

# 热电材料微结构调控热电输运行行为的研究进展

刘洪权, 楚志颖, 崔洪芝, 袁 婷, 谷亦杰, 袁存辉, 薛 浩, 王岩强

(山东科技大学, 山东 青岛 266590)

**摘 要:** 热电材料是绿色能源转化、温差电技术应用的关键材料。由于各性能指标相互抑制, 材料热电性能改善遇到瓶颈。材料微结构设计协同调控热电性能为下一代热电材料发展提供了一条明确思路。本文介绍热电材料“多尺度微结构构筑”、“电子晶体离子液体”、“晶格缺陷工程”等改善热电性能的新概念, 从原子、纳米、微米等尺度分析能带调控、弱键合、非简谐振动效应、纳米畴散射机制、调幅分解、能量过滤机制、相变现象等物理、化学过程对热电输运行行为的影响; 阐述了热电材料晶体微结构特征, 总结了点缺陷、晶界、纳米畴等结构参量对能带结构、载流子自由程、晶格振动模式等物理参量的影响规律; 展望了下一代高性能块体热电材料的发展方向。

**关键词:** 热电材料; 晶体微结构; 热电输运行行为

中图分类号: TN3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-1013-07

全球能源紧缺、热能利用不充分的问题日益突出, 绿色能源开发、废热再利用成为世界能源持续发展的迫切需求; 热电材料等绿色能源材料在世界范围内掀起了研究热潮。热电材料是一种静态热电转化材料, 无需活动部件即可将热能与电能相互转化。以热电材料为核心部件的热电装置, 具有结构轻便、使用寿命长、无环境污染、可在恶劣环境下使用等优点。热电材料性能由无量纲热电  $ZT$  优值表征:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  是 Seebeck 系数,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率,  $T$  是绝对温度。

由于热电转化效率与卡诺效率关联, 大温度梯度的块体热电材料转化效率高, 高性能热电块体材料不断出现使其成为倍受科研工作者关注的研究领域<sup>[1-3]</sup>。

利用玻尔兹曼输运理论可得如下公式<sup>[4,5]</sup>:

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

式中,  $k_B$  是玻尔兹曼常数、 $h$  是普朗克常数、 $n$  是电子浓度、 $m^*$  是载流子有效质量、 $T$  是绝对温度。

$$\sigma = ne\mu \quad (3)$$

式中,  $\sigma$  是电导率、 $n$  是电子浓度、 $\mu$  是载流子迁移率由魏德曼-弗朗茨定律得<sup>[6]</sup>

$$k_c = L\sigma T \quad (4)$$

式中,  $k_c$  是载流子热导率、 $L$  是洛伦兹常数、 $\sigma$  是电导率、 $T$  是绝对温度。

由上述公式可知,  $\alpha$ ,  $\sigma$  和  $\kappa$  三者密切相关, 难以

对三者独立调控。如何单独调控某个参数或协同调控多个参数对于热电性能改善至关重要。由于晶格热导率与其他指标相对独立, 可通过调控声子振动模式降低材料晶格热导率; 电导率和热电系数受到能带结构、载流子的迁移率、浓度和有效质量等参数的控制, 对能带结构等物理参数协同控制可有效改善电导率和热电系数。材料微结构设计和制备可协同调控声子振动模式、能带结构, 因此成为高性能热电材料研究的关键环节。

2004 年 K. F. Hsu 等报道  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  块体材料的  $ZT$  值达到 2.2, 其高热电性能归因于纳米畴的散射, 自此纳米结构调控给予热电材料注入了新的活力<sup>[2]</sup>。J. F. Li 等专门撰写纳米结构热电材料的研究进展, 论述了维度变化、晶粒尺度变化、第二相或异质团簇的形态带来的量子限域效应、电子态密度变化、声子散射机制的改变<sup>[7]</sup>。2012 年, K. Biswas 等首次提出“多尺度微结构构筑”概念, 利用 Na 掺杂  $\text{PbTe}$  的  $ZT$  值达到 1.1, 进一步通过  $\text{SrTe}$  介观晶界引入, 增加高温声子散射, 降低热导率, 915 K 时  $ZT$  值达到 2.2; 为热电材料微结构设计提供一条明晰的途径<sup>[3]</sup>。2014 年, L. D. Zhao 等制备的  $\text{SnSe}$  单晶  $ZT$  值达到 2.6, 热电材料研究再次被推向高潮<sup>[1]</sup>。

## 1 热电材料微观结构特征

晶体材料物理性能取决于晶体结构、组织形态等微结构特征。热电材料要求适宜的能带结构 (如禁带

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 山东省泰山学者计划 (TS20110828); 山东省自然科学基金 (ZR2015EM013); 山东省高等学校科技计划项目 (YA07)

作者简介: 刘洪权, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 山东科技大学材料学院, 山东 青岛 266590, E-mail: 15192090861@163.com

宽度、近费米能级的态密度等),有增加声子散射的特征结构。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  原子序数大,具有层状晶体结构,对声子散射能力强,易形成各种固溶体、易调节载流子浓度及热电输运属性<sup>[8]</sup>。填隙方钴矿是“电子晶体声子玻璃”的典型代表, $\text{CoSb}_3$  构成晶体框架,填隙原子的弱键振荡,有效散射声子,形成类玻璃的热导率,使其具备优异热电性能<sup>[9,10]</sup>。 $\text{PbTe}$  具有盐岩结构,原子序数大,声子散射能力强,热导率较低,晶体对称性使其具有对称多谷能带结构,此特征易于通过掺杂调整共振态、空穴能带等<sup>[11,12]</sup>。 $\text{Na-Co-O}$  等层状氧化物是氧化物热电材料的代表,其高自旋熵及 Na 空位无序性是其具备优异热电性能根源<sup>[13]</sup>。X. Shi 等发现  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  材料具备高热电性能,Se 形成面心立方晶格,Cu 无序分布于晶格中,形成类液体的迁移特性,有效降低材料的热导率,由此提出“电子晶体离子液体”的概念<sup>[14]</sup>。随后这一概念又延伸到  $\text{Cu}_2\text{S}$  体系,形成一种高效热电材料设计思路<sup>[15]</sup>。

功能材料对晶格缺陷非常敏感,主观设计晶格缺陷,可精细调整能带结构,增加缺陷能级,调控载流子浓度,改变载流子散射机制;“晶格缺陷工程”已成为改善热电性能的重要手段之一<sup>[3,9,16,17]</sup>。掺杂是调整载流子浓度,改善电学性能的重要手段。氧计量比可调控变价元素的价态、影响载流子浓度和自旋态,进而调控热电性能;固溶体会造成晶格畸变,附加应力场、增加声子散射、降低热导率。目前掺杂主要通过材料成分设计(依托相图、掺杂粒子的尺寸、价态等因素选择)及后续的工艺控制(试样制备气氛、冷却处理工艺等)实现。

单晶体表现出优异的热电性能,但大单晶制备困难,块体材料常以多晶形式存在。晶界阻碍载流子输运,也会增加声子散射,有效控制晶界可调控材料热电行为。纳米结构块体材料可通过合金化、快速冷却等方式抑制晶粒长大形成纳米晶;也可采用化学合成方式形成纳米粉,含纳米结构粉体再利用放电等离子快速烧结成纳米块体材料<sup>[18,19]</sup>。

含纳米异质相的复合材料也表现出优异热电性能。原位生成异质相利用相图固溶析出、共晶反应或共析反应以及调幅分解等原理,通过适当选择化学成分、控制冷却速率等方式,实现第二相或富集相的析出<sup>[20,21]</sup>。非原位合成异质相多以直接混合、二次形核生长、表面涂层等方式形成复合粉体;复合粉体再经放电等离子快速烧结或热压技术形成含异质纳米结构的复合材料<sup>[22,23]</sup>。

晶体各向异性及不同形态晶界可表现出不同的散射过滤机制。在热电材料体系  $\text{BiSbTe}$  合金、 $\text{SnSe}$  等

体系的类织构行为相关研究也在不断完善<sup>[24,25]</sup>。通过控制共析反应或液相凝固过程相分离可实现板条式组织、树枝晶组织,这种组织改善了  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  材料的热电性能<sup>[26,27]</sup>。J. Y. Kim 等通过化学堆垛或二次薄膜技术等方式可实现类超晶格的热电材料<sup>[28]</sup>。

X. Shi 等将“马赛克晶体”概念引入热电材料研究,利用成分设计、快速冷却制备  $\text{Cu}_2(\text{S}_{1-x}\text{Te}_x)$  “马赛克晶体”,晶界多为小角晶界,晶粒类似于马赛克块;材料表现出类单晶特征,近似保持着单晶电运输的连贯性;由于晶界为小角晶界,引入长程无序、散射声子,形成类玻璃的热输运行为<sup>[29]</sup>。

## 2 热电材料微结构调控热电性能

### 2.1 原子尺度微结构调控热电性能

晶格位掺杂和填隙掺杂是改善材料电学性能的重要手段,可调整材料载流子浓度,也能调整材料的能带结构。G. J. Tan 等在  $\text{SnTe}$  体系,通过 Sn 补偿来减少 Sn 空位,降低  $\text{SnTe}$  的空穴浓度,将载流子浓度控制在  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ;利用 Cd 合金化拓宽带隙宽度,减少轻空穴与重空穴的能级差,有效改善  $\text{SnTe}$  的热电性能, $ZT$  值在 823K 达到了 0.96<sup>[30]</sup>。Heremans 等利用 Tl 掺杂改善  $\text{PbTe}$  的能带结构,在费米能级附近引入共振杂质能级,试样  $ZT$  值在 750 K 左右达到 1.5<sup>[12]</sup>。H. L. Liu 等利用 I 掺杂  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,在相变过程中增加电子和声子临界散射,使得材料  $ZT$  峰值向低温区偏移<sup>[31]</sup>。T. J. Zhu 等利用多晶格位掺杂  $\text{CoSb}_3$  有效增加电导率和 Seebeck 系数,明显改善功率因子指标<sup>[32]</sup>。填隙掺杂也可调控材料的能带结构以及迁移率。Q. J. Zhang 等在  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  体系通过 XANES 谱证实 In 填充到二十面体的空隙中,并发现 In 与 Sb 之间存在电荷转移,形成加速电场,增加了载流子的迁移率;同时 In 填充加大 Co-Sb 的 p-d 轨道杂化程度,导致价带顶态密度减少,导带底态密度增加,明显改善材料的热电系数<sup>[33]</sup>。

晶格空位缺陷可直接影响材料的热电性能。在  $\text{Ge-Ag-Sb-Te}$  体系,T. Schröder 等发现成分轻微变化可引发空位浓度的显著变化,通过优化 Sb/Ag 比例,控制阳离子空位浓度及有序性,发现短程有序的阳离子空位有利于热电性能的提高。高空位浓度的  $\text{Ge}_{0.53}\text{Ag}_{0.13}\text{Sb}_{0.27}\square_{0.07}\text{Te}$  在 160 °C 的  $ZT$  值达到 1.3<sup>[34]</sup>。在  $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$  体系中,G. Y. Jiang 等发现间隙 Mg 原子与 Mg 空位共存,通过控制 2 种点缺陷,有效改善材料的电学与热学性能,提高材料的  $ZT$  值<sup>[35]</sup>。在  $\text{Na-Co-O}$  体系,D. J. Voneshen 等通过非弹性 X 射线及中子散射实验直接观测到由多个空位团簇中钠离子失配位移实

现类爱因斯坦振荡的非简谐振动, 这种振荡抑制热能传播速度, 降低材料热导率, 使其比无空位  $\text{NaCoO}_2$  试样的热导率低 6 倍<sup>[36]</sup>。非简谐振动带来的低热导率在  $\text{SnSe}$  体系中也得到证实<sup>[1]</sup>。Z. Li 等在  $\text{BiCuSeO}$  体系引入  $V_{\text{Bi}}/V_{\text{Cu}}$  双空位, 有效增加声子散射, 在 750 K 热导率降低到  $0.37 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 同时改善了电导率和热电系数, 最大  $ZT$  值达到  $0.8$ <sup>[37]</sup>。氧空位对氧化物的热电性能影响更为普遍。 $\text{Sr}_x\text{EuTiO}_{3-\delta}$  体系中氧计量比变化直接影响材料的电阻率和 Seebeck 系数, 其归因于氧计量比改变材料中变价元素的价态, 影响载流子浓度。这一结构特征反映出氧化物体系工作气氛与热电性能的密切关联<sup>[38,39]</sup>。

由于晶格热导率与电性能相对独立, 调控晶格热导率是改善材料热电性能的重要途径之一。K. Termentzidis 等证实  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  块体材料中点缺陷显著降低材料热导率<sup>[40]</sup>。W. G. Zeier 等在  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$  体系通过原子替代, 形成局域无序结构, 造成晶格热导显著减少<sup>[41]</sup>。晶格热导率由声子控制, 声子传输依赖于相邻原子振动, 而原子之间弱键合结构有利于振动能消耗, 阻碍热能传输。填隙方钴矿热电材料利用填隙原子与基体结构原子间的弱键合降低其晶格热导率。Q. J. Zhang 等利用 XANES 谱证实 In 填充到二十面体的空隙中, 形成弱键震荡, 引发局域声子共振散射, 降低材料热导率<sup>[33]</sup>。X. Shi 等制备三元素填充化合物  $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  有效降低材料热导率, 在 850 K 时  $ZT$  值达到  $1.7$ <sup>[42]</sup>。I 型笼式化合物的低热导率也来源于笼内金属原子的振荡, G. Galli 等认为笼内原子的振动有多种模式, 模式选择取决于有序或无序置换特性和笼上与笼内金属原子间电荷转移; 原子无序置换导致振动模式解耦, 降低材料热导率<sup>[43]</sup>。

基于热力学分析, 热电系数与各种载流子的平均熵流成比例。 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  正由于 Co 离子高自旋熵使其同时具备优异的电导率和高热电系数, 突破氧化物不适合做热电材料的传统观念, 制备的多晶块体材料  $ZT$  值达到  $0.8$ <sup>[13]</sup>。由于电子的自旋量和轨道量都可承载熵流, 因此材料中未成对电子的数量将影响材料热输运特性。磁性离子掺杂可改变材料体系自旋熵, 减小带隙, 加强声子间的非简谐耦合, 进而调控材料热电性能。

## 2.2 纳米尺度微结构调控热电性能

纳米结构可引发量子限域效应, 增加电子态密度, 解耦热电性能之间的关联。M. S. Dresselhaus 等从理论上论证尺寸降到纳米尺度, 电子态密度将发生分裂变窄, 表现出量子限域效应, 有效增加材料的功率因子<sup>[44]</sup>。

快速凝固、共析反应、成核与生长过程的析出相控制、机械合金化、化学合成、晶界钉扎等技术都可有效地制造和控制纳米结构生长形态和分布组态。纳米结构(如纳米晶、元素富集纳米区、纳米第二相等)对材料热输运过程有重要影响。X. Shi 等利用  $\text{Cu}_2(\text{S}_{1-x}\text{Te}_x)$  纳米马赛克块的限域效应, 提高电子有效质量, 改善其热电系数; 利用小角晶界缺陷, 有效阻碍声子输运行为, 降低材料热导率。 $\text{Cu}_2(\text{S}_{0.52}\text{Te}_{0.48})$  “马赛克晶体”的  $ZT$  值达到 2.1, 相对于非马赛克晶体材料的热电性能提高 4 倍左右<sup>[29]</sup>。X. F. Tang 等通过甩带及 SPS 快速烧结技术制备具有奇特纳米结构的 p 型  $\text{BiSbTe}$  材料, 在 300 K 时  $ZT$  值高达  $1.56$ <sup>[45]</sup>。M. Ibáñez 等在  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  体系, 通过纳米晶相控制, 有效降低材料热导率, 材料热电优值增加了 2.5 倍<sup>[46]</sup>。2004 年, K. F. Hus 等报道了高  $ZT$  值的  $\text{Ag}_n\text{Pb}_m\text{Sb}_n\text{Te}_{2n+m}$  热电块体材料, 当  $n=1, m=10$  或  $18$  时, 由于材料内部存在大量纳米畴, 降低了材料热导率, 其  $ZT$  值在 800 K 时可高达  $2.2$ <sup>[2]</sup>。X. W. Wang 等对  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  体系计算证明相干界面能够减少热导率不降低电导率, 有效改善材料热电性能<sup>[47]</sup>。X. Zhang 等利用非平衡 MS-SPS 技术制备含有纳米结构畴的  $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})\text{Bi}_{0.03}$  材料在 573 K 时  $ZT$  值达到  $1.2$ <sup>[48]</sup>。Q. Zhang 等在  $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$  体系通过调控工艺制备含纳米富 Te 区和富 Se 区的试样, 其  $ZT$  值在 773 K 分别达到 1.6 和  $1.7$ <sup>[21]</sup>。

D. S. Gianola 等计算表明通过异质弹性应力场的调整可改善材料能带结构, 在应力场方向可加速电子输运<sup>[49]</sup>。T. Ikeda 等利用非平衡态过饱和固溶体不稳定性, 实现原位自组装  $\text{Mg}_2\text{Si}$  纳米复合材料, 通过析出物的理想异质界面有效散射降低材料热导率<sup>[50]</sup>。X. Y. Qin 等制备  $\beta\text{Zn}_4\text{Sb}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$  纳米 p-p 异质结, 由于分散相  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  价带低于基体  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  价带, 空穴自发转移到基体中形成界面势垒, 降低了材料的热导率, 同时功率因子提高 30%<sup>[51]</sup>。G. J. Tan 等在  $\text{SnCd}_{0.03}\text{Te}$  基体中分别引入共格或半共格的  $\text{ZnS}$  和  $\text{CdS}$  纳米结构, 发现异质纳米结构并不影响空穴的输运过程, 同时能有效散射载热声子, 在 873 K 试样  $ZT$  值分别达到 1.1、 $1.3$ <sup>[52]</sup>。L. D. Zhao 等利用 Cd 对  $\text{PbSe}$  进行合金化, 减小基体与纳米第二相的能带偏差, 保持空穴载流子的高迁移率, 在不损失电导率的前提下有效提高了 Seebeck 系数, 增加材料功率因子<sup>[53]</sup>。Y. Z. Pei 等在  $\text{Ag-Pb-Te}$  体系通过凝固过程控制, 形成 50~200 nm 的固溶析出相  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , 有效降低材料晶格热导率<sup>[54]</sup>。

Q. H. Zhang 等将银纳米颗粒分散于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体形

成分级双相异质结构有效提高复合材料的热电性能<sup>[55]</sup>。J. Y. Yang 等用 Cu、Br 引入进  $\text{In}_4\text{Se}_3$  基体内，进行晶体微结构调控，有效提高材料热电性能，在 723 K 时  $ZT$  值达到 1.1<sup>[56]</sup>。J. H. Li 等将 SiC 引入到 BiSbTe 纳米复合材料中，有效改善了材料的热电性能<sup>[57]</sup>。K. F. Cai 等利用  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -聚苯胺核壳结构使得材料 Seebeck 系数和热导率得到明显改善<sup>[58]</sup>。

### 2.3 微观尺度的微结构调控热电性能

微米尺度特征可利用调控界面过滤低能载流子、择优取向等方式有效散射低、中频声子，与原子尺度、纳米结构散射中、高频声子结合，形成全程声子散射提高材料热电性能。

J. Zhou 等建立异质结构过滤低能声子模型，分析异质结构产生能带结构变化，发现界面能带出现偏移或弯曲，形成一定高度的能垒，实现对低能载流子的过滤传输<sup>[59]</sup>。由于异质结构界面能带变化实现选择性的过滤效应，这一现象可以解耦材料中热电系数和电导率的关联。解耦效果对热电性能的影响关键取决于势垒高度的控制以及异质结构的分散特征等。

Y. Kajikawa 等通过理论计算和实验验证，发现晶界势垒过滤模型中减少势垒波动是势垒过滤改善热电性能的关键<sup>[60]</sup>。由于电导率和热电系数相互抑制，热电材料功率因子难有显著改善。如果势垒高度接近费米能级，将会优化选择散射低能载流子，显著提高热电功率因子。M. He 等利用有机物复合  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ，有效控制有机/无机界面势垒在 0.1 eV 以下，使得散射因子  $\lambda$  增加，进而提高载流子迁移率，使得热电功率因子提高 3 倍<sup>[61]</sup>。

多晶材料晶界直接决定着材料的热电输运过程<sup>[62]</sup>。重掺杂热电半导体对界面捕获不敏感，但界面阻值对电导率影响比较大。J. S. Son 等利用胶体化学成分设计有选择地调控晶界载流子浓度，对热电输运过程进行调控，有效提高材料  $ZT$  值<sup>[63]</sup>。S. I. Kim 等利用液相烧结制备了晶界含大量位错阵列的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ，有效增加中频声子散射，实现全谱声子散射，对载流子只增加少子散射，有效降低材料热导率，同时保持载流子（多子）的高迁移率，在 300 K 下  $ZT$  值达到 1.86，制成制冷器件的最大温差可达 81 K<sup>[64]</sup>。

Y. Gelbstein 计算了多相热电复合材料中不同相的形貌、分布对材料热电性能的影响<sup>[65]</sup>。A. Soni 等通过放电等离子烧结工艺调控块体内  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  片的界面形态，研究表明界面可过滤低能载流子和声子；不像颗粒形成过滤效应时在颗粒周围形成低能电子波函数，各向异性片层状块体使得电子和声子以独特形

式耦合，形成势垒过滤低能载流子具有明显的各向异性<sup>[66]</sup>。X. B. Zhao 等利用热变形诱导再结晶工艺制备 BiSbTe 合金材料，其室温最大  $ZT$  值可达到 1.5<sup>[24]</sup>。J. Y. Kim 等利用剥离、堆垛技术制备类超晶格的块体材料，通过  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$  间隔堆垛，有效降低材料热导率<sup>[28]</sup>。L. J. Zhang 等制备具有亚微米孔洞的  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  热电块体材料，发现其热导率显著低于本征  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  材料，低的热导率来源于亚微米孔的贡献<sup>[67]</sup>。

### 2.4 多尺度微结构调控热电性能

“多级尺度结构构筑”可协同调控热电性能，在原子尺度上调控能带结构，增加高能声子散射，在纳米尺度结构增加中频声子的散射，利用晶界等界面覆盖低频声子自由程范围，通过多级尺度最大化降低材料体系的热导率<sup>[3,53,68]</sup>。K. Biswas 等采用原子级的 Na 置换降低材料费米能级、增加点缺陷减少热导率；利用 Cd 合金化减少价带宽度（重空穴  $\Sigma$  带和轻空穴 L 带间距）；进一步通过纳米-介观尺度的第二相 SrTe 调控能带结构改善热电系数和增加晶界散射，减少热导率<sup>[3]</sup>。H. J. Wu 等在  $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  体系中利用调幅分解形成富 Te 和富 S 纳米相分离，在此基础上通过原子尺度 K 掺杂提高载流子浓度，分离费米能级与导带底，抑制双极效应，提高热电系数；通过多尺度调控获得宽温区（673~923 K）的  $ZT$  值大于 2，由此组装器件能量转化效率达到 20.7%<sup>[68]</sup>。

相变演变经历原子尺度、纳米尺度扩展到微米尺度、宏观尺度。相变过程造成原子占位配置的变化，增加声子散射几率，减少热导率；同时原子占位变化引起电子结构变化，有效退耦各热电性能之间的相互抑制，进而调控热电输运行为<sup>[69]</sup>。 $\text{Ag}_2\text{Se}$  的窄带半导体和超离子导体间的可逆相变是优化热电功率因子的范例之一，相变过程的晶格位错和无序 Ag 离子能有效抑制材料的声子输运过程，降低热导率<sup>[70]</sup>。H. L. Lu 等再次证实相变过程中电子、声子的临界散射行为可有效改善材料热电性能，在 400 K 时， $\text{Cu}_2\text{Se}$  的  $ZT$  值达到 2.3<sup>[31]</sup>。 $\text{Cu}_2\text{Se}$  存在  $\alpha$  相与  $\beta$  相的相变，相变驱动力诱导结构熵运输的耦合，使得材料热电性能发生突变，在相变点出现峰值<sup>[71]</sup>。C. Z. Wu 等利用相变调控  $\text{VO}_2$  化学键的变化，带来 3d 巡游电子，进而改善热电性能，在相变过程中获得最大的  $ZT$  值<sup>[72]</sup>。

## 3 展 望

热电材料微结构设计研究已取得显著进展，块体热电材料的  $ZT$  值已达到 2.6 左右。但材料微结构可控制备工艺研究还不完备，微结构对物理参量（能带、载流子迁移率、声子自由程、散射机制、原子间成键

形式等)的影响尚不清楚,物理参量间的耦合作用对热电输运机制的影响规律还需进一步研究。结构参量、物理参量与热电输运行行为的关联研究尚待加强。综合热电材料需求与研究现状,如下几个方面将成为热电材料研究热点。

### 1) 热电材料的多尺度微结构协同调控

多尺度微结构协同调控热电性能已在 PbTe 体系应用,新材料体系相关研究还有待发展;多尺度调控还局限于多级结构表征及相应的热电性能测试,但在可控制备多级微结构方面还存在不足,多级微结构对热电输运行行为影响的具体机制还不清楚。如物理参数与结构参数之间的关联、晶粒大小与载流子自由程的关系、缺陷(类型、大小)与自由程的关系、能带结构与点缺陷的关联、第二相界面引发的基体能带结构变化、相变过程的微结构变化对热电输运行行为的影响等。

### 2) 高性能宽温区热电材料的开发利用

目前热电材料表现出优异性能主要集中于相对窄的温度区间,而高热电转化效率需大温度梯度,宽温区热电材料有待加强研究。一方面宽温区热梯度复合材料研制是宽温区热电材料发展的重要途径之一;但热梯度复合材料将引入界面散射、元素扩散、热稳定性等问题。另一方面单相宽温区材料是解决问题的理想途径,单相宽温区材料可避免扩散、界面散射问题;目前宽温区高性能单相材料仅在 Pb-Te-S 体系出现,尚需在更多材料体系发展宽温区热电材料<sup>[73]</sup>。

### 3) 简单、大丰度、环保热电材料开发

传统热电材料多由原子序数大、有毒性、地球含量小的元素构成。随着 Mg<sub>2</sub>Si、Cu<sub>2-x</sub>Se、SnSe 等高性能热电材料体系出现,绿色环保储量丰富的热电材料开发将为今后热电材料大规模实际应用奠定基础;这些材料体系将进一步深入研究,包括热电输运内部机制、工艺及性能的稳定可靠性、抗氧化等关键技术问题,尤其是 Se 挥发,金属离子扩散问题一直困扰着 SnSe、Cu<sub>2-x</sub>Se 等体系材料的应用。将复合化、多尺度协同调控技术应用于这些材料体系可能会解决其发展瓶颈问题。

## 参考文献 References

- [1] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S *et al.* *Nature*[J], 2014, 508:373
- [2] Hsu K F, Loo S, Guo F. *et al.* *Science*[J], 2004, 303(5659): 818
- [3] Biswas K, He J Q, Blum I D *et al.* *Nature*[J], 2012, 489: 414
- [4] Snyder G J, Toberer E S. *Nat Mater*[J], 2008, 7: 105
- [5] Shakouri A. *Annu Rev Mater Res*[J], 2011, 41: 399
- [6] Mahan G D, Bartkowiak M. *Appl Phys Lett*[J], 1999,74: 953
- [7] Li J F, Liu W S, Zhao L D *et al.* *NPG Asia Materials*[J], 2010, 2: 152
- [8] Wright D A. *Nature*[J], 1958, 181: 834
- [9] Sales B C, Mandrus D, and Williams R K. *Science*[J], 1996, 31: 1325
- [10] Liu H Q, Zhao X B, Zhu T J *et al.* *Journal Rare Earths*[J], 2012, 30(5): 456
- [11] Cao Y Q, Zhu T J, Zhao X B. *J Phys D*[J], 2009, 42(1): 0 154 061
- [12] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S *et al.* *Science*[J], 2008, 25: 554
- [13] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. *Phys Rev B*[J], 1997, 56(20): R12685
- [14] Liu H L, Shi X, Xu F F *et al.* *Nature Materials*[J], 2012, 11: 422
- [15] He Y, Day T, Zhang T S *et al.* *Adv Mater*[J], 2014, 26: 3974
- [16] Tan G J, Shi F Y, Hao S Q *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137 (15): 5100
- [17] Yaremchenko A, Populoh S, Patricio S G *et al.* *Chem Mater*[J], 2015, 27 (14): 4995
- [18] Wang H C, Hwang J, Snedaker M L, *et al.* *Chem. Mater* [J], 2015, 27 (3): 944
- [19] Mi J L, Zhu T J, Zhao X B *et al.* *J Applied Phys*[J], 2007, 101: 054 314
- [20] Jiang J X, Sasakawa T, Matsugi K *et al.* *J Alloys Comp*[J], 2005, 391(1-2): 115
- [21] Zhang Q, Cao F, Liu W S *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134 (24): 10031
- [22] Yu Y, Zhu B, Wu Z *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 66: 40
- [23] Min Y, Park G, Kim B *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9 (7): 6843
- [24] Shen J J, Zhu T J, Zhao X B *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2010, 3: 1519
- [25] Chu Z Y, Liu H Q, Yuan C H *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2017, 199: 464
- [26] Ikeda T, Collins L A, Ravi V A, *et al.* *Chem Mater*[J], 2007, 19 (4): 763
- [27] Ikeda T, Haile S A, Ravi V A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1227
- [28] Kim J Y, Kim J I, Choi S M *et al.* *J Appl Phys*[J], 2012, 112: 113705
- [29] He Y, Lu P, Shi X *et al.* *Adv Mater*[J], 2015, 27(24): 3639
- [30] Tan G J, Zhao L D, Shi F Y *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2014, 136: 7006
- [31] Liu H L, Yuan X, Lu P *et al.* *Adv Mater*[J], 2013, 25(45): 6607

- [32] Liu H Q, Zhang S N, Zhu T J *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2012, 19(3) : 240
- [33] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J *et al. Nature Communications* [J], 2015, 6: 6197
- [34] Schröder T, Rosenthal T, Giesbrecht N *et al. Inorg Chem*[J], 2014, 53 (14): 7722
- [35] Jiang G Y, He J, Zhu T J *et al. Adv Funct Mater*[J], 2014, 24: 3776
- [36] Voneshen D J, Refson K, Borissenko E *et al. Nature Materials*[J], 2013, 12: 1028
- [37] Li Z, Xiao C, Fan S J *et al. J Am Chem Soc*[J], 2015, 137 (20): 6587
- [38] Sagarna L, Populoh S, Shkabko A *et al. J Phys Chem C*[J], 2014, 118 (15): 7821
- [39] Kodama Y, Nakanishi Y, Yoshimoto N *et al. Solid State Communications*[J], 2003, 128(9-10): 335
- [40] Termentzidis K, Pokropyvnyy O, Woda M *et al. Appl Phys* [J], 2013, 113: 013 506
- [41] Zeier W G, Pei Y Z, Pomrehn G *et al. J Am Chem Soc*[J], 2013, 135 (2): 726
- [42] Shi X, Yang J, Salvador J R *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(20): 7837
- [43] He Y P, Galli G. *Nano Lett*[J], 2014, 14: 2920
- [44] Hicks L D, Dresselhaus M S. *Phys Rev B*[J], 1993, 47: 12727
- [45] Tang X F, Xie W J, Li H *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 90(1): 012102
- [46] Ibáñez M, Zamani R, Li W H. *et al. Chem Mater*[J], 2012, 24 (23): 4615
- [47] Huang X P, Wang X W. *J Phys Chem C*[J], 2010, 114(49): 21003
- [48] Zhang X, Liu H L, Lu Q M *et al. Appl Phys Lett*[J], 2013, 103: 063 901
- [49] Piccione B, Gianola D S. *Appl Phys Lett*[J], 2015, 106: 113 101
- [50] Ikeda T, Haviez L, Li Y L *et al. Small*[J], 2012, 8(15): 2350
- [51] Zou T H, Qin X Y, Li D *et al. Appl Phys Lett*[J], 2014, 104: 013 904
- [52] Tan G J, Zhao L D, Shi F Y *et al. J Am Chem Soc*[J], 2014, 136: 7006
- [53] Zhao L D, Hao S Q, Lo S H *et al. J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 7364
- [54] Pei Y Z, Lensch-Falk J, Toberer E S *et al. Adv Funct Mater* [J], 2011, 21(2): 241
- [55] Zhang Q H, Ai X, Wang L J *et al. Adv Mater*[J], 2015, 25(6): 966
- [56] Luo Y B, Yang J Y, Li G *et al. Adv Energy Mater*[J], 2014, 4(2): 1 300 599
- [57] Li J H, Tan Q, Li J F *et al. Adv Funct Mater*[J], 2013, 23(35): 4317
- [58] Wang Y Y, Cai K F, Yin J L *et al. Mater Chem and Phys*[J], 2012, 133(2-3): 808
- [59] Zhou J, Li X B, Chen G *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82: 115 308
- [60] Kajikawa Y. *J Appl Phys*[J], 2013, 114: 053 707
- [61] He M, Ge J, Lin Z *et al. Energy Environ Sci*[J], 2012, 5: 8351
- [62] Snyder G J, Toberer E S. *Nature Mater*[J], 2008, 7: 105
- [63] Son J S, Zhang H, Jang J *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 7466
- [64] Kim S I, Lee K H, Mun H A *et al. Science*[J], 2015, 348: 109
- [65] Gelbstein Y. *J Appl Phys*[J], 2012, 112: 113721
- [66] Soni A, Shen Y Q, Yin M *et al. Nano Lett*[J], 2012, 12 (8): 4305
- [67] Zhang L J, Zhang B P, Ge Z H *et al. Intermetallics*[J], 2013, 36: 96
- [68] Wu H J, Zhao L D, Zheng F S *et al. Nature Communications* [J], 2014, 5: 4515
- [69] Xiao C, Li Z, Li K *et al. Acc Chem Res*[J], 2014, 47(4): 1287
- [70] Xiao C, Xu J, Li K *et al. J Am Chem Soc*[J], 2012, 134: 4287
- [71] Brown D R, Day T, Borup K A *et al. Appl Mater*[J], 2013, 1: 052 107
- [72] Wu C Z, Feng J, Feng F *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133 (35): 13798
- [73] Zhang H, Talapin D V. *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, 53: 2

## Research Progress of Transport Behavior Adjusted by Microstructure Design of Thermoelectric Materials

Liu Hongquan, Chu Zhiying, Cui Hongzhi, Yuan Ting, Gu Yijie, Yuan Cunhui, Xue Hao, Wang Yanqiang  
(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Thermoelectric material is a kind of key materials for green energy conversion and thermoelectric technology application, which encounters bottleneck due to mutual restriction among thermoelectric properties. It provides a clear idea for the next generation of thermoelectric materials that the material designs about microstructure collaboratively adjust thermoelectric properties. The new concepts improving the thermoelectric properties were introduced in this paper, such as “multi-scale hierarchical architecture”, “electronic crystals and ionic liquid”, and “lattice defect engineering”. The effects of some physical and chemical process (such as energy band adjusting, weak bond, non harmonic vibration, nano-domain scattering, spinal decomposition, energy filtering mechanism and phase transformation) on thermoelectric transport behavior were described. The influences of microstructure parameters (such as point defect, grain boundary, nano domain and second phase) on physical parameters including band structure, carrier free path, lattice vibration mode, etc were discussed. Finally, the research hotspots of the high performance bulk thermoelectric materials were forecast on the basis of current status.

**Key words:** thermoelectric materials; crystal microstructure; thermoelectric transport behavior

---

Corresponding author: Cui Hongzhi, Ph. D., Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, P. R. China, Tel: 0086-532-86057929, E-mail: cuihongzhi1965@163.com