



硫属化合物半导体热电材料的电热输运协同调控

肖 翀 李 周 谢 毅*

(中国科学技术大学,合肥微尺度物质科学国家实验室,能源材料化学协同创新中心,合肥 230026)

摘要: 热电材料作为一种新型的清洁能源材料,能够直接实现热能和电能之间相互转换,有望为提高能源的利用率、缓解环境污染问题提供一种综合协调的选择,因此在能源危机越来越严重的 21 世纪,热电材料的研究引起了各国研究者的广泛兴趣。然而,电热输运的协同调制一直是一个历史性的难题。硫属化合物半导体作为最重要的一类热电材料,近年来其电热输运性质的协同调控受到了广泛的关注。本文综述了硫属化合物半导体热电材料在电热输运协同调控方面所取得的最新研究进展,分析了其电热输运协同调控及热电性能优化的内在物理机制,并展望这些新的调控策略在热电材料发展的应用前景。

关键词: 硫属化合物; 热电材料; 协同调控

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)01-0010-10

DOI: 10.11862/CJIC.2014.071

Synergistic Optimization of Electrical and Thermal Transport Properties in Chalcogenides Thermoelectric Materials

XIAO Chong LI Zhou XIE Yi*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, and Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Over the past few years, thermoelectric materials have redrawn considerable attentions among physics, chemistry, and materials researchers due to their capability of direct conversion between heat and electricity, which is today well recognized as viable renewable-energy sources. However, it is still one of the biggest challenges hitherto to independently optimize these three parameters for obtaining high-performance thermoelectric materials with large ZT value. Chalcogenide semiconductors as the most important class of thermoelectric materials, the synergistic optimization of their electrical-thermal transport properties has attracted widespread attentions. Herein, we reviewed the latest development of the synergistic optimization in Chalcogenide semiconductors. We also analyzed the inherent physical mechanisms within the synergistic optimization. Finally, we summarized the prospects of these new strategies in thermoelectric materials development.

Key words: chalcogenides semiconductors; thermoelectric materials; synergistic optimization

0 引 言

世界经济的现代化给人们的生活带来了极大的便利,这种经济是建立在化石能源基础之上的一

种经济,得益于化石能源的广泛应用,比如石油、煤炭和天然气。然而,目前人类对化石能源的消耗已经超过了现有预测储量的中期点的值,如果世界能源消耗增长 2%,这一承载世界经济现代化的资源

收稿日期:2013-09-27。收修改稿日期:2013-11-06。

国家自然科学基金(No.90922016),中央高校基本科研业务费专项资金(No.WK2060190020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:yxie@ustc.edu.cn;会员登记号:S06N1253P1003。

载体将会迅速地枯竭耗尽^[1]。此外,这种一次性化石能源为主的开发利用在给我们带来便利的同时也造成了极大的环境污染,使人类社会的可持续性发展受到严峻挑战。因此,如何应对一次性化石类能源即将枯竭带来的能源危机以及化石能源大量使用所带来的环境危机,是科技工作者亟待解决的问题,寻找新的清洁可再生能源材料已经成为世界各国科研人员研究的热点。

热电材料作为一种新型的清洁能源材料,能够直接实现热能和电能之间相互转换,同时其在使用时还具有体积小、无噪音、寿命长、对环境不产生任何污染等优点,在能源利用方面具有独特的优势,尤其将其应用于工业废热、余热的利用以及太阳光热的复合发电有望提高能源的利用率、缓解环境污染问题提供一种综合协调的选择,因此在能源危机越来越严重的 21 世纪,热电材料的研究引起了各国研究者的广泛兴趣^[2-5]。

热电材料性能优值(ZT)是表示热电材料转换效率高低的指标。该值定义为: $ZT=S^2\sigma T/\kappa$,其中 S 是材料的 Seebeck 系数,也称为热电势, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率。充分了解这 3 个物理参数的物理本质,可以针对性地指导材料热电性能优化。材料的 Seebeck 系数和电导率称为材料的电学性能,描述的是材料在电学传输过程中载流子的输运特性和相互作用,与材料的载流子浓度,载流子迁移率以及能带结构有非常密切的联系。Seebeck 效应本质上是材料热端的电子激发到较高的能级,根据 Fermi-Dirac 分布将有更多的电子在 Fermi 能级之上,较少的电子在 Fermi 能级之下。为了平衡这种能量差,热端的高能量电子通过扩散到达冷端以降低其能量,因而两端之间有电势差产生。根据 Boltzmann 输运理论,Seebeck 系数与电导率可分别表示为^[6-7]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh} \cdot m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

其中, k_B 为 Boltzmann 常数, e 为电子电量, h 为普朗克常数, m^* 为载流子有效质量, n 为载流子浓度, μ 为载流子迁移率。

热传输即热能在材料内的传输过程。从微观角度来看,热输运主要是通过晶格振动(声子)和载流子运动共同完成的。因此,对于处在非本征激发区

的半导体材料,其热导率主要由晶格热导率 κ_l 和载流子热导率 κ_e 组成,即 $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$ 。晶体中的载流子作为电荷和能量的载体,当在晶体中作定向移动时不但对电流有贡献,对热传导也有作用。载流子对热导率的贡献服从 Wiedemann-Franz 定律^[8]:

$$\kappa_e = L\sigma K \quad (3)$$

其中 L 为洛伦兹常数,对于强简并状态的半导体,洛伦兹常数 L 是与固体无关的普适常数, $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 。

由此,我们可以清楚地看到,决定热电材料性能好坏的 3 个参数:Seebeck 系数,电导率和热导率是通过载流子相互耦合在一起的,并呈现出相反的变化趋势(如图 1 所示),电热运输的协同调制一直是一个历史性的难题。热电材料虽然经过了几十年的发展,但是其能量转换效率一直徘徊在 10% 左右,这与其理论预测值还有相当大的一段距离,理论计算表明热电材料的能量转换效率可以无限接近卡诺循环效率。因此,实现热电材料三参数的协同甚至去耦合调控,对突破这种较低的能量转换效率对其大规模实际应用的制约,具有高度的理论和实践意义,成为世界各国科学家的奋斗目标。

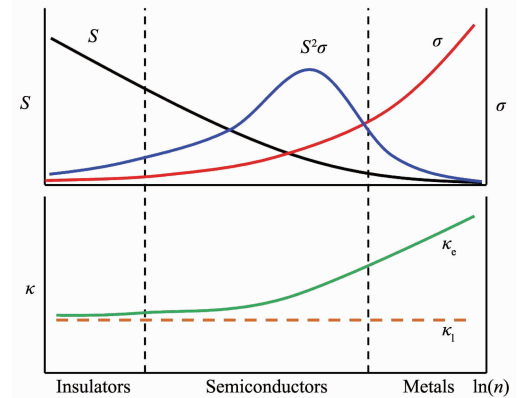


图 1 热电参数随载流子浓度变化关系图

Fig.1 Correlation of thermoelectric parameters and carrier concentration

硫属化合物半导体及其固溶体合金作为研究最早最成熟的热电材料之一,也是目前实际应用最广泛的一种热电材料。本文以硫属化合物为对象,聚焦其热电性能的提高,综述了近年来,硫属化合物热电材料电热运输协同调控所取得的最新研究进展。

1 结构相变

在许多的无机化合物,特别是人工合成的材

料,都存在着同质多相的现象。这其中很多都展现出随温度或者压力的改变而从一种晶相向另一种晶相的转变,即所谓的相变^[9]。重要的是,在相变过程中,除了原子排列的变化外,很多都同时经历着电子结构的改变,这就提示我们可以利用材料的这种相变行为来调控其电子结构及载流子的传输性质^[10-11]。银的硫族化合物(Ag_2X ; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)作为一种典型的相变材料,由于其相变过程中伴随着半导体和超离子导体之间的可逆转变而引起很广泛的兴趣^[12-13]。例如 Ag_2Se , 室温下 Ag_2Se 是正交相的窄带隙半导体, 晶格中 Ag 原子处于两种不同的固定位置^[14-15]: Ag1 原子为四配位, 位于 Se 原子所构成的四面体空隙中, 而 Ag2 原子是三配位的(如图 2 所示)。随着温度的升高, 低温正交相转变为高温立方相, 在高温立方相中, Se 离子形成稳定的 *bcc* 亚晶格网络结构, Ag 离子则随机地分布在 Se 亚晶格网络的填隙位置, 并可以在其中自由迁移, 展现出超离子导电性。 Ag_2Se 的这两种晶体结构在 406 K 左右其电子属性发生非常显著的可逆性的转变, 这就提示我们通过相变有可能对热电功率因子($\sigma \cdot S^2$)进行调控。基于以上考虑, 我们课题组提出了在单分散的 Ag_2X 纳米晶中通过其相变行为对其热电性能进行调控的方法^[16]。一方面, 通过半导体-超离子导体转变过程中的电学性质的变化, 在相变温度附近获得了最优化的热电功率因子; 另一方面, 由于纳米尺度下大量晶界的存在, 热导率在整个测试温度范围内成功地保持在一个较低值。因此, 在相变温度附近获得了最佳的 ZT 值。进一步, 将纳米晶进行合金化, 实现全波长的声子都得到有效的散射(尺寸减小有利于中波/长波声子的散射, 而合金化所引进的一些缺陷则有利于短波声子的散射), 进一步提高了材料的热电优值。

相比于二元硫化物相变体系, 后续的研究发现多金属硫化物除了展示出更优越的热电性能外, 还表现出更加迷人的性质: AgBiSe_2 随着温度的升高表现出一个连续的六方相-三方相-立方相的相变, 相变温度分别为 410 K 和 580 K, 伴随着 AgBiSe_2 晶体结构的转变, 在三方相到立方相的转变过程中, 出现了非常有趣的 p-n-p 半导体类型的转变(如图 3 所示)^[17]。通过实验和理论计算, 我们课题组论证了在三方相-六方相相变过程中表现出的 Ag/Bi 原子通过 Ag 空位的互换在 p-n-p 转变中扮演着重要作用。通过 Ag 原子和 Bi 原子的交换, Ag-Bi-Se 原

子链遭到破坏而形成的新的中间状态的 Ag-Se-Ag 链, 导致了电子能级的在链中的重新分配, 增加价带导电电子, 形成了一个准金属态的中间状态, 从而实现 n 型与 p 型的转变。另一方面, 由于在高温立方相中, Ag 与 Bi 原子表现出高度的无序状态, 从而增强了化学键的非简谐振动, 增强了声子-声子的 U 散射过程, 显著地降低了晶格热导率, 与此同时, 由于这种无序状态中离子高的迁移率使得其拥

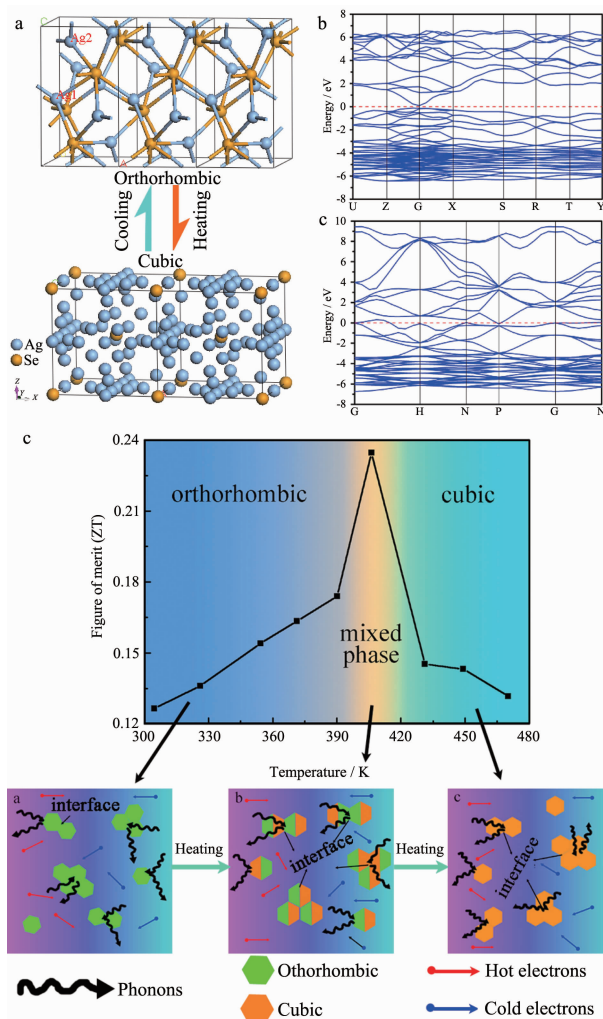


图 2 (a) 正交相和立方相 Ag_2Se 结构相变示意图; (b) 正交相 Ag_2Se 能带结构; (c) 立方相 Ag_2Se 能带结构; (d) Ag_2Se 热电性质及相变过程中声子散射示意图^[16]

Fig.2 (a) Schematic representation of the structure phase transition between orthorhombic and cubic Ag_2Se , (b) Band structure of orthorhombic Ag_2Se , (c) Band structure of cubic Ag_2Se , (d) Thermoelectric property of Ag_2Se nanocrystals and the schematic representation of phonon scattering mechanisms during the phase transition^[16]

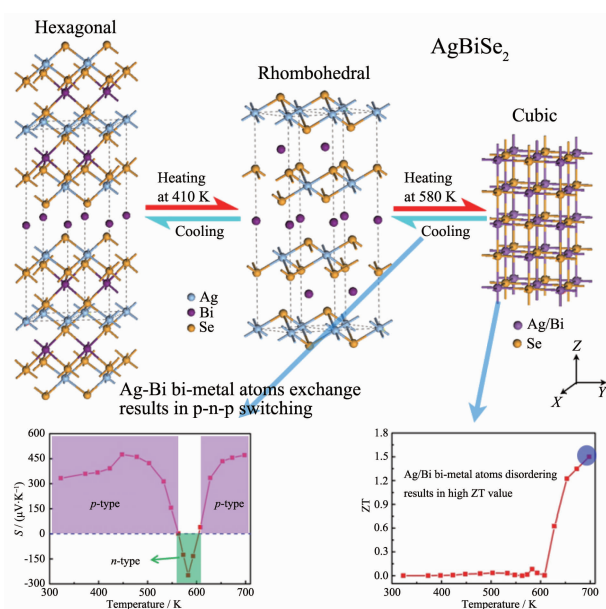


图 3 AgBiSe_2 六方-三方-立方结构相变示意图及热电性质^[17]

Fig.3 Crystal structural evolution of AgBiSe_2 among the hexagonal, rhombohedral, and cubic phase, and its thermoelectric property^[17]

有高的电导率。由于较高的电导率和较低的热导率,高温立方相 AgBiSe_2 量子点的 ZT 值在 700 K 时达到了 1.5, 跟目前所报道的相同温度范围的最佳值相当, 这说明 AgBiSe_2 是一种非常有前途的高效热电材料。这种具有相变行为的双金属硫属化合物表现出的新奇特性(p-n-p半导体类型转变)可能为设计其他功能材料和器件提供新思路, 同时双金属硫属化合物相变过程中双金属互换这一极富有意义的特性也在一定程度上丰富了对无机固体化学相变行为的理解。同时其高的热电 ZT 值对加快热电领域材料的优化也是非常重要的。

2 无序结构

在热电材料的发展过程中,从原理上提出新概念是目前寻找高 ZT 值热电材料的一个思路。其中由 Slack 提出的“声子玻璃电子晶体”概念(“phonon-glass electron-crystal”, PGEC) 是其中影响最大的^[18]。PGEC 概念就是指同时具有玻璃和晶体的性能,也就是具有低的热导率和高电导率。PGEC 概念的提出和发展给设计高性能热电材料提供了新思路。无序窄带隙半导体由于其晶体结构中原子的无序性而同时具有高的电导率和较低热导率,为实现声子玻璃电子晶体提供了可能^[19]。如前节所述,由于

Ag 和 Bi 两种金属离子在 Se 形成的 NaCl 型格子中的完全无序状态,使得其具有高电导率和低热导率的优点,在 700 K 时 ZT 值达到了 1.5(如图 3 所示)。然而,这种具有本征低热导率和高电导率的立方相 AgBiSe_2 仅能在高温条件下得到,如前一章所述,其高热电 ZT 值只能在高温很窄的一段温度区间得到,从而限制了热电材料在低温/中温条件的实际应用。我们课题组利用 Sb 原子取代 Bi 原子,形成 $\text{AgBi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_2$ 固溶体,成功的将原本只在高温存在的无序相稳定至室温(如图 4 所示)^[20]。更进一步,我们通过在固溶体中原位地形成同质结构的纳米片,这种同质结与异质结类似,其同质界面可以有效地散射声子,降低晶格热导率。同时,与异质结不同的是,同质结由相同成分组成,不会对其电子传输(即电导率)产生不利的影响,因此,这种同质结纳米片可以在不破坏电导率的前提下有效降低晶格热导率,热电性质得到了大幅度提高,550 K 时 ZT 值达到了 1.07, 相比于初始 AgBiSe_2 在相同温度提高了近 35 倍,拓宽了其作为高效热电材料的工作温度范围。随后,日本科学家在此基础上找到一个类似的体系,并指出这些研究结果强烈提示应该聚集在具有混合占位或者反位无序结构的化合物中寻找高效热电材料,这将是很有前途的策略^[21]。

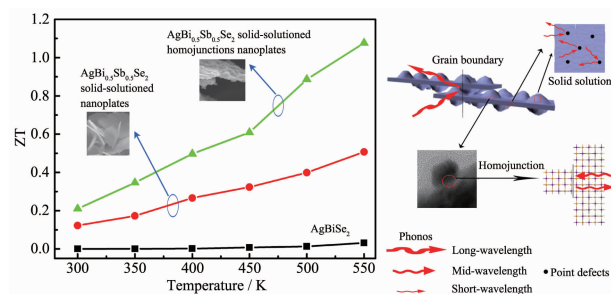


图 4 $\text{AgBi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_2$ 固溶体同质结纳米片热电性质及其声子散射示意图^[20]

Fig.4 Thermoelectric property of $\text{AgBi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_2$ solid-solutioned homojunction nanoplates, and the schematic representation of phonon scattering mechanisms during the phase transition^[20]

最近,Shi 等^[22]将已有的“声子玻璃-电子晶体”概念拓展至“声子液体-电子晶体”,在一个具有简单化学式、小晶胞和轻元素构成的无序结构材料中实现了高热电性能,打破了人们对热电材料的一些传统认识,为热电材料的研究方向提供了新的可能性。他们的研究表明,在具有高温反萤石结构的半导体硒化亚铜(Cu_{2-x}Se)化合物中,Se 离子可以形成

相对稳定的面心立方亚晶格网络结构,而 Cu 离子则随机分布在 Se 亚晶格网络的间隙位置进行自由迁移(如图 5 所示)。Se 亚晶格提供了良好的电运输通道,具有“液态”特征的可自由迁移 Cu 离子不但可以强烈散射晶格声子来降低声子平均自由程,而且由于消减了部分晶格振动横波模式而降低了材料的晶格热容,突破了晶态和玻璃态材料的晶格声子热振动与运输限制,其 ZT 值在 1 000 K 时达到了 1.5。

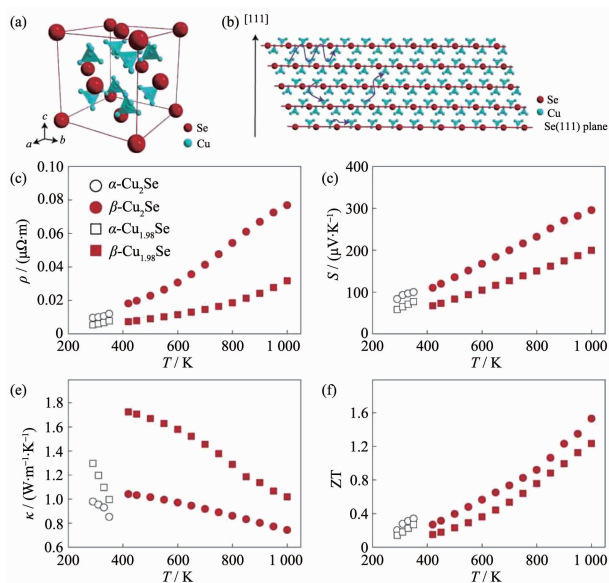


图 5 (a~b) Cu_{2-x}Se 晶体结构示意图; (c~f) Cu_{2-x}Se 温度依赖的热电性质: 电导率(c); Seebeck 系数(d); 热导率(e); ZT 值(f)^[22]

Fig.5 (a~b) Crystal structure of Cu_{2-x}Se at high temperatures, (c~f) Thermoelectric properties of the Cu_{2-x}Se : Temperature dependences of electrical resistivity (c), thermopower S (d), thermal conductivity (e), and ZT values (f)^[22]

3 单层结构

Bi 的硫属化合物(Bi_2X_3 , $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}$)及其固溶体合金是研究最早也是最成熟的热电材料之一^[23-24],也是目前实际应用最广泛的一种热电材料,其晶体结构属于菱方(rhombohedral)晶系, $R\bar{3}m$ 空间群。沿 c 轴方向看,其晶体结构可视为六面体层状结构,按“-X(1)-Bi-X(2)-Bi-X(1)-”层循环排列(如图 6 所示),层内原子之间以及 Bi/X 原子之间为共价键结合,层间的 X(1)原子之间是范德华键。这种结构上的各向异性导致输运性质的各向差异,即载流子的传输被限制在垂直于 c 轴的平面内,因此可以存在很强的二维电子气。我们课题组^[25]通过液相化学法合成出

接近于原子层厚度的 Bi_2Se_3 单层纳米片(如图 6 所示),研究发现,这种单层的纳米片厚度方向上只有一个晶胞的厚度,可以保留原有的强二维电子气,展现出远高于块材的 Seebeck 系数。同时,由于厚度减小的原子尺寸,晶体结构上发生一定的扭曲,增强了声子的散射,加上大量晶界对声子的散射,热

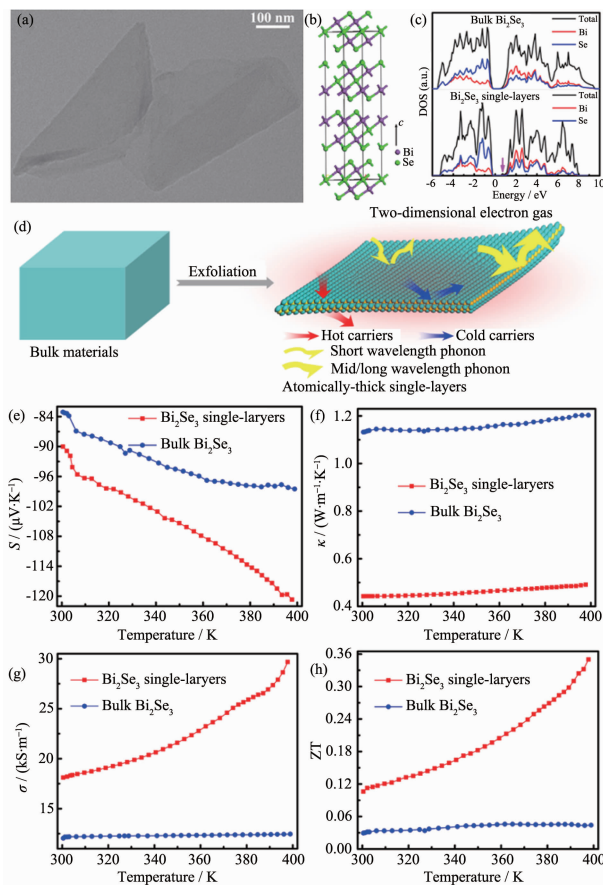


图 6 (a) 单层 Bi_2Se_3 纳米片的 TEM 照片; (b) Bi_2Se_3 晶体结构示意图; (c) Bi_2Se_3 单层纳米片和块材电子态密度对比; (d) 单层 Bi_2Se_3 纳米片输运性质示意图; (e) 单层 Bi_2Se_3 纳米片的 Seebeck 系数随温度变化图; (f) 单层 Bi_2Se_3 纳米片的热导率随温度变化图; (g) 单层 Bi_2Se_3 纳米片的电导率随温度变化图; (h) 单层 Bi_2Se_3 纳米片 ZT 值随温度变化图^[25]

Fig.6 (a) TEM image of a freestanding Bi_2Se_3 single layer, (b) Schematic representation of the crystals structure for Bi_2Se_3 , (c) Calculated DOS of Bi_2Se_3 , (d) Schematic representation for the transport properties of Bi_2Se_3 single layer, (e~h) Thermoelectric properties of the bulk and single layered Bi_2Se_3 : Temperature dependences of thermopower S (e), thermal conductivity (f), electrical resistivity (g), and ZT values (f)^[25]

导率大幅度降低。此外,这种原子层厚度的单层纳米片其导带的电子态密度大幅度提高,加上高浓度的二维电子气,不仅有效地补偿了晶界对载流子散射所造成的电导率降低,而且还使得电导率得到了大幅度提高。综合这些因素,这种原子层厚度的纳米片实现了对三个强关联的热电参数的去耦合调控,展现出远远高于块材的热电优值。

4 全尺度分级结构

PbTe 基材料是最早被开发的传统热电材料之一。PbTe 是典型的 IV-VI 族化合物,化学键属于金属键,具有氯化钠型晶体结构,熔点较高,禁带宽度约 0.3 eV,作为典型的中温区热电材料由于其优良的性能而备受瞩目,因此,进一步优化其性能对实现该类材料的大规模应用有着重要的实际意义。

根据 Boltzmann 理论和 Wiedemann-Franz 定律,我们可以清楚知道,只有材料的晶格热导率是独立于电导率的,因此,在不改变材料电输运性质的同时降低晶格热导率成为提高 ZT 值的首选途径。晶格热导率是受声子控制的,所谓声子即固体中原子间化学键的振动,可以看作是携带热能的声子从热端到冷端的扩散。固体理论发现,晶格振动所形成的格波具有量子化的特征,因此,声子在运动过程中会受到各种散射机制的共同作用。参照气体分子运动的碰撞理论,假设 v_s 为声子的平均运动速率, C_v 为固体材料的定容比热,在两次随机碰撞中声子的平均自由程为 l ,那么晶格热导率就可以表示为^[26]:

$$\kappa_l = C_v l v_s \quad (4)$$

由此可知,可以通过降低材料的比热、声子速度和声子平均自由程来达到降低其晶格热导率的目的。然而,对于 PbTe 来说,由于其结构特点,比热和声子速率对结构的变化不是非常敏感的,可调性很低。因此,对于这些材料,通过降低晶格热导获得高热电性能的目光就集中在了降低声子平均自由程上。声子的平均自由程主要由两个方面所决定,一是声子-声子之间的碰撞,二是声子输运过程中的散射。晶体的点缺陷,比如间隙离子,空位以及合金化,都可以增加声子输运过程中的散射几率,从而降低晶格热导率,这一点已经得到大量实验的证实^[27-32]。然而,对一个材料来说,其内部的声子是按波长分布的,根据 Rayleigh 散射定律,不同的晶体缺陷会散射与其处于同一特征长度范围内的声子,

因此,点缺陷只能有效地散射短波声子或者布里渊区的边缘声子,而对长波声子影响很小,从而限制了晶格热导的降低^[33]。而通过纳米化以增加材料的晶界则可以实现对长波声子的有效散射^[34-38]。最近,美国西北大学的 Kanatzidis 教授发展了一种“全尺度分级结构”的 PbTe^[39],相比于传统的 PbTe,新材料在 PbTe 中加入了少量 SrTe 及微量的 Na,集成了从原子尺度的晶格无序到纳米尺度的杂质再到介观尺度的晶界于一体(如图 7 所示)。这种新结构有效地实现了接近于全波长范围的声子散射,PbTe 基体能够有效地吸收由热引起的原子水平振动的长波能量从而驱动电子定向流动,而 SrTe 及 Na 增强了其对中/短波声子的散射,从而获得了在 915 K 时 ZT 值高达 2.2 的高效热电材料。

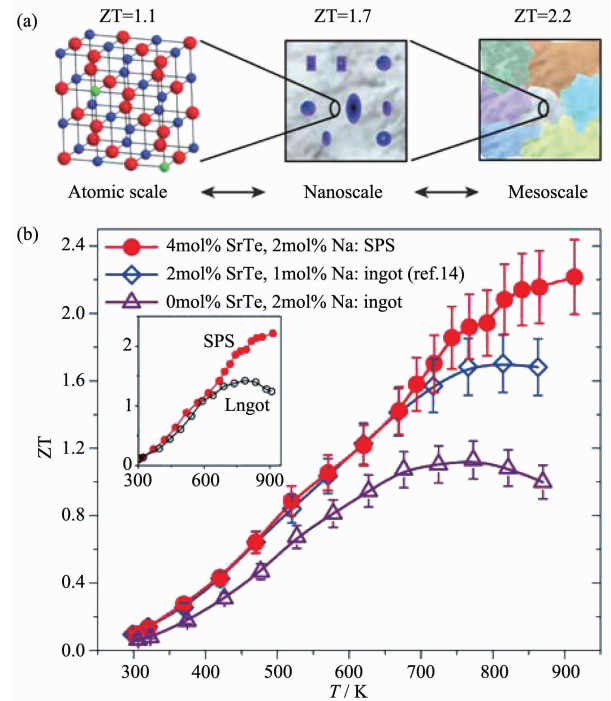


图 7 (a) 全尺度分级结构热电材料示意图;
(b) 热电性质^[39]

Fig.7 (a) Schematic representation of the All-length-scale hierarchy in thermoelectric materials, (b) Temperature dependent thermoelectric property^[39]

5 能带收敛

对于 Pb 基硫属化合物热电材料,通过能带调控,进行能带收敛是另一个能实现其电热输运协同调控的有效策略。根据 Boltzmann 理论,材料能带的有效质量可以表示为^[40-41]:

$$m^* = N_v^{2/3} m_d^* \quad (5)$$

其中 N_v 为半导体的简并度, m_d^* 为简并能带的平均有效质量。简并度是指半导体能带中导带上谷的个数或价带上峰的个数。研究表明, 当能带之间的能量差与 $k_B T$ 相当时, 能带会发生收敛, 引起简并度的增加, 而同时载流子在简并能谷之间的跳跃和运动不需要跨越能量势垒, 因此载流子的迁移率通常不受简并度的影响^[42]。在许多晶体结构具有高度对称性的热电材料中均存在轻带与重带, 如果通过掺杂使载流子浓度达到一定浓度时, 出现能带收敛简并, 重带也将会参与电输运中来, 这样每一个被载流子占据的能带极值(峰或谷), 都将对 Seebeck 系数和电传导做出贡献, 因此可以有效的实现 Seebeck 系数和电导率的同步优化。例如 p 型 PbTe, 其最高价带为 4 个 L 椭球带, 次高价带为 12 个 Σ 椭球带, 能量比最高价带低 0.2 eV (如图 8a 所示)^[43-45]。2011 年, Snyder 等^[46]通过 Se 掺杂, 并适当地调整 Te 和 Se 的比例, 有效地调节了轻带与重带的相对位置, 实现能带收敛简并(如图 8b 所示), 将原本参与运输的价带简并度从 4(4 个 L 椭球带)增加为 16(4 个 L 椭球

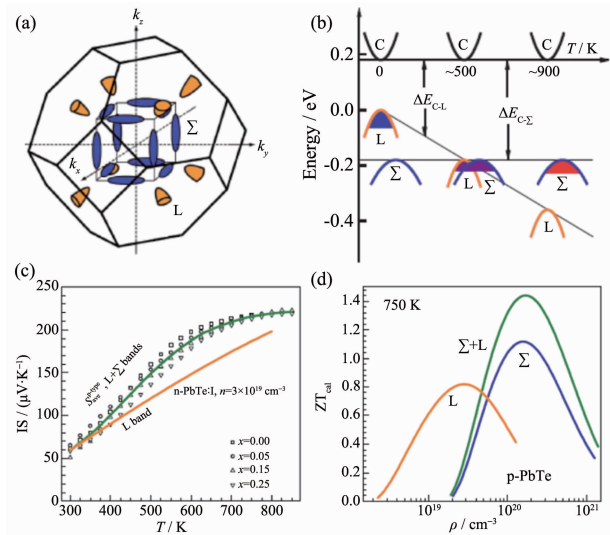


图 8 (a) PbTe 中 L 带和 Σ 带示意图; (b) L 带和 Σ 带随温度变化的收敛过程; (c) PbTe_{1-x}Se_x 的 Seebeck 系数随温度变化图; (d) 理论计算 L 带和 Σ 带对 ZT 值的贡献对比^[46]

Fig.8 (a) L band and Σ band of PbTe in the Brillouin zone, (b) Band convergence of L band and Σ band, (c) Temperature dependent Seebeck coefficient for PbTe_{1-x}Se_x, (d) Figure of merit in p-PbTe, which according to the model calculation can be enhanced by this band convergence effect (L + Σ) when properly doped, as compared with each band alone (L or Σ)^[46]

球带加 12 个 Σ 椭球带), 从而大幅度提高了 PbTe 的热电性能(如图 8c 和 d 所示)。

6 电荷密度波

所谓电荷密度波, 即晶体中出现的电荷密度的周期性波动, 这是一种低维的强电子-声子耦合传输现象, 它们之间强烈的相互作用破坏了晶格的对称性, 从而表现出大的 Seebeck 系数和低的热导率, 例如 In₄Se₃(晶体结构如图 9 所示)。Rhyee 等在研究 In₄Se_{3-x} 时发现^[47], 在 $x=0.65$, $T=700$ K 时, 沿 b - c 面方向的 Seebeck 系数为 $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 而热导率仅有 $0.74 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$, ZT 值达到 1.48(如图 9 所示)。通过高分辨透射电镜以及第一性原理计算发现, 这种高 ZT 值正是得益于平行于电荷密度波平面上, 电荷密度波的不稳定所带来的大 Seebeck 系数和低热导

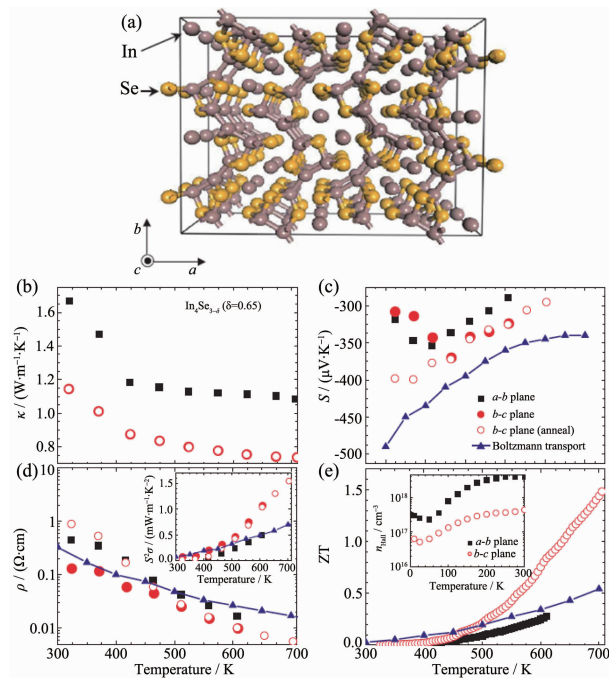


图 9 (a) In₄Se₃ 晶体结构示意图; (b~e) 各向异性热电性质: (b) 不同面内热导率随温度变化图; (c) 不同面内 Seebeck 系数随温度变化图; (d) 不同面内电导率随温度变化图; (e) 不同面内 ZT 值随温度变化图^[47]

Fig.9 (a) Schematic representation of the crystals structure for In₄Se₃, (b~e) Anisotropic thermoelectric properties: (b) Temperature-dependent thermal conductivities, (c) Seebeck coefficient, (d) Electrical resistivity, and power factor defined by $\Sigma \sigma \cdot S^2$ (inset), (e) Dimensionless figure-of-merit ZT and effective carrier concentration, n_{eff} (inset)^[47]

率。基于此,他们提出电荷密度波有可能为人们寻找新的高效热电材料提供新的可选择的方向,并引起了广泛的关注^[48-51]。

7 超晶格结构

通过结构纳米化提高热电材料的性能是上个世纪末热电材料研究领域取得的重要进展之一。为了提高材料的热电性能,需要实现电热运输的协同调控,材料结构低维化引入的新参量微结构尺度 d 为协同调控电声相互作用和电热运输提供了新的自由度和可能性。材料结构纳米化会影响材料的载流子和声子的能态密度(如图 10 所示)^[52-53]和传输特性,产生多种潜在的新效应:当其尺寸小于电子(或声子)特征波长 λ_e (或 λ_{ph})时,通过影响材料中的电子状态(或声子的振动模式)产生量子效应^[54-57];而当其尺寸小于电子(或声子)传输的平均自由程 l_e (或 l_{ph})时,通过影响电子(或声子)的传输过程而产生尺寸

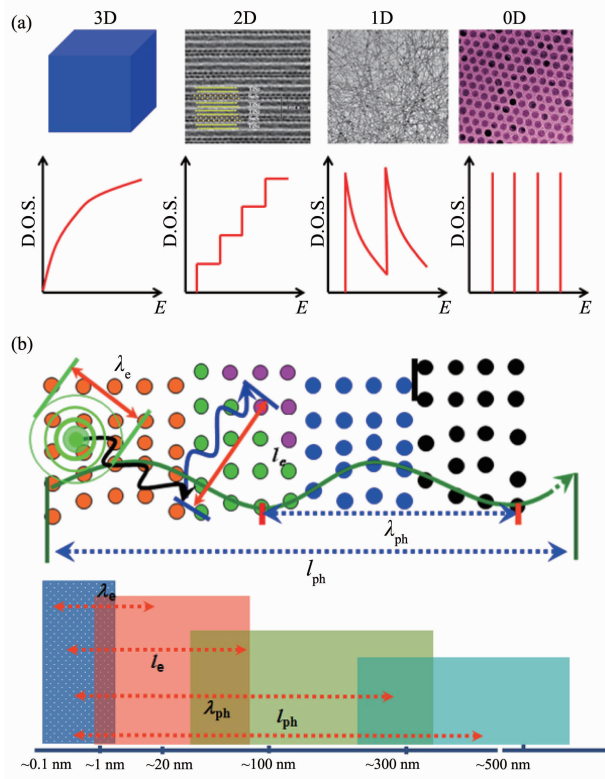


图 10 (a) 不同维度材料的电子态密度与能量关系示意图; (b) 电热运输与材料微结构和特征尺度的关系

Fig.10 (a) Electronic density of states of materials with different dimensionality, (b) Correlation of electrical-thermal transport properties with the microstructure and characteristic size of materials

效应^[58-60]。这些新效应以及它们之间的相互作用为协同调控电热运输性质提供了新的可能性,为热电性能的提高带来了更广阔的空间:材料的纳米化,费米能级附近电子能级由连续态分裂为分立能级,引起费米能级附近的态密度增加,载流子的有效质量增加,导致 Seebeck 系数增加,而材料的纳米结构增加了势阱表面声子的边界散射和声子的量子约束效应,降低了晶格热导率。

由此可见,材料的纳米化,可以同时实现 Seebeck 系数的增加和热导率的降低,从而能够大幅度提高材料的热电性能,因此引起了人们的广泛关注^[61-70]。1993 年, Hicks 和 Dresselhaus 首先考虑了超晶格量子阱结构对热电性能的影响^[26]。他们利用二维的 Bi_2Te_3 层状模型进行计算,结果表明超晶格材料可以获得远高于体材料的 ZT 值,并且随着量子阱宽度的减少, ZT 值单调上升。随后的大量的实验研究证实了这种理论预测的正确性,然而由于这种结构缺乏工艺简单成本低廉的有效合成手段,很难获得热电器件中维持冷热端较高温差所需要的足够大的块材,难以商业化。因此,寻找容易合成的具有天然超晶格结构的体相材料有望突破这个瓶颈,给热电材料的发展带来新的机遇。 BiCuSeO 正是近年来发现的这样一种具有天然超晶格结构的高效热电材料^[71]。 BiCuSeO 的晶体结构类似 Co 基氧化物或铁基超导体(如图 11 所示)^[72],由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层交替堆叠而成,其中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 为绝缘层可作为“电荷库”,而 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层为导电层供载流子传输。这种天然的超晶格结构对声子散射是非常有利

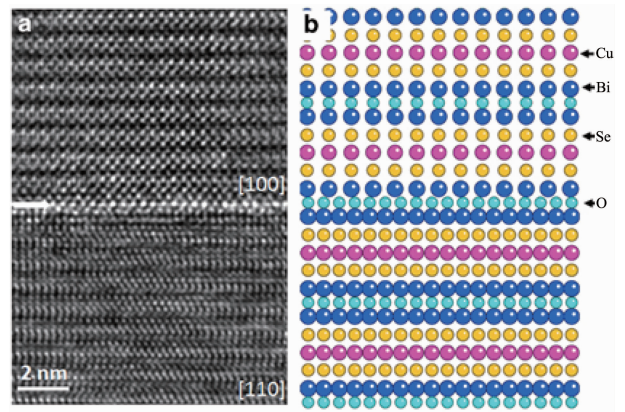


图 11 (a) BiCuSeO 高分辨透射电镜照片; (b) BiCuSeO 晶体结构示意图^[72]

Fig.11 (a) HRTEM images for the BiCuSeO , (b) Schematic representation of the crystals structure for BiCuSeO ^[72]

的,然而,本征的 BiCuSeO 电导率较低,在 373 K 时只有 $400 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。近期的研究结果表明,通过 Bi^{3+} 位掺杂或者 Cu^{2+} 位缺陷可大幅度提高其电输运性质,优化其热电性能^[73-75]。

8 展 望

热电材料作为一种新型的清洁能源技术可望在废热和汽车尾气发电、太空技术、环保型冰箱和高精度温控等方面发挥重要的作用,给人们提高能源的利用率、缓解环境污染问题提供一种综合协调的选择。目前,作为新能源材料研究领域的热点之一,热电材料已成为世界各国政府及工业界备受关注的研究领域,越来越多的人不断投入到这个极具发展潜力的领域,热电材料的研究在近几年也有很大的发展。本文以硫属化合物半导体材料为例,阐述了近些年来在电热输运协同调控及其内在物理机制方面所取得的最新研究进展。但是毋庸置疑,这些努力仍然没有完全达到对热电三参数的去耦合化调控。因此,深刻认识热电材料中的电热输运的物理机制,并在此基础上探索新的热电材料,实现热电材料三参数的协同甚至去耦合化调控,优化提高热电性能,对突破这种较低的能量转换效率对其大规模实际应用的制约,具有高度的理论和实践意义。

参考文献:

- [1] Wise M, Calvin K, Thomson A, et al. *Science*, **2009**, **324** (5931):1183-1186
- [2] Wood C. *Rep. Prog. Phys.*, **1988**, **51**(4):459-539
- [3] Bell L E. *Science*, **2008**, **321**(5895):1457-1461
- [4] Tritt T M. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2011**, **41**:433-448
- [5] Tritt T M, Subramanian M A. *MRS Bull.*, **2006**, **31**(3):188-198
- [6] Snyder G J, Toberer E S. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**(2):105-114
- [7] Shakouri A. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2011**, **41**:399-431
- [8] Mahan G D, Bartkowiak M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**(7):953-954
- [9] Rao C N R. *Acc. Chem. Res.*, **1984**, **17**(3):83-89
- [10] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. *Rev. Modern. Phys.*, **1998**, **70**(4):1039-1263
- [11] Wu C Z, Feng F, Feng J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(35):13798-13801
- [12] Kobayashi M. *Solid State Ionics.*, **1990**, **39**(3-4):121-149
- [13] Santhosh K M C, Pradeep B. *Semicond. Sci. Technol.*, **2002**, **17**(3):261-265
- [14] Wiegers G A. *Am. Mineral.*, **1971**, **56**(11-12):1882-1888
- [15] Billetter H, Ruschewitz U. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, **634** (2):241-246
- [16] Xiao C, Xu J, Li K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(9):4287-4293
- [17] Xiao C, Qin, X M, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(44):18460-18466
- [18] Slack G A. *CRC Handbook of Thermoelectric*. Boca Raton: Chemical Rubber, **1995**.
- [19] Snyder G J, Christensen M, Nishibor E, et al. *Nat. Mater.*, **2004**, **3**(7):458-463
- [20] Xiao C, Xu J, Cao B X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134** (18):7971-7977
- [21] Goto Y, Naito F, Sato R. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**(17):9861-9866
- [22] Liu H L, Shi X, Xu F F, et al. *Nat. Mater.*, **2012**, **11**(5):422-425
- [23] Larson P, Mahanti S D, Kanatzidis M G. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(12):8162-8171
- [24] Youn S J, Freeman A J. *Phys. Rev. B*, **2000**, **63**(8):085112
- [25] Sun Y F, Cheng H, Gao S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(50):20294-20297
- [26] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **63**(23):3230-3232
- [27] Klemens P G. *Proc. Phys. Soc. London Sec. A*, **1955**, **68**(12):1113-1128
- [28] Carruthers P. *Rev. Mod. Phys.*, **1961**, **33**(1):92-138
- [29] Dismukes J P, Ekstrom L, Steigmeier E F, et al. *J. Appl. Phys.*, **1964**, **35**(10):2899-2907
- [30] Slack G A, Hussain M A. *J. Appl. Phys.*, **1991**, **70**(5):2694-2718
- [31] Cahill D G, Watanabe F, Rockett A, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**(23):235202
- [32] Yu C, Scullin M L, Huijben M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**(19):191911
- [33] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**(36):3970-3980
- [34] Rowe D M, Shukla V S, Savvides N. *Nature*, **1981**, **290**(5809):765-766
- [35] Vining C B, Laskow W, Hanson J O, et al. *J. Appl. Phys.*, **1991**, **69**(8):4333-4340
- [36] Chen G. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**(23):14958-14973
- [37] Mi J L, Zhu T J, Zhao X B, et al. *J. Appl. Phys.*, **2007**, **101** (5):054314
- [38] Bux S K, Blair R G, Gogna P K, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**(12):2445-2452
- [39] Biswas K, He J Q, Blum I D, et al. *Nature*, **2012**, **489**(7416):414-418

- [40]Disalvo F J. *Science*, **1999**,**285**(5428):703-706
- [41]Goldsmid H J. *Thermoelectric Refrigeration*. New York: Plenum Press, **1964**.
- [42]Ravich Y I, Efimova B A, Smirnov I A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*. New York: Plenum Press, **1970**.
- [43]Sitter H, Lischka K, Heinrich H. *Phys. Rev. B*, **1977**,**16**(2): 680-687
- [44]Ravich Y I. *In Lead Chalcogenides: Physics and Applications: Ch.1*. New York: Taylor & Francis Group, **2003**.
- [45]Hoang K S, Mahanti D, Kanatzidis M G. *Phys. Rev. B*, **2010**,**81**(11):115106
- [46]Pei Y Z, Shi X, LaLonde A, et al. *Nature*, **2011**,**473**(7345): 66-69
- [47]Rhyee J S, Lee K H, Lee S M, et al. *Nature*, **2009**,**459**(7249): 965-968
- [48]Rhyee J S, Ahn K, Lee K H, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**(19):2191-2194
- [49]Zhu G H, Lan Y C, Wang H, et al. *Phys. Rev. B*, **2011**,**83**(11):115201
- [50]Kim J H, Rhyee J S, Kwon Y S. *Phys. Rev. B*, **2012**,**86**(23): 235101
- [51]Ahn K, Cho E, Rhyee J S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(12):5730-5736
- [52]Alivisatos A P. *Science*, **1996**,**271**(5251):933-937
- [53]Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(8):1043-1053
- [54]Brus L E. *J. Phys. Chem.*, **1986**,**90**(12):2555-2560
- [55]Henglein A. *Top. Curr. Chem.*, **1988**,**143**:113-119
- [56]Steigerwald M L, Brus L E. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1989**, **19**:471-495
- [57]Steigerwald M L, Brus L E. *Acc. Chem. Res.*, **1990**,**23**(6): 183-188
- [58]Halperin W P. *Rev. Mod. Phys.*, **1986**,**58**(3):533-606
- [59]Ball P, Garwin L. *Nature*, **1992**,**355**:761-766
- [60]Goldstein A N, Echer C M, Alivisatos A P. *Science*, **1992**, **256**(5062):1425-1427
- [61]Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. *Science*, **2002**, **297**(5590):2229-2232
- [62]Ikeda T, Collins L A, Ravi V A, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**(4):763-767
- [63]Zhao Y, Dyck J S, Hernandez B M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(14):4982-4983
- [64]Chen J, Zhang G, Li B W. *Nano Lett.*, **2010**,**10**(10):3978-3983
- [65]Scheele M, Oeschler N, Veremchuk I, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(7):4283-4291
- [66]Poudeu P F P, Güeguen A, Wu C I, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(3):1046-1053
- [67]Zhang Y C, Wang H, Kraemer S, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(4):3158-3165
- [68]Soni A, Zhao Y Y, Yu L G, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(3): 1203-1209
- [69]Soni A, Shen Y Q, Yin M, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(8): 4305-4310
- [70]Mehta R J, Zhang Y L, Karthik C, et al. *Nat. Mater.*, **2012**, **11**(3):233-240
- [71]Liu Y, Zhao L D, Liu Y C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(50):20112-20115
- [72]Pei Y L, He J Q, Li J F. *NPG Asia Mater.*, **2013**,**5**:e47
- [73]Li F, Li J F, Zhao L D. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(5): 7188-7195
- [74]Li J, Sui J H, Pei Y L. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(9):8543-8547
- [75]Barreteau C, Berardan D, Amzallag E. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**(16):3168-3178