热电材料中的缺陷维度变化调控声子输运

陈志炜^{1,2*}, 任捷¹, 裴艳中²

1. 同济大学物理科学与工程学院, 声子学与热能科学中心, 上海 200092;

2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

*联系人, E-mail: 19310053@tongji.edu.cn

收稿日期: 2021-01-15; 接受日期: 2021-03-09; 网络出版日期: 2021-07-15

国家自然科学基金(编号: 52003198, 11935010, 51861145305)、博士后创新人才支持计划(编号: BX20190248)和博士后科学基金(编号: 2019M661604)资助项目

摘要 随着固态半导体材料的迅速发展, 各种新型功能材料层出不穷, 作为材料基本性质之一的导热性质也获得了越来越多的关注及研究. 对热电源转换材料而言, 导热性质更是决定材料热电性能的关键. 现有针对提高热电材料性能的研究重点之一, 是研究如何降低材料的晶格热导率, 即抑制声子的输运以提高热电性能. 晶格缺陷是固体材料的组成部分之一, 它具有丰富的几何特征和结构特征, 这些特征的改变对声子的输运性质能够产生极大的影响. 本文旨在讨论如何通过晶格缺陷的维度改变对声子输运进行有效调控, 并提出可行的表征手段与方案, 从而为进一步提高材料热电性能提供潜在的研究策略与方向.

关键词 晶格热导率, 声子散射, 晶格缺陷维度

PACS: 44.10.+i, 63.20.Mt, 65.20.+w

利用工质在热力学循环过程中的熵变、热机或热泵能够实现各种类型的能量转换^[1-6]. 热电源转换技术便是其中之一, 其以固体内部的带电载流子作为工质, 实现电能与热能之间的直接转化^[7,8]. 该技术集热力学循环过程与传质过程于一体, 因此具有无传动部件、无振动、无交变外场、快速响应等诸多技术优点^[9]. 热机的工作效率是评价其性能优劣的重要指标之一. 热电热机的转换效率正比于无量纲热电优值 ZT ($ZT=TS^2/(\rho\kappa)$), 其中 S 是Seebeck系数, 用于描述热力学过程中热电效应引起的熵流; ρ 是电阻率, 用于描述传质过程中焦耳热引起的耗散熵产; κ 是热导率(其包含

电子热导率 κ_E 和晶格热导率 κ_L), 用于描述传质过程中热传导引起的传热熵产; T 是绝对温度, 对应于热机的工作条件^[10].

最大化热机效率需要调和最大熵流和最小熵产. 对于大部分热机系统, 这两者往往相互耦合, 难以对其独立调控, 使得这种调和无论是从物理机制上、材料设计上还是工程模拟上都极具挑战. 以热电热机为例, 带电载流子的性质影响了诸多决定 ZT 的输运参数, 它们通过载流子浓度耦合在一起, 此消彼长^[11,12]. 例如, 带电载流子导电性能的增加也意味着其对导热的贡献同步增加, 使得同时获得良好的导电性和绝热性十分

引用格式: 陈志炜, 任捷, 裴艳中. 热电材料中的缺陷维度变化调控声子输运. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 087331

Chen Z W, Ren J, Pei Y Z. Defect dimensionality crossover for phonon transport in thermoelectrics (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 087331, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0015

困难, 这是热电性能提升的一大难点^[13-16].

为解决这一难点, 我们可以从热力学的经典理论中获得启示. 著名的热力学先驱萨迪·卡诺(Sadi Carnot)总结出一个简单的原理: 任何不以做功为目的的传热都是浪费. 同时开尔文又告诉我们: 工质中总有一部分不做功的热量以热传导的形式传输出去, 从而“浪费”了(热力学第二定律). 于热电而言, 其表现形式之一为电子的热传导. 然而在实际的热机中, 工质往往被束缚在一个体积固定的容器中, 热源的热量同样会通过热传导的形式沿着容器的外壁流失(如图1(a)中的蒸汽热机). 于热电而言, 束缚电子的容器为晶格^[17](图1(b)), 因此热传导的表现形式之二为晶格热传导.

晶格漏热(以晶格热导率 κ_L 衡量)与电子漏热(以电子热导率 κ_E 衡量)的能量载流子不同, 后者是工质本身, 而前者通常为晶格集体振动的能量量子——声子. 狭义上讲, 正是由于能量载流子的不同, 以减小晶格漏热为目的的声子调控策略是相对独立且有效的. 从数学上看, 若假设晶格热导率为零($\kappa_L=0$)且电子热导率满足Wiedemann-Franz定律($\kappa_E = TL/\rho$, 这里的 L 为洛伦兹参数, 量纲为 V^2/K^2), 此时热电优值 $ZT=S^2/L$. 在单带弹性散射近似下, 随着载流子浓度的降低, S 将趋于无穷大而 L 趋于有限值^[18], 则 ZT 趋于无穷大, 即热机效率达到卡诺效率. 其背后的物理图像是当忽略晶格漏热时, 工质浓度的降低减弱了传质损耗的不可逆性, 使热机效率由可逆的热力学循环过程主导并逐渐逼近卡诺效率.

因此, 自20世纪50年代开始, 以Ioffe等人^[19]为代表的热电研究先驱提出一系列抑制声子输运、降低材料晶格热导率从而提升材料热电性能的研究方法, 极大

地推动了热电的研究发展, 所建立的相关理论体系及实验手段一直沿用至今. 由于声子的输运兼具粒子性与波动性, 在声子(或称晶格振动波)的传输路径上设置各种各样的障碍物以调控声子散射甚至衍射的过程, 成为调控声子输运乃至晶格热导率最为直接有效的方式, 这里的障碍物一般为晶格缺陷. 考虑到声子波长的上下限分布较广, 晶格缺陷的维度和尺寸调控对声子输运的影响尤为重要. 因此, 本文着重讨论缺陷的维度/尺寸变化对声子输运过程, 尤其是散射过程的作用规律及其微观机理.

本文构架如下: 首先扼要地介绍声子与不同维度缺陷在相空间中散射过程的基本唯象物理图像, 同时介绍相关物理模型的近期发展; 随后介绍调控缺陷维度可能的手段与研究进展. 本文旨在通过缺陷维度变化对声子输运影响规律的讨论, 提出可能的调控手段与预期效果, 为进一步提高材料热电性能与器件工作效率提供潜在的研究方向.

声子的散射过程具有和X射线光子、电子散射相似的几何特征, 这种几何特征主要反映在粒子/准粒子与其散射中心产生相互作用的力场上. 作用于声子的相互作用势场一般为应变场, 通常来源于原子之间的振动以及晶格缺陷引起的失配^[20]. 在与缺陷的弹性碰撞下(能量守恒), 声子穿过应变场就会发生散射, 改变了自身动量(从 $\mathbf{k}$ 到 $\mathbf{k}'$), 从而造成热阻. 当应变场在实空间中的几何特征发生变化时, 其傅里叶变换在相空间中的几何特征也发生相应的变化, 声子的散射过程也因此改变. 改变应变场几何特征最为直接的方式便是改变晶格缺陷的维度. 接下来, 本文分别介绍零维点缺陷、一维线缺陷以及二维面缺陷对声子散射的物理图像^[21].

所谓零维是指忽略其内部结构, 仅考虑点缺陷由于体积变化带来的膨胀或收缩应变. 此时应变场沿 x, y, z 三轴展开(其傅里叶变换沿 k_x, k_y, k_z 三轴展开), 一般可近似为如图2(a)所示的球型对称结构. 为简化讨论, 本文对声子色散做如下近似: 各向同性(球型对称)且完全兼并. 基于此, 在弹性散射的前提下, 声子在散射的过程中需要保持的基本守恒量为: 能量 E , 或 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ (图2(c)). 声子可以在保证 $|k|$ 不变的情况下, 通过与点缺陷的散射改变 $k_x/k_y/k_z$, 即散射可以发生在相空间的二维球壳上(如图2(b)红球壳所示).

当点缺陷沿一维方向延伸(z 轴)时, 则该方向不会

图1 (网络版彩图)蒸汽热机(a)与热电热机(b)中“容器”漏热示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the heat leakage by “container” for steam (a) and thermoelectric (b) heat engines.

发生膨胀或收缩(本文暂不考虑剪切以及旋转). 此时应变场由球型对称降为圆柱型对称(图2(d)). 由于应变场在 z 方向上没有分量, 声子在散射的过程中需要保持动量在 z 方向上守恒(图2(f)). 因此, 声子与一维线缺陷的散射发生在相空间的一维圆环上(如图2(e)红环所示).

将一维线缺陷平行排列在一起, 可得到二维面缺陷. 此时 yz 平面上的应变场分量消失, 只剩下沿着 x 方向上的膨胀或收缩应变(图2(g)). 此时声子需要同时满足 y 方向和 z 方向上的动量守恒(图2(i)), 散射过程只能发生在相空间中镜面对称的零维点上(如图2(h)红点所示).

上述讨论主要围绕孤立缺陷对声子的散射情况. 实际材料中的晶格缺陷分布可以是多种多样的, 它们既可以随机地分布于材料之内, 也可以短程序甚至长程序的形式进行周期性的分布. 而后者, 则有可能引发声子的衍射甚至改变声子的色散, 使声子的输运过

程变得更加复杂且有趣.

近年来的研究发现, 许多点缺陷可以短程序的方式排列在晶格之中^[22,23]. Zhu课题组^[24]研究发现, 具有本征缺陷的19电子half-Heusler材料中短程序空位结构和长程序晶体结构能够产生关联耦合. 这种特殊的缺陷结构为该材料获得极低的晶格热导率提供了结构基础, 突破了传统18电子half-Heusler的低热导极限(图3). Ge课题组^[25]进一步指出, 这种空位的短程序主要由位移性有序主导. 点缺陷从无序到有序的改变将对声子的输运过程产生巨大的变化, 而相关的机理研究不仅有望加深人们对这类缺陷结构在热力学、输运性质影响规律上的理解, 且对材料的设计与开发也具有深远的指导意义.

类似的, 一维线缺陷能够以一定的间距有序地分布在小角晶界处. Snyder课题组^[26]针对该问题提出, 当部分考虑小角晶界的内部结构时(规则排列的一维缺陷), 声子的散射过程将发生维度的变化. 当声子波长大于缺陷间隔时($\lambda \gg D$), 声子受到类似无内结构的二维面缺陷散射. 当声子波长小于缺陷间隔时($\lambda \ll D$), 声子受到一系列一维线缺陷散射并产生衍射现象. 他们利用自己提出的理论模型成功地解释了晶格热导率的温度依赖关系在单晶体系中与在多晶体系的转变, 揭示了一维缺陷的有序无序对声子输运的作用机理. 相关理论同样可以应用到具有周期性二维缺陷的超晶格结构之中. Ren课题组^[27]利用非平衡分子动力学模拟方法, 发现在二维铁性材料中可利用应力产生孪晶

图 2 (网络版彩图)图解缺陷的维度改变对实空间应变场(a, d, g)、相空间散射过程(b, e, h)以及守恒量(c, f, i)的影响规律
Figure 2 (Color online) Defect crossover effects on the strain fields in real space (a, d, g), the scattering processes in phase space (b, e, h) and the conserved quantities (c, f, i).

图 3 (网络版彩图)具有本征缺陷的19电子half-Heusler ($\text{Nb}_{0.8}\text{CoSb}$)与传统18电子half-Heusler(TiCoSb)晶格热导率的对比^[24]

Figure 3 (Color online) A comparison of lattice thermal conductivity for defective 19-electron half-Heusler ($\text{Nb}_{0.8}\text{CoSb}$) and 18-electron half-Heusler (TiCoSb) [24].

界面(在二维材料里界面是一维缺陷)来动态调控晶格热导率,并能形成热开关和热迟滞回线,为可控热开关的设计提供了理论基础.

在实验方面,Pei课题组^[28]通过化学成分的调控实现了PbTe热电材料中的主导缺陷从零维到一维再到二维的变化,并研究了对应缺陷结构对晶格热导率的影响规律.研究发现,在PbTe热电材料中,大量的一维线缺陷在降低材料晶格热导率方面的效果最为明显,相关研究的开展或为材料的热导率调控以及热管理设计提供实验基础.该研究也同时抛出了一个问題:针对特定的材料体系,何种缺陷结构对声子散射最为有效?或者,影响不同维度缺陷对声子散射强度的关键材料参数是什么?结合材料特点,如何有针对性地调控声子输运过程?

事实上,声子的散射强度与缺陷浓度(n)、声子在相空间的态密度(g)以及散射矩阵元(M)密切相关,在微扰的情况下,散射率(声子线宽) $\Gamma(\mathbf{k})$ 正比于它们三者的积^[29]($\Gamma(\mathbf{k})=ngM^2$).图2已经介绍了缺陷维度变化对声子态密度的影响,简言之,声子与点缺陷散射时态密度正比于声子频率的平方($g_{0D}\propto\omega^2$),与线缺陷散射时正比于声子频率($g_{1D}\propto\omega^1$),与面缺陷散射时与声子频率无关($g_{2D}\propto\omega^0$).结合散射矩阵元的频率依赖,我们最终可以得到^[30],声子与点缺陷散射时的散射率正比于频率的4次方($\Gamma_{0D}(\mathbf{k})\propto\omega^4$),与线缺陷散射时正比于声子频率($\Gamma_{1D}(\mathbf{k})\propto\omega^1$),与面缺陷散射时与声子频率无关($\Gamma_{2D}(\mathbf{k})\propto\omega^0$).也就是说,随着缺陷维度的升高,越低频率的声子(波长越长的声子)越容易被散射.该现象或能体现在如图4所示的声子谱线宽变化上.

值得注意的是,从实验上验证声子谱在特定波矢范围内的展宽是具有一定挑战的.若使用非弹性中子散射的方法,则实验上首先需要生长出含有特征缺陷的大尺寸单晶.然而,满足单晶生长的热力学条件并不一定适用于含有特征缺陷的情况.这是因为单晶生长的过程通常是排除缺陷的过程,这使得目标特征缺陷难以在单晶生长过程中得以保存.另一途径,是利用电子显微镜成像和相应的谱学技术从空间分辨上对缺陷附近的声子结构进行直接表征.电子显微镜表征的难点在于其能量分辨率和动量分辨率相较非弹性中子散射技术来说更低,并且其空间分辨和动量分辨之间存在相互制约.

随着近年来电子显微技术的快速发展,能量分辨

图4 (网络版彩图)图解零维点缺陷(a)、一维线缺陷(b)与二维面缺陷(c)对声子谱展宽的影响规律

Figure 4 (Color online) Schematic diagrams of the line-width broadening caused by 0D point defects (a), 1D line defects (b) and 2D planar defects (c).

率和动量分辨率得到了很大的提高. Pan课题组^[31]利用该技术研究了SiC层错缺陷形成的缺陷声子态.研究通过表征真实空间和动量空间分布的声子谱,发现声子在层错缺陷附近发生了频率红移和强度变化,进一步证实了缺陷声子态的存在.相关结果能够帮助解释层错降低碳化硅晶格热导率的微观机理.该技术成为从实验上表征声子-缺陷相互作用关系的有力手段之一,对明确缺陷调控的方向具有指导意义.

增强声子散射抑制晶格热导率是提升材料热电性能的有效方法.随着材料热传导研究的日益深入,通过晶格缺陷的维度和尺寸调控增强声子散射的策略以其不同的方式发挥着自身的功效.理论模型方面,缺陷维度变化及其短程序对声子散射的描述已具雏形.材料合成方面,通过成分变化改变主导缺陷类型的调控手段也已初见成效.谱学表征方面,非弹性中子散射仍在声子谱方面和散射微观机理研究方面占据主导地

位. 而另一种利用电子显微学研究缺陷-声子散射的方法, 依靠其自身在空间分辨率上的优势, 也越来越受到许多研究者的青睐. 最终反映在材料和器件设计层面, 我们仍需思考, 针对某一特定的体系, 应该构建何种缺陷形式以散射声子才是最为有效的呢? 不仅如此, 声

子和材料内部缺陷的具体相互作用微观机制还并不明确. 这也意味着, 纵然人们在缺陷调控晶格热导率方面取得了骄人的成绩, 晶格热传导的研究并没有就此止步, 对材料声子结构及其输运的认识也有待进一步的提高, 仍有诸多疑问等待着研究者们一一攻克.

致谢 感谢Clemson University的贺健教授、安徽大学的葛炳辉教授在写作过程中予以的帮助.

参考文献

- 1 Wang B, Gan Z H. A critical review of liquid helium temperature high frequency pulse tube cryocoolers for space applications. *Prog Aerospace Sci*, 2013, 61: 43–70
- 2 Gottschall T, Grácia-Condal A, Fries M, et al. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nat Mater*, 2018, 17: 929–934
- 3 Defay E, Faye R, Despesse G, et al. Enhanced electrocaloric efficiency via energy recovery. *Nat Commun*, 2018, 9: 1827
- 4 Ma R, Zhang Z, Tong K, et al. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, 357: 1130–1134
- 5 Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump. *Nat Energy*, 2016, 1: 16134
- 6 Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nat Mater*, 2014, 13: 439–450
- 7 Goupil C, Ouerdane H, Zabrocki K, et al. Thermodynamics and thermoelectricity. In: Goupil C, ed. *Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015
- 8 Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, 321: 1457–1461
- 9 Mao J, Zhu H, Ding Z, et al. High thermoelectric cooling performance of n-type Mg_3Bi_2 -based materials. *Science*, 2019, 365: 495–498
- 10 He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*, 2017, 357: eaak9997
- 11 Mahan G D. Good thermoelectrics. In: Ehrenreich H, Spaepen F, eds. *Solid State Physics*. San Diego: Academic Press Inc., 1998. 81–157
- 12 Pei Y, Gibbs Z M, Gloskovskii A, et al. Optimum carrier concentration in n-type PbTe thermoelectrics. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400486
- 13 Goldsmid H J. *Introduction to Thermoelectricity*. Heidelberg: Springer, 2009
- 14 Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 105–114
- 15 Heremans J P, Dresselhaus M S, Bell L E, et al. When thermoelectrics reached the nanoscale. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 471–473
- 16 Yang J, Xi L, Qiu W, et al. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: An integrated theory-experiment perspective. *npj Comput Mater*, 2016, 2: 15015
- 17 Goupil C, Seifert W, Zabrocki K, et al. Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications. *Entropy*, 2011, 13: 1481–1517
- 18 Zhang X, Bu Z, Shi X, et al. Electronic quality factor for thermoelectrics. *Sci Adv*, 2020, 6: eabc0726
- 19 Ioffe A F, Ioffe A V. Thermal conductivity of solid solutions. *Soviet Phys Solid State*, 1960, 2: 719–728
- 20 Klemens P G. Thermal conductivity and lattice vibrational modes. *Solid State Phys*, 1958, 7: 1–98
- 21 Klemens P G. The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections. In: *Proceedings of the Physical Society*, 1955, A68: 1113–1128
- 22 Hart G L W, Zunger A. Origins of nonstoichiometry and vacancy ordering in $\text{Sc}_{1-x}\text{□}_x\text{S}$. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 275508
- 23 Wolverton C, Zunger A. First-principles prediction of vacancy order-disorder and intercalation battery voltages in Li_xCoO_2 . *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 606–609
- 24 Xia K, Nan P, Tan S, et al. Short-range order in defective half-Heusler thermoelectric crystals. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1568–1574
- 25 Nan P, Wu K, Liu Y, et al. Direct visualization of spatially correlated displacive short-range ordering in $\text{Nb}_{0.8}\text{CoSb}$. *Nanoscale*, 2020, 12: 21624–21628
- 26 Hanus R, Garg A, Snyder G J. Phonon diffraction and dimensionality crossover in phonon-interface scattering. *Commun Phys*, 2018, 1: 78
- 27 Li S, Ding X, Ren J, et al. Strain-controlled thermal conductivity in ferroic twinned films. *Sci Rep*, 2014, 4: 6375, arXiv: 1310.2879

- 28 Chen Z, Jian Z, Li W, et al. Lattice dislocations enhancing thermoelectric PbTe in addition to band convergence. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606768
29 Maradudin A A, Fein A E. Scattering of neutrons by an anharmonic crystal. *Phys Rev*, 1962, 128: 2589–2608
30 Chen Z, Ge B, Li W, et al. Vacancy-induced dislocations within grains for high-performance PbSe thermoelectrics. *Nat Commun*, 2017, 8: 13828
31 Yan X, Liu C, Gadre C A, et al. Single-defect phonons imaged by electron microscopy. *Nature*, 2021, 589: 65–69

Defect dimensionality crossover for phonon transport in thermoelectrics

CHEN ZhiWei^{1,2*}, REN Jie¹ & PEI YanZhong²

¹ Center for Phononics and Thermal Energy Science, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

² School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 201804, China

With the development of modern semiconductors, new functional materials emerge continuously. The heat transport property, which is a fundamental property of solids, is attracting increasing attention. The thermal conductivity is crucial for thermoelectric materials. A reduction in the lattice thermal conductivity, i.e., the phonon transport, is an efficient approach to realize high thermoelectric performance. Lattice defects are one of the basic units of solids and can exist with various geometries and structural features. Manipulation of these features significantly affects phonon transport. This paper focuses on the defect dimensionality crossover for manipulating phonon transport in thermoelectrics and reviews the existing and potential methods for phonon-defect structure characterization, aiming to provide strategies for enhancing the performance of thermoelectric materials and the efficiency of devices.

lattice thermal conductivity, phonon scattering, lattice defect dimensionality

PACS: 44.10.+i, 63.20.Mt, 65.20.+w

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0015](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0015)