

二元金属硫化物热电材料

葛振华 赵昆渝 李俊 著

4



科学出版社

二元金属硫化物热电材料

葛振华 赵昆渝 李俊 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

热电(温差电)材料是利用固体内部载流子和声子的传输与相互作用,实现热能和电能直接转化的一类新型的功能材料。以 n 型和 p 型热电材料组成的热电器件具有结构轻便、简单、无活动部件、无需维护、无噪声、环境友好、安全稳定等优点,近年来受到广泛关注。热电转换技术作为一种新的清洁能源技术,能够有效地提高能源综合利用率,特别是在工业废热发电、汽车尾气余热回收、太阳能光电光热复合发电、无氟制冷等方面具有广泛的应用前景,对缓解能源危机具有积极的作用。本书以二元硫化物特别是硫化铋和硫化铜为重点,介绍热电材料的基本理论、制备方法、测试手段等,并深入解读硫化铋和硫化铜热电材料的性能优化方法。

本书可供热电材料专业高年级研究生或者从事研究的工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

二元金属硫化物热电材料/葛振华, 赵昆渝, 李俊著. —北京: 科学出版社, 2016.6

ISBN 978-7-03-048605-9

I. ①二… II. ①葛… ②赵… ③李… III. ①金属-硫化物-热电转换-功能材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 125444 号

责任编辑: 张 析/责任校对: 何艳萍

责任印制: 张 伟/封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第一版 开本: 720×1000 B5

2016年6月第一次印刷 印张: 8 1/4

字数: 154 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

进入 21 世纪以来,随着全球工业化进程的迅猛加快,人类社会剧增的能源需求与濒临枯竭的煤炭、石油等传统能源之间的矛盾日益突出,直接掣肘工业和社会发展。此外,消耗传统能源(如煤炭、石油等化石燃料)会大量排放 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 等物质而引发温室效应和酸雨等严重的环境问题,进一步影响全球气候和污染水土资源,从而严重危害人类的身体健康和生活质量。因此,世界各国高度重视对新型环保能源材料的开发与应用,这不仅关系到能源安全,也关系到生态文明建设。

另外,一直存在着的能源浪费(使用效率低)问题也亟待解决。根据美国能源部对初级能源消耗的估算,约超过 55% 的能源最终以废热的形式被释放到环境中;而我国每年排放工业废热也超过十万亿千瓦时,约占我国能源消耗总量的 50%。这些未被有效利用的能源主要以废热形式释放于环境中,主要包括工业余热和废热、汽车等交通工具尾气废热、市政固体废物焚烧等,具有能量密度小、数量大、分散度广、温度不稳定等特点,从而导致再利用可能性低。此外,太阳每年向地球辐射的能量大约为 3×10^{24} J,相当于约 7.2×10^5 亿 t 标准油,大约是目前全球每年能耗的 6000 倍。但太阳能 55% 的部分是不能被光伏材料转化利用的长波长能量(辐射热形式)。

以上未被充分利用的能量——“热”(工业废热、汽车尾气余热以及太阳能的长波长辐射热等)为热电材料的应用推广提供了契机,是因为热电材料可以实现热与电间的相互转换,从而变“废”为宝,实现能源再利用,同时提高能源利用率。运用热电材料制成的热电元器件还具以下优点:①无需使用传动部件;②工作时无噪声、无排弃物;③与太阳能、风能、水能等可再生能源的利用一样,对环境没有污染;④材料服役状态稳定,使用寿命长,因此热电材料是具有广泛应用前景的环境友好型功能材料。研究和开发新型热电材料及热电元器件,发展废热再利用技术,对提高能源利用率、减少对化石能源的依赖及缓解传统能源引起的环境问题有着重要意义。

热电材料的热电转换效率由无量纲热电优值 ZT 表示, ZT 越大则转换效率越高,一般认为 $ZT > 1$ 的热电材料可以付诸工业化。最新的研究结果表明,具有明显各向异性的 SnSe 单晶材料在 b 轴方向上取得了 ZT 值 $\sim 2.62@923$ K,是目前报道的块体热电材料的最高值,因此 SnSe 体系热电材料引起了国内外的广泛关注。然而,众所周知,单晶材料的机械性能较差、制备条件苛刻、不适宜大规模

生产；而多晶材料虽然电学性能欠佳，但其机械性能好、制备工艺简单、生产效率高等优点是单晶不能比拟的。因此，研究多晶 SnSe 的热电性能更具科学意义和工业化价值。

本书以二元硫化物特别是硫化铋和硫化铜为重点，介绍热电材料的基本理论、制备方法、测试手段等，并深入解读硫化铋和硫化铜热电材料的性能优化方法，为理工类高年级研究生或者从事热电材料研究的工作者提供借鉴。

著 者

2016年3月于昆明

缩写和符号说明

A : 截面积

e : 电子电荷量

E : 电场

E_F : 费米能级

E_g : 禁带宽度

h : 普朗克常量

I : 电流

k : 导热系数

k_B : 玻耳兹曼常量

k : 波矢

l : 平均自由程

M : 质量

m^* : 有效质量

m_0 : 静止质量

n : 载流子浓度

N : 阿伏伽德罗常量

P : 电功率

Q : 热量

Q_c : 制冷量

R : 电阻

s : 散射因子

T : 温度

R_H : 霍尔系数

Z : 温差电优值

α : 赛贝克系数

β : 汤姆孙系数

ϵ : 介电常数

φ : 发电效率

η : 制冷效率

σ : 电导率

v : 速度

κ : 热导率

π : 珀尔帖系数

ξ : 简约费米能级

ξ_g : 简约能带宽度

μ : 迁移率

目 录

前言

缩写和符号说明

1 引言	1
2 绪论	3
2.1 热电效应	3
2.1.1 Seebeck 效应	3
2.1.2 Peltier 效应	4
2.1.3 Thomson 效应	5
2.1.4 热电转换效率及热电优值	6
2.2 热电传输原理	7
2.2.1 载流子的传输特性	7
2.2.2 固体的热传导	9
2.2.3 热电材料的优化和性能增强	11
2.3 热电材料研究进展	12
2.3.1 高性能热电材料	13
2.3.2 硫化物热电材料研究进展	16
2.3.3 硫化铋和硫化铜材料	17
3 硫化物热电材料的制备方法	19
3.1 样品的制备	19
3.1.1 粉末的合成	19
3.1.2 块体的烧结	20
3.2 样品的表征	21
3.2.1 体密度测定	21
3.2.2 热重-差热分析	21
3.2.3 X 射线衍射分析	21
3.2.4 电子探针显微分析	22
3.2.5 X 射线荧光分析	22
3.2.6 场发射扫描电镜分析	22
3.2.7 高分辨透射电镜分析	22
3.2.8 霍尔系数测试	22

3.2.9	电导率和 Seebeck 系数测试	23
3.2.10	热导率测试	24
4	硫化铋块体热电材料的制备及其热电性能	25
4.1	MA 工艺对硫化铋热电性能的影响	25
4.1.1	MA 工艺对相结构影响	25
4.1.2	MA 工艺对 Bi_2S_3 块体微观结构的影响	28
4.1.3	MA 工艺对 Bi_2S_3 块体电传输性能影响	29
4.2	SPS 温度对硫化铋热电性能的影响	33
4.2.1	Bi_2S_3 粉体的 DTA-TG 分析	33
4.2.2	烧结温度对 Bi_2S_3 块体相结构的影响	33
4.2.3	烧结温度对 Bi_2S_3 块体微观结构的影响	34
4.2.4	烧结温度对 Bi_2S_3 块体电传输性能的影响	35
4.2.5	烧结温度对 Bi_2S_3 块体热传输性能及 ZT 值的影响	37
4.3	本章小结	39
5	硫化铋热电材料的组成优化	40
5.1	Ag 掺杂硫化铋块体材料的制备及其热电性能	40
5.1.1	Ag 掺杂 Bi_2S_3 粉体和块体的相结构	40
5.1.2	Ag 掺杂 Bi_2S_3 块体的微观结构	42
5.1.3	Ag 掺杂 Bi_2S_3 块体的电传输性能	43
5.1.4	Ag 掺杂 Bi_2S_3 块体的热传输性能及 ZT 值	45
5.2	微量 Cu 掺杂的纳米结构硫化铋块体材料热电性能	46
5.2.1	微量 Cu 掺杂的 Bi_2S_3 块体的相结构	46
5.2.2	微量 Cu 掺杂的 Bi_2S_3 块体的微观结构	48
5.2.3	微量 Cu 掺杂 Bi_2S_3 块体的电传输性能	49
5.2.4	微量 Cu 掺杂 Bi_2S_3 块体的热传输性能及 ZT 值	51
5.2.5	微量 Cu 掺杂 Bi_2S_3 块体的 HRTEM 表征	51
5.3	本章小结	54
6	硫化铋热电材料的微观结构调控	55
6.1	硫化铋单晶纳米结构粉体的水热合成	55
6.1.1	以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为硫源制备硫化铋粉体	55
6.1.2	以 Na_2S 为硫源制备硫化铋纳米粉体	58
6.2	织构的硫化铋多晶热电块体的制备及电传输性能各向异性	62
6.2.1	以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为硫源合成的粉体制备织构的块体材料	62
6.2.2	以 Na_2S 为硫源合成的粉体制备织构块体材料	67
6.3	具高速电子通道的硫化铋热电材料的设计	72

6.3.1	原料粉体和烧结后的块体的相结构	73
6.3.2	原料粉体和烧结后的块体的微观结构	74
6.3.3	不同纳米棒含量硫化铋块体的电传输性能	76
6.3.4	不同纳米棒含量硫化铋块体的热传输性能	78
6.4	本章小结	80
7	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体材料的合成及其热电性能	81
7.1	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的 MA+SPS 合成及其热电性能	81
7.1.1	MA 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 粉体和 SPS 烧结后块体的相结构	81
7.1.2	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 粉体及不同 SPS 温度下烧结块体的微观形貌	82
7.1.3	不同 SPS 温度烧结的块体 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的电传输性能	82
7.1.4	不同 SPS 温度烧结的块体 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的热传输性能及 ZT 值	85
7.2	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的 HS+SPS 合成及其热电性能	86
7.2.1	HS 法合成粉体相结构及合成机理	86
7.2.2	HS 法合成粉体的微观形貌	87
7.2.3	HS+SPS 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的相结构	89
7.2.4	HS+SPS 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的微观形貌	91
7.2.5	HS+SPS 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的电传输性能	91
7.2.6	HS+SPS 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的热传输性能及 ZT 值	93
7.3	本章小结	94
8	硫化铜块体热电材料的组成优化	95
8.1	Bi 掺杂 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体的制备及热电性能	95
8.1.1	Bi 含量对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体相结构的影响	95
8.1.2	Bi 掺杂量对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体微观结构的影响	97
8.1.3	Bi 含量对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体电传输性能的影响	98
8.1.4	Bi 掺杂量对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 块体对热传输性能分析及 ZT 值的影响	101
8.2	$\text{Cu}_{2-x}\text{S}(x=0, 0.04, 0.1)$ 块体的热电性能	102
8.2.1	Cu_{2-x}S 块体的相结构及微观结构	103
8.2.2	Cu_{2-x}S 块体的电传输性能	104
8.2.3	Cu_{2-x}S 块体的热传输性能及 ZT 值	108
8.2.4	Cu_{2-x}S 块体的 HRTEM 表征	108
8.3	本章小结	110
	参考文献	111
	致谢	121

1 引 言

21 世纪的今天,科技日新月异,人类的生存条件得到不断改善的同时,也极大地影响了自然。人类不断增加的物质需求与几近枯竭的化石能源和日益恶化的自然环境之间的矛盾越来越突出。发展环境友好型、能源集约型的新技术、新材料、新能源是解决这一突出矛盾的有效途径。

热电(温差电)材料是利用固体内部载流子和声子的传输与相互作用实现热能和电能直接转换的一类新型的功能材料。以 n 型和 p 型热电材料组成的热电器件具有结构轻便、简单、无活动部件、无需维护、无噪声、环境友好、安全稳定等优点,近年来受到广泛关注^[1-4]。热电转换技术作为一种新的清洁能源技术,能够有效地提高能源综合利用率,特别是在工业废热发电、汽车尾气余热回收、太阳能光电光热复合发电、无氟制冷等方面具有广泛的应用前景,对缓解能源危机具有积极的作用。

热电材料具有热电效应。热电效应是由德国科学家赛贝克(Seebeck)在 1821 年首次发现的,他意外地发现当给一个由异种金属组成的闭合回路的一端加热时,旁边的小磁针发生了偏转,原因是闭合回路因两端温差造成了冷端和热端的载流子不均匀扩散,导致回路中产生了电流。这一发现掀开了热电材料研究的序幕,但早期的热电材料大多是金属,Seebeck 系数很低,只能被用作热电偶,即通过监测电压变化来监测温度。20 世纪 50 年代,Loff 提出了半导体热电理论,一大批性能优异的半导体热电材料,如碲化铋、碲化铅、硅锗合金等涌现出来,极大地开拓了热电材料的应用领域。

有研究表明 ZT 值大于 1 的热电材料制成器件可以将大约 8% 的废热、余热转换成电能。美国热电设备制造商 BSST 和通用汽车(GM)公司的全球研究中心独立研制出热电发电机,并将其应用在宝马、雪佛兰等高档轿车上,虽然目前实际的转换效率还比较低,但作为环保和高能效概念车已经被市场接受。随着外太空探测的发展和在地球上难以到达的环境中进行勘察,需要一类具有自身供能并无需照看的供电系统,热电发电能够满足这样的要求。放射性同位素供电的热电发电系统(RTG)是目前外太空探测器的唯一供电来源,已经被美国国家航空航天局用于“旅行者号”和“好奇号”火星探测器上。美国麻省理工学院(MIT)的陈刚教授和波士顿学院的任志峰教授创立的 GMZ Energy 公司发展了一种高效、低成本的太阳能热电转换装置,目前他们已经在无锡建立了独资公司,将太阳能热电转换装置与普通的太阳能热水器相结合,充分利用太阳能热水器不使用时积蓄的热

量与外界环境的温差发电，提高了太阳能的利用率，使得太阳能热水器的家庭用户在享用热水的同时还能源源不断地储蓄电能为家用电器供电。

热电制冷技术是利用赛贝克(Seebeck)效应的逆效应，即珀尔帖(Peltier)效应的一种电子制冷技术，具有无污染、无液态制冷剂、无活动部件、无噪声、尺寸可控、精确控温、响应时间短等诸多优点，在晶体管、激光器、精密电阻元件、精细集成电路的冷却以及冷敷仪、冷冻切片机、冷冻便携箱、冷热两用冰箱等方面有应用广泛^[5-8]。

随着能源危机和环境问题的凸显，美国、日本等发达国家已经将热电材料的开发和热电技术的拓展列为国家中长期发展计划，予以重点支持。我国的 863 计划、973 计划也对热电材料的发展给予有力的支持。目前，热电材料的研究主要围绕以下三个问题：①开发新的、廉价的、环境友好的热电材料体系；②提高现有材料的热电性能和稳定性，以获得更高的热电转换效率；③热电器件的开发和热电转换技术的实用化。

目前，已经商业化使用的热电材料如 Bi_2Te_3 、 PbTe 等材料，都面临着共同的问题：原料昂贵、稀有、毒性大。本书研究硫化物体系热电材料，选取廉价、毒性小的 S 元素替代 Te 元素，开发了 n 型硫化铋基和 p 型硫化铜热电材料，通过组元优化和微观结构调控等技术大幅提高了其热电性能，揭示了提升热电性能的物理机制，为硫化物热电器件的制备和实际应用奠定了基础。

2 绪 论

2.1 热 电 效 应

热电材料具有热电效应，热电效应包含三个效应：赛贝克(Seebeck)效应、珀尔帖(Peltier)效应和汤姆孙(Thomson)效应。

2.1.1 Seebeck 效应

Seebeck 效应是热能(温差)转换成电能的效应，如图 2-1 所示，当两个异种导体两端相接组成一个闭合回路，如果两个结点处于不同的温度，闭合回路中会产生电流，称为温差电流。这种闭合回路就组成了温差电偶，产生电流的电动势是由温度的差异决定的，称为温差电动势。1821 年，德国科学家 Seebeck 首先发现了该现象，并称之为 Seebeck 效应^[2]。

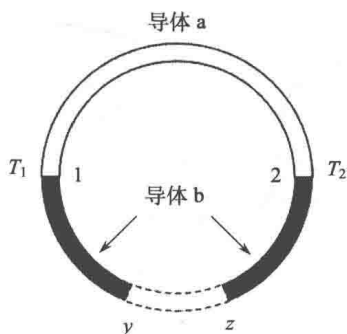


图 2-1 Seebeck 效应示意图

温差电动势率定义为

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{ab}}{\Delta T} \quad (2-1)$$

式中， ΔT 为两个结点的温差； V_{ab} 为两节点处的电动势； α 为 Seebeck 系数，也可以用 S 表示，是由材料的本身性质决定，单位是 $V \cdot K^{-1}$ 。金属的 Seebeck 系数一般较小，只有 $10^{-6} V \cdot K^{-1}$ 左右；半导体的 Seebeck 系数较大，可以达到 $10^{-4} V \cdot K^{-1}$ 以上^[9]。

Seebeck 效应可以用作发电，如图 2-2 所示。将 p 型和 n 型的半导体材料组

成 p-n 结，并将 p-n 结的两端置于不同的温度中，Seebeck 效应将在这两端产生温差电动势，用导线引出电流可以用来发电，使图中的小灯泡发光。

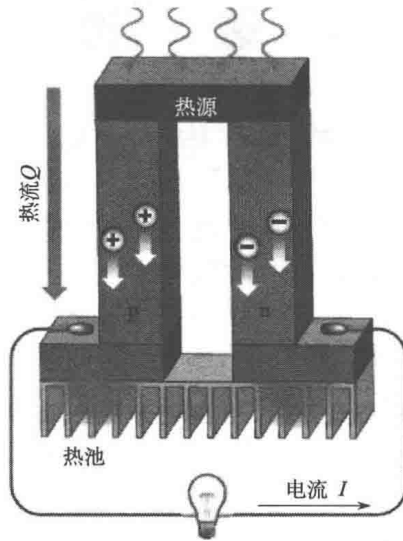


图 2-2 基于 Seebeck 效应的热电发电模型

2.1.2 Peltier 效应

Peltier 效应是 Seebeck 效应的逆效应，是把电能直接转换为热能(温差)的效应。如图 2-3 所示，当两个异种导体连通以后，通入电流，在两个结点处会出现一端发热、一端吸热的现象，这个效应是 1834 年法国科学家 Peltier 首先发现的，称为 Peltier 效应^[2]。

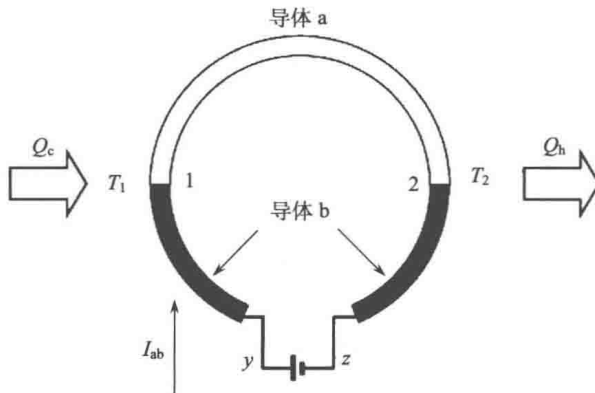


图 2-3 Peltier 效应示意图

研究发现,吸收或者放出的热量(Q)只与材料本身的性质和结点的温度有关,且满足以下关系:

$$\frac{dQ}{dt} = I\pi_{ab} \quad (2-2)$$

式中, π_{ab} 称为 Peltier 系数, 单位是 V; t 为时间; I 为导体中通过的电流。

应用 Peltier 效应可以制冷, 如图 2-4 所示。在 p 型和 n 型的半导体材料中通入电流, 半导体材料的一端会吸热, 一端会放热, 其吸热端可以用作制冷。

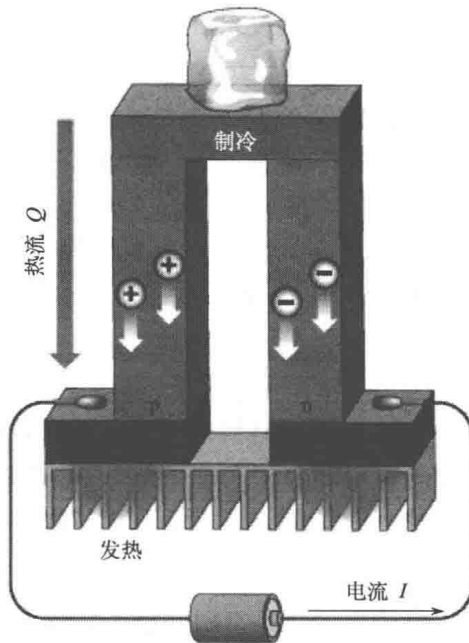


图 2-4 基于 Peltier 效应的热电制冷模型

2.1.3 Thomson 效应

Thomson 效应并不是一个独立的热电效应, 而是在用热力学方法分析 Seebeck 效应和 Peltier 效应的基础上提出的^[10]。当在存在温度梯度的均匀导体中通电流时, 导体中除产生与电阻有关的焦耳热以外, 还要吸收或者放出一部分热量, 这部分热量称为 Thomson 热, 满足以下关系:

$$\beta = \frac{Q}{I\Delta T} \quad (2-3)$$

式中, β 为 Thomson 系数, 单位是 $V \cdot K^{-1}$ 。Thomson 效应与 Peltier 效应相似, 不同之处在于 Peltier 效应中的电势差是由异种导体中不同载流子的势能差引起

的,而 Thomson 效应中的势能差是由相同导体中的载流子随温度不同而能量不同引起的。

Thomson 系数是 Thomson 采用热力学原理分析 Seebeck 系数和 Peltier 系数之间的关系式导出的,因此这三个参数不独立,而是相互关联的, Thomson 给出^[9-11]:

$$\alpha_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (2-4)$$

$$\frac{d\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} \quad (2-5)$$

式(2-4)和式(2-5)称为开尔文关系,最早由平衡热力学理论近似求出,其严格推导需要从非可逆力学理论求解。迄今,对众多的金属和半导体材料的实验研究证实了开尔文关系的正确性。Seebeck 系数在实验上比较容易获得准确的测量值,而 Peltier 系数则在实验上很难测量,因而可以根据测量的 Seebeck 系数和开尔文关系求出材料的 Peltier 系数。

虽然热效应表现在结点处,但整个效应的作用过程贯穿材料本身,因而,它们不是表面和界面效应,而是体效应。

2.1.4 热电转换效率及热电优值

热电材料作为一种能源转换材料,其热电转换效率一直颇受关注。应用热电效应制冷或发电,同时材料本身将会产生焦耳热,即热电效应作用时,材料与环境热量的变化由传导热、焦耳热和热电效应热三部分组成,建立包括这三种现象的方程,可以求出最大制冷和发电效率^[9-11]:

$$\eta_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - T_2 / T_1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + 1} \quad (2-6)$$

$$\phi_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - 1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + T_1 / T_2} \quad (2-7)$$

T_1 、 T_2 、 \bar{T} 分别为低温端、高温端以及平均温度。 Z 为约费(Ioffe)提出的一个衡量热电器件热电性能的参数,单位是 T^{-1} :

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (2-8)$$

式中, α 为材料的 Seebeck 系数; σ 为材料的电导率; κ 为材料的热导率; $\alpha^2 \sigma$ 称为材料的功率因子,用以衡量材料的电传输性能。 ZT 值为一无量纲的数值,称为热电材料的无量纲优值。由式(2-6)和式(2-7)可知,热电材料的能量转换效率与 ZT 值呈增函数关系,具有高的 ZT 值才能具有较高的热电转换效率。而寻找具有高 ZT 值的热电材料,即寻找同时具有高电导率、Seebeck 系数和低热导率的材料。如图 2-5 所示,热电转换效率随着 ZT 值的增大和温差的增大而增大。当 ZT 值大

于 1 时, 250 K 的温差可获得 8% 左右的热电转化效率, 因此, 通常认为 ZT 值大于 1 或接近 1 的热电材料才具有商业应用价值。假如 ZT 值能达到 10, 温差 500 K 时, 热电转换效率将接近 35%, 逼近卡诺热机效率, 具有非常可观的效益。因此, 提高材料的 ZT 值仍是目前热电材料发展的关键问题之一。

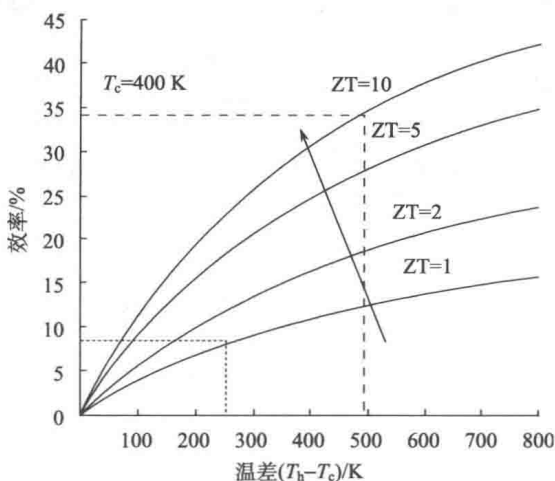


图 2-5 热电转换效率与温差及 ZT 值的关系

2.2 热电传输原理

热电效应是电能和热能相互转换的效应, 其本质是固体中晶格声子和载流子的输运及相互作用。在 2.1 节已经叙述过, 热电材料的能量转换效率只和材料所处环境温度和其本身性质(电导率、Seebeck 系数及热导率)有关, 这三个参数的物理本质正是由晶格声子和载流子的输运机制决定的。因此, 现代固体理论从微观上对三个参数进行了细致的物理分析, 并给出了相应的数学表达式。

2.2.1 载流子的传输特性

没有外场时, 晶体中的载流子处于平衡态, 遵循费米-狄拉克(Fermi-Dirac)分布, 晶体中无载流子定向运动; 当对晶体施加一个外加电场, 晶体中出现沿外场方向的移动电荷, 形成电流。由于实际晶体中存在各种缺陷, 破坏了晶体的周期势场, 所以定向移动过程中的载流子受到晶格热振动、缺陷、杂质等的散射, 载流子的运动速度达到一个平衡值, 其过程可以用玻耳兹曼(Boltzmann)方程来描述。平衡态下只有电场和温度梯度下的玻耳兹曼方程为^[10]

$$-\frac{f(E) - f_0(E)}{\tau(k)} = v(k) \cdot \nabla_r f(k, r) + \left(\frac{dk}{dt} \right) \cdot \nabla_k f(k, r) \quad (2-9)$$

式中, $f(E)$ 为 Fermi 函数; $f_0(E)$ 为平衡时的 Fermi 函数; $\tau(k)$ 为弛豫时间; k 和 r 分别为载流子的波矢和位移矢量。对于一维的情况, 只有一种载流子时, 取分布 Fermi 函数的一级近似, 得到的电流密度和载流子对热导贡献的表达式分别为

$$j_x = \pm e \left[e \varepsilon_x + T \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] K_1 \pm \frac{e}{T} \frac{dT}{dx} K_2 \quad (2-10)$$

$$W_x = \left[e \varepsilon_x + T \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] K_2 + \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} K_3 - \frac{E_F}{e} j_x \quad (2-11)$$

正负号分别对应空穴和电子, E_F 为 Fermi 能级, ε_x 为外电场。其中

$$K_m = \int_0^\infty \tau u_x^2 g(E) E^{m-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (2-12)$$

式中, u_x 为载流子的漂移速度; $g(E)$ 为载流子能态密度; m 为整数。无温度梯度时, 电导率为

$$\sigma_x = \frac{j_x}{\varepsilon_x} = e^2 K_1 \quad (2-13)$$

Seebeck 系数为

$$\alpha = \frac{W_x}{j_x T} = \mp \frac{1}{eT} \left[\frac{K_2}{K_1} - E_F \right] \quad (2-14)$$

载流子对热导的贡献为

$$\kappa_c = -\frac{W_x}{dT/dx} = \frac{1}{T} \left(K_3 - \frac{K_2^2}{K_1} \right) \quad (2-15)$$

通过求解玻耳兹曼方程, 可以得到与热电材料的性能指数相关的三个参数, 它们与积分 K_m 有关。此积分主要与载流子的分布、半导体的能带结构以及弛豫时间有关。如果假设弛豫时间与载流子的能量之间的关系为

$$\tau = \tau_0 E^s \quad (2-16)$$

其中 s 为散射因子。表 2-1 列出了半导体中不同的散射机制对应的散射因子 s 。

表 2-1 常见的散射机制对应的散射因子

散射 机制	声学 散射因子	光学 声子散射	离化杂质	合金散射	中性 杂质
散射 因子 s	-1/2	1/2	3/2	-1/2	0