



多晶块材热电材料 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应

高原文, 何月洲, 朱林利

兰州大学西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 兰州大学土木工程与力学学院, 兰州 730000

E-mail: ywgao@lzu.edu.cn

2009-04-03 收稿, 2009-06-29 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB607506)、国家自然科学基金(批准号: 10672070)和新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET06-0896)资助项目

摘要 基于 Boltzmann 输运方程, 在考虑晶界散射效应并将晶界散射作为电子输运边界条件的基础上, 建立了多晶块材热电材料的 Seebeck 系数的理论预测模型. 进而研究了多晶块材热电材料的 Seebeck 系数晶粒尺寸效应, 探讨了透射率、温度和平均自由程等对 Seebeck 系数的影响. 结果表明, 本文的理论模型能有效预测多晶块材热电材料的 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应, 且与相关实验结果具有较好的一致性. 透射率、温度以及平均自由程等对 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应也存在明显的影响.

关键词

Seebeck 系数

尺寸效应

晶界散射

多晶块材热电材料

热电材料器件具有无振动和噪声、使用寿命长、维护费用低、体积小、重量轻、能方便实现电-热和热-电转换等优点, 在能源、制冷、航天、军事等领域有着广泛的用途^[1,2]. 自 1823 年 Seebeck^[3]首次发现热电效应开始, 广大学者便开始了对热电材料的研究. 热电材料的热电转换效率主要取决于优值系数 ZT , 其表达式为 $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa T$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为温度. 由此可知, 要提高热电材料的热电转换效率, 需要提高 Seebeck 系数和电导率, 减小热导率^[4].

随着纳米材料的出现^[5], 热电材料也向着纳米化和低维化发展, 热电性能取得了大幅度提高^[6]. 这是由于具有纳观和介观尺度的材料往往具有尺寸效应, 并呈现出更优于传统材料的物性特征. 由此引起了材料学、物理学和力学等不同领域学者的大量关注^[7-9]. 但因为对于多晶热电材料的电子散射存在多种散射机理^[10], 对这些散射机理给出定量描述是比较困难的, 所以多晶材料热电性能的晶粒尺寸效应的理论研究还很少. Durkan 和 Welland^[11]讨论了多晶纳米线电导率的尺寸效应. Kästle 等人^[12]研究了金薄

膜的电导率的尺寸效应. Hylgaard 等人^[13]从理论上探讨了 Si/Ge 超晶格垂直界面的热传导. Kuitun 等人^[14]基于连续弹性模型研究了 Si 量子线的声子热导率. Zheng 等人^[15,16]从微结构角度出发, 理论上分别计算了块材热电材料的电导率和热导率的尺寸效应. 余柏林等人^[17]通过实验分析了晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响, 表明 Seebeck 系数、热导率和电导率都具有明显的尺寸效应. 但至今还少有关于 Seebeck 系数尺寸效应的理论研究报告.

本文基于 Boltzmann 输运方程来讨论晶粒内的电子分布, 将晶界散射考虑为边界条件, 假定材料为各向同性, 由单个晶粒的完整周期单元组成. 在此基础上引入晶界势垒透射率, 建立了关于多晶块材热电材料 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应的理论模型. 通过与实验结果的比较, 发现本文模型能够较好地描述多晶块材热电材料的 Seebeck 系数, 为相关的热电材料的 Seebeck 系数的实验研究和热电材料的制备等提供了理论依据.

1 电子输运理论

基于电子输运理论, 并采用弛豫时间近似^[18], 可

引用格式: 高原文, 何月洲, 朱林利. 多晶块材热电材料 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应. 科学通报, 2009, 54: 3278-3282

Gao Y W, He Y Z, Zhu L L. Impact of grain size on the Seebeck coefficient of bulk polycrystalline thermoelectric materials. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0705-2

以对热电材料的 Seebeck 系数的尺寸效应进行研究, 其用于计算电子分布函数的 Boltzmann 输运方程可表示为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (1)$$

其中 f 是电子的分布函数; \mathbf{v} 是电子的速度; \mathbf{F} 为作用在电子上的力; \mathbf{p} 为电子的动量; τ 是弛豫时间; f_0 为平衡态下的电子分布函数, 即

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)}, \quad (2)$$

这里 ε 为电子能量, ε_F 为费米能, k_B 为波尔兹曼常数.

定态情形下, 对于 Seebeck 系数, 我们考虑多晶块材热电材料是均匀各向同性的, 而且是由单个晶粒的完整周期单元组成(如图 1), 由此可以由近似讨论单个晶粒的电子输运来分析多晶块材的整体性质. 假设晶粒中电子是随温度梯度分布的, 令外加温度梯度沿 x 方向, 由于晶界散射对电子输运的影响使得电子的分布函数与空间位置有关, 则(1)式可进一步表示为

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{f_1}{\tau v_x} = 0, \quad (3)$$

其中 v_x 为 x 方向的速度分量, f_1 为由于散射引起的电子分布的偏差函数; 晶粒内的电子分布函数为 $f =$

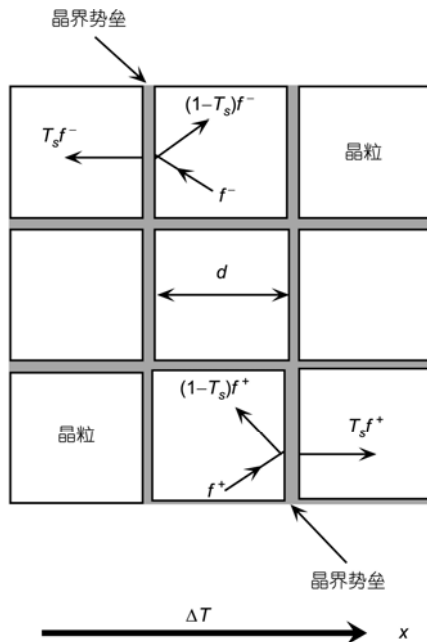


图 1 晶粒边界条件示意图

$f_0 + f_1(v, x)$. 这里 f_1 仅仅是空间坐标 x 和电子速度 v 的函数. 这样可以得到(3)式的一般解, 即

$$f_1(x, v) = v_x \tau \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[1 - C \exp\left(-\frac{x}{\tau v_x}\right) \right], \quad (4)$$

其中 C 是关于电子速度 v 的任意函数. 因此, 可以得到晶粒内的分布函数为

$$f(v, x) = f_0(v) + v_x \tau \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[1 - C \exp\left(-\frac{x}{\tau v_x}\right) \right]. \quad (5)$$

2 晶粒边界条件

对于晶粒边界条件, 类似于文献[15,16,18], 引入一个物理参数电子透射率 T_s 来表示电子从一个晶粒到达下一个晶粒通过晶界势垒的概率. 假设电子在界面的散射为完全漫散射, 则可认为电子离开界面的分布函数与方向无关, 系数 C 仅与电子的速度有关. 则可根据边界上电子数平衡给出晶粒边界条件:

$$\begin{cases} \int_s f_1^+(0, v_x) ds = (1 - T_s) \\ \times \int_s f_1^-(0, -v_x) ds + T_s \int_s f_1^+(d, v_x) ds, \\ \int_s f_1^-(d, v_x) ds = (1 - T_s) \\ \times \int_s f_1^+(d, -v_x) ds + T_s \int_s f_1^-(0, v_x) ds, \end{cases} \quad (6)$$

其中 d 表示晶粒的尺寸; P 和 N 表示沿电流方向的上一个晶粒和下一个晶粒, “+”和“-”分别表示 $v_x > 0$ 和 $v_x < 0$.

3 多晶体系的 Seebeck 系数

为了计算简单, 假定晶粒截面形状为四边形, 电子在晶粒边界上的散射如图 1 所示. 由于电子分布函数对应于 $v_x > 0$ 和 $v_x < 0$ 存在不同的解, 因此给出 $f_1(v, x)$ 的表达式为

$$f_1(x, v) = \begin{cases} \tau v_x \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[1 - C^+ \exp\left(\frac{-x}{\tau v_x}\right) \right], v_x > 0, \\ \tau v_x \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[1 - C^- \exp\left(\frac{d-x}{\tau v_x}\right) \right], v_x < 0. \end{cases} \quad (7)$$

结合(6)和(7)式, 可以求解到系数 C^\pm , 即

$$C^\pm = \frac{2(1 - T_s)}{1 + (1 - 2T_s) \exp\left(\frac{\mp d}{\tau v_x}\right)}. \quad (8)$$

Seebeck 系数的表达式为^[19,20]

$$\alpha = \frac{1}{e} \frac{d\varepsilon_F}{dT} = \frac{1}{e} \left(\frac{dn}{d\varepsilon_F} \right)^{-1} \frac{dn}{dT}, \quad (9)$$

其中 e 是电子的电量, n 是有温度梯度时的电子数密度, 其表达式可写为^[21]

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{4\pi^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \\ &= 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \iiint f(v) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi \\ &= 2\sqrt{2} \frac{m^{1.5}}{h^3} \iiint f(\varepsilon) \varepsilon^{0.5} \sin \theta d\varepsilon d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (10)$$

借助能量积分公式^[21]

$$U = \int R(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) dE = R(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} R''(\varepsilon_F) (k_B T)^2, \quad (11)$$

将 f 代入(10)式可以得到

$$\begin{aligned} n &= \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \varepsilon_F^{-\frac{1}{2}} \right) \\ &- \sqrt{2} \pi^2 k_B^2 \frac{m^2}{h^3} \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{\varepsilon_F^{-\frac{1}{2}} T}{2} - \frac{(\pi k_B)^2 T^3}{144} \varepsilon_F^{-\frac{5}{2}} \right) \frac{\Lambda}{d} \int_0^d dx \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \\ &\times \left\{ \left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} + \int_{\frac{3\pi}{2}}^{2\pi} \right] \cos \varphi \right. \\ &\times \left[1 - \frac{2(1-T_s)}{1 + (1-2T_s) \exp\left(\frac{-d}{\Lambda \sin \theta \cos \varphi}\right)} \right] d\varphi \\ &\left. + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} \cos \varphi \left[1 - \frac{2(1-T_s)}{1 + (1-2T_s) \exp\left(\frac{d}{\Lambda \sin \theta \cos \varphi}\right)} \right] d\varphi \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

其中 m 为电子质量, Λ 为电子的平均自由程, h 为普朗克常数.

基于(9)和(12)式即可给出多晶块材热电材料的理论预测公式.

4 结果及讨论

为了验证本文的模型, 我们计算了四边形截面晶粒情况下不同晶粒尺寸的 Seebeck 系数. 以多晶 CoSb_3 块材为例, 取电子平均自由程为 $\Lambda=85 \text{ nm}$, 其符合化合物半导体中电子的平均自由程的取值范围^[22], 电子透射率 $T_s=0.3$, 对于温度为 300 K 时, 将

理论结果与实验结果进行比较, 两者较为吻合(图 2), 表明本模型可以准确有效地描述 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应.

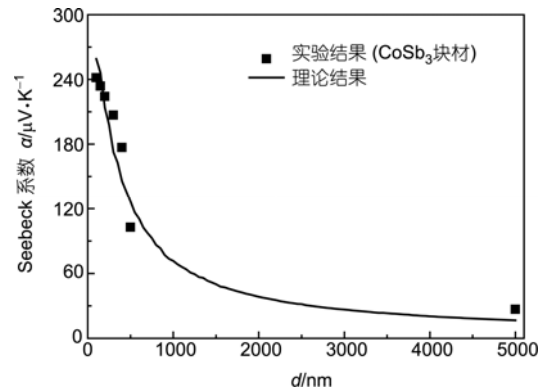


图2 本文模型与 CoSb_3 实验结果^[17]的比较

从图 2 可以看出, 在晶粒尺寸较大的范围内, 晶粒的尺寸效应不是很明显, 随着晶粒尺寸的不断减小, Seebeck 系数不断增大, 尤其当晶粒尺寸小于 $2 \mu\text{m}$ 以后, Seebeck 系数的增加更加明显, 即尺寸效应很明显.

基于(9)和(12)式我们进一步从理论角度给出了温度对 Seebeck 系数的影响(图 3). 由图 3(a)可以看出, 随着晶粒尺寸的不断增大, 温度的影响会越来越明显. 这是由于晶粒尺寸小的时候, 电子的晶界散射比较强, 其影响要大于温度的影响, 随着晶粒尺寸的增大, 电子的晶界散射的影响会越来越小, 而温度的影响会越来越大. 在相同晶粒尺寸下, 由图 3(b)可见在 $300\sim 800 \text{ K}$ 之间, Seebeck 系数的值先增大后减小, 由此可以确定, 在此区间内, Seebeck 系数存在最大值.

为了进一步讨论材料物理参数对多晶材料 Seebeck 系数晶粒尺寸效应的影响, 图 4 给出了透射率对不同晶粒尺寸的多晶材料 Seebeck 系数的影响. 可以看出, Seebeck 系数随着透射率的增大而增大, 这是由于高透射率意味着更多的电子穿越晶界势垒. 同时还可以看出, 在晶粒尺寸较大的时候, 透射率的影响不是很明显, 但随着晶粒尺寸不断减小, 透射率对 Seebeck 系数尺寸效应的影响会越来越明显. 这是由于电子晶界透射率与晶界散射密切相关, 晶粒尺寸较大时, 晶界散射对电子分布影响较弱, 故透射率

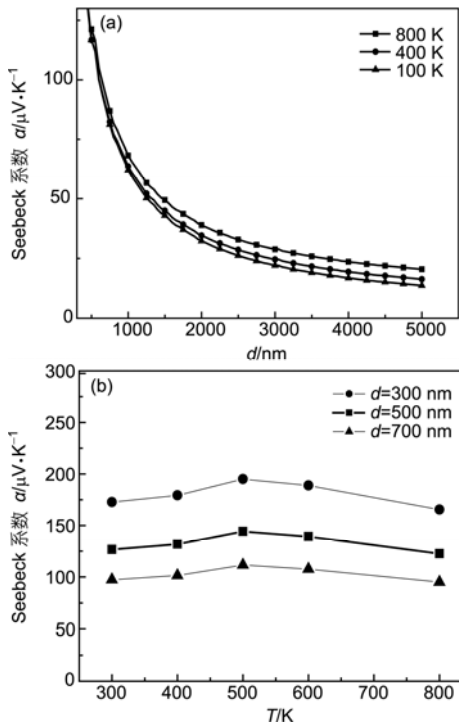


图 3 不同温度下 Seebeck 系数随晶粒尺寸的变化(a)及不同晶粒尺寸下 Seebeck 系数与温度的关系(b)

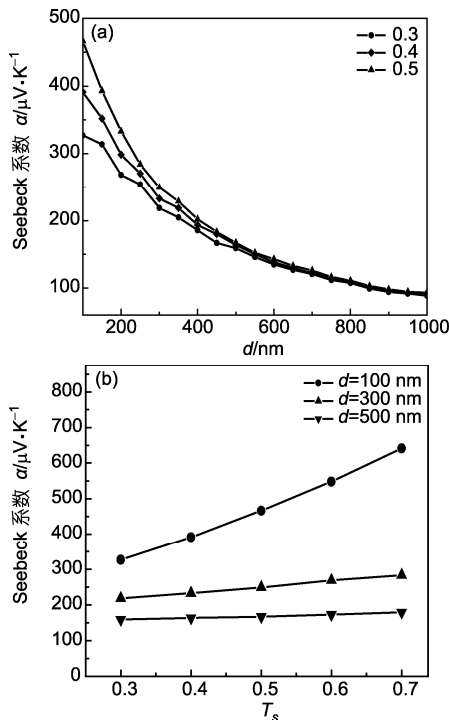


图 4 不同透射率下 Seebeck 系数随晶粒尺寸的变化特征曲线(a)及不同晶粒尺寸下 Seebeck 系数与电子透射率的变化特征曲线(b)

对电子运输的影响不明显, 而随着晶粒尺寸减小, 晶界散射对电子分布的影响增强, 透射率对电子运输的影响逐渐加强, 进而对 Seebeck 系数的尺寸效应的影响也越来越明显.

图 5 给出了不同电子平均自由程对 Seebeck 系数随晶粒尺寸的变化规律的影响. 由于电子平均自由程反映晶粒内部电子被缺陷散射的程度, 电子散射越强, 电子平均自由程越小, Seebeck 系数就越小. 同时, Seebeck 系数存在尺寸效应的晶粒尺寸范围也与电子平均自由程有关, 电子平均自由程越大, 晶粒尺寸效应越明显, 即存在尺寸效应的晶粒尺寸范围越大.

通过以上的比较不难看出, Seebeck 系数的晶粒尺寸效应与材料的物理参数(如晶界透射率以及电子平均自由程)有着密切的关系. 同时, 还可发现晶粒尺寸越小, Seebeck 系数的尺寸效应越明显.

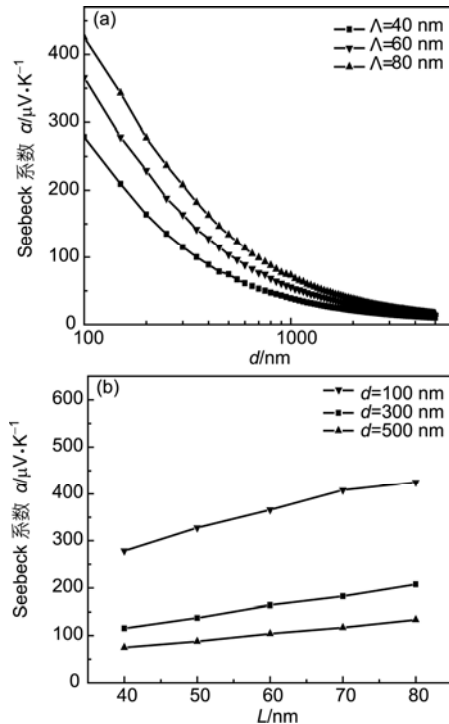


图 5 不同电子平均自由程下块材多晶热电材料 Seebeck 系数与晶粒尺寸的关系(a)及不同晶粒尺寸的 Seebeck 系数随电子平均自由程的变化特征(b)

5 结论

本文针对多晶块材热电材料的晶粒尺寸对 Seebeck 系数的影响, 在材料各向同性假设的前提下考虑晶粒在纳米量级上的界面效应, 将晶界散

射作为晶粒边界条件, 通过 Boltzmann 输运方程得到 Seebeck 系数的表达式. 通过数值计算, 我们将理论结果与实验结果进行了比较, 讨论了 Seebeck 系数与晶粒尺寸、温度、透射率以及电子平均自由程之间的关系. 结果表明, 本文的理论模型能够有效地描述 Seebeck 系数的晶粒尺寸效应, 同时得到 Seebeck 系

数随晶粒尺寸的减小而增大, Seebeck 系数的晶粒尺寸效应与透射率以及电子平均自由程也有密切的联系. 本文的模型为相关的热电材料 Seebeck 系数的实验研究和热电材料的制备等提供了理论依据, 对于热电材料结构和器件的优化设计及应用等具有重要的意义.

参考文献

- 1 Tritt T M. Thermoelectrics run hot and cold. *Science*, 1996, 272: 1276—1277[[doi](#)]
- 2 Tritt T M. Thermoelectric materials: Holey and unholey semiconductors. *Science*, 1999, 283: 804—805[[doi](#)]
- 3 Seebeck T J. Magnetic polarization of metals and minerals. *Abhandlungen der Deutschen Akademieder Wissenschaften zu Berlin*, 1823, 265
- 4 Rowe D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995
- 5 Birringer R, Gleiter H, Klein H P, et al. Nanocrystalline materials—an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Phys Lett*, 1984, 102A: 365—369
- 6 Snyder G J, Tobrer E S. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 105—114[[doi](#)]
- 7 Han L, Tang X F, Su Z, et al. Preparation and thermoelectric properties of high performance Sb additional $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$ bulk materials with nanostructure. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 202114[[doi](#)]
- 8 Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New direction for low-Dimensional thermoelectric materials. *Adv Mater*, 2007, 19: 1043—1053[[doi](#)]
- 9 Yang Y, Chen G. Thermal conductivity modeling of core-shell and tubular nanowires. *Nano Lett*, 2005, 6: 1111—1115[[doi](#)]
- 10 Bietsch A, Michel B. Size and grain-boundary effects of a gold nanowire measured by conducting atomic force microscopy. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3346[[doi](#)]
- 11 Durkan C, Welland M E. Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys Rev B*, 2000, 61: 14215—14218[[doi](#)]
- 12 Kästle G, Boyen H G, Schröder A, et al. Size effect of the resistivity of thin epitaxial gold films. *Phys Rev B*, 2004, 70: 165414
- 13 Hyltdgaard P, Mahan G D. Phonon superlattice transport. *Phys Rev B*, 1997, 56: 10754—10757[[doi](#)]
- 14 Kuitun A, Balandin A, Wang K L. Modification of the lattice thermal conductivity in silicon quantum wires due to spatial confinement of acoustic phonons. *Superlatt Microstruct*, 1999, 26: 181—193[[doi](#)]
- 15 Zheng X J, Zhu L L, Zhou Y H, et al. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 242101[[doi](#)]
- 16 Zhu L L, Jin K, Zheng X J. Effect of quantum transport on the resistivity of metal nanocrystalline materials in an electric field. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 103108[[doi](#)]
- 17 余柏林, 祁琼, 唐新峰, 等. 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响. *物理学报*, 2005, 54: 5763—5768
- 18 Sondheimer E H. The mean free path of electrons in metals. *Adv Phys*, 2001, 50: 499—537[[doi](#)]
- 19 冯文修. *半导体物理学基础教程*. 北京: 国防工业出版社, 2005
- 20 Ishida A, Cao D, Morioka S, et al. Enhanced Seebeck coefficient in EuTe/PbTe [100] short-period superlattices. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 182105[[doi](#)]
- 21 黄昆原著, 韩汝琦改编. *固体物理学*. 北京: 高等教育出版社, 1988
- 22 任敏, 陈培毅. 介观系统中的电导量子化. *微纳电子技术*, 2005, 2: 49—54