

## 上海硅酸盐所新热电材料体系的微观设计获进展

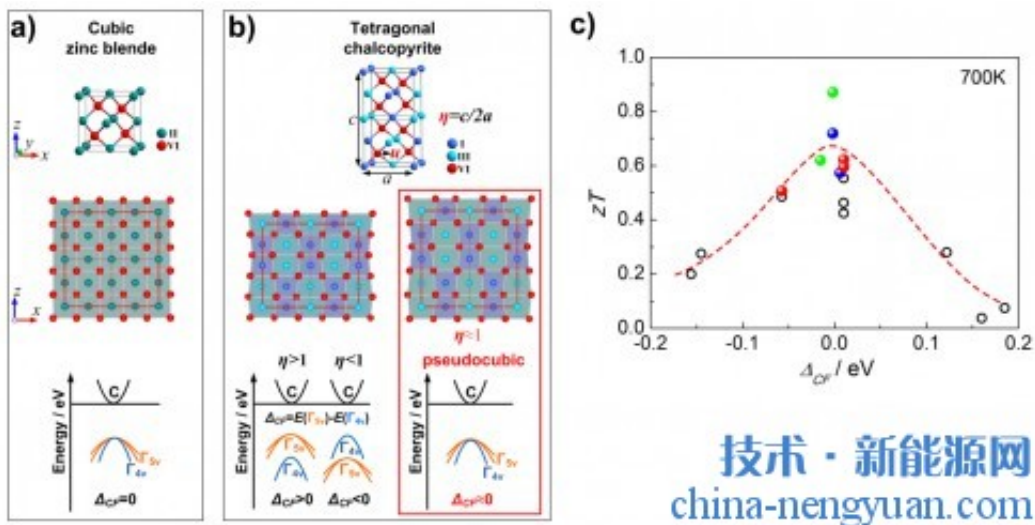


图1 在非立方黄铜矿结构化合物中，“赝立方”结构设计方法实现类似于立方结构的高度简并能带，从而得到良好的电输运性能和热电性能。（a）立方闪锌矿结构的晶体结构和能带结构示意图。（b）三元黄铜矿结构化合物的晶体结构和能带结构示意图。“赝立方”结构由一个立方的阳离子框架和非立方扭曲的阴离子网格组成。（c）ZT值随价带顶能带劈裂值 $\Delta_{CF}$ 的变化关系。红色的点代表已报道的高温 $ZT>1$ 的化合物，蓝色和绿色的点分别代表 $(Ag,Cu)InTe_2$ 和 $Cu(In,Ga)Te_2$ 固溶体。

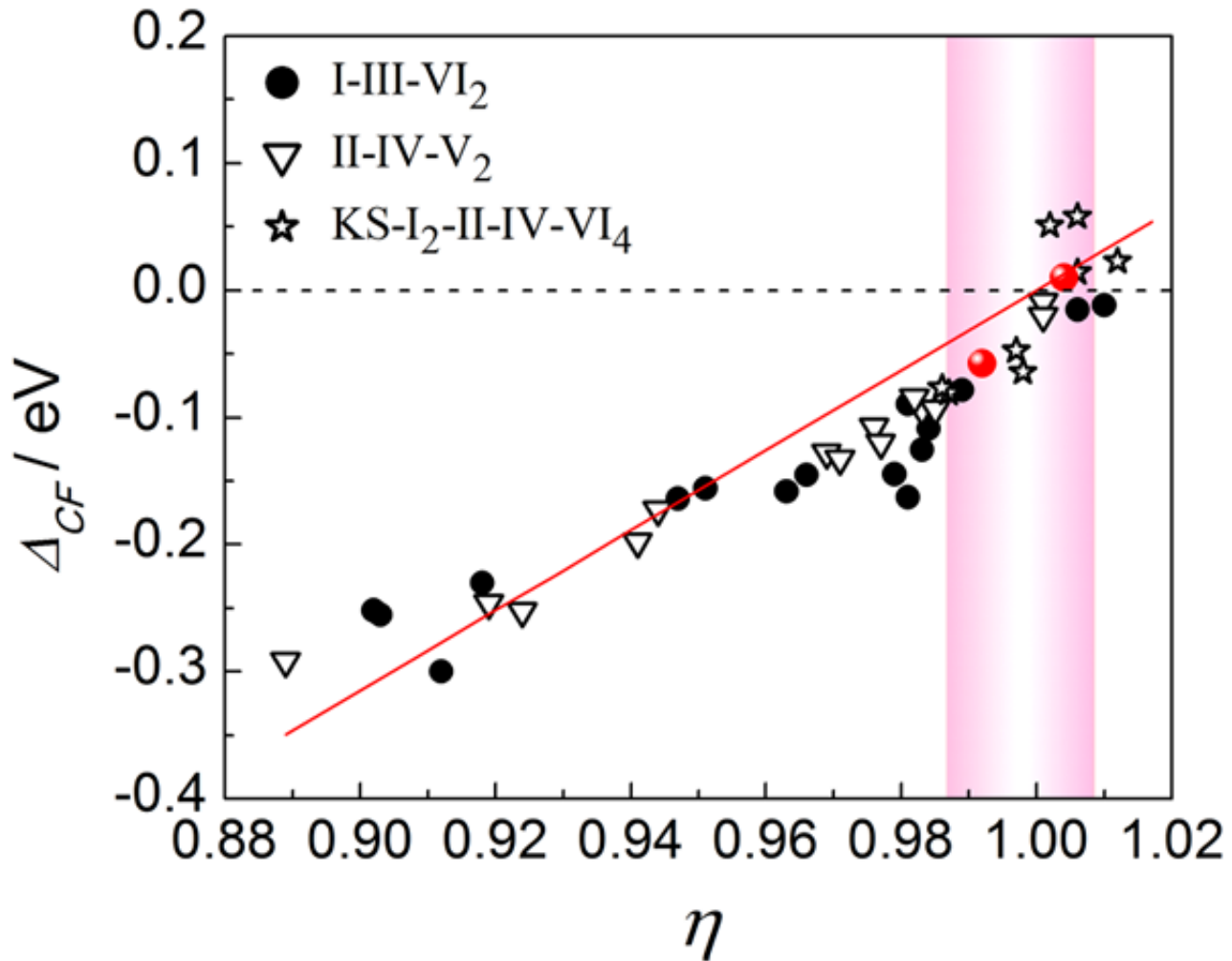


图2 Unity- $\eta$  筛选准则。红色的点代表已报道的高温 $ZT > 1$ 的化合物。粉色彩带标出  $\eta \approx 1$  区域（性能良好的热电化合物可能存在的区域）。

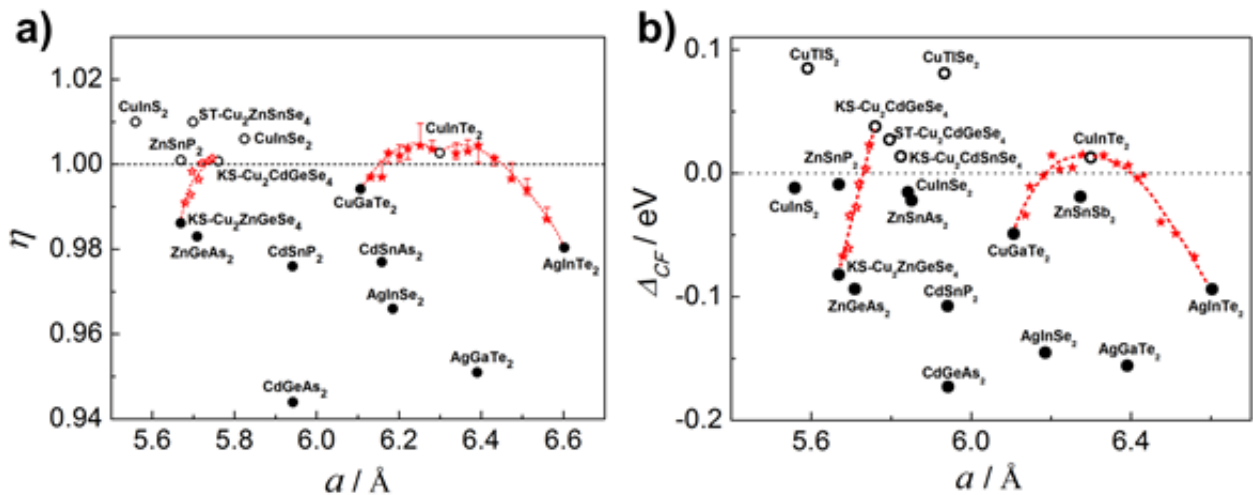


图3 (a)  $\eta$  vs.  $a$ 和(b)  $\Delta_{CF}$  vs.  $a$ 固溶化合物设计图，其中红色的星形代表  $\eta < 1$  ( $\Delta_{CF} < 0$ )和  $\eta > 1$  ( $\Delta_{CF} > 0$ )的两种化合物形成的固溶体，红色虚线是趋势线。

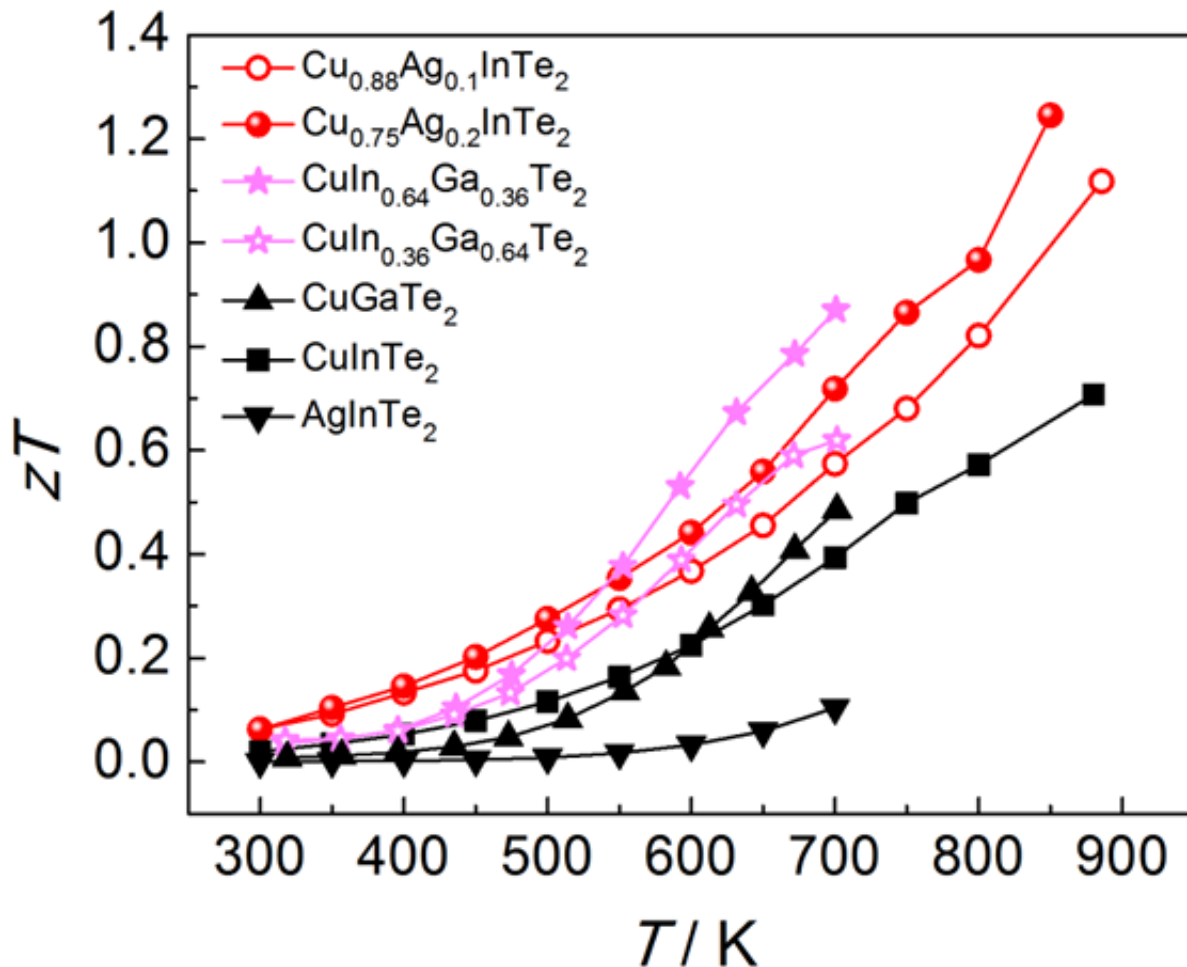


图4 CuInTe<sub>2</sub>和AgInTe<sub>2</sub>(CuGaTe<sub>2</sub>)及其固溶体的热电优值

开发高性能热电转换材料、拓展热电转换技术的工业应用是目前热电科学与技术领域的首要任务。热电材料的性能通常可由一个无量纲的综合指数（热电优值ZT）来衡量，主要取决于材料的本征物理特性（Seebeck系数、电导率、热导率和绝对温度）。长期以来，热电材料科学研究主要集中在如SiGe、PbTe、方钴矿、Half-Heusler、Mg<sub>2</sub>Si和Cu<sub>2</sub>Se等有限的材料体系。

这些热电化合物大都具有高对称性立方结构。高对称的晶体结构通常在价带顶或导带底具有高度简并或多能谷结构特点，因而具有良好的电输运性能。在自然界中化合物主要以非立方结构为主，其中存在很多窄带隙和低热导率的材料体系，然而，这些低对称性非立方结构半导体化合物一直被热电研究者所忽略。如何从众多的非立方结构化合物中筛选出新热电材料已成为热电材料研究的巨大挑战。

类金刚石结构化合物由金刚石结构衍生而来，由金属或半导体元素以类似碳元素的SP<sup>3</sup>杂化键构成的四面体堆积而成。由于构成元素的原子半径和化学价态不同，材料的晶格发生扭曲，从金刚石的立方结构转变为非立方结构，同时，晶格扭曲极易造成晶格中的本征缺陷，因而导致热导率低。

当构成元素的种类和原子比例改变时，材料的禁带宽度也随之发生变化，其值覆盖1eV以下的窄带半导体和几eV的宽禁带半导体或绝缘体。类金刚石结构化合物的本征低热导率和可调控的电学性能使其有望成为优异的热电材料。

中国科学院上海硅酸盐研究所此前报道了四方类金刚石结构化合物CuInTe<sub>2</sub>的热电优值在850K时达到1.18（Chem. Commun. 2012, 48, 3818.），随后日本学者报道了同样四方结构CuGaTe<sub>2</sub>的热电优值可达1.4（Adv. Mater. 2012, 24, 3622.），从而使类金刚石结构化合物的热电性能可与传统的热电材料相媲美。然而，非立方结构类金刚石化合物中高热电优值的机理尚不清楚，限制了其它众多具有类似非立方结构化合物的探索和设计。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员张文清、史迅、陈立东与美国华盛顿大学Jihui

Yang教授、密歇根大学Ctirad Uher教授合作，以非立方黄铜矿结构（四方结构）类金刚石化合物为例，通过基于材料基因组工程的理论计算并结合实验，提出了“赝立方”微观结构思路来筛选和设计具有非立方结构的新型热电化合物。

“赝立方”微观结构设计思路（图1）是指部分长程有序离子晶格构成立方或者接近立方的框架，来实现能带收敛，提高电输运性能；而其他部分扭曲的离子晶格在短程上形成具有不同键长、键角和排列方式的不规则四面体来阻碍热传输，降低晶格热导率。“赝立方”微观结构设计思路可实现电输运和热输运的协同调控，因此可获得高的热电优值。

研究发现了实现该类材料高热电性能的 $\eta = 1$ （Unity- $\eta$ ）筛选规则（图2），即四方结构类金刚石化合物中，当四方畸变参数 $\eta$ （ $=c/2a$ ）接近于1时，电子结构价带顶能级劈裂值 $\Delta CF$ 接近于0（图2），此时阳离子构成长程有序的立方或近立方网格，而阴离子则构成短程无序的扭曲非立方网格，能带发生收敛或重叠，具有最佳的电输运性能以及热电优值。

此前报道的高性能热电材料CuInTe<sub>2</sub>和CuGaTe<sub>2</sub>的 $\eta$ 值几乎为1，完全吻合我们提出的简单筛选规则。利用Unity- $\eta$ 规则，可从几十种黄铜矿四方结构化合物中筛选出可能具有优良性能的潜在热电化合物。

对于众多 $\eta$ 不在1附近的类金刚石结构化合物，提出了固溶化合物设计原理（图3），即由 $\eta < 1$ （ $\Delta CF < 0$ ）和 $\eta > 1$ （ $\Delta CF > 0$ ）、且晶格失配不大的两个或多个化合物形成固溶体，通过调节固溶度寻找合适的组分实现 $\eta \approx 1$ （ $\Delta CF \approx 0$ ），从而获得好的电学输运和热电性能。根据 $\eta$ （ $\Delta CF$ ）vs.  $a$ 固溶化合物图，设计了三种固溶体（图3中红色标注），其中CuInTe<sub>2</sub>和AgInTe<sub>2</sub>固溶体获得了我们实验的验证，热电优值相对基体大幅提升（图4）。“赝立方”微观结构设计思路为探索高热电性能的非立方结构材料体系提供了新的研究思路和指导工具。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/61104.html>