

宁波材料所在热电材料设计及性能优化研究中取得系列进展

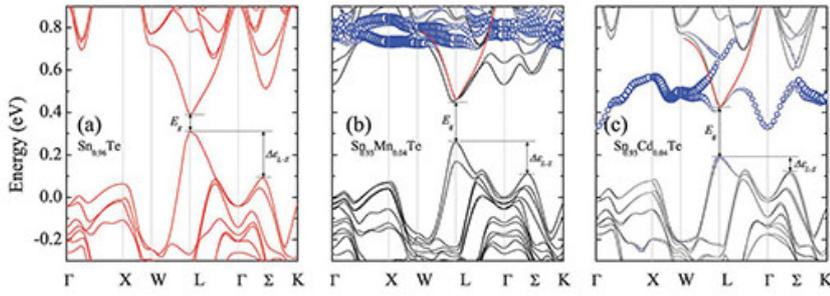


图1. SnTe掺杂Mn、Cd能带结构

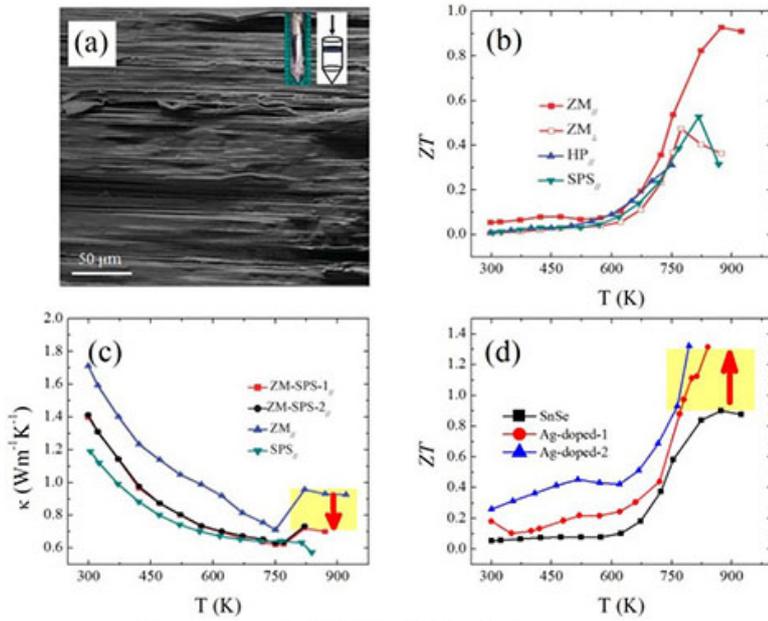


图2. (a) SnSe织构化多晶断面SEM图；(b) ZT值；
(c) 粉碎再烧结样品的热导率；(d) 掺Ag样品的热电性能

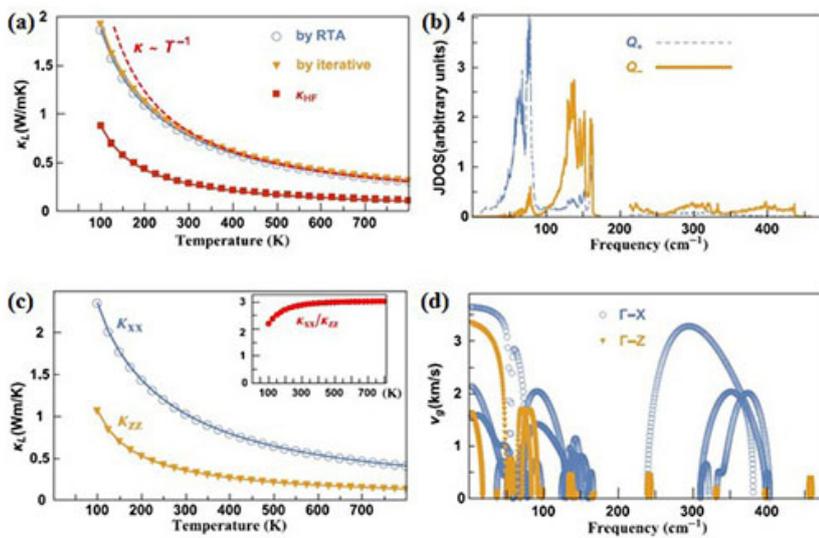


图3. BiCuOSe声子输运特性：

- (a) 热导率随温度变化；(b) 散射联合态密度随频率分布；
(c) xx与zz方向热导率及其比值；(d) 沿Γ-X与Γ-Z方向声子群速度随频率分布

利用半导体的Seebeck效应或Peltier效应可实现热能与电能直接相互转换,包括温差发电和热电制冷两种应用形式。热电性能由无量纲优值 $ZT (=S^2 T / \kappa)$ 表征,其中 S 、 κ 、 T 和 $S^2 T / \kappa$ 分别是Seebeck系数、电导率、温度和热导率, $S^2 T / \kappa$ 称为功率因子。基于具有低热导率的半导体化合物,从电子能带工程和多尺度声子散射两方面协同调控电声运输,可有效改善热电性能。针对多种体系的热电材料,中国科学院宁波材料技术与工程研究所光电功能材料与器件团队通过理论与实验紧密结合,在材料设计和性能优化方面取得了系列进展。

对于SnTe热电材料,该团队通过理论研究阐释了几种典型掺杂对电热运输的调控作用,并实现了SnTe热电性能的显著提升。例如,理论研究表明本征Sn空位在SnTe能带调控中起着重要作用,Sn空位的存在使得Mg、Mn、Cd和Hg掺杂SnTe出现明显的带隙增大和轻/重价带能量差减小的特征(如图1所示),非常有利于SnTe热电性能改善。采用区熔法制备了Mn掺杂SnTe多晶样品,实验结果证实了以上的理论预测。Mn/Sn合金化可以实现带隙的增大和轻/重价带简并,SnMnTe的Seebeck系数可达 $270 \mu V/K$, ZT 值为1.25。相关研究结果发表于*J. Mater. Chem. A*, 3, 19974 (2015), *RSC Adv.*, 5, 59379 (2015), *RSC Adv.*, doi:10.1039/c6ra02658c(2016)和*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 7141 (2016)。

虽然同为IV-VI族化合物,但SnSe与SnTe晶体结构迥异。最近两年,SnSe单晶被报道具有高达2.6的 ZT 值。为了克服SnSe单晶生长条件苛刻、制备周期较长、机械性能较差等缺点,制备SnSe多晶并改善其热电性能成了相关研究热点。近期,该团队采用理论计算和区熔生长法开展SnSe多晶研究工作。图2a展示了SnSe织构化区熔多晶,其功率因子和 ZT 值分别达 $9.5 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$ 和 $0.9@873 K$ (图2b),这远高于国际上其他同类报道结果,并且非常接近Nature (2014, 508, 373)所报道的单晶结果,体现了织构化对SnSe电运输性质的有效提升。通过对SnSe区熔多晶进行粉碎再烧结,可保持较高功率因子并使得热导率降低(图2c)。第一性原理计算表明Ag掺杂可以促进SnSe中轻/重价带简并,这种能带简并效应有利于提高Seebeck系数和功率因子;实验工作证实了这一理论推测,通过Ag掺杂提高了SnSe多晶的载流子浓度,功率因子达 $11 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$, ZT 值进一步提高至1.3(图2d)。

同时,采用BiCl₃掺杂SnSe显著提高了n型SnSe的载流子浓度和电导率,获得了较高的Seebeck系数和较低的热导率。其功率因子约为 $5 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$, ZT 值达0.7,这为n型SnSe热电材料开发提供了一种方案。相关研究结果发表于*J. Mater. Chem. C*, 4, 1201 (2016), *Appl. Phys. Lett.*, 108, 083902 (2016)。

此外,研究人员通过第一性原理计算研究了BiCuOSe的声子运输特性,热导率计算值与实验吻合。BiCuOSe的格林爱森常数在室温约为2.5,说明其具有强非谐性,从而导致极低的热导率。研究还表明,BiCuOSe中高频声子振动主要由氧原子贡献,并且其对总体晶格热导率的贡献超过了30%(图3a),这与一般材料中热导率通常由声学声子振动决定有很大差异;通过进一步研究,揭示了这些高频模式具有较强的色散、较高的群速度且与低频声子间的散射很弱(图3b),从而建立了BiCuOSe中高频声子对热导率有异常大贡献的物理图像。另外,还发现BiCuOSe沿不同方向的声子群速度(图3d)及体弹模量具有很强的各向异性,这导致其晶格热导率呈明显各向异性(图3c)。相关研究结果发表于*Scientific Reports*, 6, 21035 (2016)。

以上工作得到了国家自然科学基金(11234012, 11304327, 11404348, 11404350)、浙江省杰出青年基金(LR16E02001)、宁波市自然科学基金(2014A610011)和宁波市科技创新团队(2014B82004)的大力支持。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/91640.html>