

“声子液体”热电材料研究进展

刘友礼^{①②}, 何颖^{①②}, 史迅^{①*}, 郭向欣^①, 陈立东^{①*}

① 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;

② 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn; cld@mail.sic.ac.cn

2013-03-28 收稿, 2013-05-10 接受

国家自然科学基金(51222209, 51121064)资助

摘要 热电转换技术利用半导体材料的塞贝克效应(Seebeck effect)和帕尔贴效应(Peltier effect)可实现热能与电能直接相互转换, 是一种清洁利用能源的有效方式. 快离子导体一般应用于电池材料. 本文论述了近期研究中采用快离子导体的基本特性来探索高性能热电材料的研究进展, 详细介绍了快离子导体的两套亚点阵结构可有效优化材料的电热输运特性, 从而实现热电材料的“横波阻尼效应”; 提出了“声子液体”新概念, 为热电材料性能优化和新热电化合物的探索提供新的思路 and 方向.

关键词

热电材料
快离子导体
“声子液体”热电材料
热导率
横波阻尼效应

热电转换技术利用半导体材料的塞贝克效应(Seebeck effect)与帕尔贴效应(Peltier effect)可实现热能和电能之间直接相互转化, 在工业余热和汽车尾气废热发电、太阳能综合利用、热电制冷与特殊电源等领域具有广泛而重要的应用前景^[1,2]. 目前商业化的 Bi_2Te_3 基热电材料的性能优值较低, 相应器件的能量转换效率仅 4%~5%, 远低于传统的热机和制冷机, 只在若干特殊领域获得了小规模应用^[1,2]. 有效提高材料的热电性能是目前热电转换技术工业应用的瓶颈和热电科学领域亟待解决的热点与难点. 热电材料性能由无量纲优值 $zT(zT = S^2\sigma T/\kappa)$ 综合表征, 决定于物性参数 Seebeck 系数(S)、电导率(σ)和热导率(κ), T 为绝对温度, $S^2\sigma$ 称为功率因子. 其中, Seebeck 系数与电导率决定于材料的电子结构与载流子输运特性, 具有本征关联性, 通过掺杂等增加载流子浓度从而提高电导率通常会降低 Seebeck 系数的下降, 反之亦然; 热导率与电导率密切相关, 同时还依赖于由材料化学组成与微观结构决定的声子输运特性. 热电材料性能的优化决定于这些相互关联物理性质的协同调控^[3].

热电效应 19 世纪被人们发现, 之后经历了 20 世纪 50~60 年代发展的第一个高峰和 20 世纪 90 年代中期的第二个发展高峰, 热电材料的研究在漫长的发展中经历了从金属合金到半导体材料的演变. 目前好的热电材料主要为以 SiGe 合金、 Bi_2Te_3 , PbTe , 笼状结构化合物等为核心的重元素窄带半导体^[4]. 特别是 20 世纪 90 年代, Slack^[5]提出了一种新的热电材料概念: “声子玻璃-电子晶体”(phonon-glass electron-crystal), 即此类材料具有类似玻璃的低热导率和类似晶体的高电导率. 此概念的提出引领了人们对一系列新型具有笼状结构热电化合物的探索, 如方钴矿(skutterudite)^[5~7]、笼合物(clathrate)^[8]等; 并且, 该概念还可广义拓展至其他结构的热电材料或复合材料, 即在维持晶体中优良电输运性能的同时, 采用多尺度晶体结构和微结构等调控手段^[9~13]获得类似玻璃的低热导率, 从而导致高的热电性能优值. 作为近 20 年来热电材料研究领域最重要的影响之一, “声子玻璃-电子晶体”概念实现了热电性能优值的突破, 在系列材料中 zT 值均超过 1.5, 从而使热电技术的废热发电应用成为可能.

引用格式: 刘友礼, 何颖, 史迅, 等. “声子液体”热电材料研究进展. 科学通报, 2013, 58: 2603–2608

Liu H L, He Y, Shi X, et al. Recent progress in “phonon-liquid” thermoelectric materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2603–2608, doi: 10.1360/972013-207

时至今日,高性能热电材料体系仍然局限于晶态化合物,材料设计理念仍局限于“声子玻璃-电子晶体”概念;同时,晶态化合物中晶格热导率的调控和降低受制于晶体结构的长程有序性,其最低极限(最小晶格热导率)与完全无序的玻璃态相当,限制了热电性能继续优化的空间.突破传统热电材料体系并探索热电材料设计新概念是热电材料科学领域亟待解决的关键问题.最近,我们提出借鉴固态离子导体中的部分具有“局部液态”特征的离子来降低热导率和优化热电性能,可突破晶格热导率在固态玻璃或晶态材料上的限制,从而引出和发现一类具有“声子液体-电子晶体”(phonon-liquid electron-crystal)特征的新型热电材料体系^[14],拓展了热电材料的设计理念.本文介绍了“声子液体”新型热电材料的最新研究成果和进展,并讨论了该概念热电材料中存在的问题、以及未来的研究重点和难点.

1 固态离子导体的基本特征

固体物质的导电主要分为两大类,一是普遍存在于金属类材料中的电子导电,二是存在于固体电解质中的离子导电.电子导电中只存在电荷的传输,而离子导电伴随着物质的迁移.离子电导源于晶格中由热激发或者电激发导致的各种带电缺陷或晶格中某些弱结合的杂质离子的电离,如 AgCl 中的 Frenkel 缺陷、NaCl 中的 Schottky 缺陷等.该种离子导体的电导率很低,室温时 NaCl 的电导率只有 10^{-15} S/cm.此外还存在一类离子导体,在某一温度时,晶体结构由一种有序态转变为无序态,此时电导率会发生几个数量级的升高,而此类特殊的固态电解质称为快离子导体.快离子导体是一类在固体状态下允许离子在其结构中发生宏观迁移从而具有可观离子电导率(其值可与熔融盐相比拟,所以具有类液体性质)的材料.一般,快离子导体离子电导率介于 $10^{-4} \sim 10^1$ S/cm^[15].

1934 年 Strock^[16]提出快离子导体的主要结构特征是由两套亚点阵组成,即一套固定原子形成刚性亚点阵(主晶格),另一套可移动原子形成液态亚点阵(亚晶格或次晶格).当升温至高温时,可移动原子具有很高的迁移率,可在刚性亚点阵中自由迁移,此时如同该类原子处于熔融状态,因而称为“液态亚点阵”.该结构的转变可使低温下绝缘体或半导体材料在向高温快离子导体相转变时离子电导率获得几个

数量级的升高.光谱、核磁共振、中子散射等实验方法可证实该类液态亚点阵的存在.另外快离子导体相的形成过程中同时伴随熵的变化,如 AgI 在固态快离子相转变时摩尔熵(液态亚点阵的熔融)的变化为 $S_l = 14.5$ J/(K mol),而更高温度整个材料熔化时(刚性亚点阵的熔融)摩尔熵的变化 $S_m = 11.3$ J/(K mol),两套亚点阵熔融的能量变化相差不多.

快离子导体相的形成在结构上需要满足以下几个条件:(1) 固定原子形成的稳定刚性主晶格,“静态的”固定骨架一般由较大的原子或离子构成,可以存在众多的晶格空位,从而提供离子移动的通道和网络;(2) 可移动离子一般为半径较小的离子,如 Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , H^+ 等,在晶格空位中的迁移阻力小、迁移率大;且通道中可供占据的晶格空位的能量接近,可动离子容易从一个位置迁移到另一个位置,从而形成宏观的离子迁移;(3) 晶格中的空位数目多于可移动的离子数目,从而减小离子自由迁移的阻力^[17].快离子导体的研究已臻成熟,其在能源材料领域的应用主要集中在电池材料方面,如应用 $\text{Na } \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 快离子导体制成的 Na-S 电池、利用氧离子传导的氧化物燃料电池、以及锂离子传导的锂离子电池等;同时快离子导体还可应用于化学传感器、超大容量电容器、定时器、库仑计和电色显示器等^[18].

2 高性能 Cu_{2-x}Se “声子液体”热电材料

热电材料中的传媒介质为电子和声子,离子导电伴随物质的迁移,因而通常被认为无法应用于热电材料的研究.然而,快离子导体相中两套独立亚晶格的分布为电子和声子的协同调控提供了天然的通道和优势,它们在这些亚晶格上的输运特性及其影响机制也存在众多未知的有趣物理问题.借鉴于笼状结构热化合物中处于笼子中央填充原子的大幅度扰动来散射声子的原理,我们提出,若能在快离子导体相中形成短程局域化的离子迁移,使其移动路程略大于笼状结构化合物中填充原子的振动幅度,有望维持一个好的固态材料基本特性的同时,引入影响电热输运的一些新方式和机制,从而将快离子导体应用于热电材料的探索研究,拓展热电材料、快离子导体的研究方向和领域.下面以 Cu_{2-x}Se 快离子导体为例介绍我们的研究和发现.

Cu_{2-x}Se 为硫属化合物,化学组成简单,在室温至 400 K 之间存在一个结构相变,其相变温度和 x 值

有关, x 越大, 相变温度越低. 由于 Cu_{2-x}Se 中具有很高的 Cu 空位, 它具有很好的电导率, 显示 p 型导电行为, 其大小随 x 的值增大而增大. 根据简单的价电子规则, x 为 0, 满足准确化学计量比的 Cu_2Se 显示半导体行为, 禁带宽度约为 1.23 eV.

研究发现, 在具有高温反萤石结构的半导体 Cu_{2-x}Se 化合物中, Se 原子可以形成相对稳定的面心立方亚晶格网络结构, 而 Cu 离子则可以随机分布在 Se 亚晶格网络的间隙位置(四面体空隙、八面体空隙以及三面体空隙)进行自由迁移(图 1(a)), 其离子激活能为 0.14 eV^[22]. Se 亚晶格提供了良好的电输运通道, 具有“液态”特征的可自由迁移 Cu 离子可以强烈散射晶格声子来降低声子平均自由程. 初步的结果表明, Cu_{2-x}Se 显示了极低的热导率, 同时保持了优良的电性能, 从而具有非常优异的热电性能, 其性能优值 zT 在 1000 K 时可达 1.5, 与目前的典型的高性能晶态热电材料相当(如图 1(b)).

进一步的分析显示 Cu_{2-x}Se 中低热导率的原因来自高温下可迁移 Cu 离子对声子的强烈散射以及部分晶格振动横波模式的弱化或消失, 从而有效地降低了材料的定容晶格热容. 在晶体材料中, 晶格热导率具有如下关系:

$$k = \frac{1}{3} C v l, \quad (1)$$

式中影响晶格热导率的 3 个参数分别是: 声子传播的平均自由程 l , 声子传播速度 v 和定容比热 C . 固体材料的定容比热在高温下一般为常数 $3Nk_B$, k_B 为波尔兹曼常数, 声速由化学键及晶体结构决定, 一般变化较小. 所以通常情况下, 可以通过调控声子散射机制

来降低平均自由程, 以实现降低热导率的目的. 然而, 声子散射依然受制于晶体结构的有序性, 热导率的最低极限(最小晶格热导率)具有与几个或者单个原子间距相当的声子平均自由程.

图 2(a)为固体材料(晶体, 金属)、液体和类液体材料的热容示意图. 一般晶体材料的高温定容比热均为 $3Nk_B$, 此即为高温热容的 Dulong-Petit 定律. 由于高温下晶格的膨胀, 一般晶态材料的热容显示随温度逐渐增大的趋势. 而液体中由于移动离子与主晶格原子间的化学键断裂或者变弱, 导致晶格振动的部分声学横波振动模式损失, 表现出横波阻尼效应. 根据 Trachenko 近似^[23], 横波振动频率 ω 小于某一特征频率 ω_0 时, 此横波振动模式对声子的总态密度无贡献, 此时内能表达为

$$E = Nk_B T \left\{ 3 - \left(\frac{\omega_0}{\omega_D} \right)^3 \right\}, \quad (2)$$

式中 ω_D 为德拜频率. 由此, 液体的定容热容低于晶体材料高温热容极限, 其极限为 $2Nk_B$. 类液体材料从结构上既保持了固态晶体结构的特征, 同时又由于次晶格的熔融特点, 因而具有液体的部分特征, 其定容热容介于液体和固体之间, 即 $2Nk_B \sim 3Nk_B$. 图 2(b)为 Cu_2Se 的高温热容, 在 800 K 以上其定容热容明显偏移 Dulong-Petit 定律, 完全吻合“声子液体”图像.

此外, 快离子导体化合物中的电导由离子电导和电子电导两部分组成. 在 Cu 离子缺失较少的 Cu_2Se 材料中的离子电导率约为 $0.1 \sim 1 \text{ S/cm}$ ^[16], 相对于其总的电导率(约为 10^3 S/cm ^[14])而言, 离子电导率远小于电子电导的贡献. 因此, 在 x 值较小的 Cu_{2-x}Se

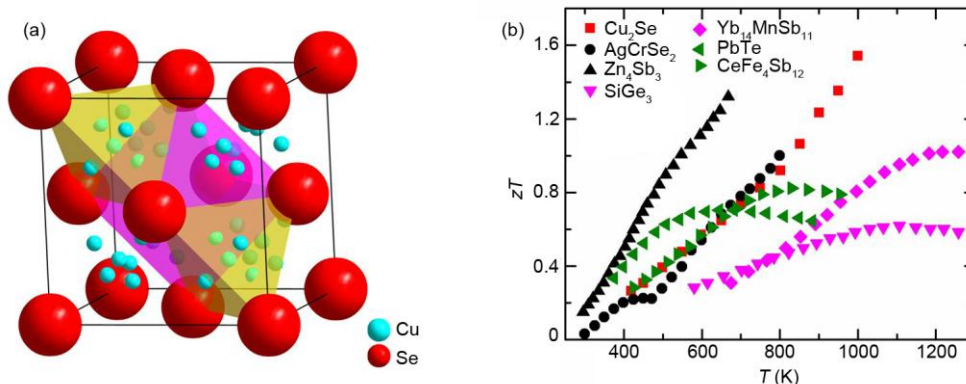


图 1 Cu_2Se 的晶体结构(a)与几种典型热电材料的 zT 值(b)^[2,19-21]
晶体结构图中显示出 Se 格子的八面体空隙和四面体空隙

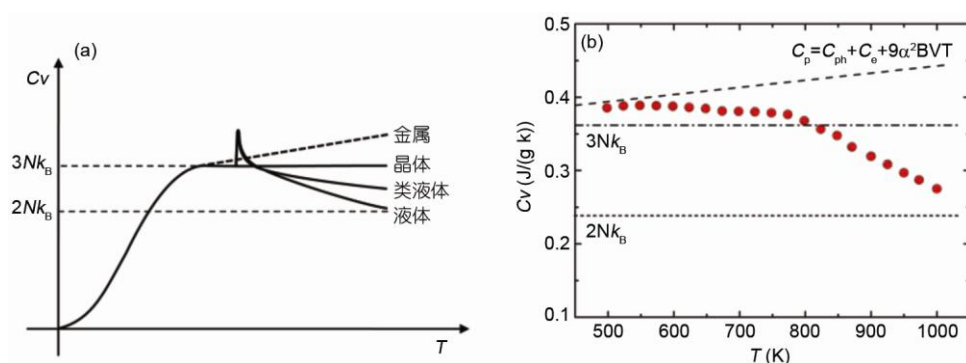


图2 “声子液体”热电材料中的定容热容

(a) 金属、晶体、液体和类液体材料的定容热容示意图; (b) Cu_2Se 的高温热容变化^[14], 明显偏移固态材料在高温的极限值

中, 可移动的 Cu 离子对热传导的声子散射强烈, 而对电子的输运影响很小, 这也是该材料中高热电性能的重要原因。

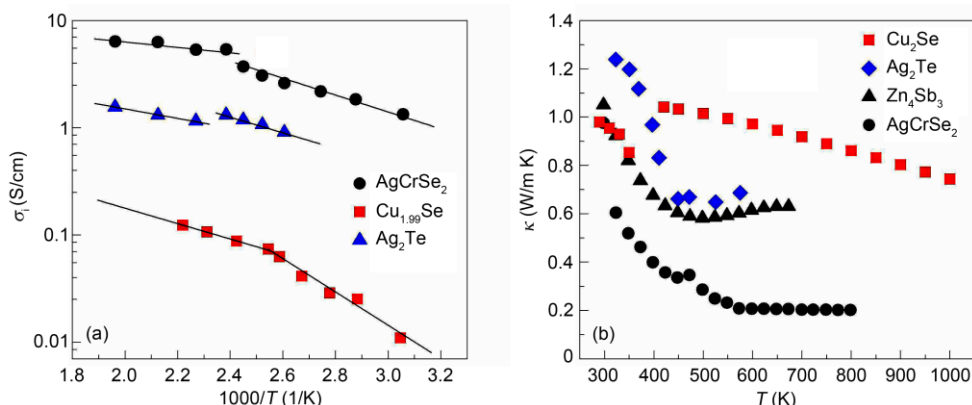
3 其他“声子液体”热电材料

除 Cu_{2-x}Se 外, 其他已报道的含可移动 Ag 离子的热电材料如 AgCrSe_2 ^[19], Ag_2Te ^[24], $\text{Ag}_{8-x}\text{GeTe}_6$ ^[21]等, 以及含 Zn 离子的 Zn_4Sb_3 ^[20,25,26]化合物等, 在结构上也显示出了类液体特征。尽管人们尚未把它们的热电输运性能与“声子液体”热电材料联系起来, 但文献报道的一些基本热输运性能很好地吻合“声子液体”热电材料的基本特征, 如它们都显示出较大的离子电导率和极低的热导率。图 3(a)所示为这几类化合物的离子电导率随温度的变化, AgCrSe_2 , Ag_2Te 和 $\text{Ag}_{8-x}\text{GeTe}_6$ 中存在极易移动的 Ag^+ , Ag^+ 的扩散系数为 $10^{-5}\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[18], 显示了较大的离子电导率, 与经典的快离子导体 AgI 相当。另有研究显示另一种高性能 Zn_4Sb_3 热电材料中 Zn^{2+} 的扩散系数为 $1.2 \times$

$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[25], 与含 Ag 快离子导体材料中 Ag^+ 的扩散系数相当, 所以 Zn_4Sb_3 中 Zn 离子也表现出与快离子导体类似的性质。图 3(b)为这几类化合物的热导率随温度变化示意图, 它们都显示了非常低的热导率, 基本接近或达到了晶体材料的最小晶格热导率(约 $0.25\sim 0.3 \text{ W}/(\text{m K})$), 其中 AgCrSe_2 的热导率甚至低于此最低值。此外, 这些化合物的热导率显示了和离子电导率相反的趋势, 即离子电导越大, 热导率反而越小。这是因为在“声子液体”热电材料中, 离子电导越大, 对应材料中次晶格的类液体效应越明显, 不但加大了对声子的散射, 而且也导致了大的横波阻尼效应, 从而降低了材料的定容热容, 表现出具有更低的热导率。这几类“声子液体”热电材料的热电性能也列于图 1(b), 其值与经典的热电材料相当。

4 结论与展望

“声子玻璃-电子晶体”概念的出现, 涌现了一系列高性能的新型热电化合物, 热电性能获得了显著

图3 “声子液体”材料的离子电导率(a)^[27-29]和热导率随温度变化曲线(b)^[14,19-21,24]

的提高,有力地推动了热电材料的研究.我们有机地结合了快离子导体和热电材料中的特征与规律,将快离子导体中两套亚点阵的基本特性应用于新型热电材料的设计与探索,发现了“液状基团/离子”的横波阻尼效应,从而提出“声子液体”热电材料概念,为新热电材料的探索和现有热电材料性能的优化提供了新的方向和思路.“声子液体”热电材料概念的提出将会涌现一大批低热导率的新型热电材料,有望发展成为热电材料的一个重要分支.

快离子导体中的离子迁移将会带来热电器件使用过程中的长期稳定性和可靠性等问题,这也将成为未来该研究方向的一个重要内容.特别在高温状态下,

离子的移动性增大,由此会造成材料成分分布不均匀,对材料的热电性能以及长期稳定性都会产生影响;另外当热电器件通过大电流时,可能会明显改变可移动离子的迁移率,如在 Cu_{2-x}Se 中通入大电流,铜容易在电极的一侧析出,从而使器件中铜的组分下降,即 x 增大,导致热电性能恶化^[30].要保持 Cu_{2-x}Se 组分不发生变化,解决方法之一是可以通过在应用中引入铜或者高导电性铜基快离子导体作为连接电极,电流作用下铜在 Cu_{2-x}Se 化合物中保持稳定态“移入-移出”总量,从而维持材料中铜的组分稳定.“声子液体”热电材料中离子的输运对电热性能的影响与机制的深入理解将成为该类材料走向应用的重点和难点.

参考文献

- 1 Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, 321: 1457–1461
- 2 Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 105–114
- 3 Goldsmid H J. *Introduction to Thermoelectricity*. New York: Springer-Verlag, 2009
- 4 Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. New York: Springer Verlag, 2001
- 5 Slack G A. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. In: Rowe D M, ed. Boca Taton, FL: CRC Press, 1995
- 6 Shi X, Yang J, Salvador J R. et al. Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7837–7846
- 7 席丽丽, 杨炯, 史迅, 等. 填充方钴矿热电材料: 从单填到多填. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41: 706–728
- 8 Sales B C, Chakoumakos B C, Jin R, et al. Structural, magnetic, thermal, and transport properties of $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($\text{X} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$) single crystals. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245113
- 9 Biswas K, He J Q, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, 489: 414–418
- 10 Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008, 451: 163–167
- 11 Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002, 297: 2229–2232
- 12 Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv Mater*, 2007, 19: 1043–1053
- 13 Poudel B, Hao Q, Ma Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, 320: 634–638
- 14 Liu H L, Shi X, Xu F F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nat Mater*, 2012, 11: 422–425
- 15 Hagemuller P, Gool W V. *Solid Electrolytes*. New York, San Francisco and London: Academic Press, 1978
- 16 Strock L W. The crystal structure of high temperature iodine silver alpha-AgI. *Z Phys Chem-Abt B*, 1934, 25: 441–459
- 17 Salamon M B. *Physics of Superionic Conductors*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1979
- 18 Chandra S. *Superionic solids: Principles and application*. Amsterdam, New York: North-Holland, 1981
- 19 Gascoin F, Maignan A. Order-disorder transition in AgCrSe_2 : A new route to efficient thermoelectrics. *Chem Mater*, 2011, 23: 2510–2513
- 20 Snyder J G, Christensen M, Nishibori E, et al. Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nat Mater*, 2004, 3: 458–463
- 21 Zhu T J, Zhang S N, Yang S H, et al. Improved thermoelectric figure of merit of self-doped $\text{Ag}_{8-x}\text{GeTe}_6$ compounds with glass-like thermal conductivity. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett*, 2010, 4: 317–319
- 22 Balapanov M K, Yakshibaev R A, Mukhamed'yanov U K. Ion transfer in solid solutions of Cu_2Se and Ag_2Se superionic conductors. *Phys Solid State*, 2003, 45: 634–638
- 23 Trachenko K. Heat capacity of liquids: An approach from the solid phase. *Phys Rev B*, 2008, 78: 104201

- 24 Capps J, Drymiotis F, Lindsey S, et al. Significant enhancement of the dimensionless thermoelectric figure of merit of the binary Ag_2Te . *Philos Mag Lett*, 2010, 90: 677–681
- 25 Chalfin E, Lu H, Dieckmann R. Cation tracer diffusion in the thermoelectric materials $\text{Cu}_3\text{Mo}_6\text{Se}_8$ and “ $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ”. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 447–456
- 26 Toberer E S, Sasaki K A, Chisholm C R I, et al. Local structure of interstitial Zn in $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett*, 2007, 1: 253–255
- 27 Rom I, Sitte W. Composition dependence of chemical diffusion coefficient and ionic conductivity of α' - and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$. *Solid State Ionics*, 1994, 70: 147–152
- 28 Murphy D W, Chen H S, Tell B. Superionic conduction in AgCrS_2 and AgCrSe_2 . *J Electrochem Soc*, 1977, 124: 1268–1271
- 29 Takahashi T, Yamamoto O, Matsuyama F, et al. Ionic conductivity and coulometric titration of copper selenide. *J Solid State Chem*, 1976, 16: 35–39
- 30 Stapfer G. The copper-selenide system p-type TPM-217. US patent, AI03-76ET33003, 1977

Recent progress in “phonon-liquid” thermoelectric materials

LIU HuiLi^{1,2}, HE Ying^{1,2}, SHI Xun¹, GUO XiangXin¹ & CHEN LiDong¹

¹ State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Thermoelectric technology is a clean energy technique, which has the advances in the direct energy conversion between electricity and heat using Seebeck and Peltier effects in semiconductors. The applications of superionic conductors are usually focusing on battery materials. This paper describes the recent progress by combing the research of superionic and thermoelectric materials. The superionic conductor has two different sublattices, which could provide a unique character to optimize electrical and thermal transports of thermoelectric materials, leading to the effect of cutting phonon transverse waves and thus a series of novel thermoelectric materials within the concept of “phonon-liquid”. This new concept provides a good guiding principle for the optimization of current thermoelectric materials and discovery of new high performance thermoelectric compounds.

thermoelectric materials, superionic conductors, “phonon-liquid” thermoelectric materials, thermal conductivity, effect of cutting transverse waves

doi: 10.1360/972013-207