热电材料与非弹性中子散射技术

任清勇^{1,2*}, 陈闽楠^{3,4}, 耿艳胜^{1,2}, 马杰^{3,4}, 童欣^{1,2*}

1. 散裂中子源科学中心, 东莞 523803;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049;

3. 上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240;

4. 沈阳材料科学国家研究中心, 量子材料分部, 沈阳 110016

*联系人, 任清勇, E-mail: renqy@ihep.ac.cn; 童欣, E-mail: tongxin@ihep.ac.cn

收稿日期: 2021-01-20; 接受日期: 2021-03-12; 网络出版日期: 2021-07-15

上海交通大学人工结构及量子调控教育部重点实验室开放课题项目(编号: 2020-05)、国家自然科学基金委联合基金项目(编号: U2032213, U1832128)、国家重点研发计划项目(编号: 2020YFA0406000)和中国科学院科学仪器研制项目(氮三子极化装置研制)资助

摘要 热电材料的电输运与热输运性能受各种微观散射机制影响与调制. 大部分微观散射机制与物质的晶格热振动直接或间接相关. 作为研究晶格动力学的一种有效手段, 中子散射技术在热电材料的研究中起着重要的作用, 可以揭示材料中复杂的微观物理图像, 如电子-声子耦合、无序晶格热振动等. 国内非弹性中子散射谱仪的建设, 将助力高性能热电材料的研究与发展.

关键词 热电材料, 中子散射, 声子, 热输运, 电输运

PACS: 84.60.Rb, 78.70.Nx, 63.20.-e, 74.25.Fy, 72.80.Ey

热能是一种最常见的能量形式, 但在使用过程中, 大部分热能会以废热的形式被浪费, 使用效率低. 将低品质的热能转换为高品质的电能, 不仅可以提高能源利用率, 而且有助于缓解人类面临的能源危机. 基于塞贝克效应的热电技术是一种可以将热能直接转换为电能的有效途径^[1]. 固态热电技术无需运动部件, 不产生噪音, 没有温室气体排放, 且可以制备微型器件^[1]. 随着塞贝克效应于19世纪被发现, 20世纪50年代半导体物理学的发展引发了热电材料的第一波研究高潮, 同时期的代表材料有 Bi_2Te_3 等, 并被NASA应用到了深

空探索等领域; 20世纪90年代以来, 低维化和“声子玻璃电子晶体”概念的提出掀起了热电材料的第二波研究高潮, 并一直持续到今天, 相关材料体系被拓展到了半哈斯勒合金、方钴矿、硫族铅化物、 SnSe 、 Zintl 相以及快离子导体等材料体系^[2,3]. 目前, 热电材料已经被广泛应用于手表电池、起搏器电池、空间开发、微电子学、固态制冷、汽车废热与辐射热能回收等领域.

虽然新兴热电材料已经经历了连续30多年的发展, 但其转换效率依然较低. 这主要是受限于热电材料的热电性能, 即热电优值 zT . zT 是一个无量纲的参数,

引用格式: 任清勇, 陈闽楠, 耿艳胜, 等. 热电材料与非弹性中子散射技术. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 087332

Ren Q Y, Chen M N, Geng Y S, et al. Thermoelectric materials and inelastic neutron scattering techniques (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 087332, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0016

其定义为^[4]

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}}}, \quad (1)$$

其中, S , σ , κ_{lat} , κ_{ele} 和 T 分别为塞贝克系数、电导率、晶格(声子和磁振子)热导率、载流子热导率和绝对温度. 根据式(1), 热电材料性能的提高主要围绕着电输运和热输运展开, 而这两种输运与多种微观散射机制直接或间接相关. 在电输运方面, 有合金散射、晶界散射、离化杂质散射、声学声子形变散射、光学声子形变散射, 以及极性材料中由声学声子和光学声子引起的压电效应散射和极化光学声子散射等^[5,6]. 另一方面, 热输运的能量载体为声子, 低晶格热导率需要小的声子群速与寿命. 其中声子群速与原子质量、化学键和声子折叠等相关, 而影响声子寿命的散射机制包括声子非谐、电-声子相互作用、0维点缺陷、1维位错和2维晶界散射等^[7,8]. 因此, 测量声子谱对深入研究热电材料的电输运和热输运至关重要.

声子是物质晶格振动的简振模能量量子. 特定能量 $\hbar\omega$ 的声子以特定动量 $\hbar\mathbf{q}$ 进行传播. 晶格振动频率 ω 与波矢 $\mathbf{q}$ 之间的关系即为声子色散关系. 对于一个原胞中含有 r 个原子的三维物质, 其晶格振动频率可通过对 $3r \times 3r$ 动态矩阵的对角化计算获得, 即 $\omega = \omega_j(\mathbf{q})$, 其中 $j=1, 2, \dots, 3r$ ^[9]. 非弹性中子散射或非弹性X射线散射技术是两种测量声子色散关系的主要手段. 相比于X射线, 非弹性中子散射是一种更为常用的技术. 通过非弹性中子散射实验, 可以直接获得双微分散射截面, $d^2\sigma/(d\Omega dE)$, 即被散射在立体角 Ω 内、能量在 E 和 $E+dE$ 之间的中子数目, 可表示为

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{\mathbf{k}'}{\mathbf{k}} S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2)$$

其中, $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 分别为入射和被散射的中子波矢, $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ 是散射矢量, $S(\mathbf{Q}, \omega)$ 为总动态结构因子. 当讨论单声子散射过程时, 单声子动态结构因子可表达为 $S_1(\mathbf{Q}, \omega) = |G(\mathbf{Q})|^2 F(\omega)$. 其中结构因子 $G(\mathbf{Q})$ 的定义为

$$G(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{\bar{b}_j}{\sqrt{M_j}} e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j)} e^{-w_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})), \quad (3)$$

其中, $\bar{b}_j$ 是第 j 个原子的相干中子散射长度, $\mathbf{R}_j$ 和 M_j 是其位置矢量和质量, e^{-w_j} 是德拜-沃勒因子, $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ 是声子热振动极化矢量, 根据 $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ 可以定向测量横波声子和

纵波声子. $F(\omega)$ 是单声子响应函数, 对于理想的简谐声子具有以下形式:

$$F(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \cdot \frac{\delta(\omega - \omega_j)}{\omega^2}. \quad (4)$$

当晶格中存在各种散射时, 会使声子谱偏离理想简谐模式. 此时, 可应用阻尼简谐振动模型^[10-13], 即:

$$F(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \cdot \frac{2\omega(\mathbf{q}_j)\Gamma(\mathbf{q}_j, \omega)}{\left\{ \omega^2 - \omega^2(\mathbf{q}_j) - 2\omega(\mathbf{q}_j)\Delta(\mathbf{q}_j, \omega) \right\}^2 + 4\omega^2(\mathbf{q}_j)\Gamma^2(\mathbf{q}_j, \omega)}, \quad (5)$$

其中, $\Delta(\mathbf{q}_j, \omega)$ 和 $\Gamma(\mathbf{q}_j, \omega)$ 分别是声子自能 $\sum(\mathbf{q}_j, \omega) = \Delta(\mathbf{q}_j, \omega) + i\Gamma(\mathbf{q}_j, \omega)$ 的实部和虚部. $\sum(\mathbf{q}_j, \omega)$ 是非谐模式中对声子重整化的描述, $\Delta(\mathbf{q}_j, \omega)$ 表示声子频率变化, 而 $\Gamma(\mathbf{q}_j, \omega)$ 为声子线宽. 这里, 2Γ 与声子弛豫时间(寿命) τ 相关:

$$\tau(\mathbf{q}_j) = \frac{1}{2\Gamma(\mathbf{q}_j, \omega)}. \quad (6)$$

完整测量声子色散谱, 需要大的单晶样品. 当被测量样品为多晶粉末时, 可以获得中子加权声子态密度^[14,15]:

$$g_{\text{NW}}(\omega) = \sum_j c_j \frac{\sigma_j}{M_j} g_j(\omega) e^{-w_j}, \quad (7)$$

其中, c_j 为第 j 个原子的原子比例, σ_j 为中子散射截面, $g_j(\omega)$ 为第 j 个原子的声子态密度:

$$g_j(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{q}} \delta[\omega - \omega_j(\mathbf{q})]. \quad (8)$$

测量声子的非弹性中子散射谱仪主要有两种: 三轴谱仪和时间飞行谱仪^[9,16]. 三轴谱仪常见于反应堆中子源, 其包含能量单色器、样品台和能量分析器三个可以独立转动的部件, 可以对动量-能量空间中特定的小区域进行线性扫描. 时间飞行谱仪常见于散裂中子源, 这类谱仪是通过斩波器限定脉冲中子束流在特定距离内的飞行时间, 从而对入射中子能量进行选择; 而被散射后的中子能量和动量可以通过其飞行到特定探测器位置的距离、角度和时间确定. 如图1所示, 时间飞行谱仪一般具有很大的探测器, 可以同时获得声子在三个动量空间和一个能量空间的四维散射谱. 在一般的非弹性中子散射实验中, 通常是先通过时间飞

图 1 (网络版彩图)中国散裂中子源与中山大学正在合作建设的高能直接几何非弹性中子散射时间飞行谱仪示意图

Figure 1 (Color online) Schematic figure of the High Energy Direct-Geometry Inelastic Neutron Scattering Spectrometer jointly built by China Spallation Neutron Source and Sun Yat-sen University.

行谱仪测绘出完整的四维声子色散谱, 然后再利用三轴谱仪对特定区域的声子进行详细观测.

目前, 热电材料的研究已经从宏观性能的追求, 逐渐深入到对微观机理的探索. 不同微观机制的共存或

相互耦合, 为热电材料的研究带来了更高的挑战; 而对这些微观机制的探索与研究, 反过来又为热电材料性能的进一步提高开辟了新思路. 在这个回旋曲折的过程中, 中子散射技术的推动作用尤为重要.

在热电材料的电输运研究中, 中子散射技术可用于表征各种电-声子耦合相互作用. 最近, 研究人员对 ZrNiSn 基 half-Heusler 热电材料中的极化光学声子散射机制进行了研究^[17]. 首先对 ZrNiSn_{1-x}Sb_x 粉末样品的非弹性中子散射进行测量获得了中子加权声子态密度, 并观察到该材料体系中具有很强的纵-横光学支劈裂 (LO-TO Splitting). 这个发现, 结合第一性原理计算和输运性质测量, 直接证明了该材料中存在极化电场与极化光学声子散射(图2(a)–(c)). 研究还发现, 随着 Sb 浓度的增加, LO-TO splitting 会逐渐减小. 这是由于掺杂 Sb 可以增加载流子浓度、增强屏蔽效应, 从而减小晶格中的极化电场和极化光学声子散射, 随之, 由极

图 2 (网络版彩图) (a) 非弹性中子散射测量获得的 ZrNiSn 样品中的动态结构因子 $S(Q, E)$ ^[17]; (b) 不同载流子浓度 ZrNiSn_{1-x}Sb_x 样品中的中子加权声子态密度 (Neutron-Weighted Phonon DOS); (c) 第一性原理计算获得的 ZrNiSn 样品的声子色散关系; (d) 屏蔽效应的物理图像: 随着载流子浓度的增加, 屏蔽效应逐渐增强, 相应地 Thomas-Fermi 屏蔽半径 r_{TF} 逐渐减小, LO-TO splitting 被逐渐抑制; (e) 中子加权声子态密度分析说明 LO-TO splitting 随载流子浓度的增加而减小, 而由极化光学声子散射主导的载流子迁移率逐渐增加; (f) half-Heusler 基热电材料中载流子迁移率对载流子浓度具有非单调依赖关系

Figure 2 (Color online) (a) Dynamic structure factor, $S(Q, E)$, of the ZrNiSn sample measured with inelastic neutron scattering technique^[17]; (b) neutron-weighted phonon DOS in different carrier concentrations of the ZrNiSn_{1-x}Sb_x sample; (c) phonon dispersion of ZrNiSn calculated by the first principle; (d) physical model of electronic screening effect: with increasing carrier concentration, the screening effect is enhanced and the Thomas-Fermi screening radius r_{TF} reduces correspondingly, and the LO-TO splitting is eventually suppressed; (e) LO-TO splitting decreases with increasing carrier concentration, while the polar-optical phonon scattering dominated mobility increases; (f) non-monotonous dependence of mobility on carrier concentration in half-Heusler compounds.

化光学声子散射主导的载流子迁移率会增大(图2(d)和(e)). 另一方面, 载流子浓度的增加会强化声学声子散射和合金散射. 不同微观散射机制的此消彼长, 导致half-Heusler热电材料中的迁移率表现出先增加后减小的非单调现象(图2(f)). 而这个非单调行为的拐点, 正好对应着其热电性能的最优载流子浓度, 说明极化光学声子散射的屏蔽对half-Heusler热电材料的优化起着关键性的作用.

在热电材料热输运方面, 中子散射技术可以结合其他测试手段分析不同声子微观散射机制对晶格热导率的影响. 以层状材料CuP₂为例, 该材料与经典半导体材料GaAs具有相仿的声速, 但是热导率却低1个数量级. 近来, 研究人员通过中子散射实验发现, 该材料的声子谱中, 在11 meV处存在一个很强的局域振动模(图3)^[18]. 这个局域振动模与弱键合的Cu原子对相关, 而且会随着温度的升高, 发生急剧软化, 表现出很强的非谐性效应. 此外, 第一性原理计算显示该材料声子谱中存在反交叉(Anti-Crossing)特征, 且局域振动模和声学声子都具有很大的格林爱森参数(图3(c)). 这些结果表明, 局域振动模强烈散射声学声子, 从而导致该材料具有很低的晶格热导率^[18].

除上述示例, 中子散射技术在非传统的快离子导体和磁性半导体热电材料的研究中也大放异彩. 快离子导体材料的晶体结构一般具有两个子晶格, 分别为由固定离子形成的刚性亚晶格和由可迁移离子形成的类液态子晶格^[19,20]. 相较其他半导体热电材料, 这类快离子导体材料具有更低的晶格热导率. 近年来, 一些非

弹性散射实验显示在这类材料中, 某些特定的横向声子模式在快离子相变温度之上消失了, 这为超低晶格热导率提供了一种可能的解释^[21,22]. 另一些科研工作者发现快离子导体中的离子跳跃频率没有声子振动频率大, 从而不能有效抑制声子传播; 相反, 他们将超低晶格热导率归因于很强的非谐效应^[23]. 最近, 有理论分析认为, 在这类材料中存在很强的高阶非谐项, 这使得声子准粒子的物理图像不再有效, 并超越了声子的玻尔兹曼输运方程^[13]. 由于快离子导体材料很难获得大块单晶, 目前相关非弹性中子散射实验中用的都是粉末样品, 这阻碍了更多细节信息的获取. 寻找合适的、易生长大块单晶的快离子导体材料也是研究此类材料的一个重要方向. 在磁性半导体热电材料研究方面, 研究人员通过对Li掺杂的MnTe样品中磁振子的非弹性中子散射研究, 揭示了高温磁性半导体热电材料中的顺磁拖曳热电势效应^[24]. 而在反常能斯特横向热电效应研究中, 中子散射技术可用来测绘完整的磁振子激发谱^[25,26], 等等.

目前, 非弹性中子散射实验主要依赖国外各个中子源的谱仪. 随着中国先进研究堆(CARR)的翠竹、行知、博雅, 以及中国绵阳研究堆(CMRR)的鲲鹏等三轴谱仪的建成, 热电材料的中子散射研究已经可以在国内独立开展^[27]. 值得指出的是, 中国散裂中子源(CSNS)正在东莞建设一台高能直接几何非弹性中子散射谱仪(图1). 该谱仪是我国首台时间飞行谱仪, 将在2022年年底建成并对用户开放, 届时将为热电材料的研究提供更强大的技术支持.

图3 (网络版彩图) (a) 由三轴谱仪Taipan测得的100 K时CuP₂中沿[H,2,2]方向的声子谱^[18]; (b) 在固定声子波矢[0.2,0,0]处, 不同模式的声子随温度的变化; (c) 第一性原理计算获得的CuP₂沿三个不同高对称方向[H,0,0], [0,H,H]和[H,H,H]的声子色散谱. 图中气泡大小表示相应声子模式的格林爱森参数的大小

Figure 3 (Color online) (a) Phonon dispersion of CuP₂ along [H,2,2] measured with triple axis spectrometer, Taipan, at 100 K ^[18]; (b) temperature dependence of phonon spectra for constant-Q scans of [0.2,0,0]; (c) phonon dispersions along [H,0,0], [0,H,H] and [H,H,H] with corresponding Grüneisen parameters (marked with shadow bubbles) calculated by the first principle.

参考文献

- 1 He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*, 2017, 357: eaak9997
- 2 Zhang X, Zhao L D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *J Materiomics*, 2015, 1: 92–105
- 3 Mao J, Liu Z, Zhou J, et al. Advances in thermoelectrics. *Adv Phys*, 2018, 67: 69–147
- 4 Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 105–114
- 5 Ridley B K. Quantum Processes in Semiconductors. Oxford: Oxford University Press, 2013
- 6 Singh J. Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures. New York: Cambridge University Press, 2007
- 7 Chen Z, Zhang X, Pei Y. Manipulation of phonon transport in thermoelectrics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705617
- 8 Toberer E S, Zevalkin A, Snyder G J. Phonon engineering through crystal chemistry. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15843
- 9 Delaire O A, Stassis C. Phonon Studies. New York: John Wiley & Sons, 2012
- 10 Cowley R A. Anharmonic crystals. *Rep Prog Phys*, 1968, 31: 123–166
- 11 Price D, Skold K. Methods in Experimental Physics Volume 23, Part B—Neutron Scattering. San Diego: Academic Press, 1987
- 12 Dorner B. Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics. Berlin: Springer, 2006
- 13 Xie L, Feng J H, Li R, et al. First-principles study of anharmonic lattice dynamics in low thermal conductivity AgCrSe_2 : Evidence for a large resonant four-phonon scattering. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 245901
- 14 Fultz B. Vibrational thermodynamics of materials. *Prog Mater Sci*, 2010, 55: 247–352
- 15 Delaire O, May A F, McGuire M A, et al. Phonon density of states and heat capacity of $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$. *Phys Rev B*, 2009, 80: 184302
- 16 Ma J, Ren Q Y. Neutron scattering study on the thermoelectric materials (in Chinese). *J Northw Univ (Nat Sci Ed)*, 2017, 47: 783–795 [马杰, 任清勇. 中子散射技术在热电材料研究中的应用. *西北大学学报(自然科学版)*, 2017, 47: 783–795]
- 17 Ren Q, Fu C, Qiu Q, et al. Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn -based half-Heusler thermoelectric materials. *Nat Commun*, 2020, 11: 3142, arXiv: 2003.11222
- 18 Qi J, Dong B, Zhang Z, et al. Dimer rattling mode induced low thermal conductivity in an excellent acoustic conductor. *Nat Commun*, 2020, 11: 5197, arXiv: 2006.00649
- 19 Zhao K, Qiu P, Shi X, et al. Recent advances in liquid-like thermoelectric materials. *Adv Funct Mater*, 2019, 30: 1903867
- 20 Liu H, Shi X, Xu F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nat Mater*, 2012, 11: 422–425
- 21 Li B, Wang H, Kawakita Y, et al. Liquid-like thermal conduction in intercalated layered crystalline solids. *Nat Mater*, 2018, 17: 226–230, arXiv: 1701.01192
- 22 Niedziela J L, Bansal D, May A F, et al. Selective breakdown of phonon quasiparticles across superionic transition in CuCrSe_2 . *Nat Phys*, 2019, 15: 73–78
- 23 Voneshen D J, Walker H C, Refson K, et al. Hopping time scales and the phonon-liquid electron-crystal picture in thermoelectric copper selenide. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 145901
- 24 Zheng Y, Lu T, Polash M M H, et al. Paramagnon drag in high thermoelectric figure of merit Li-doped MnTe . *Sci Adv*, 2019, 5: eaat9461
- 25 Liu C, Shen J L, Gao J C, et al. Spin excitations and spin wave gap in the ferromagnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 64: 217062, arXiv: 2006.07339
- 26 Liu E K, Zhang S. Topologically enhanced zero-field transverse Nernstthermoelectric effect in magnetic topological semimetals (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2019, 49: 127001 [刘恩克, 张伸. 拓扑增强的反常能斯特横向热电效应. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2019, 49: 127001]
- 27 He W, Wang D, Wu H, et al. High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. *Science*, 2019, 365: 1418–1424

Thermoelectric materials and inelastic neutron scattering techniques

REN QingYong^{1,2*}, CHEN MinNan^{3,4}, GENG YanSheng^{1,2}, MA Jie^{3,4} & TONG Xin^{1,2*}

¹ Spallation Neutron Source Science Center (SNSSC), Dongguan 523803, China;

² Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100049, China;

³ School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

⁴ Shenyang National Laboratory for Materials Science, Shenyang 110016, China

The electrical and thermal transport properties of thermoelectric materials are affected and modulated by various microscopic scattering mechanisms, most of which are directly or indirectly related to lattice thermal vibrations. Neutron scattering techniques play crucial roles in the study of lattice dynamics in thermoelectric materials, particularly in some complicated cases such as electron-phonon coupling and the thermal vibration of the disordered lattice. The development of neutron scattering spectrometers in China will facilitate the further development of high-efficiency thermoelectric materials.

thermoelectric materials, neutron scattering, phonon, thermal transport, electric transport

PACS: 84.60.Rb, 78.70.Nx, 63.20.-e, 74.25.Fy, 72.80.Ey

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0016](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0016)