

# 纳米陶瓷中限域效应与界面效应对热电性能影响的理论研究\*

张睿智<sup>†</sup> 陈文灏 杨璐娜

(西北大学物理系, 西安 710069)

(2011年12月16日收到; 2012年3月9日收到修改稿)

采用玻尔兹曼输运方程与密度泛函计算相结合的方法, 理论研究了限域效应与界面效应对 SrTiO<sub>3</sub> 纳米陶瓷热电性能的影响. 理论计算的结果表明, 室温下纳米陶瓷的热电优值较单晶有了大幅度提高, 可达到 0.8. 热电优值的提高主要来源于晶粒内的声子限域效应与电子在晶界处的界面能量过滤效应, 电子的限域效应与声子的界面散射效应起到了辅助作用. 本文结论也可推广至其他材料, 因此对高性能热电纳米陶瓷的设计将起到积极的作用.

**关键词:** 热电氧化物, 限域效应, 能量过滤, 界面散射

**PACS:** 72.15.Jf, 81.05.Je

## 1 引言

热电材料可以实现电能与热能之间的相互转换, 且具有体积小, 稳定性高等优点, 因此在废热发电、便携式制冷等方面有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 热电材料的性能由无量纲的热电优值  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  决定,  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  和  $T$  分别是 Seebeck 系数、电导率、热导率和绝对温度 ( $S^2\sigma$  称为功率因子).  $ZT$  值越大, 热电性能越好. 近年来, 纳米化使热电材料的性能获得了大幅度的提升<sup>[2]</sup>, 其物理机制如下. 1) 当纳米材料的尺度与电子或声子的波长相近时, 将产生电子或声子的限域效应, 使其电子结构或声子组态发生变化, 进而影响其输运性质. 已有研究工作证实: 限域的二维电子气大幅提高了 SrTiO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 超晶格的 Seebeck 系数<sup>[3]</sup>; 声子限域可以显著降低 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>Si-Ge 超晶格热导率<sup>[4,5]</sup>. 2) 纳米颗粒会引入大量的界面, 这些界面可以通过两种途径增加  $ZT$  值: 第一, 散射声子, 减小声子的平均自由程, 从而降低晶格热导率<sup>[6]</sup>;

第二, 形成界面势垒引发能量过滤效应, 势垒散射对 Seebeck 系数有负面影响的低能量电子以提高 Seebeck 系数, 进而提高功率因子<sup>[7]</sup>.

本文中, 为获得高性能的纳米热电材料, 我们设计了一种可以同时实现上述几种效应 SrTiO<sub>3</sub>(STO) 纳米晶体陶瓷. 此处选择 STO 的原因是其无毒、不易氧化、成本低廉, 且功率因子较高, 是一类环境友好型的氧化物热电材料<sup>[8,9]</sup>. 纳米陶瓷的几何结构如图 1(a) 所示. 为了计算简化, 文中只考虑晶粒沿着 [001] 方向堆叠的结构, 即简单的“魔方结构”模型. 该模型中, 晶粒由 10% La 掺杂的 STO 组成, 长度为 16 个 STO 晶胞, 在该尺度下可实现声子的限域效应. 晶界由 20% Nb 掺杂的 STO 组成, 厚度为 1—4 个 STO 晶胞, 因为 Nb 掺杂会降低导带底形成量子阱<sup>[10]</sup>, 因此可产生二维电子气, 实现电子的限域效应, 如图 1(b) 所示. 此外, 在纳米陶瓷中, 晶界作为功能界面可以散射声子, 如图 2(a) 所示. 同时, 在晶界附近的空间电荷区可以形成势垒 (图 1(b)), 该势垒可以对电子引起能量过滤效应, 如图 2(b) 所示: 能量低于势垒高度的

\* 国家自然科学基金青年基金项目 (批准号: 11104220)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: FS11107)、陕西省教育厅自然科学基金专项 (批准号: 11JK0522) 和西北大学科学研究基金 (批准号: NS10013) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangrz@nwu.edu.cn

电子被过滤掉, 因为这部分电子对 Seebeck 系数的影响为负, 故该效应可以有效增大 Seebeck 系数及功率因子. 综上所述, 电子、声子的限域效应, 电子的界面能量过滤效应和声子的界面散射效应可以在这个结构中全部实现.

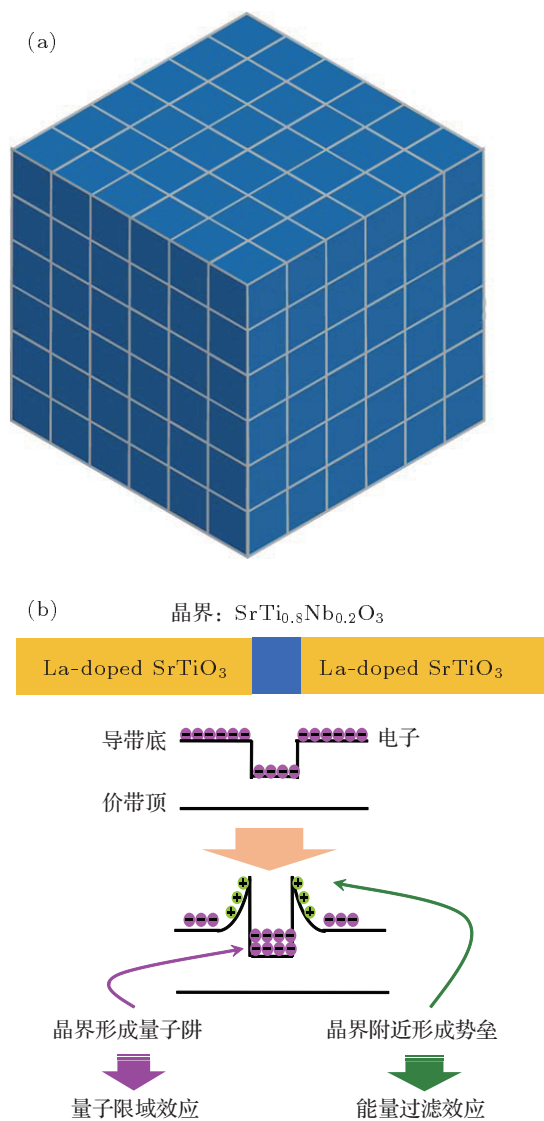


图1  $\text{SrTiO}_3$  纳米陶瓷几何结构 (a) 与能带结构 (b) 示意图, 图 (b) 为晶界附近势垒形成的物理机制. 声子与电子的限域效应分别发生在晶粒与晶界

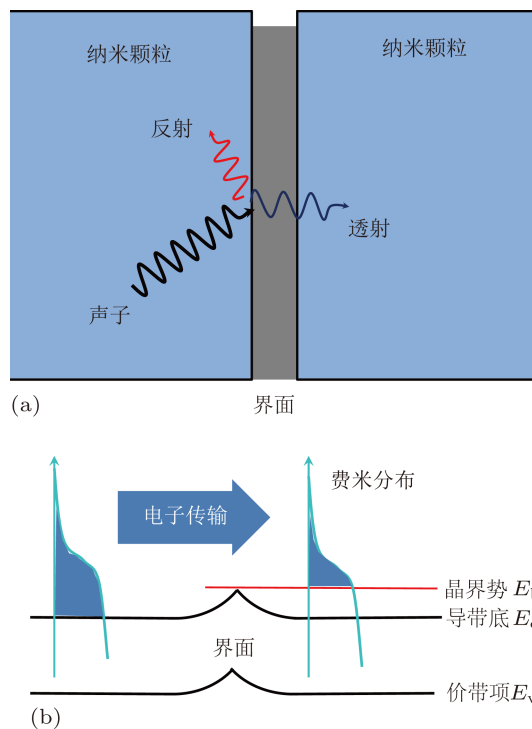


图2 界面对于运输性质的影响 (a) 声子的散射; (b) 界面势垒对电子的能量过滤

## 2 计算方法

在分子运动论中, 晶格热导率可以表示为

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v \lambda \nu, \quad (1)$$

$C_v$ ,  $\lambda$  和  $\nu$  和分别是热容、声子平均自由程和声速. STO 纳米陶瓷的  $C_v$  约等于 STO 单晶, 但 STO 陶瓷的  $\lambda$  和  $\nu$  分别受到界面散射和声子限域的影响. 对于平均自由程  $\lambda$ , 它和声子弛豫时间  $\tau_p$  成正比, 而弛豫时间服从 Matthiessen 定则

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_B}, \quad (2)$$

其中  $\tau_U$ ,  $\tau_d$  和  $\tau_B$  分别是由于对应于声子  $U$  过程散射、缺陷散射和边界散射的声子弛豫时间. 在这里声子  $U$  过程散射和缺陷散射的平均自由程采用实验值, 见表 1<sup>[11-13]</sup>.

表 1 在 300 K 时, 10% La 掺杂 STO 热输运性质<sup>[11-13]</sup>

晶格热导率 $\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	横向声速 $v_T/(\text{m/s})$	纵向声速 $v_L/(\text{m/s})$	热容 $C_v/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3})$	平均自由程 $\lambda/\text{nm}$
6.5	4900	7900	3.47	1.1

边界散射采用 Callaway 方法<sup>[14]</sup>

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{v}{F \cdot D}, \quad (3)$$

其中  $v$  是声速,  $D$  是平均晶粒大小, 在 STO 纳米陶瓷中是 6.3 nm.  $F$  是基于晶界粗糙程度的修正参数,  $0 < F < 1$ ,  $F$  值越大晶界越平滑. 这里取  $F = 1$ , 代表平滑的晶界. 对于声速, 考虑声子限域时, 声子平均群速度为<sup>[4]</sup>

$$v(q) = \frac{\partial \omega_n}{\partial q}, \quad (4)$$

$$\omega_n = v_T \sqrt{\left(\frac{\pi n}{D}\right)^2 + q^2}, \quad (5)$$

其中  $v, \omega, q, v_T, n$  和  $D$  分别是声子群速度、频率、波矢、横向声子速度、量子数和晶粒大小. 因为固体中晶格热导率主要来自于声学声子的贡献, 故此处只考虑声学声子, 即声子平均群速度和 STO 陶瓷中的声速大致相等.

晶粒的电导率和 Seebeck 系数可以运用玻尔兹曼输运理论<sup>[15,16]</sup> 计算得到:

$$S_{GI} = \frac{\int_{E_b}^{\infty} g(E) \tau_e E (E - E_F) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{eT \int_{E_b}^{\infty} g(E) \tau_e E \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}, \quad (6)$$

$$\sigma_{GI} = \frac{2e^2}{3m^*} \int_{E_b}^{\infty} g(E) \tau_e E \frac{\partial f_0}{\partial E} dE, \quad (7)$$

其中  $g(E), E_F, \tau_e, f_0, e, T$  和  $m^*$  分别代表态密度、费米能级、弛豫时间、费米分布、电子电量、温度和电子有效质量, 积分的下限是  $E_b$ , 晶界势垒的高度其物理意义是能量低于势垒的电子对运输过程没有贡献. 对于  $\tau_e$  和  $m^*$ , 采用等式

$$\mu_{Hall} = \frac{e\tau_e}{m^*}. \quad (8)$$

霍尔迁移率  $\mu_{Hall} = 9.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  采用实验测量值<sup>[17]</sup>,  $g(E)$  和  $E_F$  由密度泛函理论计算所得<sup>[18]</sup>, 对于晶界处二维电子气的电导率和 Seebeck 系数, 即  $\sigma_{GB}$  和  $S_{GB}$ , 采用实验值<sup>[19]</sup>. 总电导率和总 Seebeck 系数可由以下表达式给出:

$$\sigma_{total} = \frac{A_{GB}\sigma_{GB} + A_{GI}\sigma_{GI}}{A_{GB} + A_{GI}}, \quad (9)$$

$$S_{total} = \frac{A_{GB}\sigma_{GB}S_{GB} + A_{GI}\sigma_{GI}S_{GI}}{A_{GB}\sigma_{GB} + A_{GI}\sigma_{GI}}, \quad (10)$$

其中  $A, \sigma, S$  和  $\kappa$  分别表示穿过区的面积、电导率、Seebeck 系数和晶格热导率. ZT 值是

$$ZT = \frac{S_{total}^2 \sigma_{total}}{LT \sigma_{total} + \kappa_{Lattice}} T \quad (11)$$

其中  $L = 2.45$  是洛伦兹常数,  $T$  是绝对温度.

### 3 结果与讨论

图 3 给出了计算得到的纳米陶瓷的晶格热导率. 从左到右 5 个点依次为: 从实验数据中得到的 10% La 掺杂 STO 单晶的晶格热导率<sup>[11]</sup>, 只考虑界面散射时的 STO 纳米陶瓷热导率, 只考虑声子限域时 STO 纳米陶瓷热导率, 同时考虑界面散射与声子限域时 STO 纳米陶瓷热导率, 以及用 Cahill 的方法<sup>[20]</sup> 计算得到的 STO 的最低晶格热导率. 其中, 单晶对应于晶粒尺寸无限大, STO 纳米陶瓷的晶粒尺寸为 6.3 nm, 最低热导率对应于晶粒尺寸趋于零. 从图中可以看出, 声子界面散射与声子限域两种效应可以有效地降低 STO 纳米陶瓷的晶格热导率. 其物理机制如下所述. 晶界处的声子界面散射降低了声子的平均自由程: 使用公式 (2), (3) 和表 1 中的数据计算得出, 纳米陶瓷中声子平均自由程是 0.94 nm, 比相应块体材料中的平均自由程 1.1 nm 降低了 15%. 晶粒中的声子限域效应降低了声子的群速度: 使用公式 (4), (5) 和表 1 中的数据计算得出, 纳米陶瓷中的声速为 2422 m/s, 比体材料的值 5570 m/s 降低了 56%. 因此, 图 3 中第 2, 3 个点分别比第 1 个点 (单晶的晶格热导率) 低 15% 和 56%.

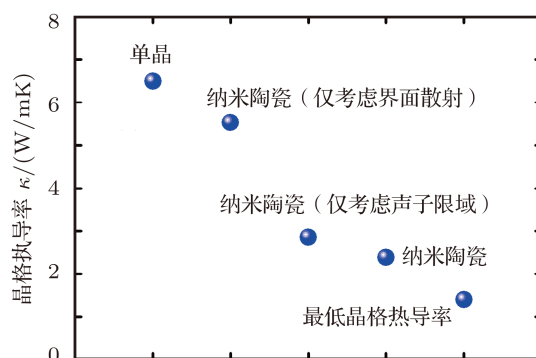


图 3 计算得到的纳米陶瓷的晶格热导率与单晶、最低晶格热导率的对比

当平均自由程和声速都获得后, 可以使用公式 (1) 和表 1 中的数据计算纳米陶瓷的晶格热导率. 计算值比单晶晶格热导率降低了 67%. 依照以上的对于声子群速度和声子平均自由程的讨论, 这种降低主要是来源于声子限域效应, 界面散射的贡献相

对较小. 从图中也可以看出, 计算所得的纳米陶瓷晶格热导率仍稍高于最低晶格热导率. 需要注意的是, 由于我们在公式 (5) 中设定  $F = 1$ , 所以假设晶界是平滑的, 这样计算所得的晶格热导率是过高估计的, 因为 Nb 掺杂会在晶界处导致晶格畸变, 使晶界变得粗糙. 因此, “真实”的晶格热导率应该比计算值更低, 甚至低于最小晶格热导率 [21].

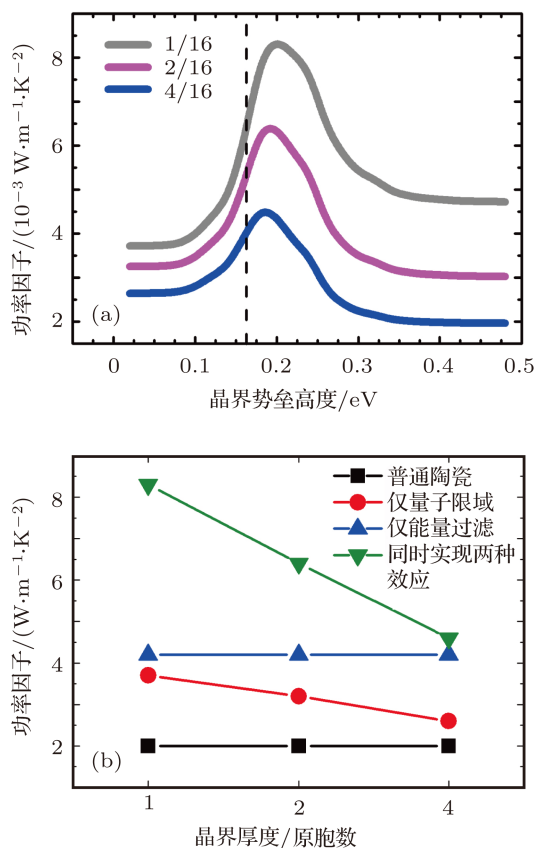


图 4 量子限域效应与能量过滤效应对纳米陶瓷功率因子的影响 (a) 功率因子随晶界势垒高度的变化, 1, 2, 4 表示晶界厚度, 16 表示晶粒大小, 单位均为原胞数; (b) 不同晶界厚度的纳米陶瓷中两种效应对功率因子的影响

图 4(a) 给出了纳米陶瓷的功率因子随晶界厚度和晶界势垒高度的变化曲线. 从图中可以看到两个趋势: 第一, 随着晶界势垒高度的增加, 功率因子先增加, 达到一个极大值, 然后减小; 第二, 功率因子随着晶界厚度的减小而增加. 第一个趋势是因为电子在晶界势垒处的能量过滤效应, 如图 2(b) 所示, 势垒“过滤”掉低能量的电子, 使其对运输过程没有贡献; 而势垒对高能量电子几乎没有影响. 因

为低能量电子对 Seebeck 系数的贡献为负, 因此会使 Seebeck 系数增大; 而参与运输过程的电子数量的减小会使电导率减小. 当势垒高度较低时, 电导率减小的程度小于 Seebeck 系数增加的程度, 因此功率因子增大. 当势垒高度继续增加时, 电导率减小的程度大于 Seebeck 系数增加的程度, 所以功率因子减小. 使功率因子达到最大值的势垒高度即为最佳势垒高度, 一般稍大于晶粒的费米能级, 如图 4(a) 中所示. 第二个趋势是由于电子的限域效应, 随着晶界厚度的减小, 电子限域效应变得越发明显, 这导致功率因子的增加, 如实验中的数据所示: 二维电子气在单层 Nb:STO 晶胞中的限域效应比在 2 层或 4 层中更明显, 因此有更大的 Seebeck 系数及更大的功率因子 [19].

图 4(b) 显示了电子的能量过滤效应与限域效应对纳米陶瓷功率因子的影响. 图中由上至下四条线依次为: 同时考虑能量过滤与限域效应、只考虑能量过滤效应、只考虑限域效应、以及两种效应均不考虑时纳米陶瓷的功率因子. 从图中可以看出, 能量过滤效应与限域效应均有效地提高了纳米陶瓷的功率因子, 能量过滤效应的贡献要高于限域效应. 这是因为晶界在纳米陶瓷中所占体积比较小, 因此晶界电子的量子限域效应对陶瓷热电性能的影响较小.

得到晶格热导率、Seebeck 系数与电导率之后, 即可以通过 (11) 式计算热电优值. 计算得出, 当纳米陶瓷的晶界厚度为一个原胞且晶界势垒高度为最优时, ZT 值最大, 室温下为 0.8, 约为 La 掺杂 STO 单晶值的 8 倍.

## 4 结论

在室温下, 通过实现声子、电子的限域效应, 以及界面处的声子散射和电子的能量过滤, STO 纳米陶瓷的理论计算 ZT 值可以达到 0.8. 在纳米陶瓷中, 电子的限域效应与能量过滤提升了功率因子, 其分别使功率因子提升为单晶的 1.6 倍与 2.3 倍; 声子限域效应与界面散射降低了晶格热导率, 其分别使晶格热导率降低了 56% 与 11%. 四种效应的协同作用使纳米陶瓷的热电性能较之单晶有了大幅度的提高.

- [1] Rowe D M 2006 *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, (New York: CRC Press)
- [2] Dresselhaus M, Chen G, Tang M, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [3] Ohta H, Kim S, Mune Y, Mizoguchi T, Nomura K, Ohta S, Nomura T, Nakanishi Y, Ikuhara Y, Hirano M, Hosono H, Koumoto K 2007 *Nature Mater.* **6** 129
- [4] Balandin A, Wang K L 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6149
- [5] Tripathi M N, Bhandari C M 2007 *Euro. Phys. J. B* **59** 503
- [6] Poude L B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [7] Vashaee D, Shakouri A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106103
- [8] Koumoto K, Wang Y F, Zhang R Z, Fujinami K, Kosuga A, Funahashi R 2010 *Ann. Rev. Mater. Res.* **40** 363
- [9] Zhang R Z, Wang C L, Li J C, Mei L M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7162 (in Chinese) [张睿智, 王春雷, 李吉超, 梅良模 2009 物理学报 **58** 7162]
- [10] Shanthi N, Sarma D D 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2153
- [11] Okuda T, Nakanishi K, Miyasaka S, Tokura Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 113104
- [12] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S 2005 *J. Alloy. Comp.* **392** 306
- [13] Cui D F, Wang H H, Dai S Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 187 (in Chinese) [崔大复, 王焕华, 戴守愚 2002 物理学报 **51** 187]
- [14] Callaway J 1959 *Phys. Rev.* **113** 1046
- [15] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J 2001 *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Development* (Berlin: Springer)
- [16] Yang J, Li H M, Wu T, Zhang W Q, Chen L D, Yang J H 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2880
- [17] Ohta S, Nomura T, Ohta H, Koumoto K 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 034106
- [18] Zhang R Z, Wang C L, Li J C, Zhang J L, Zhao M L, Liu J, Zheng P, Zhang Y F, Mei L M 2010 *Solid State Sci.* **12** 1168
- [19] Mune Y, Ohta H, Koumoto K, Mizoguchi T, Ikuhara Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 192105
- [20] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131
- [21] Kim W, Wang R, Majumdar A 2007 *Nano Today* **2** 40

# Confinement effect and interface effects on the thermoelectric properties of nano-ceramics: theoretical study\*

Zhang Rui-Zhi<sup>†</sup> Chen Wen-Hao Yang Lu-Na

(Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 16 December 2011; revised manuscript received 9 March 2012)

## Abstract

The influences of electron and phonon confinement and interface effects on the thermoelectric performance of SrTiO<sub>3</sub> nano-ceramic are studied by using the Boltzmann transport equations and density functional calculations. Theoretical calculations show that the figure of merit of nano-ceramic is greatly improved up to 0.8 at room temperature. The improvement is due mainly to the phonon confinement effect and the electronic energy filtering effect at the grain boundary. The electron confinement effect and the interface phonon scattering effect play a supporting role. These results may be conducive to the design of high-performance thermoelectric nano-ceramic.

**Keywords:** thermoelectric oxide, quantum confinement, energy filtering, interface scattering

**PACS:** 72.15.Jf, 81.05.Je

---

\* Project supported by Young Scientists Fund of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104220), Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. FS11107), the Special Item Foundation of Educational Committee of Shaanxi Province, China (Grant No. 11JK0522) and Science Foundation of Northwest University, China (Grant No. NS10013).

<sup>†</sup> E-mail: zhangrz@nwu.edu.cn