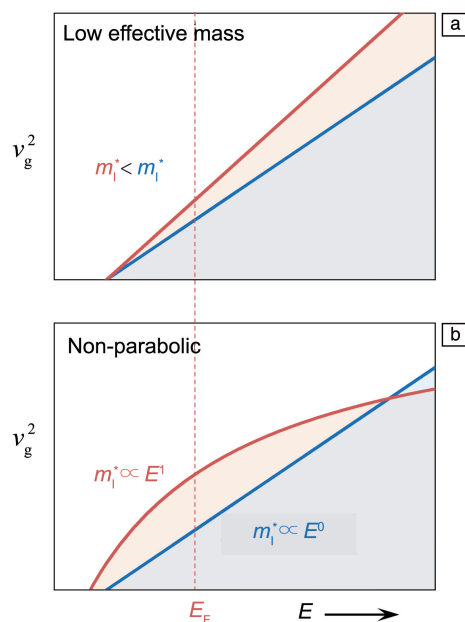


图 4 在有效质量变化(a)和能带形状变化(b)影响下的电子群速度(v_g)与能量依赖关系示意图

Fig. 4 Energy dependence of group velocity (v_g) affected by inertial mass (a) and non-parabolicity (b), respectively

4.1 低有效质量

低惯性有效质量对实现高热电性能的作用在 n 型 PbTe 中成功得到了证明^[7, 82, 83]。I, La 和 Gd 均能在 PbTe 中实现 n 型掺杂, 不同的是这些元素掺杂后的材料具有不同大小的惯性有效质量, 其顺序为 $m_{1,La}^* > m_{1,Gd}^* > m_{1,I}^*$, 对应地, 它们的迁移率以及功率因子高低顺序为 I 掺杂 > Gd 掺杂 > La 掺杂。此外, 相较于 Bi₂Te₃、PbTe 等传统热电材料, half-Heusler 化合物具有更重的能带^[84]。

FeVSb 和 FeNbSb 是较早作为热电材料被研究的 half-Heusler 化合物^[85, 86]。早期研究通过将这两者形成 $\text{FeV}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sb}$ 固溶体获得晶格热导率的下降, 从而实现材料热电性能的提升^[11, 87]。研究进一步发现, 在 $\text{FeV}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Sb}$ 、 $\text{FeV}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{Sb}$ 和 FeNbSb 这 3 种基体中, 随着 Nb 含量的增加, 有效质量降低, 因此 FeNbSb 展现出最高的功率因子^[14]。

通常来说, 当直接带隙半导体的带隙不断减小时, 由于导带和价带之间的相互作用, 能带的色散关系将逐渐偏离抛物线型假设, 色散的曲率将随电子能量变化发生改变, 此时能带有效质量以及电子的群速度的能量依赖也将发生变化, 如图 4b 所示。Kane^[88] 于 1957 年给出了非抛物线型能带的量化描述: 对导带而言, 靠近带边的低能量电子具有很强的非抛物线型并服从类 Dirac 型色散, 随着能量的升高, 远离带边的高能电子逐渐恢复抛物线型色散。在这种描述下, 能带边缘的有效质量很

小且随着电子能量的升高而增大。

尽管 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 化合物为间接带隙材料, 能带结构变化导致有效质量变化对其热电性能的影响也十分显著。图 5a 为 Mg_3Sb_2 、 Mg_3SbBi 和 Mg_3Bi_2 的理论计算能带结构图^[89], 它们的导带极值点 (conduction band minimum, CBM) 均位于布里渊区中 L - M 方向, 具有 $N_v=6$ 的能带简并度。随 Bi 含量的增加, $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 的带隙减小。实验测得的光学带隙变化趋势与理论计算结果也比较一致^[90, 91] (图 5b)。此外, 其有效质量也不断减小。图 5c 为利用 Lyden 方法^[92] 测试得到的惯性有效质量, 可以看到, 惯性有效质量随着 Bi 含量的增加而明显下降, 从而导致了其迁移率的显著提升 (图 5d)^[23, 93-99]。值得一提的是, $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 最高的功率因子出现在 $x=0.5\sim 1.5$ 范围之间, 而非有效质量最小的 Mg_3Bi_2 中, 这是由于过高含量的 Bi 导致的小带隙会使得双极扩散效应更易发生, 从而恶化其热电性能^[89]。

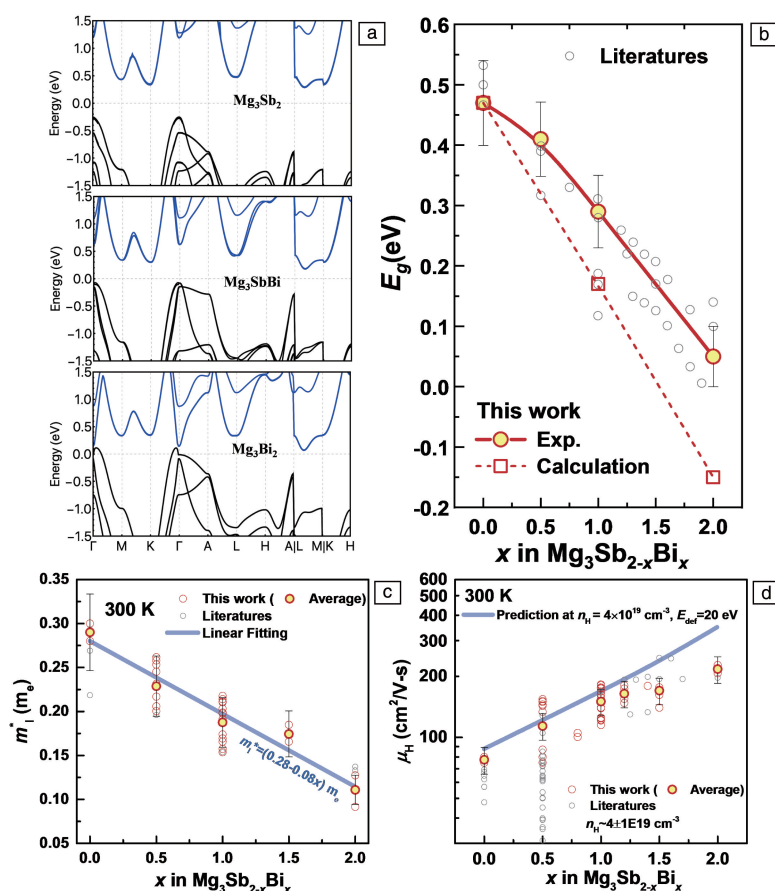


图 5 Mg_3Sb_2 、 Mg_3SbBi 和 Mg_3Bi_2 的理论计算能带结构 (a)^[89]; 室温下 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 合金的带隙 E_g (b)^[90, 91]; 室温下 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 惯性有效质量 m_1^* (c) 和 Hall 迁移率 m_H (d) 随组分 Bi 含量变化的变化趋势^[23, 93-99]

Fig. 5 Calculated band structures for Mg_3Sb_2 , Mg_3SbBi and Mg_3Bi_2 (a)^[89]; the composition dependent band gap E_g of n-type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ (b)^[90, 91]; inertial mass m_1^* (c) as well as Hall mobility m_H (d) for n-type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ at room temperature^[23, 93-99]

4.2 能带各向异性

在抛物线型能带假设下, 费米面是各向同性的球形。而实际材料的能带通常都不是完全各向同性, 例如 Si/Ge^[100]、IV-VI 族化合物^[101]、III-V 族化合物^[102]等。假设费米面为两短轴相等的椭球形, 即 $m_x^* = m_y^*$, 这里记为 m_{\parallel}^* , 长轴的 m_z^* 记为 m_{\perp}^* , 定义各向异性因子 $K = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^*$ 来描述能带的各向异性程度^[103]。当 $K = 1$ 时表示能带各向同性。

能带各向异性对热电性能的影响可从两方面来理解: 一方面, 能带各向异性的增强可以看成是布里渊区中的费米面沿某一方向延长, 该方向有效质量减小, 而另一方向的有效质量增大, 载流子会优先沿着有效质量更小的方向运动, 获得更高的迁移率, 从而获得该方向上更优异的电性能。p 型 Mg_3Sb_2 价带顶点位于布里渊区中的 Γ 点, 具有明显的各向异性, 能带沿 Γ -K 和 Γ -M 两方向的有效质量几乎一样, 但远大于沿 Γ -A 方向的有效质量 ($K > 8$)^[26, 104, 105]。研究人员发现, p 型 Mg_3Sb_2 单晶沿轻带方向的载流子迁移率比沿重带方向的高 3 倍, 而它们的塞贝克系数相似, 因此获得了更高的热电性能^[104]。另一方面, 强能带各向异性使费米面变成“针状”或“盘状”, 可在三维块体材料中实现“低维”输运特性^[106, 107], 它对于三维材料塞贝克系数的增强原理类似于二维超晶格^[108]或一维纳米线^[109]中的增强原理。有观点认为^[110, 111], 对于晶体结构为面心立方的 PbTe, 能带结构的强各向异性 ($K \approx 8$) 是该材料高热电性能的主要原因之一。

5 弛豫时间调控

电子的散射是热电输运过程中的一个重要环节, 通常可利用弛豫时间的概念从统计的角度概括电子散射对电子分布函数的影响。弛豫时间度量了碰撞过程促使电子系统从非平衡态趋向平衡态所需要的时间。对电子弛豫时间的调控也可以从改变其绝对值与能量依赖关系曲线的形状两个层面来进行。定量上, 弛豫时间取决于电子能量、温度以及能带有效质量 ($\tau \propto E^r T^s m_b^{*t}$)^[46]。图 6 为不同散射机制下弛豫时间与能量的依赖关系。

一方面, 高性能热电材料需要载流子的输运过程尽可能顺畅, 以保证较大的电流和熵流, 即热电材料要求载流子的散射强度越弱越好, 使电导率与塞贝克系数获得同步提高而保持塞贝克系数不变。另一方面, 减小费米面之上高能载流子散射强度的同时增大费米面之下低能载流子的散射强度, 可在单位温度场下获得更高的净熵流密度, 在尽可能保证电导率的前提下提高塞贝克系数与塞贝克系数。针对上述两个层面, 本节重点讨论电

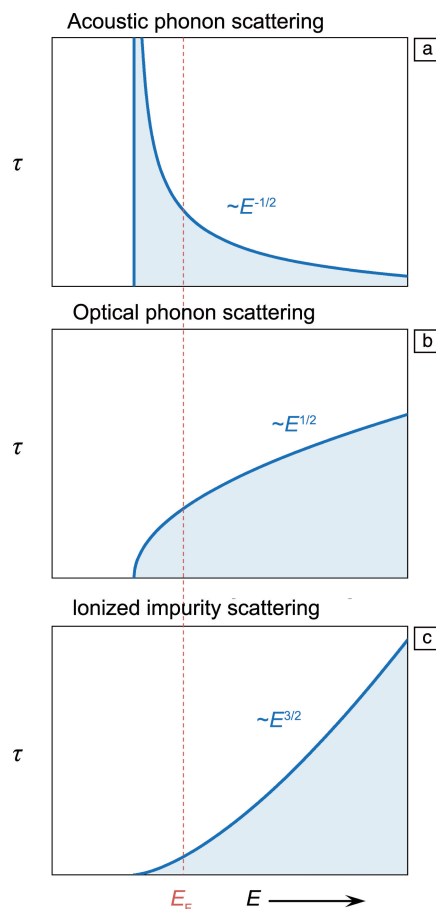


图 6 不同散射机制下弛豫时间与能量依赖关系: (a) 声学声子散射, (b) 光学声子散射, (c) 离化杂质散射

Fig. 6 Energy dependence of relaxation time when dominant scattering mechanism is acoustic phonon scattering (a), optical phonon scattering (b) and ionized impurity scattering (c), respectively

子散射过程的设计与调控方法。

5.1 声学声子散射

热扰动迫使原子偏移了其格点位置并对晶格周期性势场产生微扰, 使得处于势场中的电子通过吸收/发射声子改变自身动量 \mathbf{k} 并引起散射。因此, 电子-声子相互作用是决定电子散射过程的重要机制之一。声学声子和光学声子在频率和色散关系上具有显著差异, 它们对载流子的散射作用也不相同。半导体晶格中对载流子起主要散射作用的通常为频率较低的声学声子。

Bardeen 和 Shockley^[21]根据声学声子的特点, 引入了形变势 (E_{def}) 的概念来描述声学声子对载流子的散射, 即假设声学声子导致的局部变形与均匀变形晶体中的变形相似。形变势散射下弛豫时间 (τ_{ac}) 的能量依赖关系如图 6a 所示。值得一提的是, 形变势散射下弛豫时间绝对值的大小不仅取决于形变势, 还与态密度密切相关, 这是由于态密度越高意味着载流子被散射后可占据的 \mathbf{k} 态

也越多, 可形象地理解为散射过程有了更多的“通道”。因此, 形变势散射下弛豫时间反比于载流子的态密度: $\tau_{ac} \propto g(E)^{-1} \propto m_b^{*-3/2}$ 。这里的态密度没有包含简并度的贡献, 暗含的假设是: 认为载流子的散射过程只发生在各自的能谷内, 而能谷之间的散射强度很弱。这一假设在动量相差较大的能谷简并情况下较为适用, 而对于动量相差较小的轨道简并则需要考虑谷间散射对弛豫时间的影响^[112, 113]。此外, 形变势散射的散射几率与原子位移的平方成正比, 而后者在高温时与温度成正比: $\tau_{ac} \propto T^{-1}$ 。最终体现在电子迁移率上有^[46]: $\mu \propto m_b^*{}^t m_i^{*-1} T^s$, 对应简并条件(费米能级与温度无关); 或 $\mu \propto m_b^*{}^t m_i^{*-1} T^{s+r}$, 对应非简并条件。在声学声子散射中, $t = -3/2$ 、 $s = -1$ 、 $r = -1/2$, 即迁移率与温度变化呈 $T^{-1.5}$ 关系。

形变势是描述电子-声子(尤其是声学声子)相互作用的一个重要参数, 它描述了材料中电子的某一能级(比如价带顶和导带底)相对于体积形变(应变)的变化关系^[112, 114]。由于构成能带结构的原子轨道成分不同, 当温度变化扰动化学键长时, 不同电子能级对热应变的响应程度也是不同的。例如, IV-VI 族化合物 PbSe 导带底的形变势约为 25 eV, 而价带顶的形变势约为 35 eV^[115]。因此, PbSe 的导带电子具有较高的平均弛豫时间及电子迁移率, 使得 n 型 PbSe 相较于 p 型能在较小的态密度下获得优异的热电性能^[115]。类似的因声学声子对电子散射弱而导致的较高迁移率及性能, 也在 MgAgSb^[116]、Ga 掺杂的 n 型 PbTe^[117, 118]、BiCuSeO^[119] 等材料中被发现。

5.2 其他散射机制

在多晶材料中, 电子的散射过程常常伴随着除了本征的声学声子散射之外的其他散射机制。例如, 当经历了复杂的制备、掺杂、固溶工艺后, 材料内部的微观结构越来越复杂, 所引入的晶格缺陷对电子的散射作用也越来越显著, 降低了载流子的迁移率, 使得材料低温下载流子迁移率偏离声学声子散射的温度依赖关系 $\mu_H \propto T^{-1.5}$ 。热电材料中调节载流子浓度的传统手段通常是异价原子掺杂, 当掺杂浓度较高时, 这种方式在有效调节载流子浓度的同时, 也会对电子造成一定程度的散射^[120], 因此, 寻找高效的掺杂剂或利用材料本身的空位等缺陷实现载流子的有效调控有利于减少对电子的额外散射。近期, 有研究通过在 Cu_3SbSe_4 中固溶少量的 CuAlSe_2 降低 Sb 空位的形成能, 稳定材料中的大量阳离子空位, 在实现载流子浓度提升的同时, 维持了该材料本身的载流子迁移率^[121]。

除点缺陷外, 在含有高浓度晶内位错的 PbSe、PbTe 以及它们的化合物中^[83, 122, 123], 由于位错浓度极高, 引

入的位错缺陷不仅散射声子, 实现了晶格热导率的降低, 同时对载流子也造成了一定程度的散射, 使得载流子迁移率降低。在离子晶体中, 位错的悬挂键容易捕获电子从而形成库伦电势场, 展现出类似离子杂质散射的散射过程^[124, 125], 此时 $t = 1/2$ 、 $s = 0$ 、 $r = 3/2$, 载流子迁移率的温度依赖关系呈现出 $\mu_H \propto T^{1.5}$, 而这一效应在较低温度(室温附近及以下)时尤为明显。Mg 基化合物 Mg_3Sb_2 合金在较低温度时也常出现类似的迁移率-温度依赖关系, 其额外的散射往往来源于材料中大量的带电晶界^[126, 127]。这是由于该材料的晶粒尺寸、氧化程度与制备工艺密切相关, 制备工艺的不同会导致材料的载流子迁移率发生巨大变化^[96-98, 128]。如图 7a 所示, 当材料的烧结温度较低时, 该材料晶粒尺寸过细, 晶界散射明显; 提升材料的烧结温度可以有效增大材料的晶粒尺寸, 减弱晶界散射, 提升材料室温附近的载流子迁移率及热电性能^[127]。此外, 在制备过程中采用钽管密封或大颗粒热压也可以防止材料氧化和大晶粒尺寸形成^[19, 98], 从而使材料获得高热电性能。

half-Heusler 的有效质量比传统热电材料高很多, 通常需要掺杂/固溶大量的合金元素优化该材料载流子浓度^[5], 从而实现其热电性能的提升, 因此, 研究人员通常认为其载流子的主导散射机制为合金散射^[129], 迁移率应随载流子浓度(合金含量)的提高而单调下降。然而, 合金散射机制无法完全解释实验结果。大量实验结果表明, half-Heusler 合金的迁移率随载流子浓度增加呈现先上升后下降的变化趋势, 如图 7b 所示^[14, 129-132]。近年来有研究指出, p 型 FeNbSb 在 300~1000 K 温区内的载流子主导散射机制为光学声子散射^[133], 增加载流子浓度能够提高屏蔽效应从而提高迁移率。相关研究进一步发现这种屏蔽效应来源于纵-横光学支劈裂(LO-TO splitting)^[130]: 在 ZnNiSn 体系中, LO-TO splitting 会随着载流子浓度的增加而减小。这种现象说明化学掺杂效应会在材料中带来屏蔽效应, 并减弱其极化电场, 从而减弱了相应极化光学声子散射。与此同时, 载流子浓度的增加会强化合金散射。两种效果的叠加致使 half-Heusler 热电材料中的迁移率表现出先增加后减小的非线性现象(图 7c)^[130]。而拐点正好对应着其热电性能的最优载流子浓度。

5.3 能量过滤效应

若在电子的传输路径上设置势垒, 电子波包在产生反射波的同时也会产生透射波, 即量子隧穿效应: 在势垒中波函数不为 0, 也有发现粒子的概率^[134, 135]。入射的电子能量越高, 则有更多的透射, 更少的反射。当然, 如果入射电子能量超过势垒, 也会存在反射波。这是能量过滤效应的核心基础。

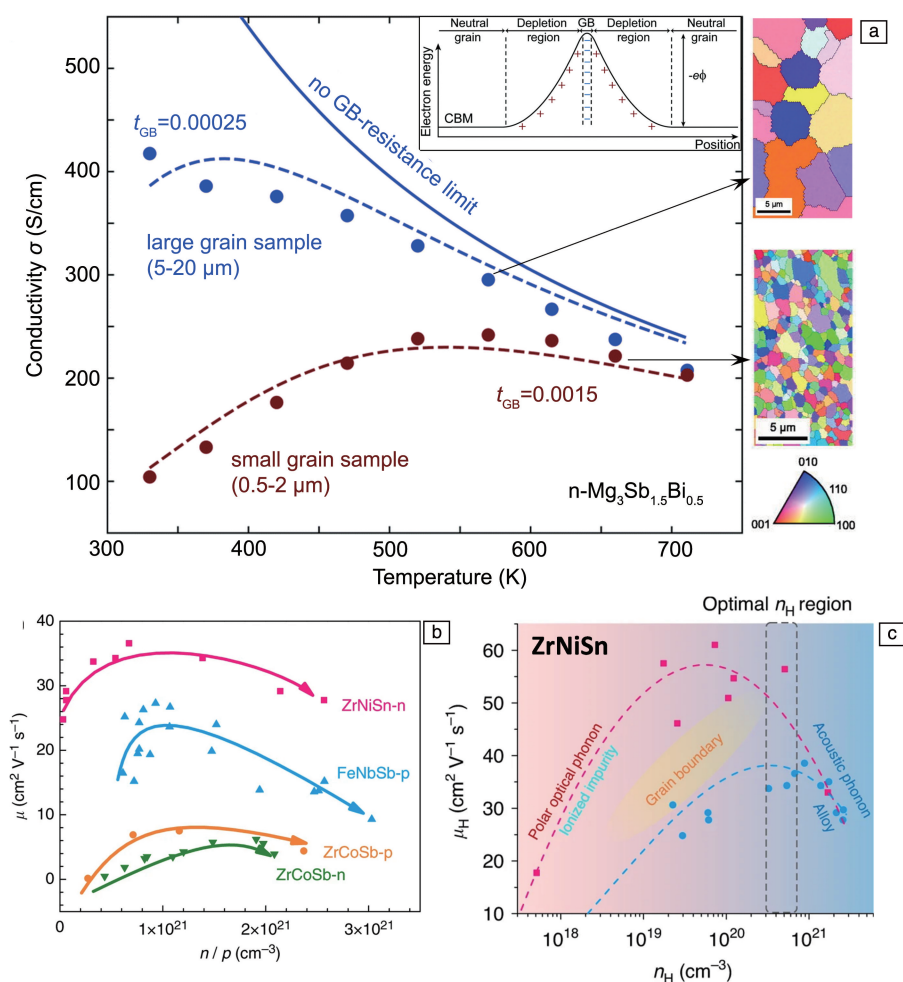


图 7 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ 不同晶粒尺寸时的电导率^[127], 其中曲线为模型结果, 与实验值符合较好 (a)^[126]; 几种 half-Heusler 材料的迁移率随载流子浓度变化的关系 (b)^[14, 129-132]; 300 K 下单晶 (红色数据) 和多晶 (蓝色数据) ZrNiSn 的迁移率随载流子浓度变化的关系 (c)^[130]

Fig. 7 Electrical conductivity of n-type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ with different grain sizes^[127], both of which are well described by the model (curves) (a)^[126]; carrier concentration dependent carrier mobility for several half-Heusler compounds (b)^[14, 129-132]; carrier concentration dependent carrier mobility for single-crystalline (red data) and polycrystalline (blue data) ZrNiSn at 300 K (c)^[130]

能量过滤效应增加了电子散射过程的能量选择性, 使得低能电子相较于高能电子而言更容易被散射, 形式上表现为散射因子 r 的增加。该效应可以显著提高塞贝克系数, 但与此同时也会降低电导率。当前者的正面贡献大于后者的负面贡献时, 引入能量过滤效应可以有效地提高热电材料的性能^[136]。而其中的关键, 在于势垒的调控。

针对界面势垒的调控问题, 近期有研究提出体现能量过滤优势效应的关键参数是“界面塞贝克系数”。基于有效介质理论, Lin 等^[137]建立了非均质“复合材料”的串联模型, 并对能量过滤作用下的声电子输运进行分析。该研究以 n 型 Mg_3Sb_2 及它与石墨烯的复合材料为例, 研究发现: 晶相和晶界相在电学性能上有着本质不同, 而能量过滤效应主要集中于晶界相中, 带来晶界相的“界面

塞贝克系数”的显著提升。因此, 提高“界面塞贝克系数”在整体塞贝克系数中的比重是材料热电性能突破的关键。通过复合石墨烯优化界面热阻, 可显著提高晶界相的温度梯度占整体材料温度梯度的比重, 带来材料整体塞贝克系数和功率因子的提升。最终, n 型 Mg_3Sb_2 的峰值热电性能提高了 40%。

能量过滤效应也适用于有机-无机复合热电材料。通过有机热电材料与无机纳米材料 (如碳纳米管、石墨烯、纳米无机热电材料) 之间的电荷转移, 可以构建出能够过滤低能载流子的界面势垒^[138]。除此之外, 在热电薄膜材料表面引入表面势垒, 同样可以实现类似的能量过滤效应, 这也是对薄膜热电材料性能进行调控的常用手段之一^[139]。有关能量过滤效应对热电输运性质影响的更多的

细节, 可参考 Amouyal 等的综述^[140]。

6 优异热电材料基本特征

热电材料研究中的首要目标通常是找到具有高热电优值的新材料或是提升现有材料的热电优值。以此为目, 研究者们基于物理模型并结合实验结果验证, 总结出了优异热电材料需要具备的基本特性, 并发展了一些可以直接判断热电材料功率因子或热电优值高低的参量。

6.1 加权迁移率和品质因子

基于声学声子散射主导的单抛物线型带简化近似 (SPB-APS), 材料功率因子的大小主要取决于载流子非简并迁移率 μ 和态密度有效质量 m_d^* : $S^2\sigma \propto \mu (m_d^*)^{3/2}$, $\mu(m_d^*)^{3/2}$ 也被称作加权迁移率 μ_w :

$$\mu_w = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} N_v \hbar C_1}{3 m_1^* (k_B T)^{3/2} E_{\text{def}}^2} \quad (4)$$

其中, \hbar 为约化普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, C_1 为弹性模量, m_1^* 为惯性有效质量, E_{def} 为形变势常数, T 为温度。根据第 3~5 节的分析可以看出: 能带简并度 N_v 来源于态密度; 分子的 C_1 、分母的 $T^{3/2}$ 与 E_{def}^2 来源于形变势散射的弛豫时间; 分母的 m_1^* 来源于电子群速度。值得一提的是, 态密度表达式提供的 $m_b^{*3/2}$ 与弛豫时间表达式提供的 $m_b^{*-3/2}$ 相互约掉了。这点与晶格热导率表达式中声子比热与三声子散射弛豫时间的情况一致。因此, 高功率因子要求热电材料具有高能带简并度、低惯性有效质量和低形变势常数。热电材料电运输的研究主要围绕这 3 点进行, 这也对应了前文 3 个方面的讨论。此外, 在声学声子散射占主导时, 加权迁移率随温度变化趋势与非简并迁移率随温度变化趋势相同, 呈现出 $T^{-3/2}$ 关系。

加权迁移率是与载流子浓度无关的参量, 它表明一个材料在载流子浓度优化以后, 可以实现的最高功率因子。而材料优化后能实现的最大热电优值则取决于品质因子 B 。品质因子是由 Chasmar 和 Stratton 在 1959 年最早提出^[141], 其正比于加权迁移率, 反比于晶格热导率: $B \propto (\mu_w / \kappa_L)$ 。品质因子越大, 热电材料经过载流子浓度优化后能实现的最高热电优值也越大。

6.2 电输运模型的简化和发展

经过上文讨论, 可以得知, 从物理图像的角度看, 功率因子是材料能带结构、散射机制和费米能级对电子输运过程的反映; 而从数学层面上来说, 功率因子是一系列参量的集合, 包含了能带简并度^[12]、能带有效质量^[82]、载流子散射因子^[15]、简约费米能级^[15]及弹性常数^[46]等, 这些参量成为衡量某材料功率因子高低或调控功率因子的指标。显然, 单一的某参量并不足以直接判断功率因子的高低, 并且实验上这些参量需要通过 Hall 测

试以及大量复杂的运算才能获得, 以某一单一参量作为指标来指导材料开发或优化的效率较低。这导致传统的热电材料研究往往需要进行不断的重复实验, 包括材料制备、结构表征、输运性能测试, 也包括部分通过模型/计算预测热电材料在不同温度下的优化点。为了更高效地进行热电材料研究, 近期, 有许多工作聚焦于输运模型的简化。

近期, 有研究总结了电学品质因子 B_E ^[22]。电学品质因子包含了决定功率因子的参量中与能带结构相关的所有参量, 可以直接作为判断热电材料优化后功率因子高低的指标:

$$B_E = \frac{2N_v \hbar C_1}{3\pi m_1^* E_{\text{def}}^2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (5)$$

与加权迁移率相比, 电学品质因子是与温度无关的参量。实验上, 可从测试的功率因子直接求解电学品质因子:

$$B_E = S^2 \sigma / \left[\left(\frac{2F_1}{F_0} - \eta \right)^2 F_0 \right] \quad (6)$$

其中, F_j 为费米积分:

$$F_j = \int_0^\infty \frac{\xi^j}{1 + e^{(\xi - \eta)}} d\xi \quad (7)$$

其中, ξ 是约化能量, 即 $E/(k_B T)$; η 是简约费米能级, 即 $E_F/(k_B T)$ 。然而, 使用常规的输运模型求解电学品质因子需要求解费米积分, 较为复杂。将强简并极限和非简并极限下的严格解析解用 Sigmoid 函数平滑拟合^[142], 如图 8a 所示^[22], 所得曲线与严格费米积分计算得到的结果之间的误差在 3% 以内, 且其解析表达式仅包含初等函数, 计算方法非常简单。因此, 可以用该方法来替代复杂的费米积分, 那么材料的电学品质因子可以由式(8)计算获得:

$$B_E = S^2 \sigma / \left[\frac{S_r^2 \exp(2 - S_r)}{1 + \exp[-5(S_r - 1)]} + \frac{S_r \pi^2 / 3}{1 + \exp[5(S_r - 1)]} \right] \quad (8)$$

其中, $S_r = |S|/(k_B/e)$, 可被称为约化塞贝克系数。

电学品质因子可以通过非常简便的方法得到。对于一个给定的样品(无需载流子浓度优化), 只需要获得该样品在任意温度下的任意一组塞贝克系数和电阻率, 即可获得该材料的电学品质因子。对于理想的热电材料而言, 电学品质因子是与温度无关的参量, 也就是说, 如果电学品质因子随着温度的改变而发生变化, 意味着此时材料中存在着其他的物理现象, 例如能带汇聚、额外的电子散射以及双极扩散效应, 如图 8b 所示^[22]。这使得电学品质因子成为一种方便实用的, 对指导热电材料的优化有着实际应用意义的电学输运参量。

也有研究人员对加权迁移率作了类似处理, 使用简单的初等函数来计算加权迁移率^[143]:

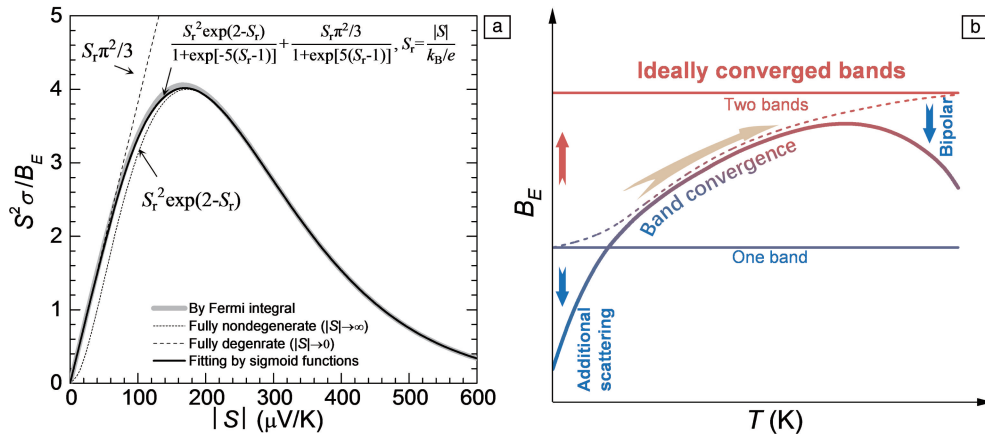


图 8 利用 Sigmoid 函数对强简并极限与非简并极限下的约化功率因子进行拟合(a); 能带汇聚、额外散射机制、高温下双极扩散效应对电学品质因子随温度变化影响示意图(b)^[22]

Fig. 8 The Sigmoid selection function (denominators of the fractions in the sum) smoothly interpolates between the analytic degenerate and nondegenerate limits (numerators of the fractions in the sum) (a); a model system involving a convergence of two identical bands, additional charge scattering, and a bipolar conduction (b)^[22]

$$\mu_w = \frac{3h^3 \sigma}{8\pi e (2m_e k_B T)^{3/2}} \left[\frac{\exp(S_r - 2)}{1 + \exp[-5(S_r - 1)]} + \frac{3/\pi^2 S_r}{1 + \exp[5(S_r - 1)]} \right] \quad (9)$$

这里, h 为普朗克常数, m_e 为电子质量。

上文提到, 在 SPB-APS 假设下, 加权迁移率随着温

度变化关系为 $T^{-3/2}$, 而电学品质因子则不随温度变化而变化。图 9 为两者之间的清晰对比。n 型 PbTe 的主导散射机制为声学声子散射, 其加权迁移率随温度升高呈 $T^{-3/2}$ 下降^[143], 如图 9a 所示。而 n 型 PbTe 的有效质量、弹性常数等决定电学品质因子的物理参量的温度依赖性

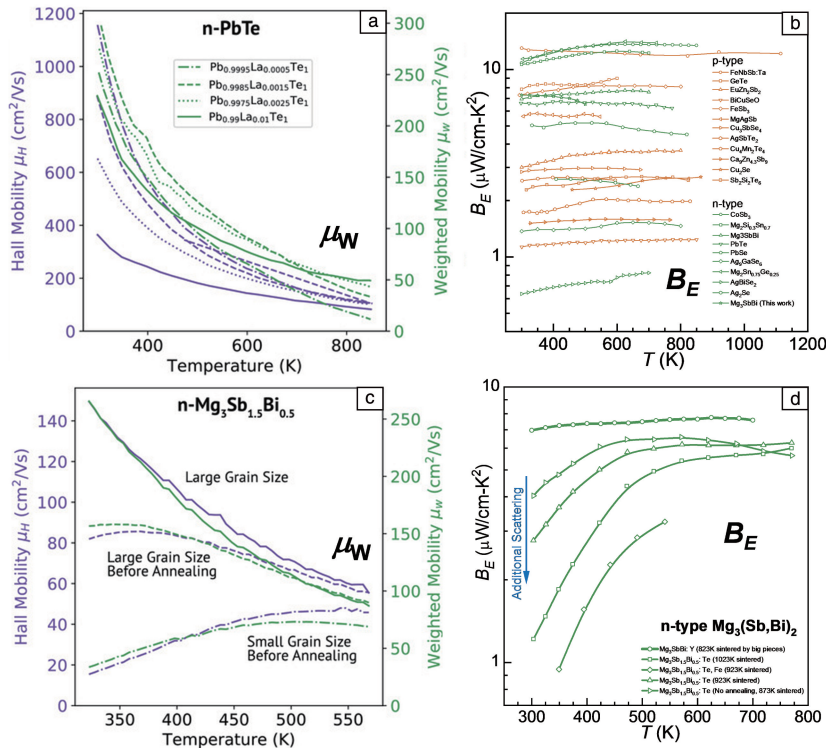


图 9 n 型 PbTe 和 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ 的 Hall 迁移率(μ_H)及加权迁移率(μ_w)随温度的变化(a, c)^[143]; n 型 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 等多种材料的电学品质因子(B_E)随温度的变化(b, d)^[22, 98, 126-128, 143]

Fig. 9 Temperature dependent Hall mobility (μ_H) and weighted mobility (μ_w) for n-type PbTe and n-type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ (a, c)^[143]; temperature dependent electronic quality factor (B_E) for materials including n-type $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$, et al (b, d)^[22, 98, 126-128, 143]

较弱, 其电学品质因子基本不随温度的改变而发生变化^[22]。n 型 Mg_3Sb_2 合金的情况更为复杂, 其晶粒尺寸与制备工艺密切相关, 当晶粒尺寸很小时, 晶界散射明显, 使得该材料在室温附近的迁移率大幅下降, 室温附近的电学品质因子急剧降低^[98, 126-128, 143], 如图 9b 所示。图 9c 和 9d 展示了散射变化分别对加权迁移率和电学品质因子的温度依赖关系的影响^[22]。

对于如何从实验测得的塞贝克系数和 Hall 载流子浓度计算材料的有效质量也有类似的简化处理^[144]。此外, 近期也有研究将载流子浓度中的费米积分部分 $2/\pi^{0.5} F_{0.5}$ (η) 定义为约化载流子浓度 n_r , 用以表达塞贝克系数、迁移率、洛伦兹常数等, 以简化 SPB 模型中的计算^[145]。尽管这些工作的简化思路和所用函数不尽相同, 其主要目的都是简化输运模型中的费米积分部分, 以方便模型在实际研究中的高效使用。这些工作都具有帮助理解材料输运性质、指导材料设计的实际意义。

7 结 语

热电技术研究是一种应用驱动型的基础研究, 在多学科日益交叉融合的大背景下, 新理论、新材料和新技术层出不穷, 热电研究正步入新一轮的快速发展。许多高端应用环境(如 5G 通讯、芯片级发电/制冷、量子计算、物联网、深空探索等)在小型化、可持续、极端应用条件等方面提出了严苛的要求, 这也对热电技术的理论研究、材料研究、器件研究提出了新的挑战。

随着研究的深入, 人们越来越意识到传统电输运理论框架的局限性: 当出现自旋轨道耦合诱导拓扑效应, 电子强关联打破单粒子图像以及强磁场条件突破玻尔兹曼输运时, 如何精准地描述电子的输运过程并总结归纳出具有针对性的调控策略成为下一阶段热电材料电输运调控的重要研究方向之一。本综述介绍了热电材料中基本的电子输运机制以及提升材料热电性能的调控方法, 大量的理论和实验研究卓有成效。然而, 理论框架的突破意味着研究者们需要重新审视热电材料中的电输运过程, 或从更宏观的统计角度, 或从更微观的多体相互作用角度, 未来将会发展一系列极具特色的热电材料性能调控策略, 热电技术将迎来新一轮的蓬勃发展。

参考文献 References

- [1] BELL L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457-1461.
- [2] IOFFE A F, IOFFE A V. *Soviet Physics Solid State*[J], 1960, 2(5): 719-728.
- [3] ABELES B. *Physical Review*[J], 1963, 131(5): 1906-1911.
- [4] ZHU T, HU L, ZHAO X, *et al.* *Advanced Science*[J], 2016, 3(7): 1600004.
- [5] ZHU T, LIU Y, FU C, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(14): 1605884.
- [6] BHANDARI C M, ROWE D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics: Optimization of Carrier Concentration*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995: 43-53.
- [7] PEI Y, GIBBS Z M, BALKE B, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(13): 1400486.
- [8] GORAI P, TOBERER E S, STEVANOVIC V. *Journal of Applied Physics*[J], 2019, 125(2): 025105.
- [9] ZHAO L D, TAN G, HAO S, *et al.* *Science*[J], 2016, 351(6269): 141-144.
- [10] MARTIN J, WANG H, NOLAS G S. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(22): 222110.
- [11] FU C, ZHU T, PEI Y, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(18): 1400600.
- [12] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* *Nature*[J], 2011, 473: 66-69.
- [13] TANG Y, GIBBS Z M, AGAPITO L A, *et al.* *Nature Materials*[J], 2015, 14(12): 1223-1228.
- [14] FU C, ZHU T, LIU Y, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(1): 216-220.
- [15] GOLDSMID H J. *Introduction to Thermoelectricity*[M]. Heidelberg: Springer, 2009.
- [16] LIU W, CHI H, SUN H, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(15): 6893-6897.
- [17] FU C, BAI S, LIU Y, *et al.* *Nature Communications*[J], 2015, 6: 8144.
- [18] WANG X, LI W, WANG C, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(46): 24185-24192.
- [19] SHI X, ZHAO T, ZHANG X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(36): e1903387.
- [20] BHANDARI C M, ROWE D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics: Thermoelectric Transport Theory*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995: 27-42.
- [21] BARDEEN J, SHOCKLEY W. *Physical Review*[J], 1950, 80(1): 72-80.
- [22] ZHANG X, BU Z, SHI X, *et al.* *Science Advances*[J], 2020, 6(46): eabc0726.
- [23] SHUAI J, MAO J, SONG S, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10(3): 799-807.
- [24] GORAI P, STEVANOVIĆ V, TOBERER E S. *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 2(9): 17053.
- [25] PEI Y, WANG H, SNYDER G J. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(46): 6125-6135.
- [26] ZHANG J, SONG L, IVERSEN B B. *npj Computational Materials*[J], 2019, 5(1): 76.
- [27] ZHANG J, SONG L, PEDERSEN S H, *et al.* *Nature Communications*[J], 2017, 8: 13901.
- [28] ZHENG L, LI W, SUN C, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821: 153497.

- [29] ZHANG J, SONG L, MADSEN G K, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7: 10892.
- [30] WANG X, LI J, WANG C, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2018, 30(15): 5339–5345.
- [31] ZHENG L, LI W, WANG X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(20): 12773–12778.
- [32] GUO M, ZHAI W, LI J, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2022, 32(23): 2200407.
- [33] HU J, ZHU J, GUO F, *et al.* Research [J], 2022, 2022: 9842949.
- [34] AU-YANG M Y, COHEN M L. Physical Review [J], 1969, 178(3): 1358–1364.
- [35] KOENIG P, LYNCH D W, DANIELSON G C. Journal of Physics and Chemistry of Solids [J], 1961, 20(1/2): 122–126.
- [36] LIPSON H G, KAHAN A. Physical Review [J], 1964, 133(3A): A800–A810.
- [37] PSHENAI-SEVERIN D A, FEDOROV M I. Physics of the Solid State [J], 2007, 49(9): 1633–1637.
- [38] LIU W, TAN X, YIN K, *et al.* Physical Review Letters [J], 2012, 108(16): 166601.
- [39] MAO J, WANG Y, GE B, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2016, 18(30): 20726–20737.
- [40] LIU W, TANG X, LI H, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2011, 23(23): 5256–5263.
- [41] HUANG Y, ZHENG S, LIAO H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2022, 10(10): 5452–5459.
- [42] LIU W, ZHANG Q, YIN K, *et al.* Journal of Solid State Chemistry [J], 2013, 203: 333–339.
- [43] LIU W, KIM H S, CHEN S, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America [J], 2015, 112(11): 3269–3274.
- [44] LIU W, ZHOU J, JIE Q, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2016, 9(2): 530–539.
- [45] TAN X, SHAO H, HU T, *et al.* Journal of Physics-Condensed Matter [J], 2015, 27(9): 095501.
- [46] RAVICH Y I, EFIMOVA B A, SMIRNOV I A. Semiconducting Lead Chalcogenides [M]. New York: Plenum Press, 1970.
- [47] NIMITZ G, SCHLIGHT B. Narrow-Gap Semiconductors: Narrow-Gap Lead Salts [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1983: 27–35.
- [48] TAKAGIWA Y, PEI Y, POMREHN G, *et al.* APL Materials [J], 2013, 1(1): 011101.
- [49] ZHU H, SUN W, ARMIENTO R, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2014, 104(8): 082107.
- [50] YE Z Y, DENG H X, WU H Z, *et al.* npj Computational Materials [J], 2015, 1(1): 15001.
- [51] PEI Y, LALONDE A D, HEINZ N A, *et al.* Advanced Materials [J], 2011, 23(47): 5674–5678.
- [52] PEI Y, LALONDE A D, HEINZ N A, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2012, 2(6): 670–675.
- [53] PEI Y, WANG H, GIBBS Z M, *et al.* NPG Asia Materials [J], 2012, 4(9): e28.
- [54] CHEN Z, JIAN Z, LI W, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 29(23): 1606768.
- [55] JIAN Z, CHEN Z, LI W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2015, 3(48): 12410–12417.
- [56] TAN G, SHI F, HAO S Q, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7: 12167.
- [57] QUERALES-FLORES J D, CAO J, FAHY S, *et al.* Physical Review Materials [J], 2019, 3(5): 055405.
- [58] ZHENG L, LI W, LIN S, *et al.* ACS Energy Letters [J], 2017, 2(3): 563–568.
- [59] LI W, ZHENG L, GE B, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 29(17): 1605887.
- [60] TAN G, HAO S, HANUS R C, *et al.* ACS Energy Letters [J], 2018, 3(3): 705–712.
- [61] TANG J, GAO B, LIN S, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2018, 28(34): 1803586.
- [62] ZHAO L D, TAN G, HAO S, *et al.* Science [J], 2016, 351(6269): 141–144.
- [63] HEREMANS J P, WIENDLOCHA B, CHAMOIRE A M. Energy & Environmental Science [J], 2012, 5(2): 5510–5530.
- [64] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Science [J], 2008, 321(5888): 554–557.
- [65] JAWORSKI C M, WIENDLOCHA B, JOVOVIC V, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2011, 4(10): 4155–4162.
- [66] ZHANG Q, WANG H, LIU W, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2012, 5(1): 5246–5251.
- [67] JAWORSKI C M, KULBACHINSKII V, HEREMANS J P. Physical Review B [J], 2009, 80(23): 233201.
- [68] KOENIG J, NIELSEN M, GAO Y B, *et al.* Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics [J], 2011, 84(20): 205126.
- [69] NIELSEN M D, LEVIN E M, JAWORSKI C M, *et al.* Physical Review B [J], 2012, 85(4): 045210.
- [70] SKIPETROV E P, SKIPETROVA L A, KNOTKO A V, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 2014, 115(13): 133702.
- [71] K Aidanov V I, NEMOV S A, RAVICH Y I. Soviet Physics Semiconductors [J], 1992, 26(2): 113–125.
- [72] ZHANG Q, LIAO B L, LAN Y C, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America [J], 2013, 110(33): 13261–13266.
- [73] HONG M, CHEN Z G, YANG L, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30(11): 1705942.
- [74] TAN G, SHI F, HAO S, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2015, 137(15): 5100–5112.
- [75] WU L, LI X, WANG S, *et al.* NPG Asia Materials [J], 2017, 9(1): e343.
- [76] TAN H, GUO L, WANG G, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(26): 23337–23345.
- [77] TYRRELL H J V, TAYLOR D A, WILLIAMS C M. Nature [J],

- 1956, 177(4510): 668–669.
- [78] EASTMAN E D. Journal of the American Chemical Society[J], 1928, 50(2): 283–291.
- [79] YU B, DUAN J, CONG H, *et al.* Science[J], 2020, 370(6514): 342–346.
- [80] HAN C G, QIAN X, LI Q, *et al.* Science[J], 2020, 368(6495): 1091–1098.
- [81] LIU W, HU J, ZHANG S, *et al.* Materials Today Physics[J], 2017, 1: 50–60.
- [82] PEI Y, LALONDE A D, WANG H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(7): 7963–7969.
- [83] QIN C, CHENG L, XIAO Y, *et al.* Materials Today Physics[J], 2021, 17: 100355.
- [84] FU C, WU H, LIU Y, *et al.* Advanced Science[J], 2016, 3(8): 1600035.
- [85] FU C, XIE H, LIU Y, *et al.* Intermetallics[J], 2013, 32: 39–43.
- [86] YOUNG D P, KHALIFAH P, CAVA R J, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 87(1): 317–321.
- [87] FU C, LIU Y, ZHAO X, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2016, 2(12): 1600394.
- [88] KANE E. Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 1957, 1(4): 249–261.
- [89] SHI X, ZHANG X, GANOSE A, *et al.* Materials Today Physics[J], 2021, 18: 100362.
- [90] MAO J, ZHU H, DING Z, *et al.* Science[J], 2019, 365(6452): 495–498.
- [91] IMASATO K, KANG S D, SNYDER G J. Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(3): 965–971.
- [92] LYDEN H A. Physical Review[J], 1964, 134(4A): A1106–A1112.
- [93] PAN Y, YAO M, HONG X, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(6): 1717–1724.
- [94] IMASATO K, WOOD M, KUO J J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(41): 19941–19946.
- [95] ZHANG J, SONG L, MAMAKHEL A, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 29(12): 5371–5383.
- [96] MAO J, SHUAI J, SONG S, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2017, 114(40): 10548–10553.
- [97] MAO J, WU Y, SONG S, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2017, 2(10): 2245–2250.
- [98] SHI X, SUN C, BU Z, *et al.* Advanced Science[J], 2019, 6(16): 1802286.
- [99] ZHANG J, SONG L, IVERSEN B B. Angewandte Chemie-International Edition[J], 2020, 59(11): 4278–4282.
- [100] RICHARD S, ANIEL F, FISHMAN G. Physical Review B[J], 2004, 70(23): 235204.
- [101] CHEN X, PARKER D, SINGH D J. Scientific Reports[J], 2013, 3(1): 3168.
- [102] VURGAFTMAN I, MEYER J R, RAM-MOHAN L R. Journal of Applied Physics[J], 2001, 89(11): 5815–5875.
- [103] GIBBS Z M, RICCI F, LI G, *et al.* npj Computational Materials[J], 2017, 3(1): 8.
- [104] LI A, HU C, HE B, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 5408.
- [105] MENG F, SUN S, MA J, *et al.* Materials Today Physics[J], 2020, 13: 100217.
- [106] PARKER D, CHEN X, SINGH D J. Physical Review Letters[J], 2013, 110(14): 146601.
- [107] BILC D I, HAUTIER G, WAROQUIERS D, *et al.* Physical Review Letters[J], 2015, 114(13): 136601.
- [108] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Physical Review B[J], 1993, 47(19): 12727–12731.
- [109] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics[J], 1993, 47(24): 16631–16634.
- [110] WANG H, PEI Y, LALONDE A, *et al.* Thermoelectric Nanomaterials: Material Design Considerations Based on Thermoelectric Quality Factor[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2013: 3–32.
- [111] XIN J, TANG Y, LIU Y, *et al.* npj Quantum Materials[J], 2018, 3(1): 9.
- [112] HERRING C, VOGT E. Physical Review[J], 1956, 101(3): 944–961.
- [113] GRYAZNOV O S, TAMARCHENKO V I. Soviet Physics Semiconductors[J], 1977, 11(4): 473–474.
- [114] FERREIRA L G. Physical Review[J], 1965, 137(5A): A1601.
- [115] WANG H, PEI Y, LALONDE A D, *et al.* The Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2012, 109(25): 9705–9709.
- [116] LIU Z, WANG Y, MAO J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(7): 1502269.
- [117] SARKAR S, HUA X, HAO S, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2021, 33(5): 1842–1851.
- [118] SU X, HAO S, BAILEY T P, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(21): 1800659.
- [119] REN G K, WANG S Y, ZHU Y C, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2017, 10(7): 1590–1599.
- [120] DONG J, SUN F H, TANG H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(4): 1396–1403.
- [121] HUANG Y, ZHANG B, LI J, *et al.* Advanced Materials[J], 2022, 34(14): e2109952.
- [122] WU Y, CHEN Z, NAN P, *et al.* Joule[J], 2019, 3(5): 1276–1288.
- [123] CHEN Z, GE B, LI W, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8: 13828.
- [124] NG H M, DOPPALAPUDI D, MOUSTAKAS T D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1998, 73(6): 821–823.
- [125] JIN S, FISCHETTI M V, TANG T W. Journal of Applied Physics[J], 2007, 102(8): 083715.
- [126] KUO J J, KANG S D, IMASATO K, *et al.* Energy & Environmental

- Science[J], 2018, 11(2): 429–434.
- [127] KANNO T, TAMAKI H, SATO H K, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2018, 112(3): 033903.
- [128] WOOD M, KUO J J, IMASATO K, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(35): e1902337.
- [129] XIE H, WANG H, FU C, *et al.* Scientific Reports [J], 2014, 4: 6888.
- [130] REN Q, FU C, QIU Q, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 3142.
- [131] QIU Q, LIU Y, XIA K, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(11): 201803447.
- [132] SEKIMOTO T, KUROSAKI K, MUTA H, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2007, 46(27): L673–L675.
- [133] ZHOU J, ZHU H, LIU T H, *et al.* Nature Communications [J], 2018, 9(1): 1721.
- [134] BACHMANN M, CZERNER M, HEILIGER C. Physical Review B [J], 2012, 86(11): 115320.
- [135] ROWE D M, MIN G. AIP Conference Proceedings[J], 1994, 316: 339–342.
- [136] IOFFE A F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling[M]. London: Infosearch Ltd., 1957.
- [137] LIN Y, WOOD M, IMASATO K, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(11): 4114–4121.
- [138] GUAN X, OUYANG J. CCS Chemistry[J], 2021, 3(10): 2415–2427.
- [139] ZIDE J M O, VASHAEE D, BIAN Z X, *et al.* Physical Review B [J], 2006, 74(20): 205335.
- [140] GAYNER C, AMOYAL Y. Advanced Functional Materials [J], 2019, 30(18): 1901789.
- [141] CHASMAR R P, STRATTON R. Journal of Electronics and Control [J], 1959, 7: 52–72.
- [142] KANG S D, SNYDER G J. arXiv: Materials Science [J], 2017: 1710.06896.
- [143] SNYDER G J, SNYDER A H, WOOD M, *et al.* Advanced Materials [J], 2020, 32(25): e2001537.
- [144] SNYDER G J, PEREYRA A, GURUNATHAN R. Advanced Functional Materials[J], 2022, 32(20): 2112772.
- [145] ZHU J, ZHANG X, GUO M, *et al.* npj Computational Materials[J], 2021, 7(1): 116.

(编辑 费蒙飞)