非对称**输运分布函数**：偏度是提升热电性能的关键

Jin-Cheng Zheng[a,b]* (a) 厦门大学物理系，中国厦门 361005。(b) 马来西亚厦门大学物理系及新能源科学与工程系，马来西亚雪邦 43900。* 电子邮箱：jczheng@xmu.edu.cn

摘要

如何实现高热电优值仍是一项科学挑战。通过求解玻尔兹曼输运方程，热电性质可以表示为单一函数——输运分布函数（TDF）的积分。本研究系统考察了多种典型函数形式的输运分布函数形状对材料热电性质的影响。研究发现，以偏度表征的输运分布函数不对称性，可用于普遍描述热电性质的变化趋势。通过定义对称和非对称输运分布函数，进而构建了一种适用于热电应用的新型偏度。通过与从头算计算和实验结果进行比较，我们证明，所提出的热电偏度不仅能完美捕捉传统偏度的主要特征，还能准确预测热电功率。这一比较证实了所提出的热电偏度的独特特征，以及它在连接输运分布函数统计学与材料热电性质方面的特殊作用。研究还发现，增大输运分布函数的不对称性可以提升热电性能。最后，一个有趣的发现是，基于典型量子统计（费米-狄拉克分布）的热电输运性质，可以用经典统计中的典型形状参数（偏度）很好地描述。

关键词： 热电、输运分布函数、非对称性、偏度。

1. 引言

近年来，热电能量转换技术日益受到关注，因为它能够将热能转换为电能，或反向转换，具有极高的可靠性，且不会产生温室气体排放 [1-6]。因此，热电器件可用于发电或制冷 [1-8]。热电器件的能量转换效率以无量纲热电优值 热电优值 来评估，该优值取决于输运

注：此版本中的公式（*20*）已纳入发表于 *Research 2026*、文章*1317*中的更正（*DOI*：*10.34133/research.1317*）。

组成材料的系数，并可定义为：[6]

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (1)$$

其中，σ 为电导率，S 为塞贝克系数（热电功率），T 为平均工作温度，κ_e 和 κ_l 分别为电子热导率和晶格热导率。项 σS^2，即所谓的功率因子，表征对热电优值的纯电子贡献。提高热电效率的一般策略是提高电导率和塞贝克系数（等效于提高功率因子），同时降低热导率 [5]。然而，在实际材料中，由于三个相关组成部分σ、S 和κ之间存在强耦合，提高热电效率并非易事，反而相当困难。例如，众所周知，与绝缘体相比，金属具有很高的电导率，因此人们可能会根据式（1）预期金属可成为优良热电材料。事实上，大多数金属的塞贝克系数很小且热导率很高，因此是非常差的热电材料。对于带隙较大的绝缘体，其塞贝克系数很高，但其电导率极低，会显著降低功率因子，从而导致热电优值非常低[5]。因此，最佳热电材料位于半导体与金属交界附近的区域，故仍有必要进一步研究提升热电性能的机制。

已有多种提高热电优值的方法被报道。为降低晶格热导率，研究人员报道了通过缺陷和纳米晶体增强声子散射的方法，包括在层状 PbSnS[9, 10, 11], 中采用该方法$_2$，或在 PbTe 基热电材料[12] 中进行掺杂[13],，以及利用分级声子散射中心[14,15] 、界面[16, 17, 18], 和纳米线[19], 。通过研究压力[20, 21], 、应变[22, 23, 24], 、缺陷[25], 、掺杂[12, 26], 、多型 [27], 、超晶格 [28, 29], 以及低维或纳米结构[30, 31]的影响，研究人员考察了电子电导率、塞贝克系数和功率因子。晶体结构对称性对热电性质的影响[32,33] ，以及 Aubry–Andre–Harper 调制对纳米尺度热电材料的影响[34] ，也已得到研究。近年来，Bi_2Te_3 纳米薄膜[28, 35], 、其他硫属化物基材料[26, 36, 37, 38],、$CaMg_2Bi_2$基化合物 [39] 、$Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 合金 [40, 41], 、半赫斯勒材料[42], 、半金属[43], 和有机材料[44, 45, 46, 47]均取得了进展。利用机器学习方法辅助能源材料[48, 49, 50] （包括热电材料[42,51]）研究，呈现出明显的增长趋势。

上述所有方法都旨在优化热电性质中的某些特定组成部分。遗憾的是，这些组成部分彼此耦合，很难同时实现优化。于是，一个问题随之而来：是否存在一种统一的图景来描述热电性质？我们注意到，σ、S 和κ_e 都可以表示为单一函数——输运分布函数（TDF）的积分，而该函数由载流子速度、弛豫时间和态密度（DOS）构成。因此，寻找优良热电材料的关键步骤是找到

最佳输运分布函数，它能够带来较高的热电优值。尽管数学上已经证明，δ函数形式的输运分布函数能够实现最佳热电性能 [3]，，但其他数学形式的输运分布函数形状对热电性质的影响尚未得到充分研究。此外，在实际材料中，输运分布函数通常具有复杂且展宽的形状，而不是具有尖锐峰值的理想δ函数。输运分布函数的形状对热电性能影响所具有的普适性，对于寻找或优化设计高效热电材料而言，正变得越来越重要且迫切。

本研究系统考察了多种典型函数形式下输运分布函数（TDF）的形状对材料热电性质的影响，旨在构建统一的图景，重点关注以偏度表征的非对称输运分布函数。偏度描述了热电功率、功率因子和热电优值（ZT）的普遍特征，有助于加深我们对提升热电效率的电子起源的理解。首先简要介绍基于玻尔兹曼输运方程的热电理论，随后阐述输运分布函数的位置参数和尺度参数对热电性能的影响。之后，重点讨论输运分布函数以偏度表征的非对称特征，指出它是描述热电输运性质的重要关键。我们提出了一种新型偏度，称为热电偏度，它由输运分布函数的对称函数和非对称函数构建而成；随后将其与传统偏度（三阶矩）进行比较，并结合从头算结果和实验展示了其应用。

2. 基于玻尔兹曼输运方程的热电理论

通过求解玻尔兹曼输运方程（玻尔兹曼输运方程），上述三个性质 σ、S 和κ_e可表示为单个函数——输运分布函数[3,52]的积分：

$$\sigma(T,\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_\mu(T,\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \tag{2}$$

$$S(T,\mu) = -\frac{1}{eT\sigma(T,\mu)} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_\mu(T,\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) \sigma(\varepsilon)(\varepsilon-\mu) d\varepsilon \tag{3}$$

$$\kappa_e(T,\mu) = \frac{1}{e^2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_\mu(T,\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) \sigma(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)^2 d\varepsilon - T\sigma(T,\mu)S^2(T,\mu) \tag{4}$$

其中，σ(ε) 是输运分布函数，$f_\mu(T,\varepsilon)$ 是费米-狄拉克分布函数，μ 是化学势，T 是温度。$f_\mu(T,\varepsilon)$ 的导数表示为

$$-\frac{\partial f_\mu(T,\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)}{k_BT\left[exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)+1\right]^2} \tag{5}$$

通过定义无量纲变量 $x = (\varepsilon-\mu)/(k_BT)$，常数 $\sigma_0 = e^2/(\hbar a_0) \sim 46,000\ (\Omega\ cm)^{-1}$ 和 $S_0 = k_B/e \sim 87\ \mu V\ K^{-1}$，将其他材料相关参数归入一个单独的变量 $\lambda = \kappa_l/[T\sigma_0(k_B/e)^2] = \kappa_l/[T\sigma_0(S_0)^2]$，，并使用无量纲输运分布函数：

$$g(x) = \hbar a_0 \sigma(\mu + x k_B T) \tag{6}$$

即可用无量纲变量和无量纲积分表示输运系数。

约化电导率 σ_r 可写为，

$$\sigma_r = \sigma/\sigma_0 = J_0, \tag{7}$$

约化热电功率（塞贝克系数）S_r 为，

$$S_r = S/S_0 = J_1/J_0, \tag{8}$$

约化功率因子 P_r 为，

$$P_r = (\sigma S^2)/(\sigma_0 S_0^2) = J_1^2/J_0, \tag{9}$$

而约化电子热导率 $\kappa_{e,r}$ 可表示为，

$$\kappa_{e,r} = \kappa_e/(T\sigma_0 S_0^2) = (J_2 - J_1^2/J_0), \tag{10}$$

其中，无量纲积分 J_n 可写为：

$$J_n = \int_{-\infty}^{+\infty} D_n(x) g(x) dx \tag{11}$$

分布密度函数（DDF）$D_n(x)$定义为

$$D_n(x) = \frac{exp(x)}{[exp(x)+1]^2} x^n \tag{12}$$

$D_n(x)$ 的形状如图1所示。显然，$D_0(x)$ 在$x = 0$处达到最大值，随后当x大于或小于 0 时逐渐减小。当$x \sim \pm 5$时，它迅速降至接近于零，即 $(\varepsilon-\mu) \sim \pm 5 k_B T$。

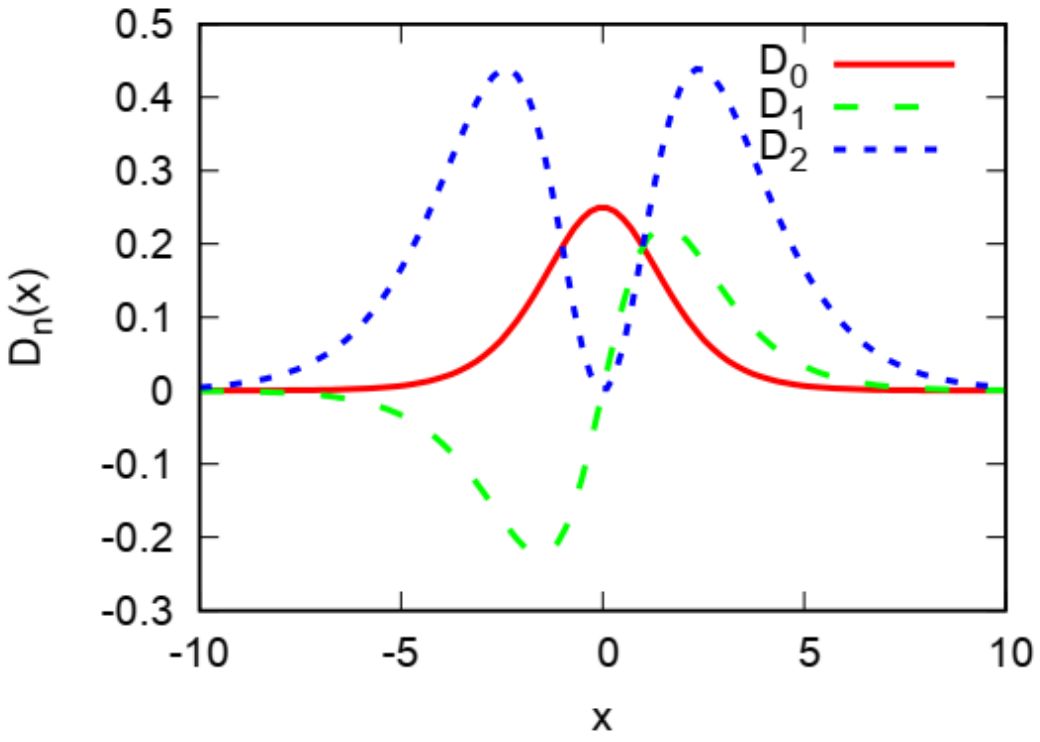

图1. 不同 n 对应的分布密度函数 $D_n(x)$ 随 x 的变化。

最后，随后即可得到优值，

$$ZT = \frac{\sigma_r S_r^2}{\kappa_{e,r}+\lambda} = \frac{J_1^2/J_0}{J_2 - J_1^2/J_0+\lambda} \quad (13)$$

如果进一步将 λ 表示为约化温度 $T_r=T/T_0$ 的函数，其中室温 $T_0 = 300$ K，约化晶格热导率为 $\kappa_{l,r} = \kappa_l/\kappa_0$，其中 $\kappa_0 = 1 \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$，无量纲常数为 $\beta_0=\kappa_0/[T_0\sigma_0(S_0)^2]= 0.0976$，可以看出，$\lambda$实际上也是一个无量纲量：

$$\lambda = \beta_0 \kappa_{l,r}/T_r. \quad (14)$$

对于 $T =$ 室温（RT），$T_r = 1$，我们有 $\lambda = \beta_0\kappa_{l,r} = 0.0976\kappa_{l,r}$。式（13）中的 ZT 表达式不同于式（1）中的传统表达式。将 ZT 表示为式（13）的形式，其优点在于，通过使用约化量，方程中的每个分量都保持无量纲。因此，ZT 公式简洁明了。这样一来，显而易见，ZT 仅由材料依赖参数 λ （声子部分）和无量纲输运分布函数 $g(x)$（电子部分）决定。由于约化晶格热导率 $\kappa_{l,r}$ （因此 λ）主要由晶格贡献决定，提高 ZT 的电子机制就是优化输运分布函数 $g(x)$。因此，$g(x)$ 的形状是优化热电性质的重要关键因素。下文将考察几种典型分布形式下，输运分布函数$g(x)$的形状对热电性能的影响。我们将尽可能紧密地联系输运分布函数的形式与实际材料，以提高该理论的适用性。

3. 输运分布函数的位置参数和尺度参数对热电性能的影响

统计学中，概率分布的位置参数是一个标量或向量值参数x_0，，用于决定分布的平移。对于输运分布函数，位置参数与化学势μ相关，因为输运分布函数中的能量是相对于化学势而言的（ε-μ）。在输运分布函数的无量纲表达式中，位置参数体现在x的方差中。尺度参数是概率论和统计学中参数族概率分布的一种特殊数值参数。尺度参数越大，分布越分散。逆尺度参数，即所谓的速率参数，是尺度参数的倒数，常用于某些分布族中。位置参数和尺度参数也被结合起来考虑，形成位置—尺度族，即由位置参数和非负尺度参数参数化的一族概率分布。因此，热电性能与输运分布函数的位置参数（峰位置或众数）和尺度参数相关。

最简单的极端情况是，输运分布函数仅取决于尺度参数，即常数 g_0，，也就是说，$g(x) = g_0$，，但不存在位置参数。对于仅具有尺度参数的常数输运分布函数，电导率与尺度参数成正比，即常数g_0，，但S_r 和P_r 等热电分量均为零，因此无法观察到热电效应（详见补充材料

（第 S1 节）。

考察输运分布函数的位置-尺度族对热电性质影响的一个典型但极端的例子，是具有狄拉克δ函数形式的单峰。对于函数形式为狄拉克δ函数的输运分布函数归一化情形，热电输运函数由两个常数决定，即位置参数 x_0 和尺度参数，正如 Mahan 和 Sofo [3], 早期的研究以及 Fan、Wang 和 Zheng [53]近期的研究所示。单个狄拉克δ函数形式的输运分布函数可表示为 $g(x) = g_0\delta(x - x_0)$，其中$g_0$为常数。该输运分布函数实际上是一个 Delta形峰，其位置距费米能级$x = x_0$。约化电子热导率为 0，与位置-尺度族无关（更多详情见补充材料（S2 节））。约化热电功率仅取决于位置参数x_0，，而与尺度参数g_0无关。其余热电分量，如约化电导率、约化功率因子和热电优值，则取决于尺度参数g_0, 、位置参数x_0,以及位置参数的函数$D_0(x_0)$。

为了将类似δ函数的输运分布函数与实际材料联系起来，人们常提及稀土金属化合物，这是因为它们具有非常窄的*f*轨道 [3]。然而，需要特别指出的是，在联系稀土金属化合物时应当谨慎。如本文开头所述，玻尔兹曼输运方程用于描述热电输运，这表明所考虑的是具有扩散输运的系统。而对于稀土金属化合物，如果狭窄的*f*轨道参与热电输运，则应将可能具有强关联特征的局域轨道纳入考虑。换言之，为了准确描述电子强关联系统，应使用久保理论 [54] 。

在具有巡游电子的实际材料中，输运分布函数通常不像δ函数那样局域；它可能具有有限的高度和有限的展宽。因此，具有典型一般位置-尺度族形式的输运分布函数可以用高斯函数形式描述，

$$g(x) = \frac{1}{b\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2b^2}\right]. \quad (15)$$

位置参数x_0 定义了高斯函数的峰位置，而尺度参数b表征峰宽。Fan、Wang 和 Zheng [53]曾讨论如何在输运分布函数呈高斯函数形式且处于归一化情形或满足有界条件时优化热电优值。

基于对归一化高斯输运分布函数的研究，优良热电材料的输运分布函数应具备两个特征（更多详情请参见补充材料（S3 节））。其一是最佳位置参数，应约为x_0 = 2.4。这也意味着，与费米能或化学势相关的输运分布函数峰值应约为 2.4k_BT（室温下为 ~ 60 meV）。其二是尺度参数，b越小，热电性能越好。这确实是在假设输运分布函数已归一化的条件下，实现高热电性能的优化策略。归一化高斯输运分布函数可为寻找更优的热电材料提供一些指导。

然而，这一结论并非完全成立，因为在实际材料中，态密度并未归一化，而是受轨道中电子数量的限制。在有界条件下，我们此前已证明，最优输运分布函数呈矩形分布 [53]。无论是归一化情形还是有界情形，位置参数 x_0 仍然适用，但尺度参数取决于归一化条件。显然，我们需要寻找其他能够以普遍方式表征热电性能、并涵盖上述所有方面的因素。

尽管我们努力使高斯输运分布函数尽可能具有普适性，但仍有一些因素缺失。位置参数和尺度参数描述了分布的中心和离散程度，而对分布形状（或形式）的刻画需要更高阶的矩，目前尚未涵盖。

我们注意到，在实际材料中，费米能级（或化学势）以上的输运分布函数可能与费米能级以下的输运分布函数大不相同。从金属到半导体的各种材料中，这实际上是相当普遍的情况。事实上，归一化狄拉克δ函数 [3,53] 或有界矩形输运分布函数 [53]，等最优输运分布函数关于化学势呈现非对称性。因此，我们在本文中提出，输运分布函数的非对称性可能具有更普遍的意义，并有可能成为热电性质的普适表征。输运分布函数的非对称性与分布的形状（或形式）相关。

4. 偏度：提升热电性能的关键

概率分布的形状可以用所谓的形状参数或形式参数来描述，它是概率分布参数族的一种数值参数 [55]。通常用矩法进行定量测量。偏度（3rd 阶矩）或峰度（4th 阶矩）常用于描述分布形状。尤其是，偏度用于衡量实值随机变量的概率分布相对于其均值的非对称性。

输运分布函数的典型形式，包括常数输运分布函数[3], δ函数输运分布函数[3,51], 高斯输运分布函数[53] 和矩形输运分布函数[53] ，均呈对称分布，且相对于其均值的偏度为零。为了以更一般的方式讨论输运分布函数，我们需要选取一种典型分布函数，使其高阶矩（尤其是偏度）可调，从而描述输运分布函数的非对称性对热电性质的影响。我们发现，贝塔分布函数非常适合这一用途。

使用贝塔分布的输运分布函数可表示为：

$$g(x,\alpha,\beta)=\frac{x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1}}{B(\alpha,\beta)}, \tag{16}$$

其中 $B(\alpha,\beta)=\frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta)}$ 是归一化常数，用于确保总概率为 1。这里，$\Gamma(z)$ 是伽马函数。贝塔分布比前面提到的其他输运分布函数更为一般，并且根据两个参数 α 和 β 在[0,1], 范围内的取值，可以呈现多种不同的形状，如图 2 所示。当 α = β 时，它可以呈现对称形状（见图 2(a)），包括 U形分布（α = β <1）、概率各为 1/2 的双点伯努利分布

每个狄拉克δ函数 端点 x=0 和 x=1 ($\alpha = \beta \to 0$)、反正弦分布（$\alpha = \beta = 1/2$）、均匀分布（$\alpha = \beta = 1$）、半椭圆分布（$\alpha = \beta = 3/2$）、抛物线分布（$\alpha = \beta = 2$）、钟形分布（$\alpha = \beta > 2$），以及在中点处有一个狄拉克δ函数尖峰的单点退化分布，该点为 x=0.5，概率为 1，其他位置的概率均为零（$\alpha = \beta \to \infty$）。对于$\alpha \neq \beta$ (见图 2(b))的情形，贝塔密度函数呈偏斜形状。当 $\alpha < \beta$时，它可以呈现 U形分布或正偏的 J形分布；当 $\alpha > \beta$时，则呈负偏。贝塔分布在统计学、物理学、项目管理等领域有着广泛应用。我们已成功应用了一种类似贝塔分布的分布，

$$P_l(x) = \binom{4}{l} x^l (1-x)^{4-l} \tag{17}$$

作为统计权重，用于考虑半导体合金 $A_xB_{(1-x)}$ 中 l 短程有序结构出现的可能性。无序合金的带能量、带偏移以及形成能，已通过簇展开并结合上述类贝塔分布 [56-60] 计算得到。

因此，可以根据以参数 α 和 β表示的方程（7-13）中所列积分，得到热电性质。贝塔分布的偏度可以用三阶标准化矩表示为，

$$\gamma_3 = E\left[\left(\frac{X-\mu_m}{\mathrm{SD}}\right)^3\right] = \frac{2(\beta-\alpha)\sqrt{\alpha+\beta+1}}{(\alpha+\beta+2)\sqrt{\alpha\beta}}. \tag{18}$$

其中，μ_m 为均值，SD 为标准差，E 为期望算子。偏度可以为正，也可以为负。

正如我们之前所讨论的，热电TDF具有有限的有效能量范围，约为 $x \sim \pm 5$，即（ε-μ）~ ±5k_BT（例如参见图1）；贝塔函数的有限范围 [0,1] 可以进行缩放和平移，使其处于热电TDF的有效能量范围内。为便于说明，我们将贝塔TDF缩放为 2.4，从而可以重现位于 x=0 或 x=1 处的δ函数情形。化学势 μ/(k_BT) 被设定为区间中点 0.5。

首先，我们研究对称输运分布函数的热电性质。对于对称贝塔分布，参数为 $\alpha = \beta$，因此均值为 = 1/2，偏度为零。计算得到的热电功率（塞贝克系数）、功率因子和 热电优值 均为零，这与偏度密切相关。这一点非常有趣，而且首次表明：对于任意形式的输运分布函数，如果其关于均值对称，那么当化学势 $\boldsymbol{\mu/(k_BT)}$设为分布的均值时，热电功率（塞贝克系数）、功率因子和热电优值均为零。这一重要结论可以通过分布密度函数（DDF）的一阶项加以验证，$D_1(x)$（如图1所示），以及相关的无量纲积分 J_1。因为 $D_1(x)$ 关于其均值完全反对称，且正、负 x 对应的值恰好相反，即 $D_1(x) = -D_1(-x)$，在区间 $[-x : x]$ 内进行的任何积分（如 J_1）都会得到零值。任何与 J_1 成正比的热电量也都会变为零。

接下来，我们考虑 $\alpha \neq \beta$ 的非对称形状输运分布函数情形。我们从斜率为=2的非对称线性贝塔 TDF 开始，即 $g(x,\alpha=2,\beta=1) = 2x$，它偏离均匀分布 $g(x,\alpha=1,\beta=1) = 1$。约化电导率

$\sigma_r(2,1)$ 约为 0.224（化学势 $\mu/(k_BT)=0.5$），与$\sigma_r(1,1)$几乎相同，但约化热电功率（塞贝克系数）从零增加至 $S_r(2,1)$ ~0.082，功率因子和ZT分别从 0 提升至 0.030 和 0.179。同样，偏度显著地从 0 增至 0.566，这表明热电功率与输运分布函数的偏度之间存在某种关系。$g(x,\alpha=2, \beta=1)$的偏度为负值 -0.566，而$g(x, \alpha=1, \beta=2)$的偏度为正值 0.566。热电功率（塞贝克系数）的符号与偏度相同。

我们进一步探讨了对于类似抛物线分布（$g(x,\alpha=2,\beta=2)$，但具有一定偏度（$g(x,\alpha=2,\beta)$的输运分布函数，其偏度与热电功率、功率因子以及热电优值之间的关系。图 3 展示了$g(x,\alpha=2,\beta\geq2)$形式的输运分布函数的热电性质及其偏度。塞贝克系数的绝对值随参数 β 单调增加。可以清楚地看到，输运分布函数的偏度也随参数 β 单调增加，其变化趋势与塞贝克系数非常相似。由于公式中热电功率项的平方，功率因子和热电优值均为正值，因此我们比较同阶的偏度，即 γ_3^2。如图 3(c) 所示，功率因子可以很好地拟合为偏度的平方乘以系数 0.151，即 $PF \sim 0.151\gamma_3^2$。偏度平方的方差也能很好地捕捉热电优值随 β 变化的趋势（图 3(d)）。图 4 展示了在更一般情况下（α 和 β 取任意值），贝塔输运分布函数的热电优值与偏度平方（γ_3^2）之间的密切关系。这一结果在两个方面都令人惊讶且出人意料。首先，本研究首次指出，由偏度表征的输运分布函数非对称性，是描述输运分布函数形状对热电性质变化趋势影响的普适参数。其次，我们首次表明，基于典型量子统计（费米-狄拉克分布）的热电输运性质（包括热电优值），可以用经典统计中的典型形状参数（偏度）很好地描述。

我们的结果表明，可以从经典统计中选择合适的参数，以捕捉量子统计的一些重要特征。因此，量子统计与经典统计可以通过表征分布形状的某些典型参数联系起来或建立桥梁。这或许意味着，经典统计学或概率论中的大量信息或工具，有可能应用于量子统计，并用于优化量子系统的重要性质（例如热电功率、功率因子和 热电优值）。

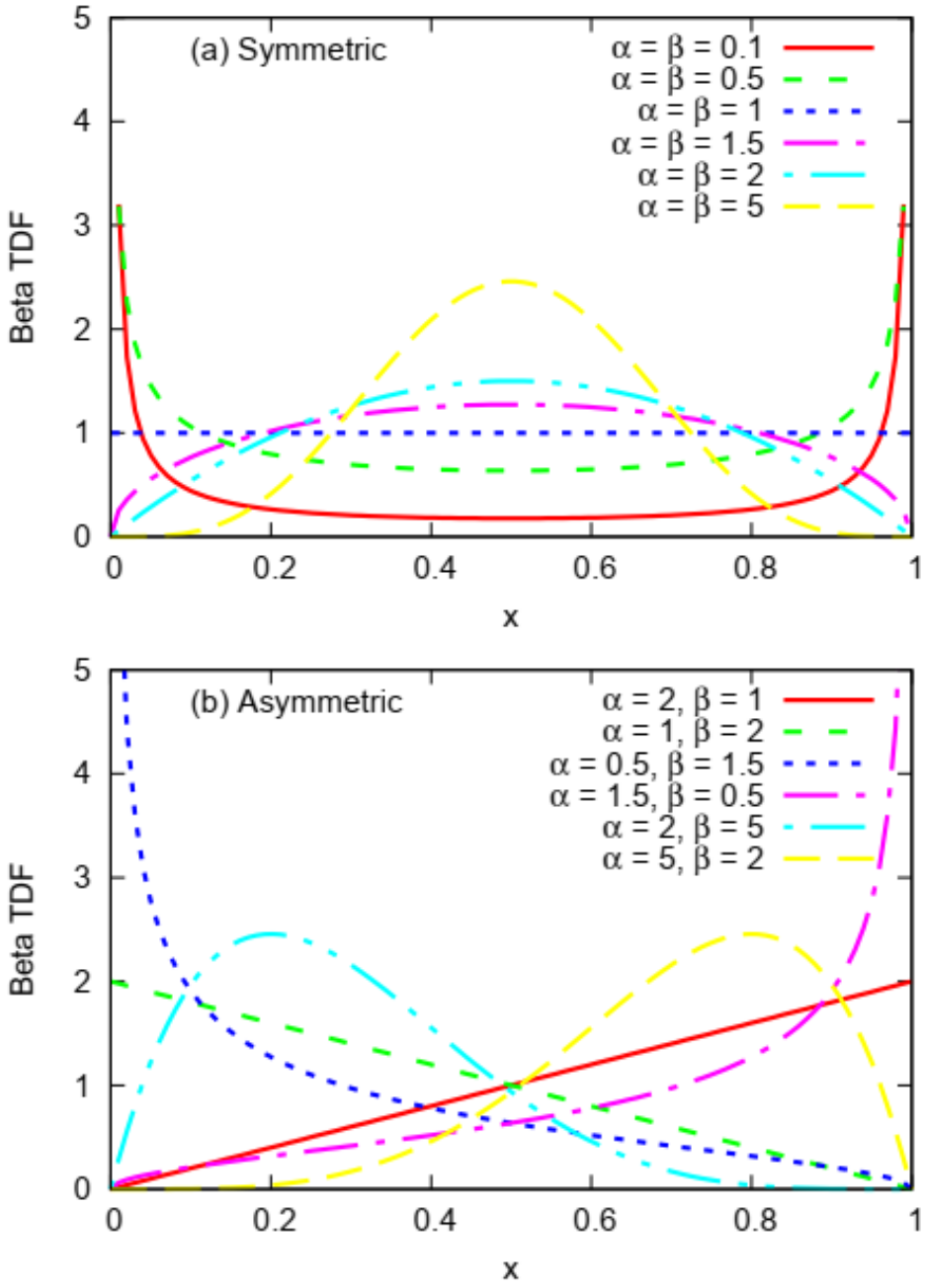

图 2. 不同 α和 β 组合下，对称和非对称 Beta TDF 随 x 的变化。

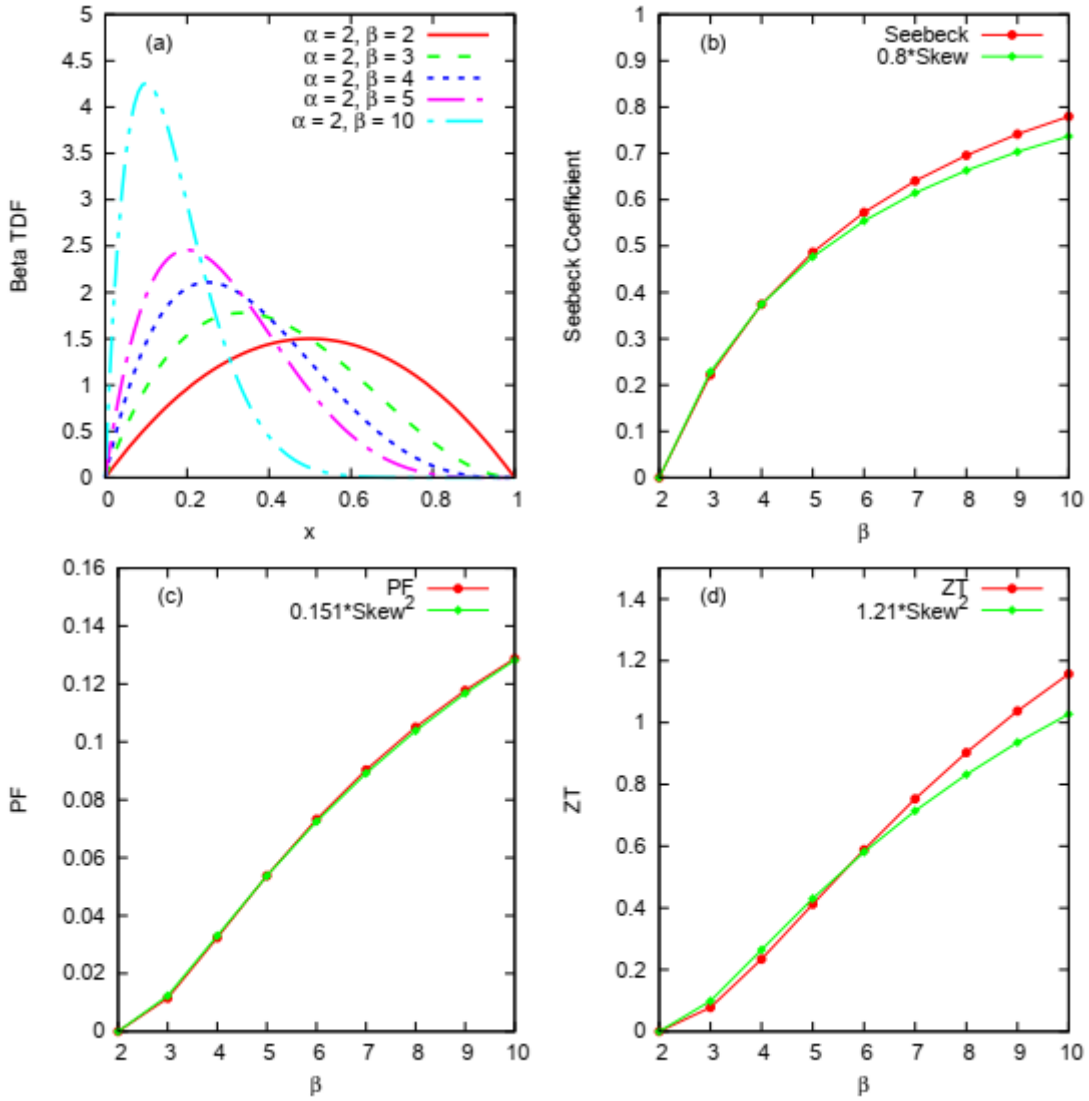

图 3. 热电性质和 Beta TDF 的偏度随 β 的变化。(a) 在固定 α=2 、改变 β 的情况下，对称 Beta TDF 和非对称 Beta TDF 随 x 的变化。(b) 塞贝克系数与 0.8*偏度的关系。(c) 功率因子与 0.151*偏度^{2}的关系。(d) 热电优值与 1.21*偏度^{2}的关系。

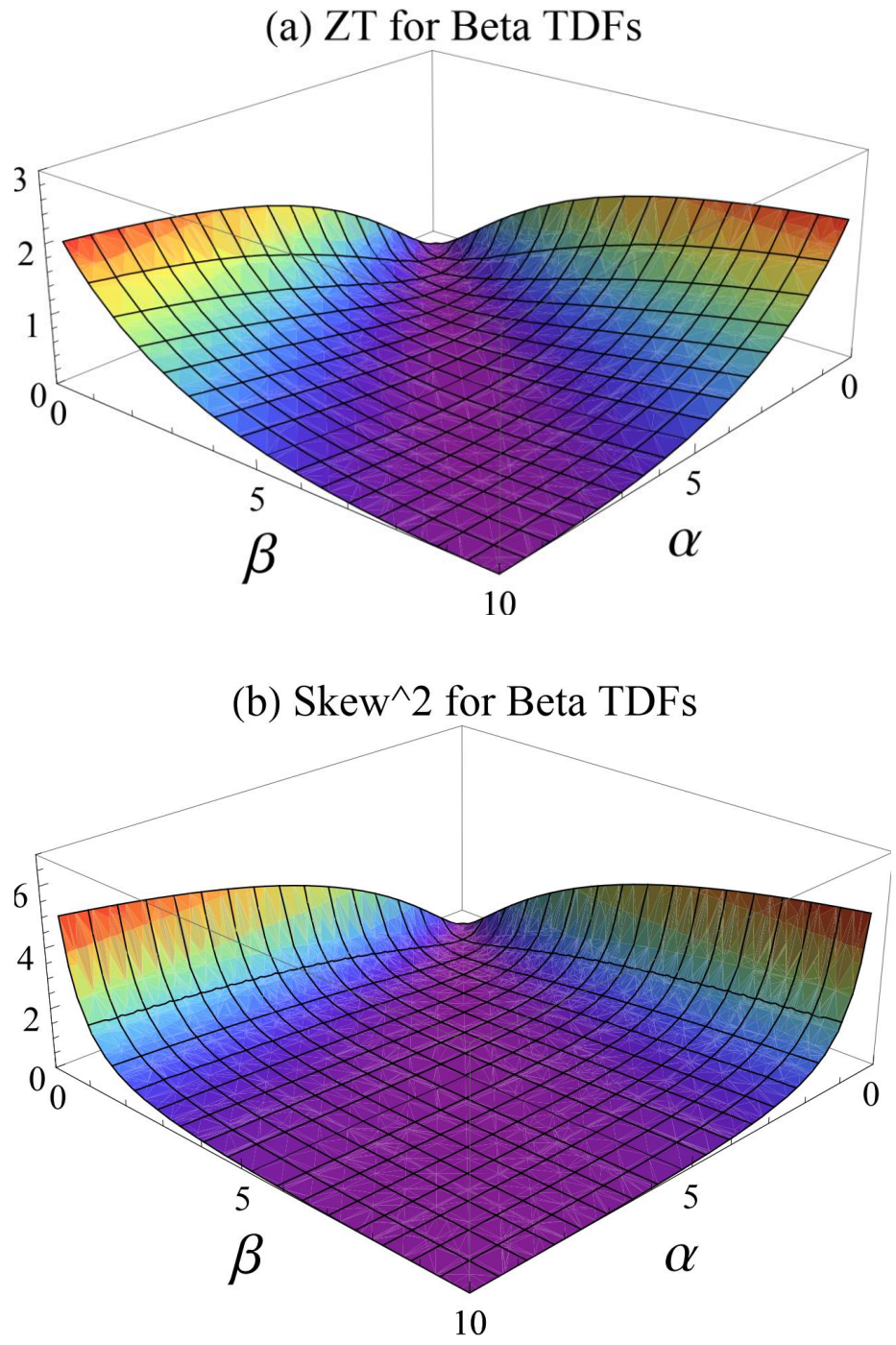

图 4. 一般情况下，不同α 和β 对应的热电优值（*ZT*）与 Beta TDF 偏度平方的比较。(a) *ZT* (b) 偏度^2。

5. 普适热电偏度：构建与应用

5.1 普适热电偏度的构建

上文已经清楚地表明，表征非对称性的输运分布函数偏度，与热电功率（塞贝克系数）及其他热电性质密切相关。尚待解决的问题是，如何在材料科学，或更具体地说，在热电材料中应用偏度这一概念。如果能够获得完整的输运分布函数，可以尝试用贝塔函数拟合输运分布函数，然后直接应用方程（16）所示的传统偏度来分析热电性质。遗憾的是，在实际应用中，将传统或标准偏度用于热电材料面临诸多挑战，例如无法用贝塔函数拟合输运分布函数，或现有输运分布函数的偏度未定义（例如，对于柯西分布，其均值、偏度和峰度均未定义）。与此同时，我们也注意到，衡量偏度的方法有多种，其稳健性也常受到质疑。考虑到热电TDF的特殊特征（例如，它在费米能附近〔或有限温度下的化学势附近〕具有意义，但当范围超出$\pm 5k_BT$时会迅速衰减，如图1所示），有必要为热电TDF构建一种新颖的偏度或非对称函数，以便材料科学界方便地使用。

以化学势为参照，并同时考虑位置参数和尺度参数，我们可以构造对称函数和非对称函数，如下：

$$g_S(x, x_0, b) = \frac{1}{2}[g(x, x_0, b) + g(-x, x_0, b)].$$

$$g_A(x, x_0, b) = \frac{1}{2}[g(x, x_0, b) - g(-x, x_0, b)]. \quad (19)$$

对于具有典型高斯分布的 $g_S(x, x_0, b)$ 和 $g_A(x, x_0, b)$，其对称特征和非对称特征如图5所示，其中包含 x_0=1 和 b=1。由于根据定义，这些函数分别具有对称性和非对称性，因此它们对于任意形状的分布而言都是基础且普适的。

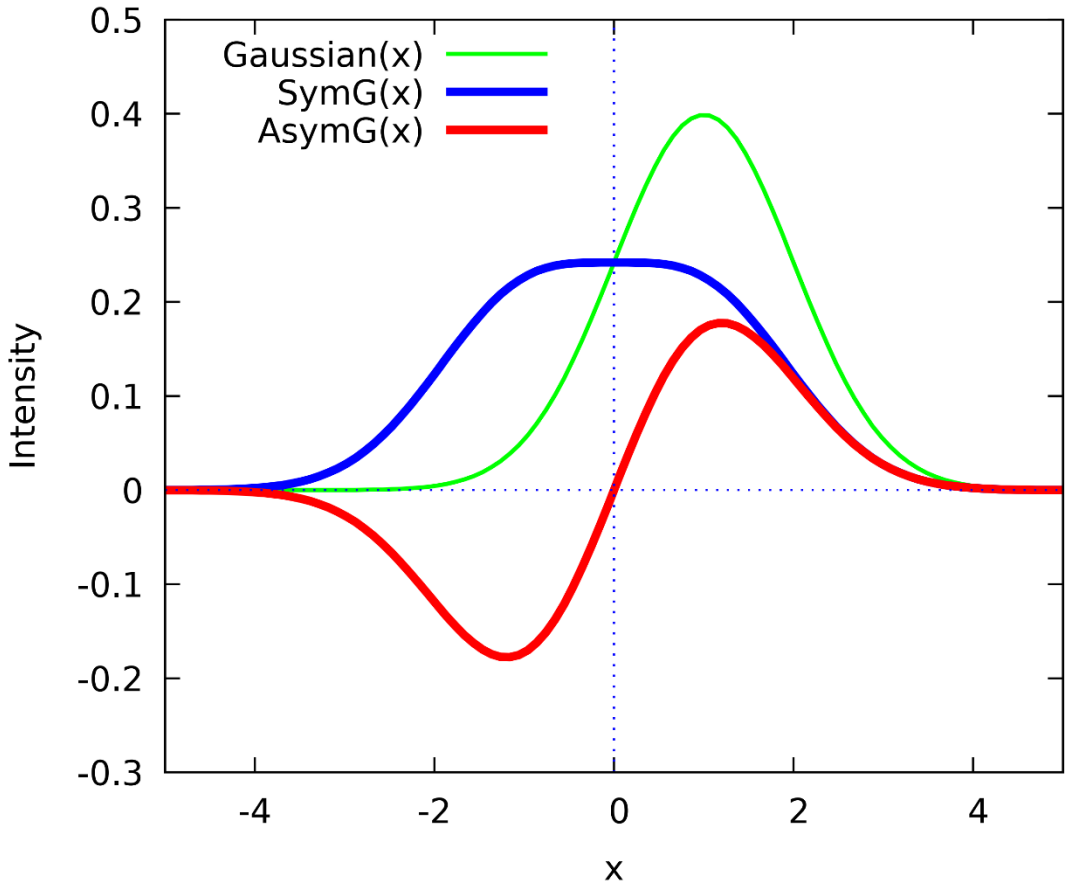

图5. $g_S(x, x_0, b)$ 和 $g_A(x, x_0, b)$ 的对称特征与非对称特征。典型高斯形式的 $g(x, x_0, b)$（x_0=1 和 b=1），标记为“Gaussian(x)”，也一并展示以供比较。对称函数和非对称函数分别标记为“SymG(x)”和“AsymG(x)”。

接下来，我们将热电偏度定义为：

$$\gamma^{TE}(x_0, b) = \frac{\int g_A(x,x_0,b) D_1(x,x_0,b) dx}{\int g_S(x,x_0,b) D_0(x,x_0,b) dx} \tag{20}$$

如果只需要了解热电偏度的定性趋势（例如热电功率改善方向的指示），则可以用有限项求和（采用选定的典型 x_i）代替积分，

$$\gamma^{TE}_{Approx,n}(x_0, b) = \frac{\sum_i^n [a_{Ai} g_A(x_{Ai},x_0,b) + c_{Ai}]}{\sum_i^n [a_{Si} g_S(x_{Si},x_0,b) + c_{Si}]} \tag{21}$$

由于费米-狄拉克分布函数导数具有衰减特性，系数 a_i 在能量采样位置 x_i 大约位于±5$k_B T$范围内（即化学势附近）时权重较大，但当 x_i 远离 化学势时则趋近于零。这一有趣的特性保证了有限项求和就足以很好地再现热电势，而且形式简单得多。热电偏度最简单的情形是热电偏度为非对称函数与对称函数之比，分别取在典型的能量采样位置处。

$$\gamma^{TE}_{Approx,1}(x_0, b) = \frac{a_{A1} g_A(x_{A1},x_0,b)}{a_{S1} g_S(x_{S1},x_0,b)} \tag{22}$$

其中，第一组近似参数 x_{S1} 和 x_{A1} 分别为 $D_0(x)$ 和 $D_1(x)$ 达到最大值时对应的取值，即 $x_{S1}=0$ 和 $x_{A1}=1$。543405。
令人惊讶的是，简化后的热电偏度 $\gamma_{Approx,}^{TE}{}_{1}(x_0, b)$，后文将证明具有与偏度三阶矩相似的特征，只是将均值替换为化学势。因此，本文提出的热电偏度具有诸多优点。它不仅具有传统偏度的特征，还便于应用于热电材料的理论和实验输运分布函数中。

5.2 普适热电偏度与传统偏度

这里我们将比较普适热电偏度、以三阶矩表示的传统偏度以及热电功率，以进一步阐明普适热电偏度的独特特征。同时，这也展示了如何应用普适热电偏度来预测热电功率。

假设输运分布函数采用平移高斯函数的形式，具有典型的尺度参数 b=2 ，但位置参数 x_0，可调，那么我们便可以计算热电功率和偏度。对于费希尔矩偏度系数（式 18），如果以分布的均值为基准定义偏度，那么高斯输运分布函数的偏度为零。然而，如果我们选取任意一个不同于均值的值（例如化学势）作为参考点，那么该分布相对于参考点便不再对称。因此，可以据此定义平移分布的非对称性和偏度。以化学势为参考点，我们便可将以三阶标准化矩表示的传统偏度改写如下：

$$\gamma_{3,0} = E\left[\left(\frac{X-0}{\mathrm{SD}}\right)^3\right]. \tag{23}$$

其中，SD 为标准差，E 为期望算子。偏度$\gamma_{3,0}$是传统偏度的修正版。

对于平移后的高斯输运分布函数，对称函数和非对称函数（公式 19）也可以写成：

$$g_S(0, x_0, 2) = \frac{1}{2}[g(0, x_0, 2) + g(-0, x_0, 2)],$$

$$g_A(x_{A1}, x_0, 2) = \frac{1}{2}[g(x_{A1}, x_0, 2) - g(-x_{A1}, x_0, 2)]. \tag{24}$$

相应地，可以得到热电偏度：

$$\gamma^{TE}_{Approx,1}(x_0, 2) = \frac{g_A(x_{A1}, x_0, 2)}{g_S(0, x_0, 2)}. \tag{25}$$

有趣的是，如图6所示，传统偏度 $\gamma_{3,0}$ 和热电偏度 $\gamma_{Approx,}^{TE}{}_{1}(x_0, 2)$ 均与热电功率高度一致。此外，热电偏度不仅能够完美捕捉

传统偏度的主要特征 $\gamma_{3,0}$（即曲率），而且也更接近热电功率。这一比较证实了我们提出的热电偏度所具备的独特特征，以及其在输运分布函数的统计学与材料的热电性质之间发挥连接作用的特殊角色。

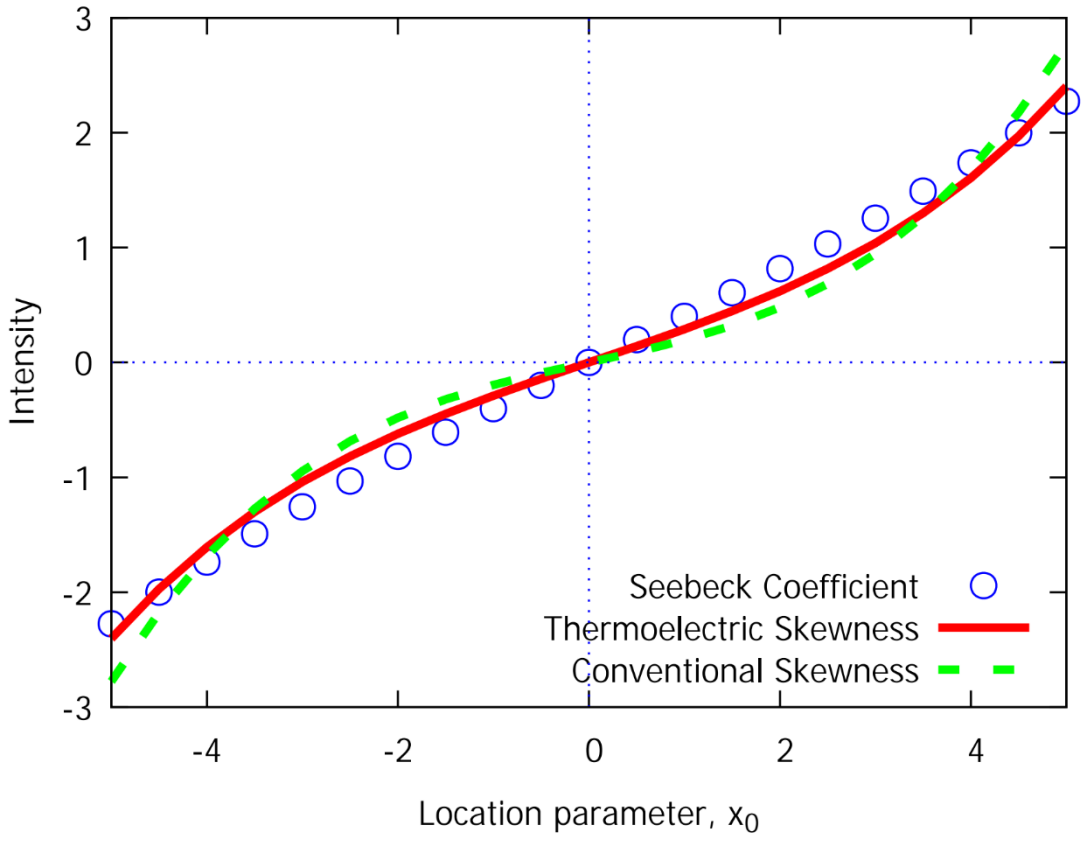

图6. 使用平移高斯输运分布函数比较热电偏度、传统偏度与塞贝克系数（热电功率）。传统偏度已缩放为原来的 0.12 倍。

5.3 普适热电偏度的应用

在本节中，我们将展示如何应用前文提出的输运分布函数（TDF）热电偏度（即 TDF 的不对称性），来解读通过第一性原理计算或实验测量获得的热电分量。所选材料涵盖非晶态金属合金（例如 *a*-$Al_{84}Fe_{16}$）、实验研究中的块体准晶（例如 *i*-AlCuFe），以及通过 *ab initio* 计算研究的具有二十面体（1/1）近似相的准晶。这些例子涵盖了广泛的材料，以及热电材料表征的两种典型方法，即热电测量和第一性原理计算。此外，准晶也是一类具有有序但非周期结构的新型材料，拥有独特的表面和性质，并具有广泛的应用前景 [61-70]。在此，我们将用这些典型例子阐释建模

热电偏度的方法，并与 *ab initio* 计算和实验进行比较。

正如 Landauro 等人 [63], 所示，二十面体块体准晶 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$、采用 Cockayne 模型 [62], 的假想 i-AlCuFe (1/1) 近似相，以及非晶态 *a*-$Al_{84}Fe_{16}$, 的谱电阻率均可用洛伦兹函数建模。以理想近似晶体的自洽费米能级作为参考 ($\varepsilon_F^{sc} = 0$)，并沿用上述情形中的相同符号，洛伦兹函数可表示为:

$$L(\varepsilon - x_0, b) = (b/\pi)/[(\varepsilon - x_0)^2 + b^2]. \quad (26)$$

其中，位置参数 x_0 定义了洛伦兹峰位置（相对于 ε_F^{sc}），峰高为 $1/(\pi b)$。因此，模型谱电阻率可表示为两个洛伦兹函数的组合 [63] （如图 7a 所示）:

$$\hat{\rho}(\varepsilon) = A[L(\varepsilon - x_{01}, b_1) + \alpha L(\varepsilon - x_{02}, b_2)] \quad (27)$$

位置参数 x_{0i}、缩放参数 b_i、混合因子 α以及与单位相关的拟合参数 A，均通过拟合从头算计算结果或实验数据获得。研究发现，单个洛伦兹函数足以描述非晶态 *a*-$Al_{84}Fe_{16}$（见图 7a 的插图）；而对于二十面体块体准晶 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$和假想 i-AlCuFe (1/1) 近似相，则需要两个洛伦兹函数（谱线见图 7a 和图 7b，详细参数 [63] 列于表 S1）。

模型谱电阻率（图 7b）与谱电导率的关系为

$$\hat{\rho}(\varepsilon) = \hat{\sigma}^{-1}(\varepsilon). \quad (28)$$

为了将我们的热电偏度及相关分析与从头算结果和实验测量直接比较，本节将直接采用式（2-5）中的热电输运系数进行比较。在使用热电偏度（式（21）、（22））时需谨慎：如果热电输运系数不再使用无量纲量，则参数 x_{A1} 和 x_{S1} 应按 k_BT 进行缩放。因此，参数 x_{A1}（T）和 x_{S1}（T）将随温度变化。

随后，分别利用玻尔兹曼输运方程（Boltz，式（2-5））和热电偏度（式（22））计算准晶的热电功率，并将其表示为化学势的函数，结果对比如图 7c 所示。显然，热电偏度能够完美捕捉热电功率随化学势方差变化的趋势。对于非晶态 *a*-$Al_{84}Fe_{16}$ 和假想 i-AlCuFe (1/1) 近似相，也发现了类似的极佳吻合。尤其是，我们的热电偏度能够很好地再现块体准晶中导致热电功率为零或达到最大值的化学势位置，以及玻尔兹曼输运方程预测的热电功率变号行为。

最后，我们将通过玻尔兹曼输运方程计算得到的温度依赖的热电功率和热电偏度与实验结果进行比较，[64], 如图 7d 所示。在此计算中，采用了参考文献 [63] 中的温度依赖化学势，

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F - \xi T^2. \quad (29)$$

其中，ε_F 是在 0 K 时 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ （标记为“A”）和 i- $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ （标记为“B”）的费米能。使用参数 $\varepsilon_F(A)$ = 0.223 电子伏特、$\varepsilon_F(B)$ =0.242 电子伏特和 ξ = 0.10×10^{-6} 电子伏特/K^2, ，理论与实验结果的吻合程度为

相当好。该结果进一步证实，所提出的热电偏度并不只是统计学中偏度的一种替代定义；更重要的是，尽管仅采用了简化的解析表达式，它仍能很好地捕捉热电功率的关键特征。值得注意的是，尽管本文以非晶态金属合金和准晶为例，但原则上，只要能够获得输运分布函数的全部或部分信息，我们所提出的输运分布函数热电偏度就可以应用于任何热电材料。因此，我们认为热电偏度具有普适性。

我们的结果对于实际寻找性能更优的热电材料也非常有用。例如，已有研究表明，在碲化铅（PbTe）中利用铊杂质能级进行能带工程可以增强热电性能 [71]。基于本工作的研究结果，通过比较费米能以上和费米能以下的态密度，可以很好地理解 [71] 中发现的热电性能提升。掺Tl的PbTe在费米能以上引入了一个额外的态密度峰；采用我们的非对称函数或热电偏度，并以实验态密度替代输运分布函数后，态密度的非对称性或偏度得到增强，因此热电性能也会相应提高。

总体而言，我们的工作表明，要寻找更优的热电材料，首先应检查输运分布函数的非对称特征。如果无法获得完整的输运分布函数，那么在初步筛选时，检查输运分布函数各组成部分的非对称性也很有帮助，例如态密度、弛豫时间和载流子速度，前提是能够通过测量或计算获得这些信息。

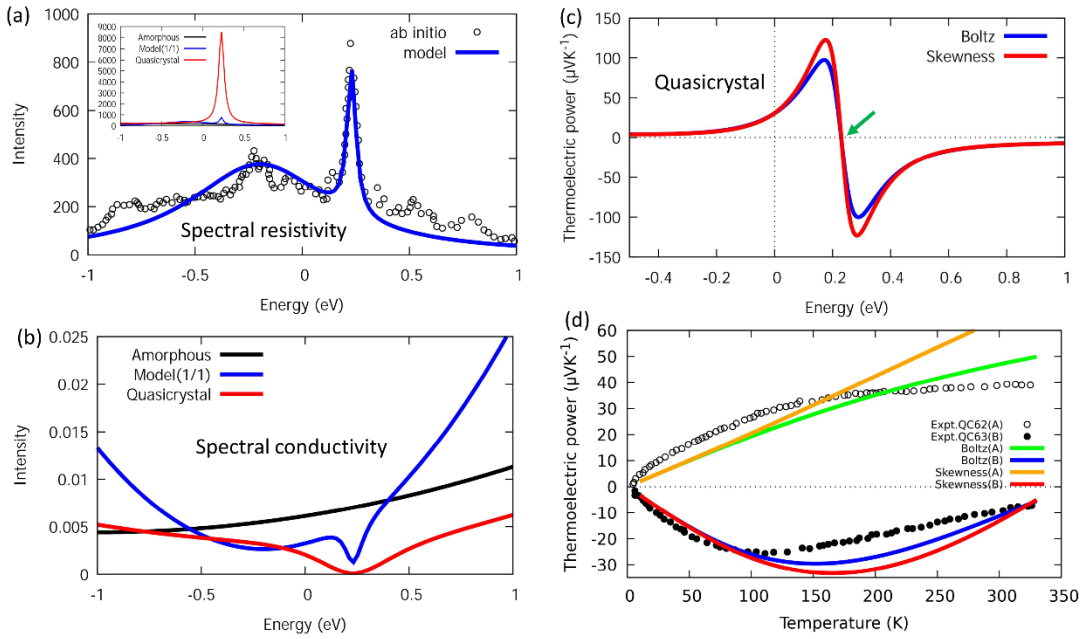

图7. 不同相态准晶的谱电阻率、谱电导率（即输运分布函数）和热电功率。（a）假想i-AlCuFe（1/1）的谱电阻率

通过从头算计算获得的近似相（空心圆）以及采用两个洛伦兹函数建模得到的结果（实线） [63]。(b) 非晶态 a-$Al_{84}Fe_{16}$，的谱电导率，以及二十面体块体准晶 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$和假想 i-AlCuFe (1/1) 近似相的谱电导率。(c) 在 300 K 下，块体准晶 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ 的热电功率随化学势的变化；其中分别给出了由玻尔兹曼输运方程（Boltz）获得的结果，以及由热电偏度（本工作提出的方法）获得的结果。(d) 块体准晶的热电功率随温度的变化。实验测得的 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$（标记为“A”）和 i-$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$（标记为“B”）的热电功率[64] 分别以空心圆和实心圆表示。由玻尔兹曼输运方程（Boltz）获得的块体准晶理论热电功率分别以绿色和蓝色曲线表示，A 和 B 各对应一种颜色。A 和 B 的热电偏度分别以橙色和红色曲线表示，并按 a_{A1}/a_{S1}=183进行缩放。

6. 结论

总之，我们系统地研究了输运分布函数（TDFs）的参数（包括位置参数、尺度参数和形状参数）与热电性质之间的关系。我们发现，由偏度表征的输运分布函数的不对称性，是捕捉热电功率、功率因子以及 热电优值变化趋势的更具普适性和一般性的参数。以输运分布函数服从贝塔分布为例，我们发现，塞贝克系数与一阶偏度密切相关，而功率因子和 热电优值则可以用二阶偏度（即偏度的平方）很好地拟合。输运分布函数的形状与热电性能之间存在密切关系，这一发现令人瞩目且出人意料。首先，对于任意形式的输运分布函数，如果其关于均值对称，那么当化学势 $\mu/(k_BT)$ 设为该分布的均值时，热电功率（塞贝克系数）、功率因子和 热电优值均为零。其次，由偏度表征的输运分布函数的不对称性，是描述输运分布函数形状所对应的热电性质变化趋势的普适参数。第三，包括热电优值在内的热电输运性质，虽然基于典型的量子统计（费米-狄拉克分布），却可以用经典统计中的典型形状参数（偏度）进行很好地描述。

在许多情况下，偏度未定义（例如柯西分布或洛伦兹分布），或者难以应用于材料科学。因此，有必要构建一种适用于材料科学的新偏度。随后，我们提出了一种新颖的偏度，称为热电偏度，它由对称输运分布函数和非对称输运分布函数构建而成。通过与从头算计算和实验进行比较，我们证明，所提出的热电偏度不仅能够完美捕捉传统偏度的主要特征，还能准确预测热电功率。这一比较证实了我们提出的热电偏度的独特特征，以及它在连接

输运分布函数的统计学特性与材料热电性质方面所发挥的特殊作用。

我们的结果表明，可以从经典统计学中选择合适的参数来捕捉量子统计学的一些重要特征，从而通过表征分布形状的某些典型参数，将量子统计学与经典统计学联系起来或加以衔接。这表明，经典统计学或概率论中的大量信息和工具可能适用于量子统计学，并可用于优化量子系统的重要性质（如热电功率、功率因子和 热电优值）。我们的结果对于实际寻找性能更优的热电材料也很有帮助。

数据可用性

支持本研究结论的数据可根据合理请求向通讯作者索取。

利益冲突

不存在需要声明的利益冲突。

致谢

本研究由马来西亚厦门大学研究基金（编号：XMUMRF/2019-C3/IORI/0001）资助。

补充材料 S1. 常数输运分布函数的热电组分

分。S2. 恒定位置-尺度族的输运分布函数：狄拉克δ函数的情形。S3. 典型一般位置-尺度族的输运分布函数：高斯函数形式的输运分布函数。S4. 谱电阻率的洛伦兹函数参数。（补充材料）

参考文献

[1] T. M. Tritt，《有空穴与无空穴半导体》，《科学》，第283卷，第5403期，第804-805页，1999年。[2] F. J. DiSalvo，《热电制冷与发电》，《科学》，第285卷，第5428期，第703-706页，1999年。[3] G. D. Mahan和J. O. Sofo，《最佳热电材料》，美国国家科学院院刊，第93卷，第15期，第7436-7439页，1996年。[4] G. J. Snyder和E. S. Toberer，《复杂热电材料》，《自然·材料》，第7卷，第105–114页，2008年。[5] J. C. Zheng，《热电材料的最新进展》，《中国物理前沿》，第3卷，第269–279页，2008年。[6] H. J. Goldsmid，《热电制冷》（施普林格，纽约，1964年）[7] W. Liu，X. Yan，G. Chen，Z. Ren，《热电纳米复合材料的最新进展》，Nano Energy，第1卷，第1期，第42-56页，2012年。[8] J. He，T. M. Tritt，《热电材料研究进展：回顾与展望》，《科学》，第357卷，第6358期，文章编号eaak9997，2017年。[9] L. Wu，J.-C. Zheng，J. Zhou，Q. Li，J. Yang和Y. Zhu，《纳米结构与

缺陷在热电 AgPb18SbTe20 单晶中的作用》，Journal of Applied Physics，第105卷，文章编号094317，2009年。[10] J. He，A. Gurguen，J. R. Sootsman，J.-C. Zheng，L. Wu，Y. Zhu，M. G. Kanatzidis，V. P. Dravid，《自组织、纳米结构化和晶格应变对NaPb18-xSnxBiTe20 热电材料中声子输运的作用》，美国化学会志，第131卷，第49期，第17828–17835页，2009年。[11] J. He，J. R. Sootsman，S. N. Girard，J.-C. Zheng，J. Wen，Y. Zhu，M. G. Kanatzidis，V. P. Dravid，《纳米结构 PbTe 基热电材料中声子散射增强的起源》，美国化学会志，第132卷，第25期，第8669–8675页，2010年。[12] J. Q. He，S. N. Girard，J. C. Zheng，L. D. Zhao，M. G. Kanatzidis，V. P. Dravid，《层状结构 $PbSnS_2$ 在 PbTe 基热电材料中的强声子散射》，Advanced Materials，第24卷，第32期，第4440-4444页，2012年。[13] J. He，L.-D. Zhao，J.-C. Zheng，J. Doak，H. Wu，H.-Q. Wang，Y. Lee，C. Wolverton，M. G. Kanatzidis和V. P. Dravid，《钠掺杂在铅硫属化物热电材料中的作用》，美国化学会志，第135卷，第4624页，2013年。[14] H. Xie，H. Wang，Y. Pei等，《合金无序对半赫斯勒热电材料中电子与声子输运的有益贡献》，先进功能材料，第23卷，第41期，第5123–5130页，2013年。[15] J. Mao，J. L. Niedziela，Y. Wang等，《自补偿诱导的空位在 InSb 中实现显著声子散射》，Nano Energy，第48卷，第189–196页，2018年。[16] L. Yang，Z.-G. Chen，G. Han，M. Hong，Y. Zou和J. Zou，《通过纳米结构工程制备高性能热电 Cu_2Se 纳米片》，Nano Energy，第16卷，第367–374页，2015年。[17] S. N. Girard，J. He，C. Li等，《块体热电材料内部原位纳米结构的生成与演化以降低晶格热导率》，纳米快报，第10卷，第8期，第2825–2831页，2010年。[18] L. Wu，Q. Meng，C. Jooss，J.-C. Zheng，H. Inada，D. Su，Q. Li，Y. Zhu，《热电层状钴酸盐中声子玻璃-电子晶体行为的起源》，先进功能材料，第23卷，第46期，第5728–5736页，2013年。[19] A. I. Hochbaum，R. Chen，R. D. Delgado，W. Liang，E. C. Garnett，M. Najarian，A. Majumdar，P. D. Yang，《粗糙硅纳米线增强的热电性能》，《自然》，第451卷，第7175期，第163页，2008年。[20] L. Xu，Y. Zheng，J.-C. Zheng，《压力下 PbTe 的热电输运性质》，《物理评论B》，第82卷，文章编号195102，2010年。[21] L. Xu，H.-Q. Wang，J.-C. Zheng，《高压下 PbTe、SnTe 和 GeTe 的热电性质：第一性原理研究》，《电子材料杂志》，第40卷，第641-647页，2011年。[22] N. F. Hinsche，B. Yu. Yavorsky，I. Mertig和P. Zahn，《应变对 Bi2Te3 和 Sb2Te3 各向异性热电输运的影响》，《物理评论B》第84卷，文章编号165214，2011年。[23] Z. Huang，T.-Y. Lü，H.-Q. Wang，S.-W. Yang，J.-C. Zheng，《电子与

双轴应变下III族氮化物（BN、AlN和GaN）原子片的热电性质，《Computational Materials Science》，第130卷，第232-241页，2017年。[24] Y. Wu、P. Nan、Z. Chen、Z. Zeng、S. Lin、X. Zhang、H. Dong、Z. Chen、H. Gu、W. Li、Y. Chen、B. Ge和Y. Pei，《通过调控能带简并和晶格应变实现卓越的PbTe热电性能》，Research，第2020卷，文章编号8151059，2020年。[25] C. Zhao、Z. Li、T. Fan、C. Xiao和Y. Xie，《热电材料中的多维缺陷工程》，Research，第2020卷，文章编号9652749，2020年。[26] Z. Hou、D. Wang、J. Wang、G. Wang、Z. Huang和L.-D. Zhao，《碱金属（Li和Na）掺杂导致p型PbS热电输运行为迥异》，Research，第2020卷，文章编号4084532，2020年。[27] Z. Huang、T.-Y. Lü、H.-Q. Wang和J.-C. Zheng，《宽带隙半导体SiC、GaN和ZnO的3C、2H、4H和6H多型的热电性质》，AIP Advances，第5卷，文章编号097204，2015年。[28] Z. Fan、J. Zheng、H.-Q. Wang和J.-C. Zheng，《拓扑绝缘体薄膜三维超晶格中的热电性能增强》，Nanoscale Research Letters，第7卷，文章编号570，2012年。[29] L. Zhang、T.-Y. Lü、H.-Q. Wang、W.-X. Zhang、S.-W. Yang、J.-C. Zheng，《$(SrO)_m(SrTiO_3)_n$ 超晶格热电性质的第一性原理研究》，RSC Advances，第6卷，第102172-102182页，2016年。[30] J. Q. He、J. R. Sootsman、L. Q. Xu、S. N. Girard、J-C Zheng、M. G. Kanatzidis和V. P. Dravid，《双纳米结构碲化铅中的反常电子输运》，美国化学会志，第133卷（23），第8786–8789页，2011年。[31] Y. L. Li、Z. Fan和J.-C. Zheng，《石墨状ZnO (0001)纳米薄膜中热电性能的增强》，Journal of Applied Physics，第113卷，文章编号083705，2013年。[32] Z. Huang、L.-D. Zhao，《热电材料中的对称性与非对称性》，Journal of Materials Chemistry C，第8卷，第12054-12061页，2020年。[33] L. Yan、M. Wang、C. Zhai、L. Zhao和S. Lin，《对称性破缺引发混合卤化物钙钛矿$CsPb(I_{1-x}Br_x)_3$中的各向异性载流子输运和显著热电性能》，ACS Applied Materials & Interfaces，第12卷，第40453−40464页，2020年。[34] M. Dey、S. Chakraborty和S. K. Maiti，《提升纳米尺度优值的新途径: Aubry–Andre–Harper 调制的作用》，Journal of Physics D: Applied Physics，第55卷，文章编号085302，2022年。[35] C. X. Yu、G. Zhang、Y.-W. Zhang、L.-M. Peng，《应变工程对热电 Bi2Te3 纳米薄膜热导率和热流的影响》，Nano Energy，第17卷，第104-110页，2015年。[36] L. You、Z. Li、Q. Ma、S. He、Q. Zhang、F. Wang、G. Wu、Q. Li、P. Luo、J. Zhang和J. Luo，《高通量实验筛选助力Cu掺杂 PbSe-PbS 体系实现高热电性能》，Research，第2020卷，

文章编号1736798，2020年。[37] P.-P. Shang、J. Dong、J. Pei、F.-H. Sun、Y. Pan、H. Tang、B.-P. Zhang、L.-D. Zhao和J.-F. Li，《热电性能增强的高织构N型 SnSe 多晶材料》，Research，第2019卷，文章编号9253132，2019年。[38] J. Liang、P. Qiu、Y. Zhu、H. Huang、Z. Gao、Z. Zhang、X. Shi和L. Chen，《晶体结构依赖的$Ag_2Se_{1-x}S_x$ 体系力学性能与热电性能》，Research，第2020卷，文章编号6591981，2020年。[39] M. Guo、F. Guo、J. Zhu、L. Yin、Q. Zhang、W. Cai和J. Sui，《凭借高载流子迁移率和超低晶格热导率，在不含稀土元素的$CaMg_2Bi_2$ 中实现高热电性能》，Research，第2020卷，文章编号5016564，2020年。[40] Z. Han、Z. Gui、Y. B. Zhu、P. Qin、B.-P. Zhang、W. Zhang、L. Huang和W. Liu，《通过实空间电子输运通道的保护与调控，提升$Mg_{3+\delta}Sb_{2-y}Bi_y$ 在室温附近的热电性能》，Research，第2020卷，文章编号1672051，2020年。[41] A. Li、C. Fu、X. Zhao和T. Zhu，《高性能$Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$热电材料：进展与展望》，Research，第2020卷，文章编号1934848，2020年。[42] M. T. Dylla、A. Dunn、S. Anand、A. Jain和G. J. Snyder，《用于调控半赫斯勒热电材料电子结构的机器学习化学准则》，Research，第2020卷，文章编号6375171，2020年。[43] M. Markov、S. E. Rezaei、S. N. Sadeghi、K. Esfarjani和M. Zebarjadi，《半金属的热电性质》，《物理评论材料》，第3卷，文章编号095401，2019年。[44] Q. Zhang、Y. Sun、W. Xu、D. Zhu，《有机热电材料：将热能直接、高效转化为电能的新兴绿色能源材料》，Advanced Materials，第26卷，第40期，第6829-6851页，2014年。[45] W. Shi、D. Wang和Z. Shuai，《高性能有机热电材料：理论见解与计算设计》，Advanced Electronic Materials，第5卷，文章编号1800882，2019年。[46] W. Shi、G. Wu、X. Yong、T. Deng、J.-S. Wang、J.-C. Zheng、J. Xu、M. B. Sullivan和S.-W. Yang，《基于轨道工程的 π-共轭d8过渡金属配位聚合物筛选，以实现高性能n型热电应用》，ACS Applied Materials and Interfaces，第10卷，第41期，第35306-35315页，2018年。[47] T. Deng、X. Yong、W. Shi、C. K. Gan、W. Li、K. Hippalgaonkar、J.-C. Zheng、X. Wang、S.-W. Yang、J.-S. Wang、G. Wu，《二维单层π-共轭镍双（二硫烯）配合物：一种优良的电子导体和贫声子热电材料》，Advanced Electronic Materials，第5卷，第4期，第1800892页，2019年。[48] B. Meredig、A. Agrawal、S. Kirklin、J. E. Saal、J. W. Doak、A. Thompson、K. Zhang、A. Choudhary和C. Wolverton，《利用机器学习在无约束成分空间中组合筛选新材料》，《物理评论B》，第89卷，第9期，文章编号094104，2014年。[49] J.-J. Li、Y. Dai、J.-C. Zheng，《$LiCoO_2$,中离子迁移的应变工程》

《物理学前沿》，第17卷，第1期，文章编号13503，2022年。[50] J. C. Zheng和H. Q. Wang，《结合同步辐射技术、透射电子显微镜和密度泛函理论的综合表征方法的原理与应用》，《中国科学：物理学力学天文学》，第51卷，第3期，文章编号030007，2021年。[51] Y. L. Ouyang、C. Q. Yu、G. Yan和J. Chen，《用于预测和优化热输运性质的机器学习方法》，《物理学前沿》，第16卷，第4期，文章编号43200，2021年。[52] B. R. Nag，《化合物半导体中的电子输运》（施普林格，纽约），第171–229页，1980年。[53] Z. Fan、H.-Q. Wang、J.-C. Zheng，《通过优化输运分布函数寻找最佳热电材料》，Journal of Applied Physics，第109卷，文章编号073713，2011年。[54] R. Kubo、M. Yokota和S. Nakajima，《不可逆过程的统计力学理论。II. 对热扰动的响应》，《日本物理学会志》，第12卷，第1203–1211页，1957年。[55] A. A. Borovkov，《概率论》。戈登与布里奇。1998年。[56] J.-C. Zheng、Y. M. Zheng和R. Z. Wang，《InxGa1- xAs/InxAl1-xAs异质结的价带偏移研究》，《物理学杂志：凝聚态物质》，第9卷，第2期，第439–445页，1997年。[57] J.-C. Zheng、R. Z. Wang、Y. M. Zheng和S. H. Cai，《三类合金异质结的价带偏移》，Chinese Physics Letters，第14卷，第10期，第775页，1997年。[58] H.-Q. Wang、J.-C. Zheng、R.-Z. Wang、Y.-M. Zheng、S.-H. Cai，《III-V族合金异质结的价带偏移》，《表面与界面分析》，第28卷，第1期，第177–180页，1999年。[59] J.-C. Zheng、C. H. A. Huan、A. T. S. Wee、R.-Z. Wang、Y.-M. Zheng，《立方晶系C-BN固溶体的基态性质》，《物理学杂志：凝聚态物质》，第11卷，第3期，第927–935页，1999年。[60] J.-C. Zheng、H.-Q. Wang、C. H. A. Huan和A. T. S. Wee，《(AlN)x(C2)1-x和(AlN)x(BN)1-x合金的结构与电子性质》，《物理学杂志：凝聚态物质》，第13卷，第22期，第5295–5311页，2001年。[61] L. Dov、S. Paul，《准晶：一类新的有序结构》，《物理评论快报》，第53卷，第26期，第2477–2480页，1984年。[62] E. Cockayne、R. Phillips、X.B. Kan、S.C. Moss、J.L. Robertson、T. Ishimasa、M. Mori，《在二十面体AlCuFe的结构精修中使用周期近似晶体》，J. Non-Cryst. Solids，第153–154卷，第140页，1993年。[63] C. V. Landauro、H. Solbrig，《Al- Cu-Fe相电子输运性质的建模》，《物理学B》，第301卷，第267–275页，2001年。[64] A. Bilusic、D. Pavuna、A. Smontara，《准晶的优值：以Al-Cu-Fe为例》，Vacuum，第61卷，第345–348页，2001年。[65] J.-C. Zheng、C. H. A. Huan、A. T. S. Wee、M. A. Van Hove、C. S. Fadley、F. J. Shi、E. Rotenberg、S. R. Barman、J. J. Paggel、K. Horn、Ph. Ebert和K. Urban，《AlPdMn准晶五重表面的原子尺度结构：定量X-

射线光电子衍射分析》，《物理评论B》，第69卷，文章编号134107，2004年。[66] A. P. Tsai，《二十面体团簇、二十面体有序与准晶稳定性——冶金学视角》，《先进材料科学与技术》，第9卷，第1期，文章编号013008，2008年。[67] D. V. Louzguine-Luzgin、A. Inoue，《准晶的形成与性质》，《材料研究年度评论》，第38卷，第403–423页，2008年。[68] P. A. Thiel，《准晶表面》，《物理化学年度评论》，第59卷，第129–152页，2008年。[69] L. Bindi、P. J. Steinhardt、N. Yao、P. J. Lu，《天然准晶》，《科学》，第324卷，第5932期，第1306–9页，2009年。[70] Y. Nagaoka、H. Zhu、D. Eggert、O. Chen，《通过柔性多边形铺砌规则构建单组分准晶纳米晶超晶格》，《科学》，第362卷（第6421期）：1396–1400页，2018年。[71] J. P. Heremans、V. Jovovic、E. S. Toberer、A. Saramat、K. Kurosaki、A. Charoenphakdee、S. Yamanaka、G. J. Snyder，《通过电子态密度畸变提高PbTe的热电效率》，《科学》，第321卷，第5888期，第554–557页，2008年。

补充材料：

非对称的 **输运分布函数**：偏度是

提升热电性能的关键

Jin-Cheng Zheng[(a,b)]* (a) 物理系，厦门大学，中国厦门 361005。(b) 物理系与新能源科学与工程系，马来西亚厦门大学，马来西亚雪邦 43900。* 电子邮箱：jczheng@xmu.edu.cn

S1. 常数输运分布函数的热电分量。

对于输运分布函数为常数的热电材料，即$g(x) = g_0$，，无量纲积分J_n变为

$$J_n = g_0 \int_{-\infty}^{+\infty} D_n(x)dx. \tag{s1}$$

于是有，$J_0 = g_0, J_1 = 0$，以及$J_2 =$ $_2 = \frac{\pi}{3}$ $_0 g$。约化电导率为。约化电子热导率为$\kappa_{e,\ r} =$。塞贝克系数S_r、功率因子和热电优值均为零。

$_0 g \sigma_r =$ $\frac{02}{3 g^{\pi}}$

S2. 恒定位置-尺度族的输运分布函数：狄拉克δ函数的情形。

单个狄拉克δ函数形式的输运分布函数可表示为，

$$g(x) = g_0 \delta(x - x_0), \tag{s2}$$

其中g_0为常数。该输运分布函数实际上是一个位于远离费米能级x =位置处的x_0 δ形峰。利用筛选性质，δ函数（时间延迟狄拉克δ函数的积分），

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0), \tag{s3}$$

可以得到积分J_n和输运分量，如下：

$$J_n = g_0 D_n(x_0). \tag{s4}$$

因此，约化电导率为，

$$\sigma_r = g_0 D_0(x_0), \tag{s5}$$

约化热电功率（塞贝克系数）变为

$$S_r = x_0, \tag{s6}$$

约化功率因子可表示为

$$P_r = g_0 x_0^2 D_0(x_0). \tag{s7}$$

由于约化电子热导率为 0，

$$\kappa_{e,r} = 0, \tag{s8}$$

优值（*ZT*）最终可表示为

$$ZT = g_0 x_0^2 D_0(x_0)/\gamma. \tag{s9}$$

热电分量的最优值需要不同的最优位置参数 x_0。当位置参数 $x_0 = 0$ 时，约化电导率达到 $\sigma_r = g_0/4$ 的最大值，因为 $D_0(x_0=0)$ 为最大值。然而，对于约化功率因子和 *ZT*，位置参数 x_0 的最优值则偏移自

0. 函数的 在2.40 时达到最大值 0.44，最大值 $x_0 \approx$

约化功率因子为 0.44 且热电优值为 0.44 因此可以得到。

Aft对位置参数进行优化后，热电优值可通过以下方式进一步提高:

增大尺度参数g_0，或降低晶格热导率。假设室温下典型的晶格热导率为 $\kappa_l = 1$ $Wm^{-1}K^{-1}$，则有 $\lambda = 0.0976$，此时最优热电优值可高达 4.50 g_0，适用于以一般 Delta 函数作为输运分布函数的情况。对于输运分布函数为归一化 Delta 函数的简单情形（$g_0=1$），室温下热电优值为 4.50，超过室温下最佳热电材料 Bi_2Te_3 的热电优值的 4 倍。对于尺度参数g_0 >1且晶格热导率低于 1 $Wm^{-1}K^{-1}$的情况，最大热电优值还会高得多（例如，若g_0>2.23，热电优值高于 10）。

S3. 典型的一般位置-尺度族的输运分布函数：高斯函数形式的输运分布函数

因此，高斯输运分布函数可表示为:

$$g(x) = \frac{1}{b\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2b^2} \right], \tag{s10}$$

位置参数x_0 定义高斯函数的峰位置，尺度参数b则表征峰宽。图 S1(a) 展示了具有典型位置参数（$x_0 = 0$ 和 2.4）及尺度参数（b = 0.5、1 和 3）的高斯函数形式输运分布函数。热电性质，包括约化

电导率、约化热电功率（塞贝克系数）、功率因子、约化电子热导率以及热电材料的优值（热电优值），随位置参数和尺度参数变化的关系分别见图 S1(b-f)。为展示热电性质的变化趋势，选取了典型的位置参数（x_0 = 0、1、2.4 和 5）。

高斯输运分布函数代表了广泛的一般分布。首先，对于尺度参数（*b*）而言，它代表峰的宽度或分布的展宽。*b*的值越小，峰越窄或越尖；*b*的值越大，峰越平坦。这一特征与热电材料的态密度（DOS）相似。对于局域性更强的轨道，DOS 的峰更窄；而对于离域电子，其对应的 DOS 更平坦。在极端情况下，例如当尺度参数（*b*）趋近于零时，TDF 将趋近于狄拉克δ函数，δ(*x*)。另一方面，当尺度参数（*b*）趋近于无穷大时，TDF 将趋近于常数分布。这两种极端情况已在前文讨论过。其次，位置参数可以与零温度下的费米能位置或有限温度下的化学势相关联。众所周知，化学势可以通过掺杂 [S1] 或压力[S2,S3] 或应变 [S4,S5], 进行调节，从而相应地改变载流子速度、弛豫时间和态密度。随后，热电输运性质也会发生变化。因此，如果尺度参数（*b*）反映了 TDF 的峰宽（主要与 DOS 等电子结构特征及其通过费米-狄拉克分布与温度相关的展宽有关），那么位置参数则表征了由化学压力（如杂质或缺陷）或机械压力（包括静水压力或应变场）引起的化学势移动。

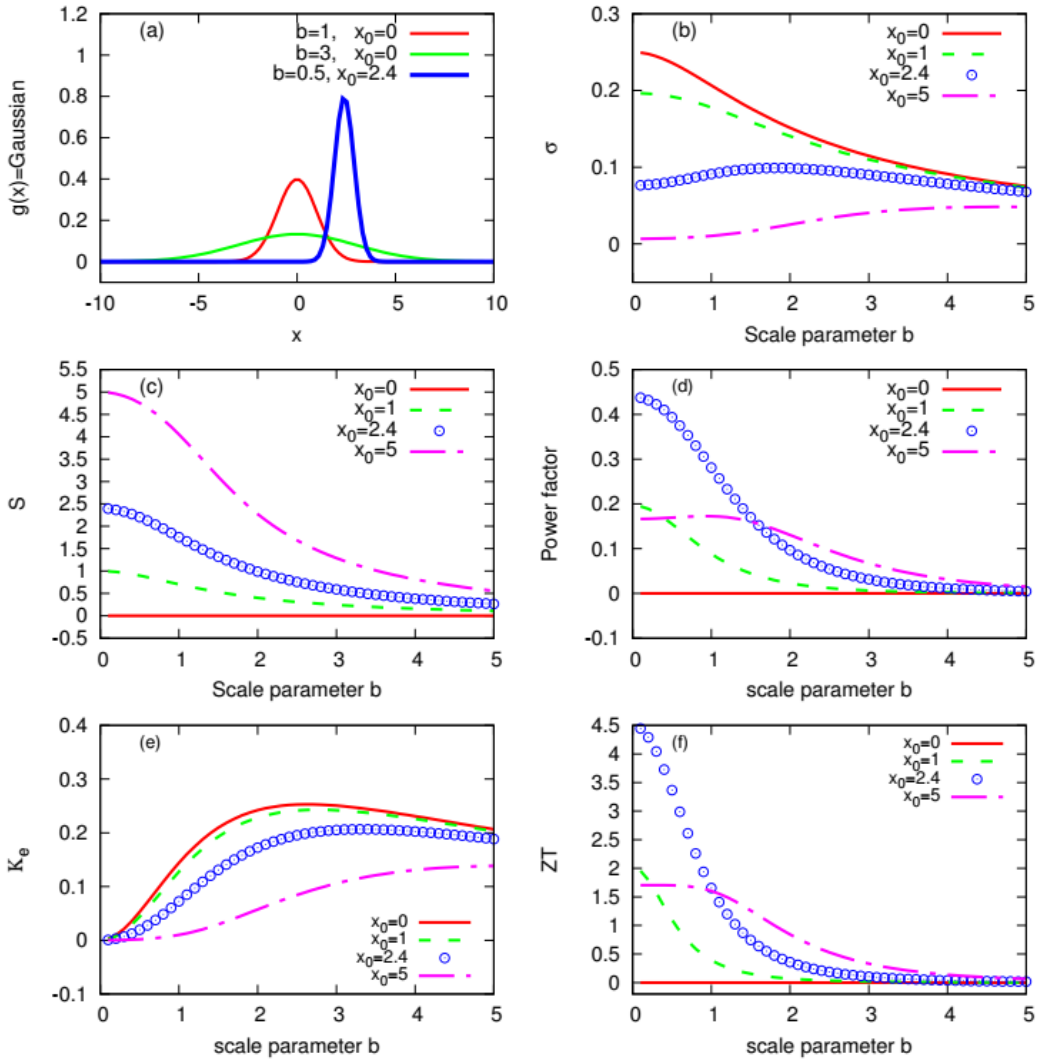

图 S1. 输运分布函数采用高斯函数形式时系统的热电性质。(a) 采用高斯函数形式的输运密度函数（输运分布函数）。图中展示了位置参数（x_0=0 和 2.4）以及尺度参数（b= 0.5、1 和 3）的示例。热电材料的约化电导率 (b)、约化热电功率（塞贝克系数）(c)、功率因子 (d) 、约化电子热导率 (e) 和热电优值（ ZT ） (f) 随位置参数和尺度参数的变化。图中展示了典型的位置参数（x_0=0、1、2.4 和 5）。

从图 S1 可以发现，热电分量对位置参数和尺度参数的响应存在显著差异。电导率和电子热导率随着位置参数 x_0，的增加而降低，但热电功率则随着位置参数的增加而升高。当位置参数 x_0 = 0 时，高斯分布的均值、中位数和众数均位于 0。此时，电导率和电子热导率达到最大值；而对于热电功率（塞贝克系数，S），情况恰好相反，其变为零，与尺度参数无关。因此，其他与之成正比的热电量，

热电功率 (S)，例如功率因子，以及 热电优值，在位置参数为 $x_0 = 0$ 的情况下均为零，如图 S1 (c、d 和 f) 中红色实线所示。这与实际材料中良导体的情况非常相似（或近似）。对于良导体，位于费米能（或有限温度下的化学势）处的态密度通常相当大，与位置参数接近零的高斯输运分布函数非常接近。电导率、电子热导率以及热电功率随位置参数变化的趋势，充分解释了为何通常良导体具有很高的电导率和电子热导率，但热电功率却很低。

对于半导体材料，态密度可能有多个峰，峰位置通常会根据掺杂水平而偏离费米能。这种情况类似于位置参数非零且尺度参数有限的高斯输运分布函数。从图 S1 可以看出，随着位置参数增大，电导率降低，而热电功率增加。由于功率因子和热电优值与电导率和热电功率均密切相关，因此功率因子和热电优值随位置参数和尺度参数变化的趋势会更加复杂。尽管增大位置参数会使其略有提升，但在尺度参数较大时，功率因子或热电优值的整体绝对值都很小。这是因为尺度参数较大的高斯输运分布函数会更接近常数输运分布函数；正如前文所述，电导率可以维持在一定水平，但热电功率、功率因子以及热电优值热电优值都会变小。要提高热电优值，应减小尺度参数，并优化位置参数。如图 S1 所示，最优位置参数约为$x_0 = 2.4$，功率因子和

热电优值会随着尺度参数减小而显著提高，并在尺度参数趋近于零时达到最大值。这正是输运分布函数为狄拉克δ函数的情形。

S4. 谱电阻率的洛伦兹函数参数。

表 S1. 谱电阻率的洛伦兹函数参数，数值由 Landauro 等人提供 [S6]。

材料	A	x_{01}	b_1	α	x_{02}	b_2
	(μΩ 厘米 电子伏特)	(eV)	(eV)		(eV)	(eV)
非晶态 *a*-$Al_{84}F$ e_{16}	1138.83	-1.0	1.6	-	-	-
准晶 i-$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$	1047	-0.2	1.35	1.0	0.23	0.04
i-AlCuFe (1/1) 近似相	477.25	-0.2	0.4	0.1	0.23	0.025

hao, J.-C. Zheng, J. Doak, H. Wu, H.-Q. Wang, Y. Lee, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, “钠掺杂在铅硫属化物热电材料中的作用”, 美国化学会志，第135卷，第4624页，2013年。[S2] L. Xu, Y. Zheng, J.-C. Zheng, “压力下 PbTe 的热电输运性质”，《物理评论B》，第82卷，文章编号195102，2010年。[S3] L. Xu, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, “高压下 PbTe、SnTe 和 GeTe 的热电性质：第一性原理研究”，《电子材料杂志》，第40卷，第641–647页，2011年。[S4] N. F. Hinsche, B. Yu. Yavorsky, I. Mertig, and P. Zahn, “应变对 Bi2Te3 和 Sb2Te3 各向异性热电输运的影响”，《物理评论B》第84卷，文章编号165214，2011年。[S5] Z. Huang, T.-Y. Lü, H.-Q. Wang, S.-W. Yang, J.-C. Zheng, “双轴应变下III族氮化物（氮化硼、AlN和GaN）原子片的电子与热电性质”，Computational Materials Science，第130卷，第232–241页，2017年。[S6] C. V. Landauro, H. Solbrig, “Al-Cu-Fe相电子输运性质的建模”，《物理学B》，第301卷，第267–275页，2001年。