

重构单抛物带(R-SPB)模型

朱建博

2021年7月24日

目录

01 理论背景

02 模型重构

03 模型应用

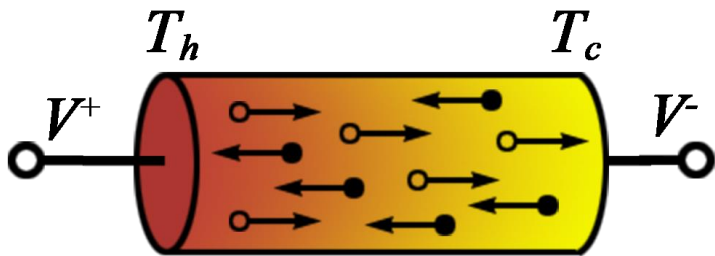
04 计算工具

05 相关文献

○玻尔兹曼输运方程

- 基于半经典的玻尔兹曼方程，我们可以建模载流子在热-电耦合场中的输运行为，并且得到基本热电参数的理论表达。目前实际中广泛应用的抛物带模型、非抛物带模型，以及各种单带模型、双带模型甚至三带模型，都是基于此模型进行各种简化或扩展而来；同时这也是目前第一性原理计算热电输运性质的理论基础。

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= -\kappa \cdot \nabla T + \pi \cdot \mathbf{J} \\ \mathbf{J} &= \sigma(-\nabla V - \mathbf{S} \cdot \nabla T) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \sigma &= q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \\ S &= \frac{1}{qT} \left[\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau E \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE} - \eta \right] \\ \kappa_e &= \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau E^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \\ &\quad - \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau E \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \right]^2}{T \int_{-\infty}^{+\infty} v^2(E) g(E) \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE} \end{aligned}$$

○单抛物带近似*

- 在能带的极值点附近，电子的色散关系可以近似用抛物线来描述($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$)。基于此近似，我们可以得到材料的载流子群速度和态密度随能量的变化关系，简化前面热电参数的表达形式。

○声学声子散射近似

- 在实际材料中，有各种各样的散射机制。在众多散射机制中，有两种散射机制是不可避免的：声学声子散射和电子之间的相互散射。因此，仅存在声学声子散射时的材料迁移率是材料的迁移率上限，对于热电材料的研究具有重要的意义。在形变势理论下，认为声学声子散射强度(τ^{-1})与态密度 $g(E)$ 成反比，从而可以进一步简化前面热电参数的表达形式。

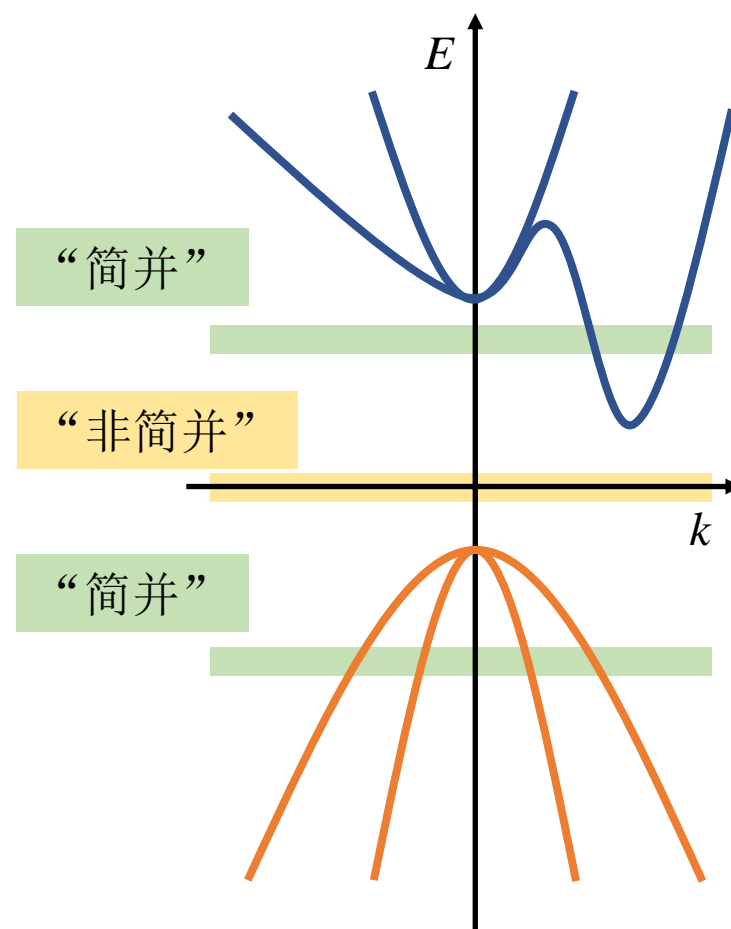
参数	SPB模型简化后的结果
S	$\frac{k_B}{q} \left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)$
n	$\frac{(2m^*k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot F_{1/2}(\eta)$
μ	$\frac{4\pi \hbar^4 q C_1}{m_l^* (2m_b^* k_B T)^{3/2} \Xi^2} \cdot \frac{F_0(\eta)}{3F_{1/2}(\eta)}$
L	$\left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left[3 \frac{F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - 4 \left(\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right)^2 \right]$
r_H	$\frac{3}{4} \frac{F_{1/2}(\eta) F_{-1/2}(\eta)}{F_0^2(\eta)}$

$$* F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + \exp(x - \eta)} dx$$

*后面如无特殊说明，“单抛物带模型”就是指最后简化后的模型，公式如表所示。

○ 费米积分及其近似策略*

- **费米积分：** $F_n(\eta) = \int_0^{+\infty} x^n / (1 + e^{x-\eta}) dx$
 - 这是一个半无限的广义积分，通常需要采用数值算法进行计算。可以看到前面所有的热电参数都与费米积分有关，在实际中为了简化模型，针对费米积分可以有两种经典的简化策略：非简并近似和简并近似。
- **非简并近似：** $F_n(\eta) \rightarrow e^\eta \cdot \Gamma(n)$
 - 当费米能级深入禁带内部时此近似成立，主要适用于本征或者轻掺杂半导体。
- **简并近似：** $F_n(\eta) \rightarrow \frac{\eta^{n+1}}{n+1} + n \cdot \eta^{n-1} \frac{\pi^2}{6} + \dots$
 - 当费米能级深入能带内部时此近似成立，主要适用于重掺杂半导体。虽然这是一个无穷级数，但通常取前两项即可。



* “费米积分” 有时也称为 “费米狄拉克积分”

理论背景

6

实际热电材料的掺杂浓度

- 对于热电材料，在实际中经常看到电导率随温度升高而下降从而被归为简并半导体。但是从我们的分析来看，当功率因子最大时，即不是“简并”也不是“非简并”，而且恰好介于两者之间，经典的两种简化策略都不能够完全适用。

$$\mu \propto T^{-1}$$
$$T \uparrow, \sigma \uparrow$$

$$\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$$
$$T \uparrow, \sigma \downarrow$$

$$n_i = N_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)$$
$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

$$S = \frac{8\pi^2 k^2 m^* T}{3q\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{q}\right)^2$$

$$S = \frac{k}{q} \left(\lambda + \frac{5}{2} - \eta\right)$$

$$E_g = 2qS_{max}T_{max}$$

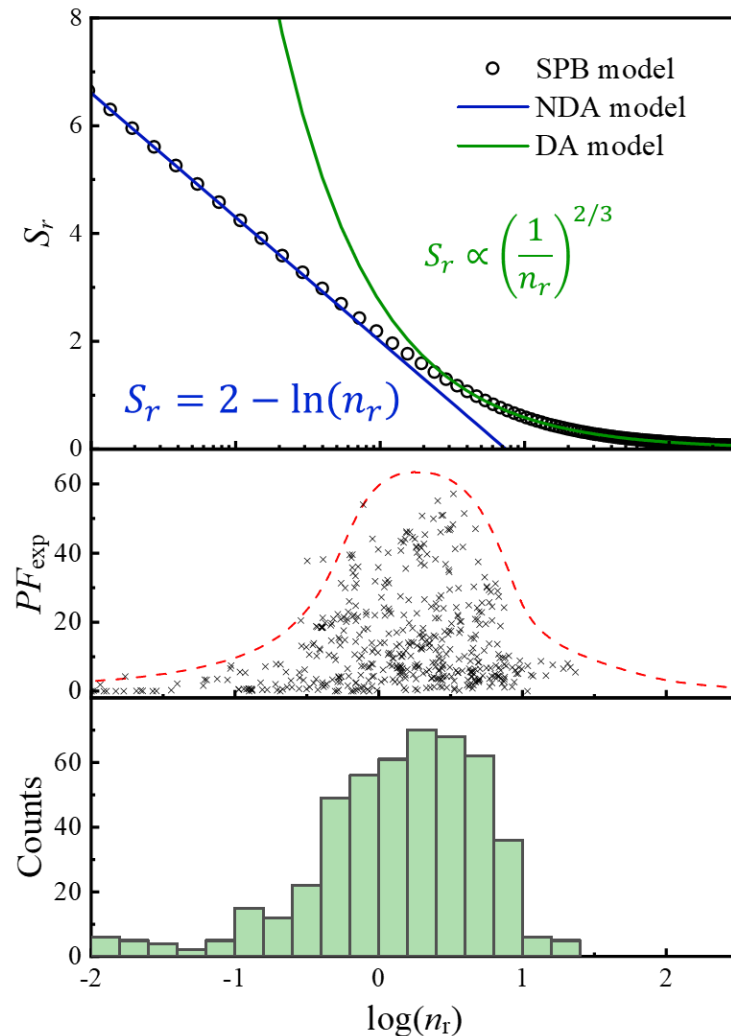
$$S = \frac{\pi^2 k \lambda + 3/2}{3 q \eta}$$

$$L = \left(\lambda + \frac{5}{2}\right) \left(\frac{k}{q}\right)^2$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m^* E_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

◀左图：黄色表示基于非简并近似得出的结论，蓝色是基于简并近似得出的结论。

▶右图：给出非简并 (NDA) 模型和简并 (DA) 模型中塞贝克系数和载流子浓度的关系；并且给出一些热电材料功率因子随载流子浓度的变化趋势。共计490组实验数据，原始数据见参考文献。



○ 参数无量纲化： $A = A_0 \cdot A_r$

参数(A)	SPB模型	常数因子(A ₀)	常数因子的值(A ₀)	约化值(A _r)
S	$\frac{k_B}{q} \left(\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)$	$\frac{k_B}{q}$	86.1733 μV/K	$\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta$
n	$\frac{(2m^*k_BT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot F_{1/2}(\eta)$	$\frac{2(2\pi m^*k_BT)^{3/2}}{h^3}$	$2.5094 \times 10^{19} \left(\frac{m^*}{m_e} \frac{T/K}{300} \right)^{3/2} cm^{-3}$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta)$
μ	$\frac{4\pi\hbar^4 q C_1}{m_l^* (2m_b^* k_B T)^{3/2} \Xi^2} \cdot \frac{F_0(\eta)}{3F_{1/2}(\eta)}$	$\frac{(8\pi)^{1/2} \hbar^4 q C_1}{3m_l^* (m_b^* k_B T)^{3/2} \Xi^2}$	μ ₀	$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{F_0(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}$
L	$\left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left[3 \frac{F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - 4 \left(\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right)^2 \right]$	$\left(\frac{k_B}{q} \right)^2$	0.7426 × 10 ⁻⁸ WΩ/K ²	$3 \frac{F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - 4 \left(\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right)^2$
r _H	$\frac{3}{4} \frac{F_{1/2}(\eta) F_{-1/2}(\eta)}{F_0^2(\eta)}$	1	1	$\frac{3}{4} \frac{F_{1/2}(\eta) F_{-1/2}(\eta)}{F_0^2(\eta)}$

* 载流子浓度的常数因子 n_0 与有效质量有关，后面为了方便，我们记 $n_{m,0} = 2.5094 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

* 对于 n_r 和 μ_r ，我们额外引入了一个常数 $2/\sqrt{\pi}$ (或其倒数)，这样当 $\eta \rightarrow -\infty$ 时有 $\mu_r \rightarrow 1$ ，使得这里的常数因子 μ_0 就是传统意义的本征迁移率。

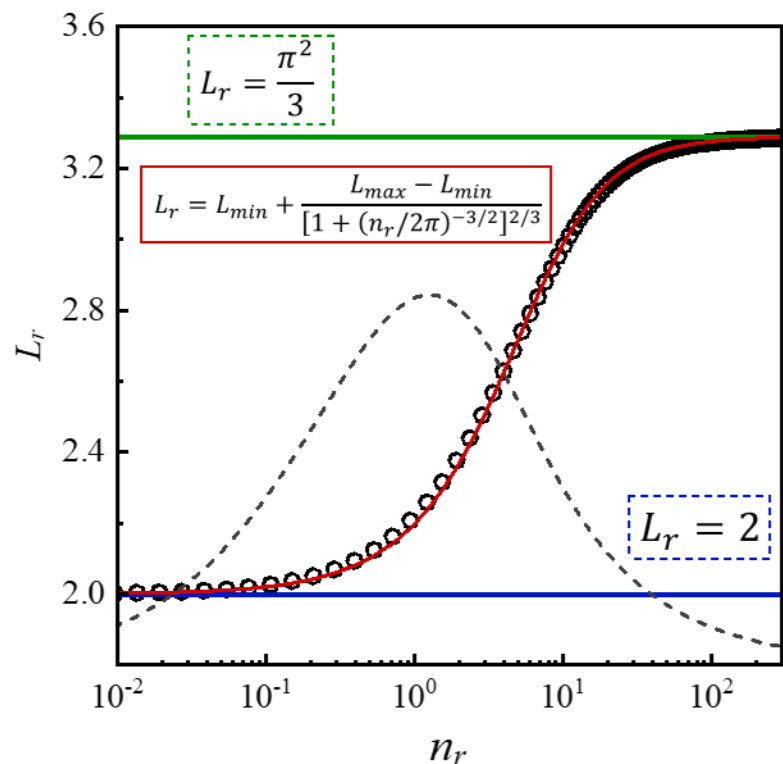
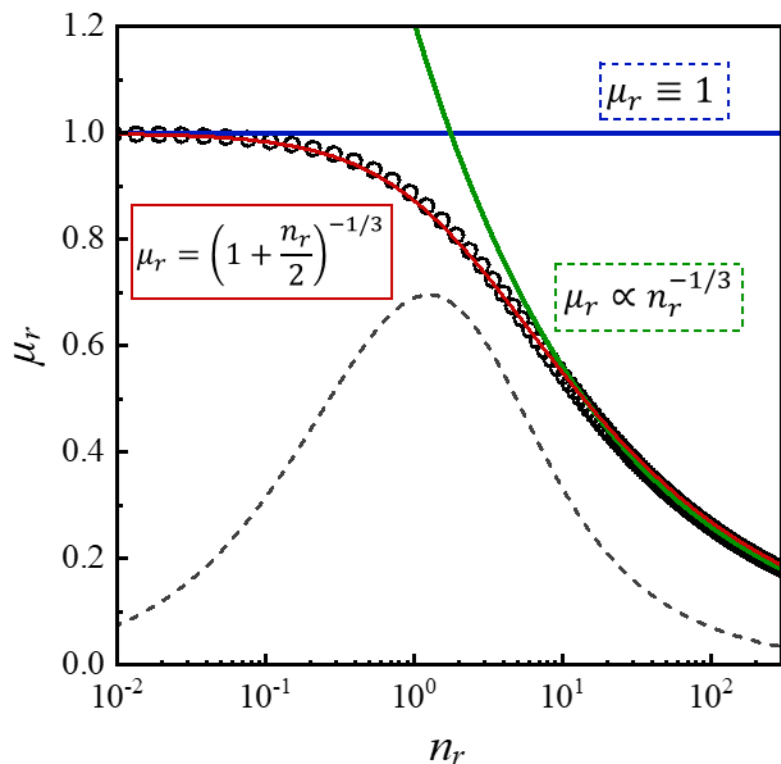
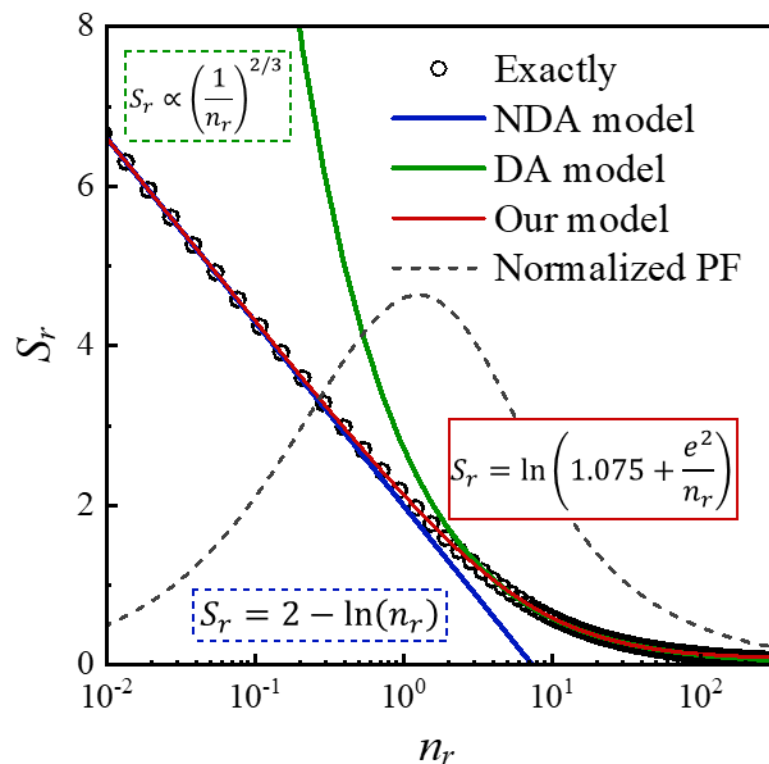
○ 重构模型的目的

- SPB模型能够比较好的描述热电参数，但是由于费米积分的抽象性，我们并不能直接地给出两个参数之间的显示表达式，通常需要借助数值方法来完成。而经典的两种近似模型（简并近似和非简并近似）在极限情况下是可靠的，可以直接地给出参数之间的关系。但是，对于热电材料，其掺杂浓度达到最优时两个简化模型都不能很好地适用（从另一个角度来说，在这两个简化模型能适用的掺杂浓度区间，材料的热电性能通常不好）。因此，我们设想构造一些简单的解析关系来替代原先SPB模型中的广义积分，使其更加方便地能够应用于热电材料。
- 另外，在SPB模型中直接给出了各个热电参数与费米能级的关系，而在实际中我们通常更加关心各个参数和载流子的关系（它们存在一一对应关系），所以我们后面的重构模型都是以载流子浓度为自变量的。

模型重构

9

○ 结果展示



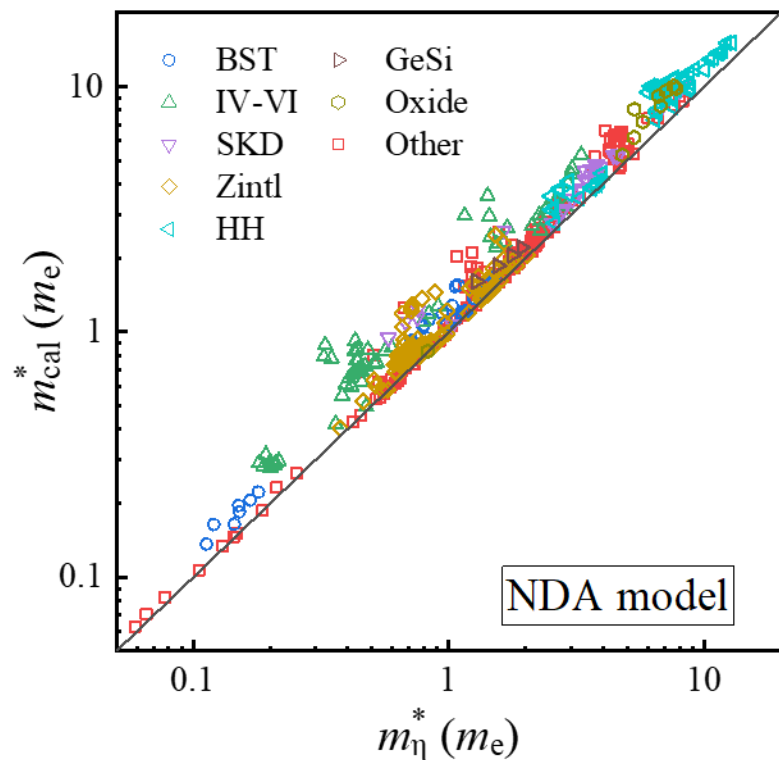
(NDA model-非简并模型, DA model-简并模型, Our model是重构模型。空心点是精确求解SPB模型的结果, 虚线给出了归一化的功率因子。可以看到非简并模型和简并模型在功率因子达到最大时, 都不能准确描述材料的性能, 重构模型可以补全中间的部分。)

模型应用

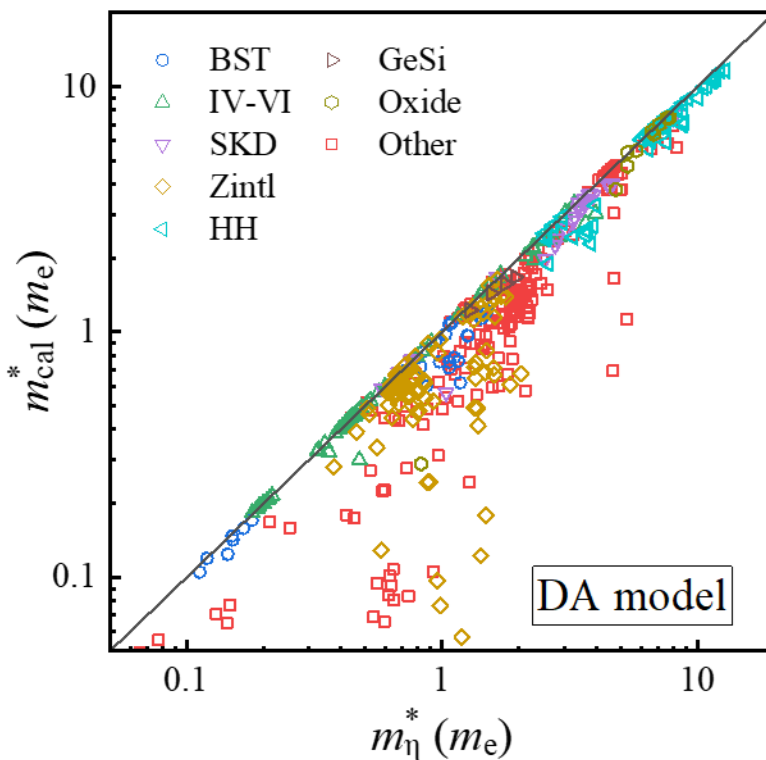
10

○ 塞贝克有效质量

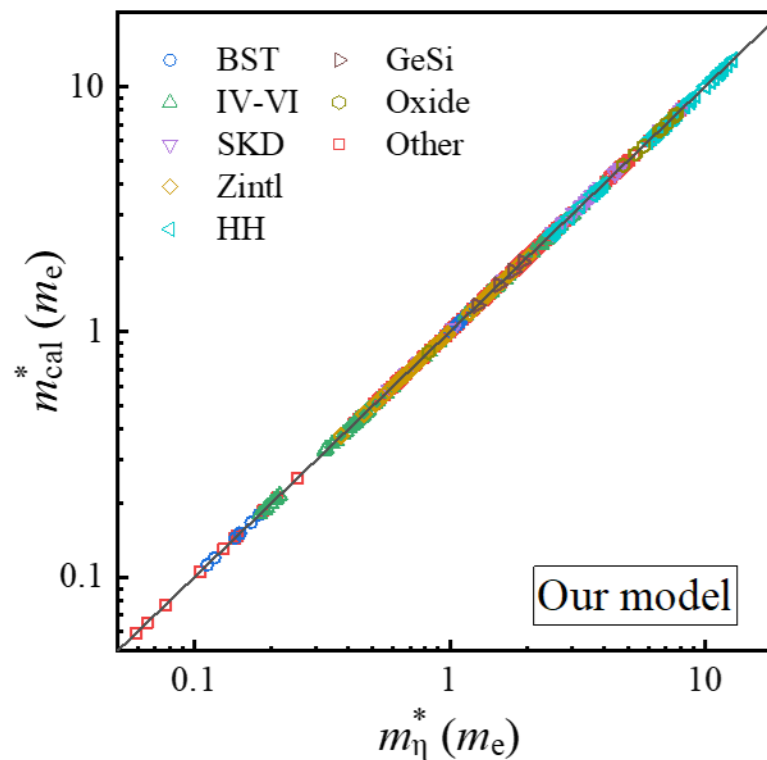
$$\left(\frac{m^*}{m_e}\right)^{3/2} = \frac{n}{2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}} \left(\frac{300 \text{ K}}{T}\right)^{3/2} \left[\exp\left(\frac{|S|}{86.17 \mu\text{V K}^{-1}} - 2\right) - 0.1445 \right]$$



$$S = \ln \frac{2e^2 (2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{nh^3}$$



$$S = \frac{8\pi^2 m^* k_B T}{3h^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$



$$S = \ln \left(1.075 + \frac{2e^2 (2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{nh^3} \right)$$

(m_{η}^* 是通过SPB模型求解的有效质量, m_{cal}^* 是通过不同简化模型导出的有效质量, 需要注意这里 e 是自然底数, 不是元电荷 q)

模型应用

11

○ 本征迁移率

- 在非简并模型中，完全忽略了电子-电子散射强度，而简并模型中缺乏对于声学声子散射的考虑，因此在这两个经典的近似模型中并没有关于本征迁移的讨论。在重构模型中，我们可以通过实际载流子浓度下的迁移率反推出本征迁移的大小：

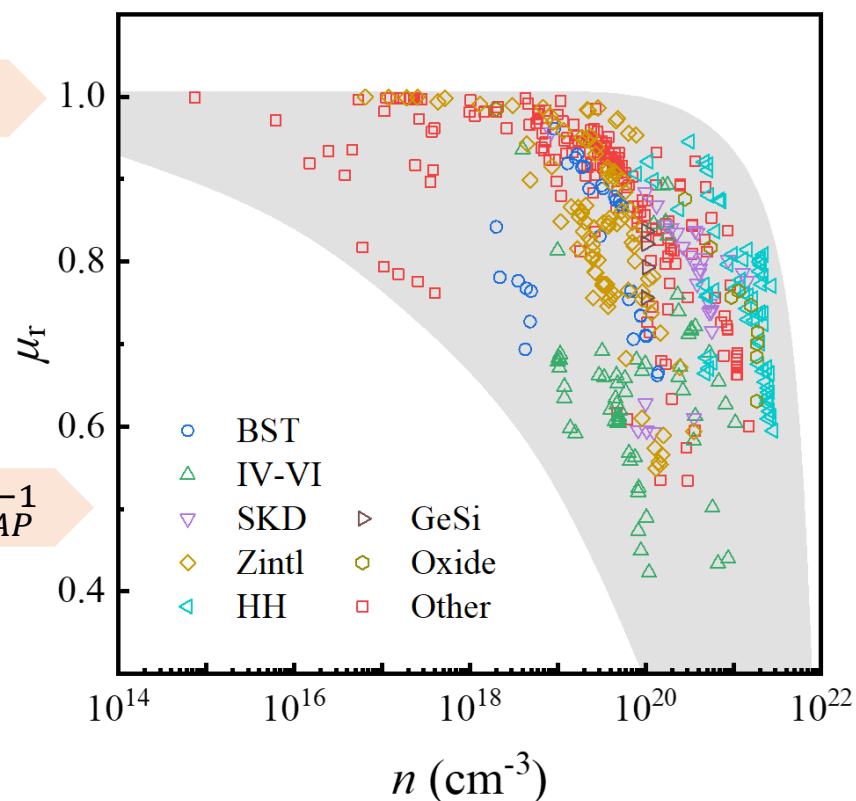
$$\mu_0 = \frac{\mu}{\mu_r} = \mu \left[1 + \left(\frac{m^*}{m_e} \frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-3/2} \frac{n}{5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}} \right]^{1/3}$$

- 需要指出，对于普通的半导体材料而言，声学声子散射强度通常远远强于电子-电子散射强度。但是对于热电材料而言，由于其掺杂浓度较高，电子-电子散射强度可能和声学声子散射强度大小相当，不可忽略！

$$\mu(= \mu_0 \cdot \mu_r) = e \frac{\tau}{m^*}, \quad \tau^{-1} = \tau_{AP}^{-1} + \tau_{e-e}^{-1} + \dots$$

$$\tau_{e-e}^{-1} \rightarrow 0$$

$$\tau_{e-e}^{-1} \approx \tau_{AP}^{-1}$$



○ 温度无关权重迁移率

- 基于前面的塞贝克有效质量和本征迁移率，我们定义温度无关权重迁移率(这里的“温度无关”是指理想情况下， μ_{WT} 是一个与温度无关的材料参数，而 $\mu_0 \propto T^{-3/2}$):

$$\mu_{WT} = \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_e} \frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

- 可以证明，最优掺杂浓度时的功率因子 PF_{opt} 与 μ_{WT} 成完全正比关系，即：

$$PF_{opt} = 0.1212 \mu_{WT}$$

- 功率因子和温度无关权重迁移率都取各自的常用单位($\mu W \text{ cm}^{-1} K^{-2}$ 和 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)。这意味着，通过重构的SPB模型，我们可以根据任意一组掺杂浓度下的 (S, n, μ) 来粗略预测最优掺杂时的功率因子。此外， μ_{WT} 自身也可以看作热电材料的一个性能指标，它可以排除实际掺杂浓度的影响，评估材料能带的本征属性，指导我们发现或者设计高性能热电材料。

○ 计算模板

- 我们基于重构模型利用Microsoft Excel开发了一个关于单抛物带模型的计算工具。通过实验的载流子浓度、塞贝克系数和迁移率，可以直接快速计算材料的有效质量、本征迁移率，并进一步给出权重迁移率和最优掺杂浓度下的功率因子的预测值。此外，对于给定的有效质量和本征迁移率，我们也提供了相应的功能直接给出热电参数随载流子浓度的变化关系，便于进行更深入的分析。在<https://github.com/JianboHIT/rSPB>获取最新版的计算模板文件（国内GitHub可能会访问不畅，可以多尝试几次）。

○ 版本说明

- xxxx_Sigma.xltx是早期版本的增强版，原先的输入参数 (S, n, μ) 被调整为 (S, n, σ) ，同时增加了洛伦兹常数和电子热导率的计算模块。

○ 模板使用说明

- 目前模板中的仅前500行添加了公式，如果行数不够请自己进行公式自动填充。
- 在作图拟合拟合界面，需要手动调整有效质量和本征迁移率的数值使实验值接近理论值。拟合的数据在E~H列，可以导出在其它软件重新作图。
- **拟合技巧**：首先通过调整有效质量大小，使得S-n图中的理论曲线尽可能接近实验值（这里调节有效质量本质上是曲线左右移动）；在S-n曲线拟合较好的前提下，再调节本征迁移率（ μ -n曲线整体纵向缩放），使得 μ -n图中的理论值和实验值尽可能接近。功率因子图会自动更新。
- **注意**：载流子浓度、塞贝克系数和电导率都要求输入其绝对值，尽管输入负值可能会出结果，但是可能会有潜在的未知错误。
- 虽然名义上我们需要输入一组完整的结果(S, n, μ)或者(S, n, σ)，在Sigma版本中，我们加强了输入判断逻辑，在霍尔数据缺失的情况下我们也可以进行权重迁移率的计算。

- 如果我们的工具对您的工作有所帮助，请麻烦在GitHub上给我们Star并引用我们的文章：

Zhu, J., Zhang, X., Guo, M. *et al.* Restructured single parabolic band model for quick analysis in thermoelectricity. *npj Comput Mater* **7**, 116 (2021). (**Open Access**)

<https://doi.org/10.1038/s41524-021-00587-5>