



填充方钴矿热电材料: 从单填到多填

席丽丽^①, 杨炯^①, 史迅^{②*}, 张文清^{①*}, 陈立东^②, 杨继辉^③

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 中国科学院上海硅酸盐研究所能源材料研究中心, 上海 200050;

③ Materials and Process Laboratory, General Motors R&D Center, Warren, Michigan 48090, USA

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

收稿日期: 2011-03-07; 接受日期: 2011-03-28; 在线出版日期: 2011-05-04

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB607503)、国家自然科学基金(批准号: 50825205, 50821004, 10634070)和中国科学院创新项目(编号: KJCX2-YW-H20)资助

摘要 以传统窄带半导体材料为主要对象的高性能热电材料研究近年来发展迅速并取得了明显进展. 本文以含本征晶格孔洞的笼状结构 CoSb_3 基方钴矿化合物的相关研究为主线, 综述近年来热电材料的主要研究进展, 并分析了杂质原子在孔洞中部分填充特性为基础的填充方钴矿化合物的结构调控、电-热输运性能协同调控、以及热电性能优化的内在物理机制及其实验实现. 在本征孔洞结构的方钴矿化合物中引入部分填充的杂质原子, 通过局域声子散射而显著降低晶格热导率, 同时可以优化电输运性能. 研究还发现这样一类特殊结构化合物的电热输运性能可以通过选择不同价态与不同局域振动频率的多种不同填充原子的组合填充而实现可以近乎独立地调控与优化, 热电优值达到 $1.7@850\text{ K}$, 实现了明显具有“声子玻璃-电子晶体”特征的一类高性能热电材料. 研究工作一方面明显提高了填充方钴矿材料的热电性能, 另一方面加深了相关物理机制的理解, 对进一步的新热电材料体系的设计具有指导意义.

关键词 热电材料, 声子玻璃-电子晶体, 填充量上限, 方钴矿

PACS: 71.20.-b, 73.21.-b, 72.25.Dc, 72.80.-r

1 引言

热电转换技术利用 Seebeck 效应和 Peltier 效应进行热能与电能之间的直接转换, 从而实现热电发电和热电制冷^[1~4]. 随着全球能源短缺和环境问题的日益严重, 这种可以利用余热或者废热发电的技术重新引起人们的注意, 同时由于热电器件不需传动部件、尺寸小、可靠性高、无噪音、无污染等特点, 是制冷技术的一个重要选项, 具有广泛的应用前景. 热

电发电工业应用的局限在于现阶段材料的性能较差, 热电能量转换效率较低, 寻找高性能热电材料是目前材料科学关注的焦点.

提高热电转换效率的关键是提高材料的热电优

值 ZT . ZT 一般可以写为: $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$, 其中 T 为绝对

温度, S 为塞贝克(Seebeck)系数, σ 为电导率, κ 是材料总的热导率, 包括电子热导率和晶格热导率两部分. $S^2 \sigma$ 也称为功率因子, 是衡量材料电输运性能的一

引用格式: 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

Xi L L, Yang J, Shi X, et al. Filled skutterudites: from single to multiple filling (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 706–728, doi: 10.1360/132011-242

个综合指标. 在一定温度下, 良好的热电材料应该具有较高的功率因子和较低的热导率. 但是, 一方面由于塞贝克系数和电导率之间有相互关联与制约关系, 一个参数的增加通常伴随着另一个参数的减小, 因此好的热电材料应该具有合适大小的电导率和塞贝克系数, 从而获得较高的功率因子. 另一方面, 总热导率包括电子热导率和晶格热导率两部分, 而电子热导率与材料的电子电导率成正比关系, 因此电输运性能的优化与热输运性能的优化也耦合在一起. 这样的双重耦合使得热电材料的性能优化变得非常困难. 怎样在保持功率因子基本不变的情况下降低材料的晶格热导率是热电材料的一个研究重点. 通过研究晶体结构、电子结构等特点, 实现同一材料中电子、声子输运的协同调控是提高热电材料性能的关键.

图 1 是 20 世纪 40 年代后出现的一些典型热电材料的性能随年代进展的关系, 其中包含了本文将要讨论的我们的一些工作结果(实心圆点)^[5-9]. 从图中可以看出, 在 20 世纪 90 年代以前, 热电材料研究主要集中于由两种元素组成的固溶体半导体材料, 如 ZnSb 及其合金^[10,11]、Bi₂Te₃ 及其合金^[12]、PbTe 及其合金^[13-17]和 SiGe 合金^[18]. 其中 Bi₂Te₃ 基材料在室温 ZT 值可以达到 1 左右, 主要应用在室温附近. 从 20 世纪 70 年代到 90 年代这一段时间, 热电材料的研究发展非常缓慢, 热电性能也没有得到很大的提高.

1995 年, 美国科学家 Slack 提出基于“声子玻璃-电子晶体”(PGEC) 概念的热电材料设计理念, 拓展了热电材料的研究方向^[19]. 一些具有笼状开放结构

的化合物被认为具有“声子玻璃-电子晶体”的特征而得到了人们广泛的关注, 例如含有本征晶格孔洞的笼状方钴矿和 clathrate 化合物等^[20-25]. 笼状化合物方钴矿的孔洞中可以填入合适的杂质原子, 通过我们后面介绍的工作可以看到, 通过填充杂质原子特别是多原子的优化组合填充, 可以在这些材料中实现近乎独立的电子和声子输运的协同调控, 从而得到较高的热电性能. 近年来一些纳米结构和超晶格材料引起了人们的注意, 文献报道中指出它们具有特殊的电热输运性能; 但是填充方钴矿化合物作为中温段性能最好的块体热电材料之一, 依然成为近年来热电研究的热点^[26-31].

2 “声子玻璃-电子晶体”概念与热电材料的微观设计

热电材料性能优化的本质是电热输运性能的协同调控. 就电学性能而言, 集中于电导率(σ)与 Seebeck 系数(S)的协同优化. 对传统半导体而言, 通过优化载流子浓度, 使得 Fermi 能级位置合适, 可以得到最佳的功率因子($S^2\sigma$). 早期的研究工作人们已经非常系统地研究了多种金属材料包括金属合金的热电性能, 发现绝大多数系统都表现了较小的 Seebeck 系数, 其中以 Pt 等较大, 也仅只是在 20 $\mu\text{V/K}$ 左右; 优化后的合金系统的 Seebeck 系数可以增到 50 $\mu\text{V/K}$. 尽管金属材料具有很高的电导率, 但是热电性能并不高, 除了作为热电偶外, 作为热电发电与制冷的实际应用还有很大的距离, 此外, 关于这些优化问题的

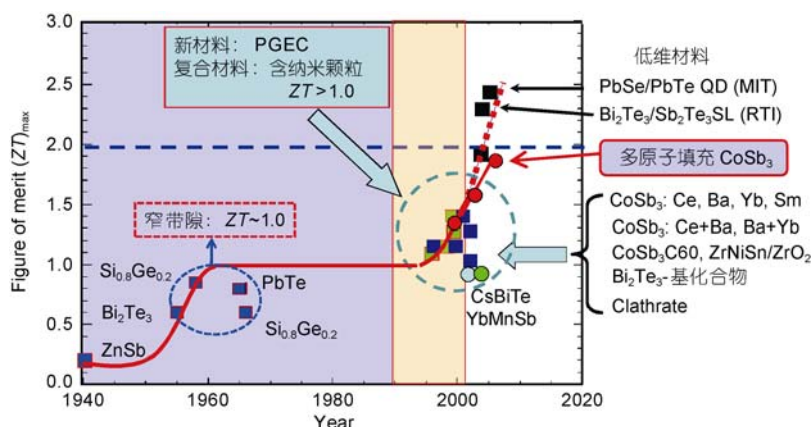


图 1 典型热电材料热电优值随年代的进展. 其中实心圆点(红色)是本文工作要讨论的填充方钴矿材料的热电优值

Figure 1 Timeline of ZT for several typical thermoelectric materials systems. ZT of filled skutterudites in this work are symbol by solid circles (red).

物理机制在当时也没有完全系统化的解释. 之后电子能带概念的发展对这些现象给出了明确的解释, 金属材料的 Seebeck 系数很小是由于只有费米(Fermi)能级附近 $\sim k_B T$ 能量范围内的电子对热电转换有贡献, 适当合金化可以优化 Fermi 能级附近的电子态密度及其分布而在一定程度上优化性能^[32].

作为实际发电与制冷应用的热电材料需要具有一定大小的热电优值, 即 ZT 值. 表 1 为热电材料发电时, 高温低温分别为 800 K 和 300 K 时不同 ZT 值对应的理想热电转换效率和相应的最小 Seebeck 系数值(传统半导体热电材料). 如表所示, 如果需要较高的发电效率, 则 ZT 值要比较高, 一般需要 $ZT > 1$ 后才有可能实际应用, 综合考虑各方面的因素, $ZT > 2$ 甚至更高则整体热电转换效率才能与普通热机的效率可比. 作为合理的近似, 电子热导率与电导率之间满足线性关系, 即 $\kappa_e = L\sigma T$, 这里 L 为 Lorentz 常数, 对金属材料一般有 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$. 当晶格热导率足够小时($\kappa_e \gg \kappa_L$), $ZT \approx S^2/L$, 即要达到一定的转换效率, Seebeck 系数需要满足一定的大小. 利用 $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$ 做个简单估算, 可以看到 Seebeck 系数达到一定数值才可能有较高的 ZT 值, 具体的数据见表 1.

表 1 一定温差下(高温 800 K, 低温 300 K)不同 ZT 值对应的理想热电转换效率和相应的传统半导体热电材料的最小 Seebeck 系数. 晶格热导率设为零, Lorentz 数取为 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$

Table 1 ZT values corresponding to thermal electrical conversion and minimum Seebeck coefficient at certain temperature difference ($T_h=800 \text{ K}$, $T_l=300 \text{ K}$). $\kappa_L=0$, $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$

ZT	1	2	3	4
转换效率	0.15	0.22	0.29	0.3
Seebeck 系数($\mu\text{V/K}$)	156	221	271	313

20 世纪 40 年代半导体材料能带结构概念的建立在很大意义上促进了热电材料的发展. 以 Ioffe 为代表的一批科学家基于能带结构并结合载流子输运理论系统总结了材料电热输运及其优化的理论与实践, 其中最重要的结果之一是从理论上说明了 Seebeck 系数与电导率之间的内在耦合关系(见图 2)^[2]. 基于此可以看出, 对传统半导体热电材料, 最重要的是调控载流子浓度而优化电热输运性能, 但是 Seebeck 系数与电导率呈明显相反的载流子浓度依赖关系. 金属材料电导率很高但 Seebeck 系数太小, 绝缘体系统 Seebeck 系数很高但电导率太低, 两种都难以成为很

好的热电材料. 综合电导率与 Seebeck 系数的变化趋势, 半导体材料的功率因子在合适的载流子浓度下最高, 这是电学输运性能的最佳点, 理论上可以证明其对应的条件应该满足禁带宽度 E_g 应在 $\sim (5 \sim 10)k_B T$ 的范围^[33]. 若以室温(或 1000 K)为标准, E_g 应在 $\sim 0.2 \text{ eV}$ (或 0.6 eV)附近, 这是典型的窄带半导体材料系统. 这是热电材料发展的一个新阶段, 绝大多数关于热电材料优化的理论基础与实践都是这个时期发展起来的^[33].

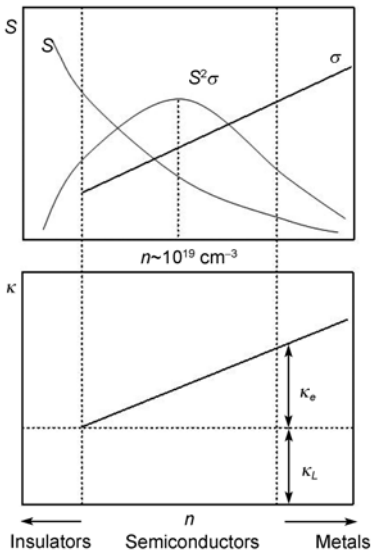


图 2 载流子浓度与电导率、Seebeck 系数和热导率关系的示意图

Figure 2 Relationship between carrier concentration and electrical resistivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity.

热电性能优化的另一个关键问题是热输运性能的优化, 核心是调控基于声子传热的晶格热导率, 主要方法是通过引入各种不同尺度的缺陷, 包括原子尺度缺陷, 如替位、反位等, 微米甚至纳米尺度的析出物, 各种界面等, 这些缺陷形成声子散射中心而降低热导. 理论上, 由于可以传热的声子模式包含了所有各个频率的声子, 特别是低频长波声子, 声子热输运的调控是不可能通过一种单一缺陷完成的, 通常需要引入多种不同的缺陷并存的复合散射机制, 特定的缺陷可以有效散射一定频率范围的传热声子, 例如替位原子(包括固溶杂质)主要散射较高频率的声子, 界面则可以散射较低频率的声子. 相关的理论模型, 虽然不能完全定量化, 形式理论也比较成熟. 但对于如何散射对传热贡献最大的低频声子, 有效

的方法并不多.

意识到热电材料的优化需要协同调控材料的电热输运, 20 世纪 90 年代 Slack 提出了“声子玻璃-电子晶体”的新热电材料设计理念^[19], 即理想的热电材料应该具有像玻璃一样的声子输运特性, 同时又具有像晶体一样的电子输运特性. 基于此, 理想的热电化合物最好具有在晶体结构层次上独立调控电子输运与声子输运的自由度, 所以具有特殊晶体结构的窄带半导体系统, 包括笼状、层状结构系统等, 成为 90 年代后期直至现在热电材料领域的重要方向. 其中 90 年代后期 Slack 提出在具有含本征晶格孔洞的笼状结构方钴矿化合物 CoSb_3 中可以尝试在晶格孔洞中填入杂质原子, 在基本不影响电子输运特性的情况下可以提供额外的声子散射而降低热导并提高性能, 该设想在一些填充 CoSb_3 系统中实现并获得明显的性能提升. 但是, 笼状化合物中系统性能优化的微观机制及其物理基础, “声子玻璃-电子晶体”类化合物应该具有怎样的特性及其内涵至今并不清楚, 所以笼状系统的优化工作尚未有系统的理解与总结, 对其他相应材料系统的性能优化具有怎样的参考也需要详细的讨论.

3 方钴矿化合物 CoSb_3 的晶体结构与电子结构特点

方钴矿 CoSb_3 基热电材料的性能优化虽然经历了许多年的发展, 但是一些基础性的问题, 无论是在实验上还是在基本的理论理解上, 一直没有得到解决, 下面将逐步展开并总结相关的理论与实验工作. 本文并没有尝试总结方钴矿基热电材料的所有工作, 而将主要以我们近年来系统开展的理论结合实验的研究工作为主线展开. 如果读者对早期相关工作有兴趣, 可以参阅 Nolas^[25] 与 Uher^[34] 教授的综述性论文.

方钴矿 (Skutterudite) 化合物是在挪威的一个小镇 Skutterud 以矿物形式发现的^[35], 人们将具有类似结构的一类化合物命名为 Skutterudite. 方钴矿化合物的晶体结构如图 3 所示, 为体心立方结构, 蓝色表示其原胞结构, 空间群为 $\text{Im}\bar{3}$, 二元方钴矿化合物一般形式为 MX_3 , 其中 M 为过渡金属 (Co, Rh, Ir), X 为 P 族元素 (P, As, Sb). 方钴矿材料的晶胞中有 32 个原子, 包括 8 个 MX_3 单元, 其中 8 个 M 原子占据 8c 位置, 24

个 X 原子占据 24g 位置, 还有两个 2a 位置是由 12 个 X 原子构成的 20 面体晶格孔洞.

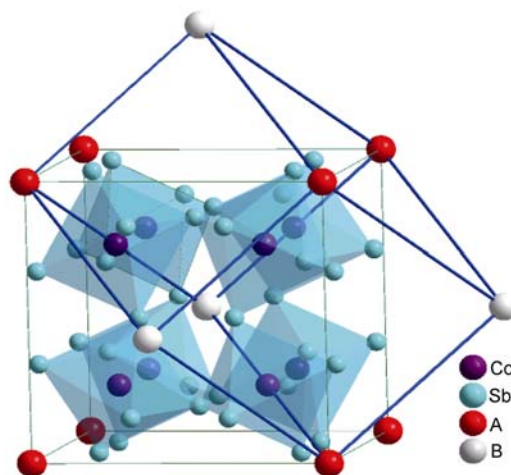


图 3 填充 CoSb_3 的结晶学原胞(虚线)和固体物理学原胞(实线). A, B 代表填充原子, 相同表示单原子填充, 不同则表示双原子填充. 本图为满填充时的示意图, 实际上 CoSb_3 化合物只存在部分填充

Figure 3 The conventional crystallography unit cell (light dashed line) and the primitive cell (thick solid blue line) of skutterudite structure. A and B represents different filler atoms. This figure shows a full filling pattern (A, B: 2a; Co: 8c; Sb: 24g).

方钴矿系统晶体结构上的特点在于晶体中存在本征的由 12 个 Sb 配位的晶格孔洞, 每 16 个原子 ($\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) 含一个晶格空洞, 半径可达 $1.89 \text{ \AA}$ ^[36,37]. 细致的晶体结构与电子结构分析表明, CoSb_3 系统也可以视为结构变形很大但 A 位没有原子占据的 Sb 基钙钛矿 (ACoS_3) 结构, Co 的 e_g 与 t_{2g} 轨道明显分裂. 恰是由于 A 位空缺, 造成了晶体结构的变形, 其中的 Sb-Sb 原子之间存在明显的相对较强的共价键相互作用, 稳定了整个化合物的特殊结构; 同时 Sb 与 Co 原子的轨道之间存在明显共价杂化与弱离子相互作用, 造成了系统不同于钙钛矿氧化物的窄带特性. 电子结构上, 价带顶的轨道主要由 Sb 原子及其相互间的共价耦合轨道为主, 也少量地包含了 Co 的 d 轨道贡献, 导带底存在三重简并, 主要是 Sb 与 Co 原子轨道及相互间的共价耦合; 细致的研究表明, Co 的轨道成分比较多地存在于导带底, 以及相对较低的价带位置. 晶格振动与声子谱的分析表明, Sb 原子组成了低频声子振动的绝大多数部分, 而 Co 相关的振动分量主要存在于高频区间. 由于 Sb-Sb 之间的无极性弱

共价化学键的存在, 以及 Co—Sb 之间相对较小的电负性差($x_{\text{Sb}}-x_{\text{Co}}\sim 0.17$), 具有一定载流子浓度的窄带未填充 CoSb_3 系统具有很高的载流子迁移率, 这使得人们意识到它有可能成为理想的优良热电材料. 90 年代前针对非填充系统的热电性能优化主要通过 Sb 位的替位为主, 如 Sb 位的 Te 掺杂, 性能优值(ZT)可以达到 0.5 左右^[38,39]. 这主要是 Te 掺杂优化了载流子浓度, 降低了热导, 但同时也破坏了导带底的电子结构组成, 降低了电子迁移率及综合电输运性能.

CoSb_3 系统的特殊性在于其特殊的笼状晶体结构, 以及由此而形成的特殊电子结构、电子输运与热输运特点, Sb 位的 Te 替换无法覆盖或涉及到这些特点. Slack 在 90 年代中期意识到这一问题, 并提出是否可以尝试在 A 位即孔洞的中心填入合适的杂质原子来优化性能, 这是此后 CoSb_3 系统的性能得以提升的重要一步. 早期的填充方钴矿材料研究主要集中在若干稀土原子填充, 主要以稀土元素 La, Ce 与 Yb 为代表, 并且主要以含 Fe 替换 Co 后的电子补偿 p 型系统为主, 报道的 ZT 值已经可以达到 ~ 1.0 ^[26-31], 并且被认为是可能满足“声子玻璃-电子晶体”的一类材料. 2001 年, 在 n 型系统中 Chen 等人首次报道碱土金属原子 Ba 在 CoSb_3 中的稳定填充^[5], 同时实现了高达 44% 的填充量以及高于 1.0 的 ZT 值, 这是当时填充方钴矿材料中填充量和热电性能的最高值.

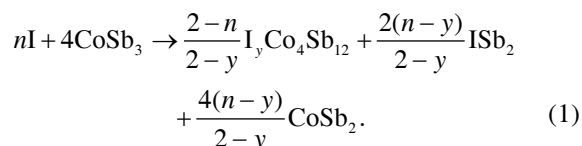
填充 CoSb_3 系统的性能提升虽然引起了许多人的注意, 但实际上 2001 年之后相当长一段时间其性能并没有得到明显的提升, 从我们后面的讨论来看, 其主要原因在于人们没有完全理解填充方钴矿电热输运的物理机制及其调控原则. 以下几个方面的问题显得尤其重要. (1) 作为填充方钴矿系统, 究竟怎样的填充系统才能稳定存在; (2) 理论上, 孔洞可以部分填入单一原子, 也可以填入两种或两种以上不同的填充原子, 那么多原子填充时填充量如何变化, 这些是笼状 CoSb_3 化合物结构组分调控方面的基本问题; (3) 填充 CoSb_3 系统的电输运具有怎样的特点, 针对这样的特殊笼状结构化合物的电输运特性, 怎样才能实现电输运特性的优化设计; (4) 测量结果表明, 单原子填充方钴矿材料的热导率与传统的合金半导体热电材料 Bi_2Te_3 , PbTe 相比仍然较高, 多原子填充系统被认为能够引入更多有效的声子散射而降低晶格热导率, 改善热电性能, 但物理机制如何以及究竟如何实现? (5) 填充方钴矿系统究竟能否实现所

谓的“声子玻璃-电子晶体”特性, 其微观的物理图像如何解释? 以下我们将尝试结合近年来的工作回答这些问题. 实际上, 虽然理论结合实验的研究工作在某些方面取得了明显的进步, 但实际上仍然无法完整的回答这一系列问题, 很多细致的工作仍在进一步开展中.

4 方钴矿化合物的结构调控: 杂质填充与填充量极限

4.1 单原子填充量上限与电负性选择规则

方钴矿 CoSb_3 化合物的结晶学原胞中存在两个较大的孔洞, 可以选择性地填入若干杂质原子; 实验上还发现填充原子在晶格孔洞中存在一个填充量上限, 而且测量结果表明不同原子的填充量上限不同, 是合成的问题还是其他原因一直悬而未决. 这是一个基础性的问题, 但同时还涉及到是否存在其他的稳定填充 CoSb_3 材料, 即新填充方钴矿材料的预测问题, 实验上也不可能对周期表上所有的元素一一开展实验, 迫切需要系统的理论工作. 2005 年, Shi 等人^[40]认为当填充原子进入 CoSb_3 孔洞后, 不仅可以形成稳定的部分填充方钴矿化合物, 还可以与框架结构的 Sb 原子发生反应, 形成作为杂质相的第二相, 实际的原子填充量上限可能就是这两个反应相互竞争的结果. 以反应生成 ISb_2 第二相为例, 综合考虑填充反应和第二相反应, 实际发生反应的总的方程如下:



在一定温度下, 考虑填充原子在晶格孔洞中无序占据的构型熵, 则反应的吉布斯自由能可以写为下面的形式:

$$\Delta G_3 = \frac{2(n-y)}{n(2-y)}\Delta H_2 + \frac{y(2-n)}{n(2-y)} \times \left\{ \Delta H_1(y) + kT \left[\ln y + \frac{1-y}{y} \ln(1-y) \right] \right\}, \quad (2)$$

其中 I 代表填充原子, y 是该填充原子的填充量, n 为初始加入的填充原子的量, k 是波尔兹曼常数, T 为绝对温度. $\Delta H_1(y)$ 是填充原子填入晶格孔洞形成填充方钴矿的形成能, ΔH_2 是填充原子和周围的 Sb 原子形成

第二相杂质的形成能. 结合热力学稳定性原理, 当反应吉布斯自由能最低时, 系统最稳定, 这时的 y 值即为填充原子在方钴矿中的最大填充量. 结合第一原理计算与热力学分析, Shi 等人^[40]计算了一系列填充原子的最大填充量. 图 4 是理论计算的一些原子填充量上限与实验测量结果的比较, 可以发现不同填充原子的实验结果与理论值吻合的很好. 说明上面计算填充量的理论模型是合理的.

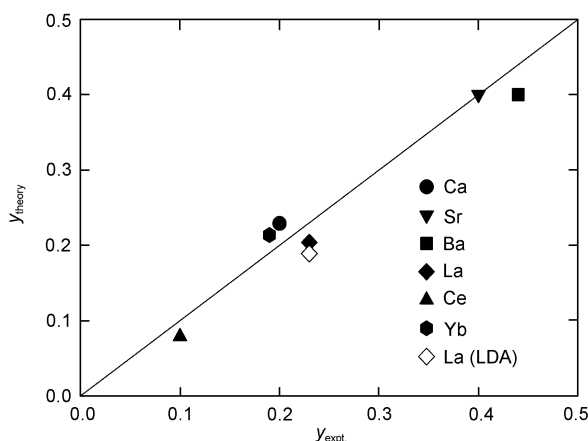


图 4 填充方钴矿 $I_3Co_4Sb_{12}$ 理论计算的填充量上限和实验测量结果的比较

Figure 4 Comparison of filling fraction limits (FFL) between theory results and experimental measurements for $I_3Co_4Sb_{12}$.

基于热力学竞争关系的填充量极限模型使得通过第一性原理计算的稳定填充方钴矿化合物的寻找成为可能. 进一步的基于电子结构计算的化学键定量分析揭示了两类相互作用在决定极限填充量的关系中起主导作用, 一是填充原子与周围晶格原子特别是形成笼子的 Sb 原子之间的相互作用, 二是填充原子之间的相互作用. 分析表明, 填入孔洞的填充原子的外层价电子完全转移到了导带底, 从而本身表现出具有一定价态的正离子特性, 所以, 第一类相互作用主要决定于填充的正离子与周围 Sb(一定价态的负离子)原子的成键作用. 基于第一性原理方法定量计算的孤立填充离子(原子)与周围 Sb 离子(原子)的相互作用能(E_1)与基于 Pauling 电负性概念的 I—Sb 的离子能之间存在很强的关联, 即 E_1 近似正比于 $q_1^2[1 - e^{-0.25(x_{Sb} - x_1)}]$, 其中 x_{Sb} 和 x_1 分别是 Sb 原子和填充原子 I 的电负性的数值, q_1 为填充原子的有效价电荷. 具体结果如图 5 所示. 这一部分的相互作用表现为吸

引作用. 图 5 显示杂质形成能 E_1 与填充原子的价电荷、电负性之间近似很好的线性关系, 说明以上的分析是基本合理的.

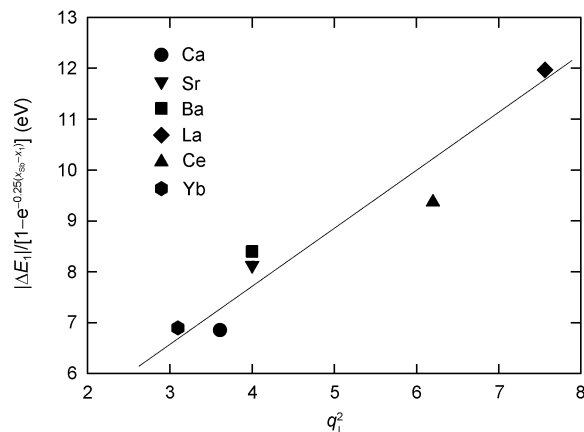


图 5 杂质形成能和填充原子的价电荷、电负性之间的关系

Figure 5 The relationship between impurity formation energy and valence state, electronegativity of filler atoms.

由于填充原子表现为一定价态的正离子, 所以第二类相互作用主要为填充离子之间的库仑排斥作用 ΔE_2 . 由于晶体环境的存在, 填充离子之间的库仑能有一定的来自晶体本身的屏蔽作用. 我们定量计算证明了该相互作用能的大小正比于填充离子的有效价态, 如图 6 所示. 这两类相互作用决定了填充量极限是存在互相竞争的关系, 稀土原子的填充量相对较低与它们填充后表现出 +3 价相关, 而碱土金属

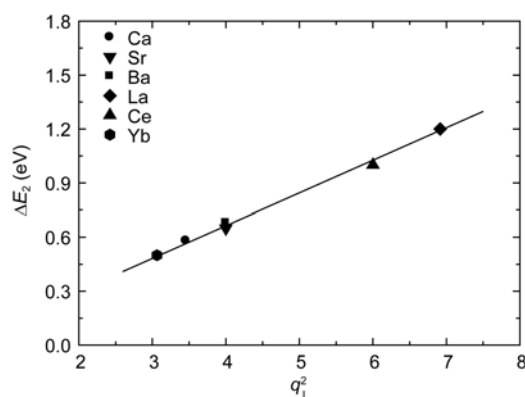


图 6 填充原子之间的排斥能与填充原子有效价电荷的关系

Figure 6 Relationship between repulsive energy and effective valence state of filler atoms.

表现出相对较高的填充则是与它们相对较低的价态(+2)密切相关。

综合以上物理分析, 结合原子填充量的定量计算, 我们发现了一个简单但清晰的决定填充 CoSb_3 稳定存在与否的电负性选择规则: $x_{\text{Sb}} - x_{\text{I}} > 0.80$, 即填充原子 I 与 Sb 原子之间的电负性差超过 0.80, 才能形成稳定的填充方钴矿化合物; 在此基础上, 我们也理解了填充原子表现出的有效价态与它们的填充量上限是密切相关的, 价态高的杂质原子的填充极限会较低。

电负性是元素的本征参数, 所以以上关系对选择填充原子具有明确的指导价值。通过简单的比较我们可以发现: (1) 实际发现的部分稀土与碱土金属填充原子很好地满足这一规则; (2) 元素周期表上的绝大多数原子都不满足该选择规则, 换句话说, 无法形成热力学上稳定存在的填充 CoSb_3 化合物。所以, 电负性选择规则除了解释实验现象, 更重要的是总结了单原子的热力学稳定填充的规律性, 并预测可能存在的新型填充 CoSb_3 化合物。实际上我们后来还发现, CoSb_3 中还存在一些热力学上不稳定的亚稳填充相, 而且这些亚稳填充有助于实现笼状化合物的微结构调控。

电负性选择规则的一个理论预测是碱金属原子应该可以形成稳定的填充 CoSb_3 相, 但是该相尚未在实验上发现。理论计算结果表明, 碱金属不仅可以填入 CoSb_3 晶格孔洞中, 而且应该具有比碱土与稀土金属更高的填充量上限^[41,42]。实验结果证明了理论预测的正确性, 而且测量最高填充量与预测结果完全一致, 接近 65%^[43,44]。分析表明, 碱金属元素在 CoSb_3 中的有效价态接近于+1价, 这也是碱金属在化合物中的常见价态, 由于填充离子之间的库仑作用 ΔE_2 与填充原子的价态平方呈线性关系, 因此碱金属原子的库仑作用小于碱土金属和稀土金属原子, 从而表现出较高的填充量上限。

第一性原理计算从理论上预测 K 原子有较高的填充量上限^[41], 并随后被实验所证实, 并且有较好的热电性能, 使得碱金属等一些较轻元素作为填充原子的研究得到了重视。系统的碱金属填充量上限的研究(图 7 所示), 发现碱金属中 Na 原子有比 K 更高的填充量上限(~65%)^[42], 比其他所有发现的填充原子的填充量上限都高。实验上也成功制备出了填充量大于 60%的 Na 填充 CoSb_3 ^[44]。虽然 Na 原子较轻,

填充系统的热导率降低程度相对较小, 但由于其有较高的填充量, 可以在较宽的填充范围内优化电学性能; 同时, 由于 Na 原子尺寸较小, Na 与最近邻的 Sb 之间的相互作用较弱, 对 Sb—Sb 原子之间化学键的影响较小, 填充系统的电子迁移率相对较高, 仍然得到良好的热电性能。电子结构计算结果还表明, Na 填充后的 CoSb_3 系统在 Fermi 能级附近存在较为扩展的电子态, 其中包含了 Na 3s 轨道的贡献, 也有助于电输运性能的改善, 细致的表征与机理分析还有待深化。Na 填充方钴矿的 ZT 值在 850 K 时达到 1.2, 是所有单填充方钴矿化合物中的最高值, 如图 8 所示。与此前发现的 Ba, Eu 填充系统的性能比较, 可以发现, 在整个温区 Na 填充的 CoSb_3 都显示出明显改善的热电性能。

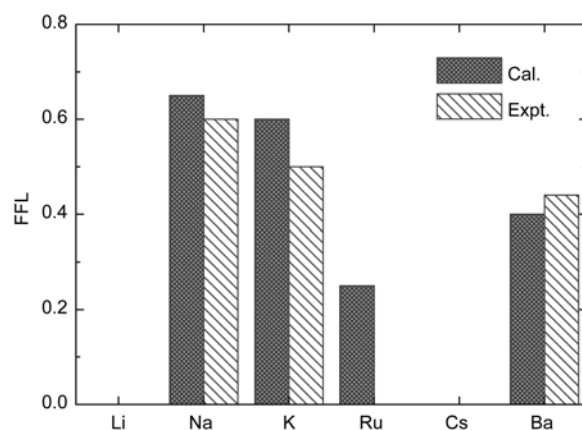


图 7 1000 K 时, 碱金属原子在 CoSb_3 中的填充量上限的理论结果, 高于 60% 的填充量也已被实验证明。其中 Ba 填充的实验与理论结果也在图中^[5], K, Na 填充量上限均比碱土金属 Ba 的高^[41-44]

Figure 7 Filling fraction limits (FFL) for alkali-metal in CoSb_3 structure at 1000 K, high FFL (>60%) has been conformed in experiment. The FFLs for K, Na are both higher then Ba as shown in the picture [41-44].

碱金属原子填充量上限及相关性能的系统研究也表明了理论上系统研究填充特性的重要性。在此基础上, 我们还系统研究了重稀土金属原子在 CoSb_3 中的填充特性。除了 La, Ce 与 Yb, 虽然这些稀土金属填充被认为可以有效降低热导, 但实验上与理论上系统研究稀土金属原子在方钴矿中的填充特性却一直没有发展。Mei 等人^[46]系统研究了稀土金属原子在方钴矿材料中的填充量上限, 结果如图 9 所示。研究发现稀土金属原子从 La 到 Lu 填充量依次降低, 但

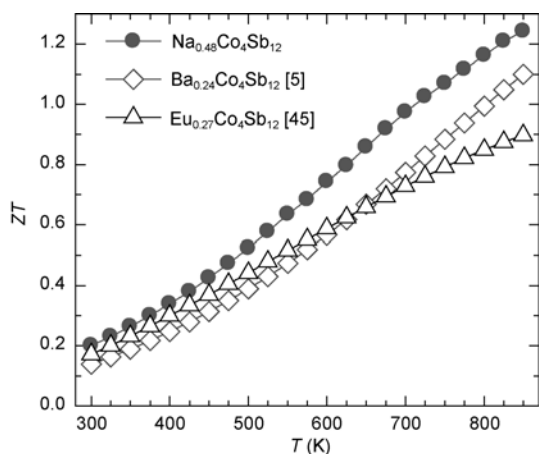


图 8 $\text{Na}^{[4]}$, $\text{Ba}^{[5]}$, $\text{Eu}^{[45]}$ 填充 CoSb_3 系统中 ZT 值随温度的变化关系

Figure 8 Temperature dependant ZT values for Na [4], Ba [5], and Eu [45] filled CoSb_3 .

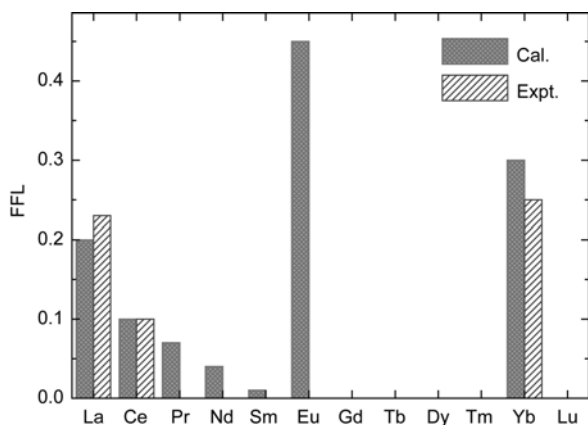


图 9 1000 K 时, 稀土金属原子在 CoSb_3 中的填充量上限的理论结果^[46]. $\text{La}^{[30]}$, $\text{Ce}^{[31]}$ 与 $\text{Yb}^{[47]}$ 的实验结果也放在图中. 计算结果与实验基本一致, 其他稀土原子的结果也相继被实验证明

Figure 9 Filling fraction limits (FFL) for rare-earth metal in CoSb_3 structure at 1000 K [46]. The experiment results of La [30], Ce [31], and Yb [47] are also shown in the figure.

是元素 Eu 和 Yb 却有较高的填充量上限. 通过进一步的研究发现 Eu 和 Yb 在 CoSb_3 中呈现 +2 价, 而其他稀土原子为 +3 价或者略高, 这是由于 Eu 和 Yb 的外层电子具有半满或者全满的 f 壳层电子结构, 填充后形成 +2 价的离子, 所以填充离子之间的库仑排斥能较低, 表现出明显高于其他稀土原子的填充量上限. 此外, 我们的理论结果还表明, Sm 后面的其他稀土元素 (除 Eu 与 Yb) 都难以形成稳定的填充 CoSb_3 , 其

原因在于这些稀土元素的源于镧系收缩的较小的离子半径, 难以与近邻的 Sb 之间形成稳定的化学键.

综合来看, 单一填充 CoSb_3 系统中只存在有限几种填充原子, 包含碱金属、碱土金属与若干稀土金属. 我们曾尝试过计算镧系元素的填充情况, 基于简单的 DFT-GGA 近似没有发现稳定的镧系填充 CoSb_3 , 尚需进一步研究. 图 10 给出了一些单填充方钴矿的杂质填充量上限和填充原子的半径和价态的关系. 可以看出, 填充原子能否填到晶格孔洞中, 可以由简单的电负性选择规则判断, 在满足电负性规则的前提下, 碱金属, 碱土金属, 以及稀土金属原子都有可能填充到方钴矿晶格孔洞中形成稳定的填充方钴矿化合物, 而填充原子的填充量上限与填充原子的半径和价态有着紧密的关系. 价态越高, 填充量越小, 价态越低, 填充量越高. 离子半径太大或太小也不能形成稳定的填充方钴矿化合物, 如 Li, Cs 等. 这些不同价态、与周围晶格相互强度作用不同的填充原子为我们后面的多填充系统的性能优化提供了较多的选择.

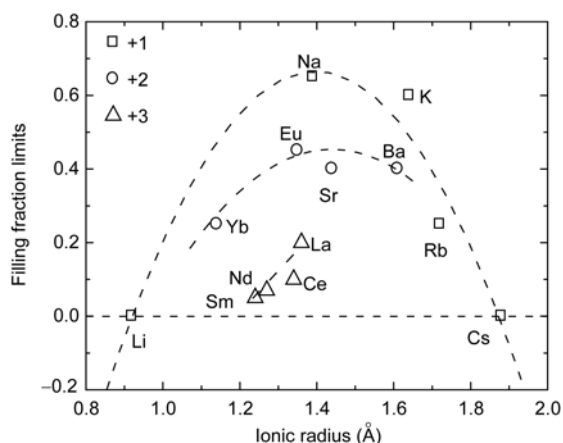


图 10 填充原子在 CoSb_3 中的填充量上限和对应的离子半径和价态的关系. +1 价原子包括 Na 与 K, +2 价包括 Ca, Sr, Ba, Eu 与 Yb, 其他稀土表现为 +3 价

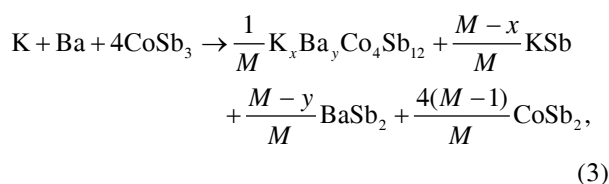
Figure 10 Relations between the ionic radii and charge states of various filler atoms and the corresponding filling fraction limits for stable single filling.

4.2 多原子填充方钴矿材料

单原子填充量上限的系统研究, 成功预测了碱金属填充方钴矿的存在. 到目前为止, 不管是从理论上, 还是从实验上, 所有研究的单原子填充方钴矿化

合物也就 10 种左右, 对其热电性能的研究也比较成熟, 性能优化空间有限, 但是如果我们目光从单填充移到双填充, 甚至多填充, 可以发现, 其研究空间将会大大的增加. 最近的研究表明, 多原子填充是一个比较有效的降低晶格热导率的方法, 不同的填充原子, 其原子质量, 半径等的不同, 在晶格孔洞中的振动频率不同, 可以散射不同频率范围的晶格声子, 从而比单一原子填充更进一步的降低晶格热导率, 但是仅从单填充研究较多的 Na, K, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Eu, Yb 出发^[5,6,36-53], 可能的双填充系统就有 30 余种, 而三填充系统有近百种, 多填则会更多. 多填系统的多样性与复杂性给实验带来了很大的困难. 从实验上全部研究所有复合填充化合物的热电性能将是繁杂、耗时而且成本很高的, 因此, 从理论上研究多原子填充的填充量变化规律, 并进一步研究填充原子怎样组合才能更有效的提高热电性能就非常有意义.

我们将方钴矿 CoSb_3 中单原子填充量的理论模型推广到多原子填充系统, 研究了 20 余种双原子填充系统的复合填充行为^[54-56]. 为了公式的简化, 仅以 K-Ba 双填为例, 其反应方程可写为



其中 $M = 4 - x - 2y$, x 与 y 分别表示两种填充原子的填充量. 在一定温度下方程(3)对应的吉布斯自由能为

$$\Delta G_3 = \frac{M-x}{M} \Delta H_2^{\text{K}} + \frac{M-y}{M} \Delta H_2^{\text{Ba}} + \frac{1}{M} \{ \Delta H_1(x, y) + kT[x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)] \}, \quad (4)$$

$\Delta H_1(x, y)$ 和 ΔH_2 含义与单原子填充类似. $\Delta H_1(x, y)$ 为双填充方钴矿材料的形成能. ΔH_2^{K} 和 ΔH_2^{Ba} 分别表示 K 原子和 Ba 原子对应的第二相形成能. 最后一项为多原子在晶格孔洞位置无序填充引起的构型熵的贡献.

多原子填充量的详细计算过程在我们此前的文章中给出, 有兴趣的读者可以参阅文献[54,55], 这里只总结部分主要结论. 研究表明, 不同双原子填充系统的填充行为大致可以分为以下几种情况(见图 11). 当碱金属和碱土金属一起填入晶格孔洞中时, 一种填充原子的填充量随着另一种填充原子填充量的增加而线性减少, 而总的填充量介于两个单原子填充的填充量上限之间, 见图 11(a); 当碱金属(或碱土金属)和稀土金属原子共填时, 填充形式通常表现为以一种填充原子为主, 另一种填充原子填充量很小, 通常以碱金属(或碱土金属)或者填充量较大的那个填充原子为主; 两种稀土金属原子共填时和第二种情形类似, 见图 11(b). 基于我们的计算结果, Na-K, Na-Ba, K-Ba, K-Sr 等属于第一类复合填充, 而 Na-La, Na-Ce, Na-Yb, K-La, K-Ce, Ba-La, Ba-Ce, Ba-Yb 等组合属于第二类复合填充.

除了以上几种情况外, 我们还发现了一种异常填充, 即 Na-Eu 共填, 随着 Eu 填充量的增加, Na 原

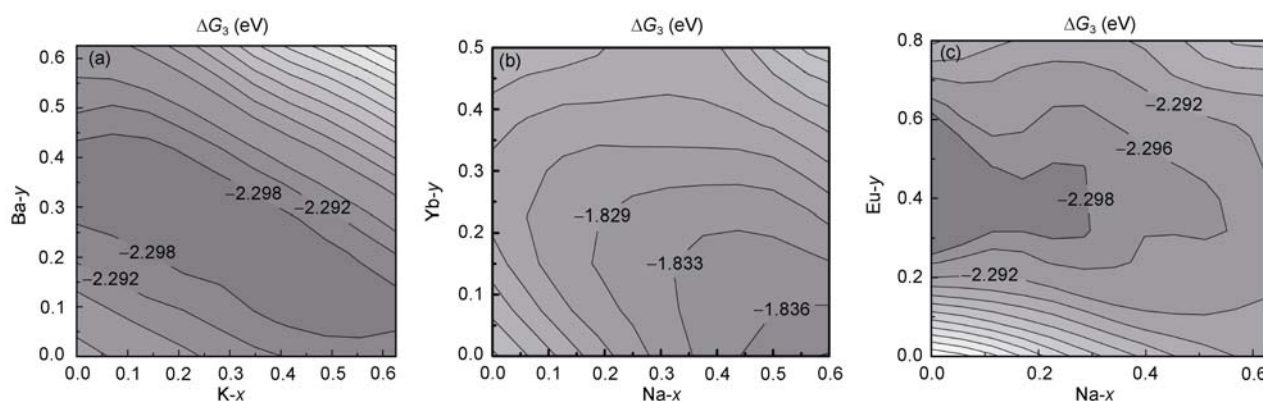


图 11 1000 K 时, 双填充($M_x N_y \text{Co}_4 \text{Sb}_{12}$)系统吉布斯自由能的投影和填充原子填充量的关系. (a) K-Ba; (b) Na-Yb; (c) Na-Eu.

图中数值为吉布斯自由能等高线值, 颜色越深, 能量越低, 说明系统越稳定

Figure 11 Gibbs free energy patterns for some dual-element-filled CoSb_3 systems ($M_x N_y \text{Co}_4 \text{Sb}_{12}$) at 1000 K. (a) K-Ba; (b) Na-Yb; (c) Na-Eu.

子填充量几乎不变,使得总填充量很高,甚至超过单填方钴矿中填充量最大的 Na(65%)原子,见图 11(c). Na-Eu 有较高填充量是因为其填充原子之间的库仑排斥能表现出随双填总填充量的升高而逐渐减小的趋势. 从详细的电子分波态密度投影可以看出^[54],当固定 Na 原子的填充量,随着 Eu 原子填充量的增加,Na 原子的 3s 电子逐渐向导带底移动,使得 Na 的有效价态逐渐减小,从而导致 Na-Eu 之间的库仑排斥能降低. Eu-6s 电子态随 Na 填充量的变化也表现出向导带底移动类似特性,只是移动与 Na-3s 电子态相比较小. 进一步的结构分析表明,双原子填充系统的晶体结构发生了局域畸变. 随着填充量的变化,晶格常数基本上为线性变化,但是, Na-Sb 之间的距离以及 Eu-Sb 之间的距离的变化呈现非线性. 这种晶体内的局部畸变导致了 Na-Eu 填充 CoSb₃ 系统的局域电子态分布发生了变化,可以从分波投影态密度变化中明显看出,从而导致填充原子在晶格中有效价态的变化,并导致它们相互之间的库仑排斥能的变化,最终使得 Na-Eu 体系表现异常高的填充量. 这一结果有待实验的进一步证实.

图 12 给出的是目前已有的若干双填系统的总填充量的实验结果^[7,8,55,57]与理论计算结果的比较. 从

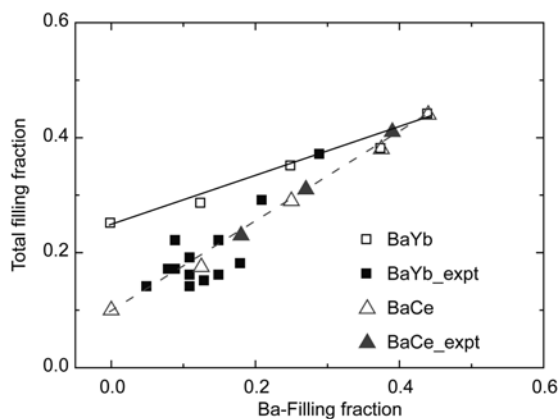


图 12 若干双填系统的总填充量的实验结果与相应的理论计算结果的比较. 空心方块和三角分别表示 Ba-Yb 和 Ba-Ce 双填系统的理论计算结果, 实心表示相应系统的实验测量值^[7,8,55,57]

Figure 12 Comparison between the measured total filling fractions (solid symbols) and the corresponding calculated values (lined with open symbols). The open (theory) and solid (experiment) black squares are for the Ba-Yb filled CoSb₃. The open (theory) and solid (experiment) triangles are for the Ba-Ce filled CoSb₃. The lines are guides for eyes.

图中可以看出,实验测量的填充量一般小于或等于理论计算值. 对于 Ba-Yb 双填系统,有几个点与理论计算值符合的比较好,其他的填充量均小于理论计算值;对于 Ba-Ce 双填系统,理论和实验吻合的比较好. 这说明双填充系统的理论计算模型是基本合理的,实验上通过一系列的合成方法的改进,可以达到理论上计算的填充量上限.

单原子与双原子填充的系统研究给出了复合填充系统中存在的各种相互作用信息,其中重要的相互作用参数包括孤立原子(只有一个填充原子)填入晶格空洞时的形成能(ΔE_1),填充原子之间的相互作用能(ΔE_2), ΔE_2 还可进一步分为同种原子类之间(ΔE_2^{A-A})与异种原子类之间(ΔE_2^{A-B})的相互作用能. 考虑到填充方钴矿晶体内部化学环境的相似性,并合理假设填充原子间的相互作用以二体形式为主,即 A-A 或 A-B,可以将一定填充量下的填充形成能表达为以上几种物理参数与填充量的函数. 这样,我们可以将关于单原子与双原子填充的模型扩展到三原子甚至更多原子的填充行为的研究. 文献[55]基于此计算了三原子填充的吉布斯自由能,并研究三原子填充方钴矿系统的填充量变化规律,详细结果可参阅该文献. 以 Na-Ba-Yb 三原子填充为例,给定 Na(Ba)的填充量将会导致以 Ba(Na)的填充为主,而 Yb 只有很小的填充量;而给定 Yb 的填充量,将会得到 Na-Ba 的线性填充关系. 由于多原子填充在降低晶格热导率方面更加有效,而实验制备也比较复杂和多样化,该理论模型给出了多原子复合填充行为的基本图像及其相互依赖关系,对于实验中探索不同的多原子填充组合,有目标地调控填充量与载流子浓度,并进一步优化电热输运性能具有一定的指导意义^[58-61].

5 方钴矿材料性能优化: 电热输运的微观机制及其调控

5.1 n 型 CoSb₃ 电输运的基本特征及其优化原则

在原子分子层次上理解电输运的微观机制可以为实验中设计电输运性能的调控方法提供理论指导. 第一性原理计算不仅可以基于系统的能量变化进行填充量上限的研究,预测新型填充系统,还可以结合输运特性的实验测量进行细致的输运物理机制分析,

进行热电输运规律方面的探索, 为热电材料的电输运性能优化提供指导. 怎样从物理上理解填充原子包括不同原子复合填充对方钴矿材料电热输运的影响机制是一个关键问题. 从电输运性能考虑, 不同填充原子对电输运影响的内在机制, 最佳功率因子对应的填充量怎样, 如何理解其中的规律, 这是电输运理论研究的重点. 到目前为止, 对方钴矿材料电输运性能的系统研究并不多, 填充量与输运性能之间的关系也没有得到系统的理解, 虽然有一些关于电子结构等基本性质的研究. Singh 等人^[62-64]用第一原理线性缀加平面波(LAPW)方法研究了 La 填充的方钴矿材料的电子结构性能, 并用虚晶近似(Virtual Crystal Approximation)方法研究了 $\text{La}(\text{Fe,Co})_4\text{Sb}_{12}$ 体系中 Co 含量的变化对带隙及电子结构的影响; Chaput 等人^[65]结合第一原理电子结构计算与常数弛豫时间近似下的 Boltzmann 输运理论研究了 CoSb_3 方钴矿化合物的电子结构及电输运性能, 但是这些研究主要集中于若干填充 CoSb_3 的理论研究, 缺乏对系列填充系统的系统研究, 与实验结果的比较也相对简单, 并没有明确给出填充原子对方钴矿材料电输运性能的影响以及优化方法.

我们结合第一原理电子结构计算与玻尔兹曼输运理论对一系列的填充 CoSb_3 方钴矿化合物进行了系统的研究. Mei 等人^[42]通过对 CoSb_3 电子结构的分析, 发现填充原子对 CoSb_3 体系导带底一定能量范围内的导带电子结构影响很小. 如图 13 所示, 图 13(a) 是未填充 CoSb_3 的能带结构图, 图 13(b) 是 K 填充 CoSb_3 的能带结构图, 可以看出, 在导带的带边区域包括费米能级附近, K 填充对能带结构的影响很小. 其他填充原子的计算结果也给出相似的结论, 其物理上的原因来自于 CoSb_3 的笼状结构, 填充原子与周围 Sb 原子之间的直接轨道耦合作用较弱. 所以离子性较强的填充原子的价电子进入导带后, 相应的轨道处于导带的高能量位置. 因此, 用刚带近似模型(Rigid Band Approximation)计算的不同填充体系的电输运性能基本上是合理的. 图 14 是不同填充系统计算功率因子与载流子浓度的关系图. 图中的 τ 为电子弛豫时间项, 目前还不能给出精确的数值, 但是对于这样一系列同一类体系, 将其看作常数, 给出电输运性能的整体变化趋势是合理的. 计算采用 CoSb_3 的结晶学元胞, 50% 的原子填充. 载流子浓度为导带底态密度积分得到的电子数与晶胞体积的比值求得, τ 为

弛豫时间参数. 从图中可以看出, 在刚带近似下, 不同原子填充的 CoSb_3 系统的最佳功率因子对应的载

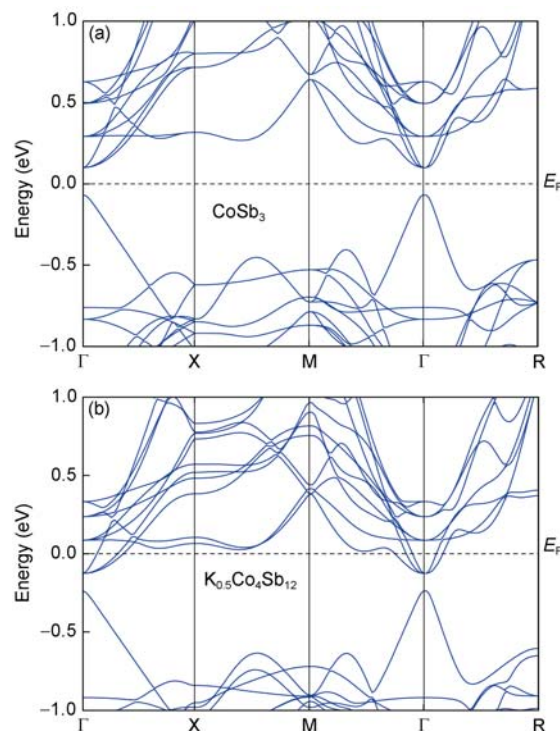


图 13 未填充(a)和 K 填充 CoSb_3 (b)费米能级附近能带结构图

Figure 13 Band structure of pure CoSb_3 (a) and K filled CoSb_3 (b) around Fermi level.

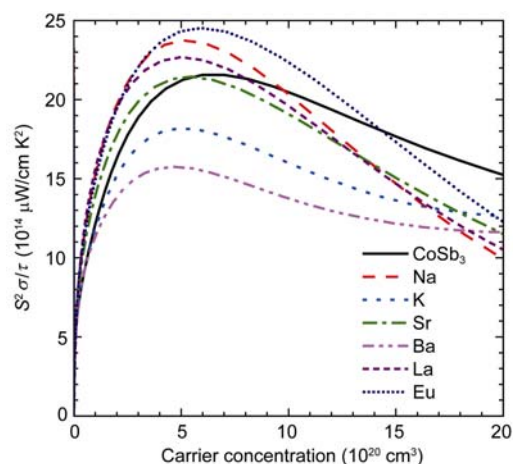


图 14 300 K 时, 填充 CoSb_3 方钴矿材料的计算功率因子与载流子浓度的关系

Figure 14 Power factor of filled CoSb_3 as a function of carrier concentration at 300 K.

流子浓度范围应该在 $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 左右 (300 K).

刚带近似下的计算结果基本给出了 n 型填充系统的电输运性能的最优化载流子范围, 考虑到计算中使用了不切实际的过高填充量. 为了检查结果的可靠性与可行性, 我们还采用了超元胞模拟针对实际的组分进行研究分析. Yang 等人^[66]用超元胞计算了不同填充原子对方钴矿材料的性能影响. 由于超元胞内原子较多, 电子结构较为复杂, 会出现一些能带交叉, 在输运计算中用跃迁矩阵元方法计算电子的群速度 ($v_{ik} = \frac{1}{m_e} p_{ik} = \frac{1}{m_e} \langle \psi_{ik} | \hat{p} | \psi_{ik} \rangle$, m_e 为电子质量)^[67], 可以避免由于能带交叉而带来的计算误差, 从而得到较为精确的结果. 超元胞系统电子结构的研究也表明所有 n 型填充 CoSb_3 方钴矿化合物中, 填充原子对导带底能带结构影响很小, 只是将费米能级位置从禁带中移入导带, 如图 15 所示. 图 15(a) 为未填充 CoSb_3 系统的超元胞能带结构, (b) 为 25% Ba 填充的方钴矿系统的能带结构, 可以看出, 导带底附近能带结构变化很小, 因此可以认为不同填充原子对电输运性能影响存在很大的相似性, 这和前面用刚带近似计算的结果基本一致.

不同原子填充系统的电输运特性的相似性不仅仅表现在导带底电子结构的相似, 霍尔(Hall)系数的仔细测量还给出了另外的信息. 一般来说, 当半导体化合物通过掺杂调控载流子浓度时, 通常载流子输运的散射机制会发生明显的变化, 特别是在重掺杂时. 本征半导体中载流子经历晶格声子主要是纵向声学声子(LA)的散射, 实验霍尔迁移率的温度依赖

关系表现为明显的 $T^{-3/2}$ 依赖关系; 晶格中的杂质原子通常引入额外的杂质散射机制而明显改变迁移率的温度依赖关系, 使之偏离 $T^{-3/2}$ 关系. 有趣的是, 在填充方钴矿半导体中, 虽然填充原子同样可以视为离子杂质, 但是迁移率的温度依赖关系却没有变化, 也就是说, 载流子仍然只是经历了以电子-LA 声子散射为主导的输运. 进一步的室温下的电子迁移率对于载流子浓度的依赖关系表明, 无论是单填、双填、还是三填系统, 迁移率的数值大小虽然略有不同, 但随温度的依赖关系基本上是一致的^[8].

导带电子结构以及电子输运对填充原子并不敏感是 n 型 CoSb_3 材料电输运的一个基本特征, 其物理上的原因仍然来自于 CoSb_3 的相对较大的晶格孔洞, 从而填充原子与 Sb 之间的轨道直接耦合较弱. 这使得我们有理由相信 n 型 CoSb_3 中存在一个以 Sb—Sb 共价和 Co—Sb 的弱共价轨道为主体的电子输运网络, 这与 CoSb_3 八面体的变形以及相应的 12 个 Sb 原子形成晶格孔洞的图像是一致的. 晶格孔洞中填入杂质原子后, 晶格常数随填充原子填充量的变化很小, 也客观地说明了以这些耦合轨道为主体的网络受填充原子的影响很小, 与上面的电子结构与电子输运基本特征不变是一致的, 这应该是 CoSb_3 成为接近于“电子晶体”材料的一个明显特征, 细致的工作还需要进一步开展. 注意到所有的 10 种不同的可填充原子只存在于一个很小的离子半径范围, 而且性能优化的范围均对应于部分填充, 不同填充原子之间的直接耦合较弱, 我们可以合理地认为多原子填充 CoSb_3 系统的电子输运将仍然保持上面讨论的基本特

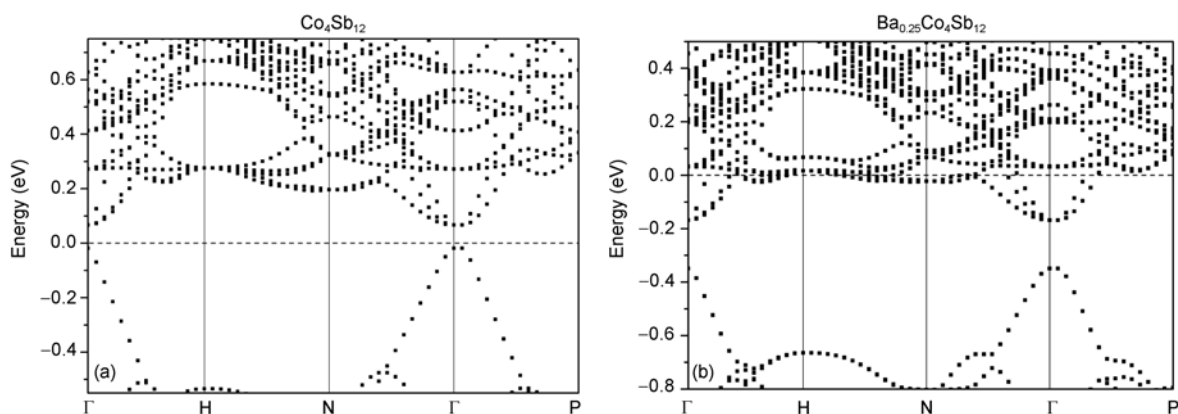


图 15 采用超元胞计算的未填充(a)以及 25% Ba 填充 CoSb_3 (b)的能带图, 费米能级设为 0

Figure 15 Band structures of pure CoSb_3 (a) and filled CoSb_3 (b) around Fermi levels. Fermi level is set to 0.

征. 换句话说, 在单填充系统中所理解的电输运的微观机制在多填系统中仍然成立. 这对于多原子填充系统的优化非常有帮助.

进一步通过实验与理论结合分析了不同填充原子, 不同填充形式对填充方钴矿材料的电输运性能的影响. 图 16(a)为 300 K 时实验测得的 Seebeck 系数随着载流子浓度的变化关系, 单填充、双填充以及多填充的结果都列在图中作比较^[5,7,8,43,44,60,61]. 从图中可以看出, 对于单填充, 双填充以及多填充系统, Seebeck 系数对载流子浓度都遵从同一个趋势, 可以认为单填充、双填充和多填充方钴矿化合物都表现出相类似的电输运性能, 与填充原子的种类关系不大, 也即多填充原子的加入并没有降低材料的优异的电输运性能. 图 16(b)为计算的室温 Seebeck 系数与填充原子向材料中提供的有效电子数的关系, 有效电子数定义为填充原子的填充量与其在方钴矿中的有效价态的乘积, 可以看出, 对于不同的填充系统, Seebeck 系数也有一个相同的趋势, 与实验给出的趋势完全吻合.

在超元胞近似下, Yang 等人^[66]计算了室温与高温下不同填充量对应的功率因子, 高温结果(850 K)见图 17(a). 图 17(a)中横坐标为填充原子的填充量及其在方钴矿中的有效价态的乘积, 即填充原子向方钴矿材料提供的有效电子数. 从图中可以看出, 在高温 850 K 时, 所有体系最佳功率因子对应的填充量均处于每 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 原胞得到约 0.5 个价电子. 这一结果与大量的实验结果也非常吻合^[7-9,60,61], 例如 Ba 与 Yb 单填充系统的电学性能约在填充量为 0.25 时最佳, Na 与 K 填充系统的电输运性能约在填充量高于 0.40 后才能接近最佳. 图 17(b)给出了高温 850 K 时不同填充系统的功率因子与载流子浓度关系的测量结果, 其中有两个填充系统的计算结果也放在图中作比较. 对于不同填充系统, 包括双填和多填系统, 其功率因子最佳范围对应一个固定的载流子浓度, 只要在填充方钴矿材料实现了特定载流子浓度处于最佳值附近, 其电输运性能也就得到了优化, 而且与填充原子的类型关系不大.

以上理论结合实验对不同类型的填充 CoSb_3 系统包括多原子填充系统的能带结构以及电输运特性的研究给出了关于 n 型填充 CoSb_3 电输运的微观图像. n 型方钴矿材料中填充原子对导带底能带结构影响较小, 不同类型填充原子不改变以电子-声子散射为主

导的载流子输运机制, 但可以提供不同数目的载流子而优化载流子浓度使得整个系统达到最优的电输运性能, 与填充原子种类, 以及单填充或者多填充关系不大; 只要填充原子的填充量使其载流子浓度达到一定合适范围, 电输运性能就可以得到优化, 并且在高温下不同系统达到最优的电输运性能时, 其功率因子相差不是很大. 考虑到填充原子具有 +1 价(Na 与 K), +2 价(Ca, Sr, Ba, Eu 与 Yb)与 +3 价或更高(其他稀土原子), 我们可以归纳出 n 型填充 CoSb_3 电输运性能优化的基本原则为: 通过组合不同价态的填充原子, 将系统的载流子浓度调控在最佳浓度附近. 这一条与我们下面将要讨论的有效降低热导的最优化异种原子组合原则为多原子填充方钴矿材料的性能优化提供了基本的理论基础.

5.2 声子输运的基本特征与热输运性能调控

高性能热电材料的性能优化不仅仅涉及电子输运, 也同时涉及声子(热)输运. 理想化的热电材料满足“声子玻璃-电子晶体”的特性, 可以各自独立的调控声子和电子的输运性能, 从而可以较容易地对热电材料进行性能优化. 将不同填充 CoSb_3 的热输运性能与传统的 Bi_2Te_3 基及 PbTe 基热电材料相比较发现, 单原子填充方钴矿的晶格(声子)热导率和传统的合金热电材料相比, 仍然较高. 最近的一些研究发现, 双原子填充能够更有效的降低填充方钴矿材料的晶格热导率, 但是不同的填充原子降低热导率的规律如何, 怎样优化组合才能最有效的降低晶格热导率, 至今尚无系统的理解.

由于声子的弛豫过程比较复杂, 热输运的计算不像电输运那样可以将弛豫时间视为常数并通过求解玻尔兹曼方程得到. 目前只有 Broido 和 Mingo 等人^[68]通过结合第一性原理方法, 计算了高阶声子之间的耦合作用并计算了 Si, Ge 等理想化的简单体系的晶格热导率, 对方钴矿等复杂体系热导率的第一性原理计算尚未见报道; 由于热电材料中的化学键相对较为复杂, 化合物中通常明显含有复杂的混合价键, 可靠的原子间相互作用势^[69,70]模型发展非常困难, 基于分子动力学(Molecular Dynamics)的热导模拟也难以实现, 目前的一些基于简单相互作用势模型所得结果可靠性也较低. 这里, 我们主要针对填充方钴矿系统的热导特性, 结合德拜模型对热导率的变化进行定量分析. 德拜模型可以清晰地描述晶

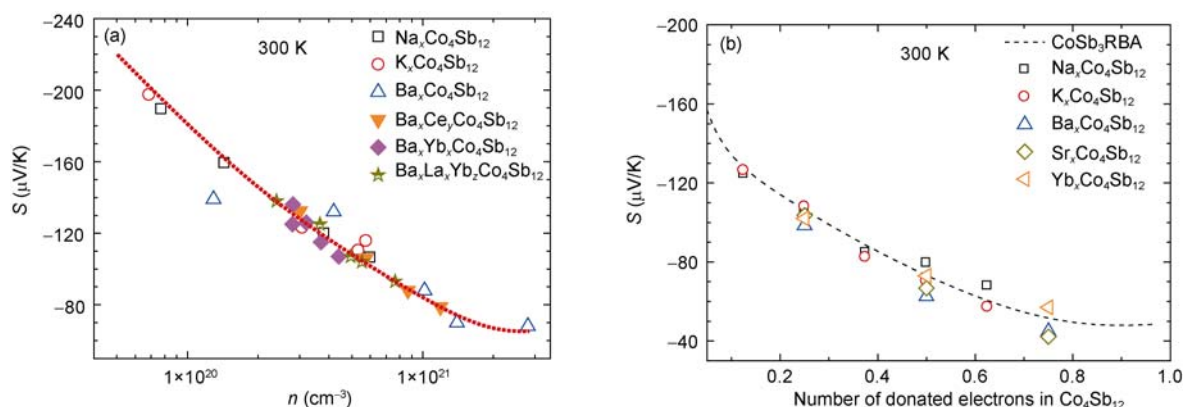


图 16 300 K 时, (a) 实验测得的不同填充系统 Seebeck 系数和载流子浓度的关系, 单填、双填和多填有相同的趋势, 红色曲线为趋势线; (b) 理论计算(超胞结果)的不同填充系统 Seebeck 系数和每单胞填充原子提供的电子数的关系, 黑色曲线为 CoSb_3 超胞刚带近似的结果

Figure 16 (a) Experiment Seebeck coefficients of single-, double-, and triple-filled CoSb_3 as a function of carrier concentration at 300 K, the red line is trend for the eyes; (b) theory Seebeck coefficients of single-filled CoSb_3 as a function of donated electron numbers in unit cell $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ at 300 K, the black line is result of rigid band approximation in pure CoSb_3 .

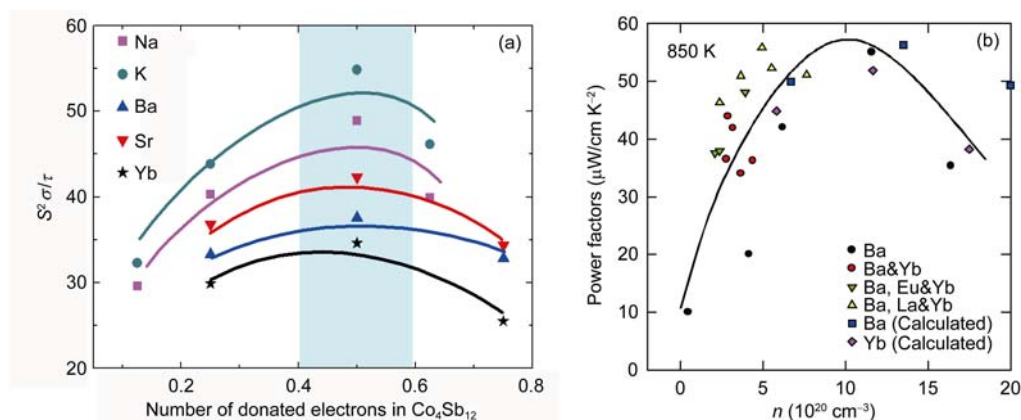


图 17 高温 850 K 时: (a) 填充体系计算功率因子与每原胞中填充原子提供的电子数的关系, $S^2\sigma$ 的单位为 $\mu\text{W}/\text{cm K}^2\text{s}$; (b) 实验测量的功率因子与载流子浓度的关系, 其中 Ba, Yb 填充的计算值也放在图中比较

Figure 17 (a) Theory power factor as a function of donated electron numbers in unit cell $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ at 850 K, the unit of $S^2\sigma$ is $\mu\text{W}/\text{cm K}^2\text{s}$; (b) Measurement power factor as a function of carrier concentration, including the calculating results of Ba and Yb filled skutterudites.

格中声子的各种散射过程^[71], 低温下的声子输运主要是晶界散射的作用, 中高温下主要是各种点缺陷散射以及填充原子引起的共振散射的作用, 高温下主要是声子-声子之间的 Umklapp 过程等. 结合该理论模型可以很好地理解实验晶格热导率的变化趋势, 从而可以得出不同散射机制对晶格热导率的贡献, 理解晶格中声子输运的微观机制与物理过程.

由于晶格孔洞的空间较大, 填充原子在晶格孔洞中近似做简谐振动, 但不同填充原子在晶格孔洞中的振动频率不同. 我们计算了填充原子偏离平衡

位置(孔洞中心)时的能量变化和偏离距离的关系(图 18), 可以看出各种不同填充原子在晶格孔洞中振动均为简谐振动模式, 能量变化的曲线可以用抛物线描述; 这样, 填充原子的振动频率可以通过公式 $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ 求出^[57]. 这里 k 为曲线的一次微商, 实际上是描述填充原子与周围原子相互作用强弱的参数, 如果将该相互作用视为弹簧, 则 k 即为弹性常数. m 为填充原子的质量.

表 2 中给出了按以上方法计算的所有填充原子的振动频率, 以 Yb 最低, 约 42 cm^{-1} , 即使是最轻的

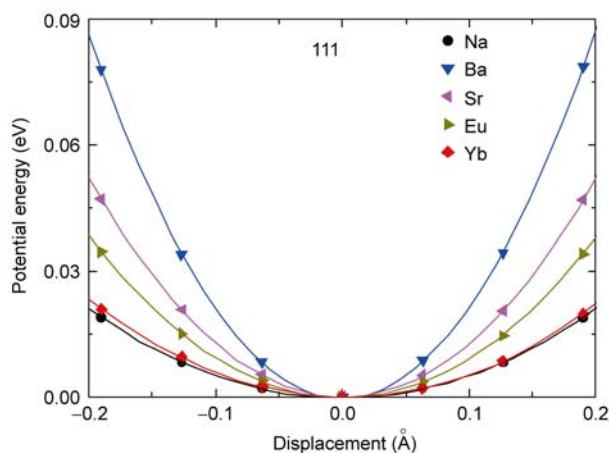


图 18 沿晶格[111]方向, 处于晶格孔洞中的填充原子偏离孔洞中心(位置零点)时的能量变化和偏离距离的关系

图中曲线均为抛物线拟合得出

Figure 18 Relationship between energy difference and distances departure from the equilibrium position on [111] direction. The different lines are fitting of a parabola.

填充原子 Na, 其振动频率也只有 112 cm^{-1} , 其他原子的振动频率基本上处于两者之间, 振动频率很低, 这是由于较大的晶格孔洞以及由此而带来的较弱的填充原子与周围晶格原子之间较弱的相互作用而产生的结果, 这与前面讨论的填充不明显影响导带底的电子结构的结果是一致的. 正是由于这一相互作用较弱, 填充本身不至于强烈扰动晶格本身的化学键, 并在填充系统中保持了较好的电输运特性. 同时, 填充原子的振动特性对振动方向的选取也不敏感(见表 2).

填充系统的全声子谱计算可以给出填充原子振

动与晶格声子的相互作用图像. 以 50% Yb 填充系统为例, 其声子谱计算结果如图 19(b)所示, 作为比较我们还计算了未填充 CoSb_3 系统的声子谱, 如图 19(a)所示. 从图 19(a)中可以看出, 未填充 CoSb_3 中低频声子绝大多数来源于 Sb 的贡献, Co 原子的贡献更多位于高频段, 因此填充原子振动能够散射低频范围的声子, 主要是对 Sb 原子的声子谱产生影响. 图 19(b)的结果显示 Yb 的振动频率在 Γ -X 区间变化很小, 而且与前面通过简单的简谐近似得到的结果非常接近, 也说明通过简谐近似得到填充原子振动频率的合理性. 比较图 19(a)与 19(b)可以看出, Yb 的振动与 Sb 贡献较多的晶格长波纵向声学波(Long-Wavelength Longitudinal Acoustic Phonon, LA)振动谱直接相交, 清晰地表明了它们之间存在相互散射. 由于晶格中以 LA 声子对晶格热导的贡献最大, 例如对 Si 系统的计算表明 LA 模式对热导起主导作用^[77], 可以预期 Yb 振动与晶格 LA 模式的相互作用将可以明显降低系统的热导率. 图 19(b)中还可以看出, 填充原子的引入打破了原来声子谱的完整性, 在低频段导致了声子谱尤其是 LA 的分裂, 而分裂后声子谱的声子群速度明显降低, 也导致了晶格热导率的减小.

图 19(a)分别标明了作为填充原子的 Na, Ba, La, 与 Yb 的振动与 Sb 为主的 LA 声子的相交点, 详细的声子谱特点将另文讨论. 可以看出, 他们使晶格声子谱发生分裂的频率范围不一样, Na 的最高(112 cm^{-1}), Ba 居中(93 cm^{-1}), Yb 的最低(42 cm^{-1}), 该频率范围也和之前用简单的简谐振动计算出来的频率一致, 说明这些填充原子的振动在不同的频率范围内散射晶

表 2 不同填充方钴矿材料中填充原子的弹性常数和对应的振动频率. I 代表填充原子. 分别计算了[111]和[100]两个方向. 所有计算均取填充原子的填充量均为 0.125 的结果. 若干实验结果^[60,72-76]也列在表中做对比

Table 2 Spring constant k and resonant frequency ω_0 of the filler impurity, when simplifying the interaction between the filler and surrounding atoms as a spring, in the [111] and [100] directions of $\text{I}_{0.125}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. I represents the filler element. Available experiments data are also list in the table.

I	Mass (10^{-26} kg)	[111]		[100]		Expt.
		$k\text{ (N/m)}$	$\omega_0\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$k\text{ (N/m)}$	$\omega_0\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_0\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
La	23.07	36.10	66	37.42	68	55
Ce	23.07	23.72	54	25.18	55	55
Eu	25.34	30.16	58	31.37	59	
Yb	28.74	18.04	42	18.88	43	40
Ba	22.81	69.60	93	70.85	94	
Sr	14.55	41.62	90	42.56	91	
Na	3.819	16.87	112	17.18	113	
K	6.495	46.04	141	46.70	142	

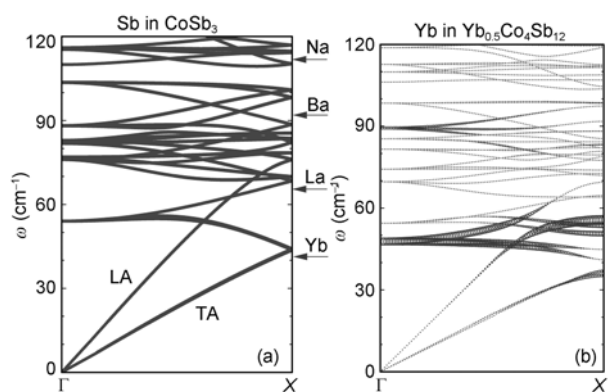


图 19 未填充方钴矿声子谱中 Sb 的声子谱特性(a)及 Yb 填充 CoSb₃ 系统中 Yb 的声子谱(b)

(b)中可以明显看出 Yb 的振动与晶格纵向声学声子(LA)的相互作用。(a)中同时标明了 Yb, La, Ba, Na 的振动与 LA 声子的交叉点, 声子谱的分裂行为与(b)图中 Yb 交叉点附近相似

Figure 19 (a) Phonon spectrum of Sb in CoSb₃; (b) phonon spectrum of Yb in Yb filled CoSb₃. From (b), we can see the interaction between vibrations of Yb and lattice Longitudinal Acoustic Phonon (LA). The frequency crossing between Yb, La, Ba, Na and LA are labeled in (a), the breaking up is similar as that of Yb in (b).

格声子而影响热导。比较几个具有不同振动频率填充原子的单填充 CoSb₃ 的晶格热导率与填充量的实验结果可以发现, 在同样填充量的情况下, 填充原子的振动频率越低, 热导率下降越多。振动频率最高的 Na 原子填充系统具有最高的晶格热导率, 说明其对晶格声子的影响最弱; 振动频率低的稀土原子填充系统的晶格热导率最低。这也说明低频晶格声子对热导率的影响比高频声子的大, 破坏低频晶格声子的输运, 可以更有效地降低晶格热导率。

图 19(b)显示填充原子的振动具有接近于零的声子群速度, 具有实空间中明显的局域特征, 表现为填充原子局域化的声子扰动(rattling)特性; 图 18 显示即使填充原子偏离孔洞中心位置达 0.2 Å(位移)甚至更大, 它的局域扰动与周围晶格的相互作用仍然很好地满足谐振(弹性)近似, 一方面说明声子散射的共振特性, 同时也表明它与周围晶格声子散射的非线性相互作用明显较弱, 所以, 填充原子的扰动应该是主要通过能量不断交换对周围晶格声子输运中的相位相干性产生影响而减小晶格热导率。从这种意义上讲, 填充原子的局域振动之间相干与否对热导的变化应该是个很重要的因素。在 100%填充的 ReFe₄Sb₁₂ 中, 有迹象表明其中的填充原子局域振动之间是相

干的^[78], 但是对部分填充 CoSb₃, 填充原子的局域振动特性以及它们之间相干与否尚需进一步证明。此外, 填充原子除了引入局域振动, 同时也轻微改变了周围晶格的振动特性, 有可能在填充系统的光学声子中产生附加的扰动, 其程度深浅及其对热导变化的影响尚待进一步研究^[76], 但考虑到晶格热导中低频段的 LA 贡献较大, 填充原子的局域化共振散射仍然是降低热导的最重要的因素。

目前, 对于笼状化合物系统中热导率变化及其与填充原子局域振动之间关系的完全定量化模型尚在发展之中, 但是结合化合物晶格热导率的德拜模型与上面讨论的声子局域共振散射的模型, 可以对填充原子影响声子与热输运的规律做详细的唯象分析, 探索填充原子对晶格热导率的影响机制。在德拜热导模型下, 晶格热导率 κ_L 可以表达为如下与声子弛豫时间 τ_C 有关的表达式^[79]:

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau_C^{-1} (e^x - 1)^2} dx, \quad (5)$$

其中 v 为声子的平均速度, k_B 为玻尔兹曼常数, $x = \hbar\omega/k_B T$, T 为温度, θ_D 为 Debye 温度。公式(5)中只有声子弛豫时间为未知项, 它与各种声子散射机制有关, 比较复杂, 很难精确计算出来。基于声子输运过程的物理分析可知, τ_C 中通常包含以下几项的贡献^[80-82]:

$$\tau_C^{-1} = \frac{v}{L} + Aw^4 + Bw^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + \frac{C^* w^2}{(w_0^2 - w^2)^2 + \Delta^2}, \quad (6)$$

公式中 L 为晶粒尺寸, v 为平均声速, 第一项描述晶界/界面散射, 一般在较低的温度下起作用; 第二项为点缺陷散射, 一般是替位原子或其他点缺陷与晶格原子的质量和大小不同引起的质量差以及晶格畸变的贡献, A 为点缺陷散射中的待定系数, 与点缺陷浓度密切相关; 第三项是声子与声子之间的非线性 Umklapp 相互作用即 U 过程, B 为一个待定参数, 是一个与非谐相互作用强弱相关的参数。一般系统主要是这三项起作用, 当晶体中存在杂质原子或其他形式的低频局域振动, 则有可能与晶格振动发生共振散射, 会有另外的共振散射弛豫时间项, 也就是公式(6)中的最后一项, w_0 为共振频率, Δ 为频率的宽度。

当填充原子的局域振动频率(w_0)与被散射的晶格声子频率相近时, 发生共振散射, 通常只直接影响中心频率附近分布很窄范围内的晶格声子, 在一个很小的频率范围内, 可以近似看成局域共振散射起主要作用, 其他散射相对而言作用很小, 而在其他频率位置, 共振散射的作用其实很弱. 这样, 可以将弛豫时间项表示为

$$\begin{cases} \text{当 } w \neq w_0 \text{ 时,} \\ \tau_c^{-1} = \frac{\nu}{L} + Aw^4 + Bw^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) = (\tau_c^0)^{-1}, \\ \text{当 } w = w_0 \text{ 时,} \\ \tau_c^{-1} = \frac{C^* w^2}{(w_0^2 - w^2)^2 + \Delta^2} = \frac{C^*}{\Delta^2} w^2 = (\tau_c^R)^{-1}, \end{cases} \quad (7)$$

其中 $(\tau_c^0)^{-1}$ 为不含填充原子共振散射的其他弛豫时间倒数的总和, $(\tau_c^R)^{-1}$ 为填充原子与晶格发生共振散射时对声子弛豫时间的贡献. 在此近似下, 晶格热导率可以写为如下的形式:

$$\begin{aligned} \kappa_L &= \kappa_L(y) - Cy / \omega_0^2, \\ \kappa_L(y) &= \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(\tau_c^0)^{-1} (e^x - 1)^2} dx \\ &\quad - \tau_c^0 \frac{x_0^2 e^{x_0}}{(e^{x_0} - 1)^2} x_0^2, \end{aligned} \quad (8)$$

$x_0 = \hbar\omega_0 / k_B T$, $\kappa_L(y)$ 表示没有共振散射贡献时系统的晶格热导率, 但其中包括点缺陷等其他项的贡献, 也可以看作是未填充方钴矿的晶格热导率与填充原

子引起的点缺陷贡献的总和. 利用公式(8)以及实验晶格热导率数据, 拟合的若干填充方钴矿的晶格热导率如图 20. 其中不同形状的点代表不同填充量下实验晶格热导率^[5,44], 而曲线则对应相应的理论拟合数值. 尽管公式(8)包含近似(方程 7), 但是利用计算所得填充原子的局域振动频率与该公式可以很好地解释测量晶格热导率及其温度依赖关系, 说明了方程(8)与以上近似的合理性.

唯象地将方程(8)中的 $\kappa_L(y)$ 表达成 $\kappa_L(y) = \kappa_L^0 - \Delta\kappa_L(y)$, 其中 κ_L^0 表示未填充 CoSb₃ 的晶格热导率为 κ_L^0 , $\Delta\kappa_L(y)$ 表示与点缺陷引起晶格热导减小相关的量, 通过解析的方法, 可以将公式(8)以晶格热阻率的形式写出来如下:

$$W_L = \kappa_L^{-1} = W_L^0 \left[1 + \frac{\Delta\kappa_L}{\kappa_L^0} + \frac{C}{\kappa_L^0} \frac{y}{\omega_0^2} + \dots \right], \quad (9)$$

其中 W_L 是晶格热阻率, 为晶格热导率的倒数, C 为常数. W_L^0 是未填充方钴矿的晶格热阻率. 考虑到 κ_L^0 总是高于其他各项的贡献, 高阶项暂略去. 公式(9)中包含了点缺陷和共振的贡献. 如果点缺陷对热阻率的贡献远远小于共振的贡献, 则公式(9)可以写为

$$W_L = \kappa_L^{-1} \approx W_L^0 \left[1 + \frac{C}{\kappa_L^0} \frac{y}{\omega_0^2} + \dots \right], \quad (10)$$

利用公式(10), 分析实验测得的一系列单填系统的晶格热阻率和 y / ω_0^2 的关系, 见图 21. 在填充量小于 0.5 的情况下, 除了 Eu 系统稍微有一点偏离外, 其他

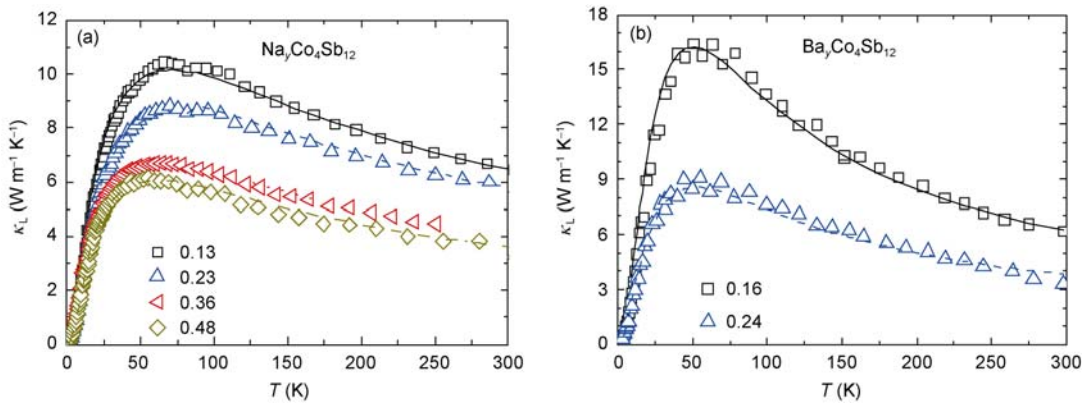


图 20 不同填充量下填充方钴矿材料的晶格热导率的实验值和公式(8)的拟合结果

拟合中直接采用了填充原子局域振动频率的计算结果, 见表 2. (a)与(b)分别为 Na^[44]与 Ba^[5]填充 CoSb₃ 系统的热导率实验与拟合结果

Figure 20 Comparison of lattice conductivity between experimental and theoretical fitting value by eq. (8). (a) Na filled CoSb₃; (b) Ba filled CoSb₃. The calculation results of vibration frequency for filler atoms are used in the fitting figure, see Table 2.

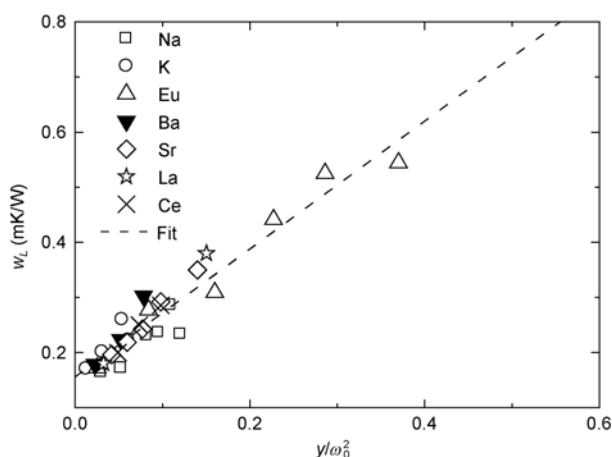


图 21 室温 300 K 时, 单填充方钴矿材料热阻率和 y/ω_0^2 的关系

Figure 21 Relationship between thermal resistivity and y/ω_0^2 at 300 K.

所有单原子填充系统晶格热阻率和 y/ω_0^2 具有很好的线性关系, 这可以说明填充原子共振散射确实对降低晶格热导率起着重要作用; 我们还同时检查了不同温度下的测量热阻与填充原子振动频率的关系, 基本也很好满足公式(10). 这些结论说明点缺陷的贡献较小, 将 $\Delta\kappa_L(y)$ 忽略得出的公式(10)是基本合理的.

通过简单的德拜热导模型结合共振散射模型, 可以很好的说明不同填充原子共振频率对晶格热导率的影响. 虽然通过目前的模型还不能确定 n 型部分填充 CoSb_3 系统中填充原子局域振动是否相干, 通过前面的分析可以明确看出, CoSb_3 晶格孔洞中填入杂质原子与周围晶格发生共振散射, 是有效降低热导率的方法, 并且晶格热导的降低与填充原子的振动频率有很大的关系. 不同原子填充的双原子及多原子填充, 由于振动频率的范围不同, 从而能在更宽的频率范围引入共振散射, 比单填充系统降低热导更明显. 一般频率差别大的多原子组合, 可以在更宽的频率范围内散射声子, 对热导的优化范围也更大. 从前表 2 中计算的不同填充原子的振动频率可以看出, 不同族填充原子的振动频率有较大差别, 而同一系列的填充原子的共振频率却相差不多, 可以将填充原子根据频率的差别分为三种情况: 碱金属比较高, 碱土金属次之, 稀土金属原子最低. 这样, 我们可以总结出以最小晶格热导率为目标的热输运性能

的优化原则: 选择具有不同局域振动频率的异种原子组合, 实现在较宽范围内对低频声子的散射^[57,72]. 由于前面电输运性能优化规则为通过组合不同价态的填充原子, 将系统的载流子浓度调控在最佳浓度附近, 这和热输运性能的优化并不矛盾, 不同碱金属, 碱土金属和稀土金属原子的有效价态也不相同. 综合电输运与热输运性能的不同但可以相互协调的调控原则, 可以实现近乎独立的电热输运性能协同优化.

5.3 整体性能优化与新热电材料设计

结合理论与实验, 我们对 n 型填充 CoSb_3 的结构与性能的调控进行了系统的研究. 通过不同价态填充原子的组合填充, 将系统载流子浓度控制在最佳范围的基础上, 选取具有不同局域振动频率的填充原子优化热输运性能, 降低晶格热导率, 从而达到电子、声子输运近乎独立的调控, 实现了基本满足“声子玻璃-电子晶体”特性的多原子填充 CoSb_3 化合物. 基于上述的理论理解, 我们可以预测, Ba-Ce , Ba-Yb , Sr-Yb , Na-Yb 等双填系统和 Na-Ba-Yb , Ba-La-Yb 等三填系统, 可能有较好的热电性能. 同时实验上也系统研究一些双填充, 甚至三填充的方钴矿材料, 实现了较好的热电性能.

图 22(a) 为 300 K 时不同填充系统晶格热导率随填充原子总的填充量的关系. 两条红线之间的灰色区域为电性能优化对应的区域, 由图可知, 在该区域内, 电输运性能基本保持不变的情况下, 晶格热导率随原子种类不同可以独立的进行优化. 从单填、双填到多填晶格热导率逐步降低, 实现了热输运性能的优化控制. 图 22(b) 为一些传统热电材料和方钴矿材料的 ZT 值随温度的变化. 由图 22(b) 可以看出, 填充方钴矿材料热电性能可以通过调节不同填充原子及填充种类得到优化, n 型多原子填充系统比单原子填充系统的性能得到了明显的提升, 多填充系统热电优值达到 $ZT=1.7@850\text{ K}$, 成为中低温段(红线之间的灰色区域), 性能最好的热电材料之一.

对于 n 型填充方钴矿化合物, 填充原子填入晶格孔洞中, 与周围原子形成化学键较弱, 骨架上的原子之间的化学键没有明显变化, 因此体系的电输运性能并没有因为填充原子的加入而受到剧烈扰动, 同时晶格在孔洞中的振动与周围晶格声子散射, 明显降低了晶格热导率, 电热输运性能可以近乎独立的调控, 成为一类基本满足“声子玻璃-电子晶体”特性

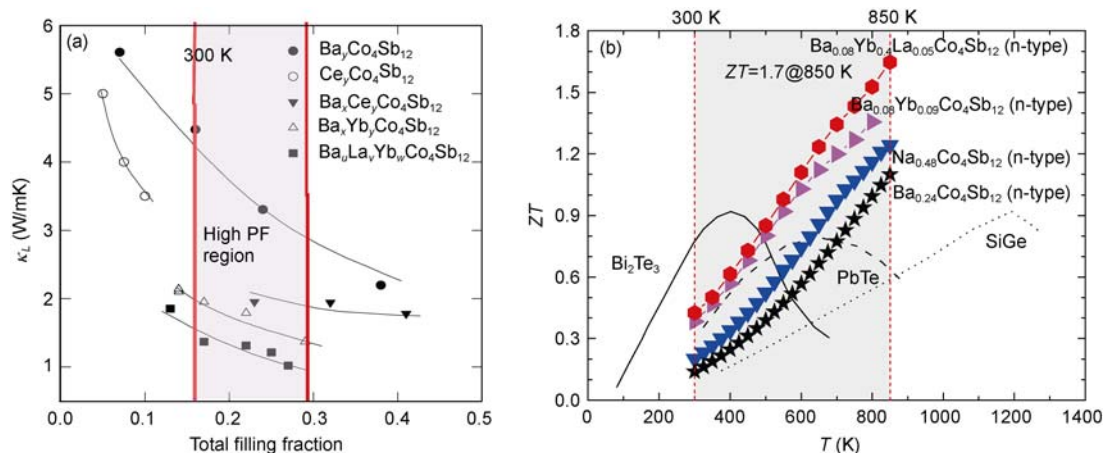


图 22 填充方钴矿材料从单填充到多填充

(a) 热导率随填充原子填充量的关系, 图中两红线之间区域为电运输性能的最优化区间; (b) 热电优值 ZT 随温度的变化关系, 几个典型的热电材料也放在图中作比较

Figure 22 From single- to multiple-filled skutterudites: (a) Lattice thermal conductivity as a function of filling fraction; (b) temperature dependant ZT values for single-, double-, and triple-filled CoSb_3 , some typical traditional thermoelectric materials are also shown in the figure.

的化合物. 围绕多填充系统的微结构特征如填充原子的空间分布等的表征, 不同局域振动模式之间的耦合与相干, 局域振动与整体声子运输的关系等, 我们开展了一系列的精细表征与性能测试, 相应的结果涉及到“声子玻璃-电子晶体”概率的内涵, 将另文讨论. 此外, 一个自然的问题就是相对应的 p 型 CoSb_3 化合物性能又怎样? 能否像 n 型填充方钴矿一样实现电子、声子运输的独立优化, 获得较好的热电性能? 目前来说这是一个比较大的挑战. 原则上, 要想得到 p 型 CoSb_3 热电材料, 除了加入填充原子外, 需要对骨架原子进行掺杂, 如 Co 位掺 Fe , Sb 位掺 Sn 等 p 型掺杂, 这样由于骨架原子的完整性被破坏, 其电运输性能将会发生较大的变化; 另一方面由于 p 型掺杂, 形成电荷补偿, p 型掺杂 CoSb_3 的孔洞填充量上限有所增加, 尤其是在 n 型填充方钴矿中填充量上限较小的稀土金属原子, 在 p 型掺杂中有较高的填充量上限, 这样对材料的电、热运输的优化空间相对 n 型来说更为复杂. p 型 CoSb_3 能否像 n 型填充方钴矿一样满足“声子玻璃-电子晶体”特性, 有待进一步的研究, 但 n 型 CoSb_3 热电运输的性能优化原则可以为 p 型工作的开展提供借鉴.

系统的研究 n 型填充 CoSb_3 的热电性能, 有助于更好地理解“声子玻璃-电子晶体”的概念, 以及对于什么样的条件才能实现声子、电子运输的近似独立调控的热电材料提供参考. 一般认为孔洞状的化合物可能有“声子玻璃-电子晶体”特性. 但是通过对单填、

双填到多填的 CoSb_3 结构特性、电子运输、声子运输的理解, 我们发现对一些特殊结构的材料, 只要材料部分原子之间存在较强的化学键, 稳定整个结构; 还有一些与周围原子化学键较弱的原子, 可以进行选择性掺杂, 一方面可以优化载流子浓度同时不改变整个系统的电运输性能, 另一方面存在的弱化学键有可能引入低频的扰动模式, 可以影响声子的运输, 降低热导率, 理论上说, 这样的体系就基本满足“声子玻璃-电子晶体”的特性. 这个概念将“声子玻璃-电子晶体”进行延伸, 对于新热电化合物的探索可以不仅局限于孔洞状的化合物中, 其他特殊结构化合物也有可能存在, 如一些类金刚石结构化合物. 一些含 Cu 基的类金刚石化合物中, 价带顶的电子结构主要由 Cu 的 d 电子和 VI 族的 p 电子组成, 化合物中另一种或几种元素对价带顶几乎没有贡献, 也即价带顶存在 Cu -VI 网络的载流子运输通道, 在通道外的其他位置进行选择性掺杂, 有可能得到类似具有孔洞结构化合物的特殊的电热运输特性, 我们依此概念对若干系统的初步研究结果表明热电性能可以得到明显提升, 表明它们有可能成为一种新型的高性能热电材料体系^[83].

6 结论

本文以 CoSb_3 基方钴矿化合物为例, 阐述了热电化合物材料特别是方钴矿化合物最近几年的研究进

展,主要是我们课题组最近的一些研究成果.其中包括系统的单原子填充量的研究,物理模型的建立,双原子及多原子填充量的理论研究,电-热输运性能协同调控的微观机制、及其热电性能优化的内在物理机制及其实验实现.通过对这一特殊笼状化合物系统理论与实验的研究,发现在方钴矿的本征孔洞中填入不同的杂质原子可以降低热导率,并通过不同振动频率的多原子填充实现热导率的逐步降低,同时不同填充原子价态还可以在更大范围内调节载流子浓度,达到电输运性能的最优化设计,最后达到电子、声子输运性能的协同调控,实现热电性能的大幅提高, ZT 值达到 $1.7@800\text{ K}$, 为非纳米的块体热电材料中性能最好的材料之一.通过基于对微观机制理解而实现的对电子、声子输运的近乎独立的调控,在

n 型填充方钴矿化合物中基本实现了“声子玻璃-电子晶体”的特性,并且尝试结合细致的微结构表征探索“声子玻璃-电子晶体”的科学内涵.

在寻找新热电化合物的过程中,具有笼状结构的填充方钴矿化合物作为一种典型的可能具有“声子玻璃-电子晶体”特性的化合物,一方面提供了一个典型物理模型系统让我们探索热电化合物中电热输运协同调控的基本原理,在此基础上为这一类化合物的热电性能优化提供指导;另一方面,对该类化合物系统的研究还可以帮助我们认识电热输运协同调控的晶体结构与电子结构的基本内涵,为探索新型热电化合物体系提供指导.这两点都是热电材料与热电物理研究中重要部分,都需要在未来的研究中继续深化.

参考文献

- 1 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 2003
- 2 Ioffe A F. Thermoelements and Thermoelectric Cooling. London, UK: Infosearch, 1956
- 3 Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, et al. Recent development in thermoelectric materials. *Inter Mater Rev*, 2003, 48: 1–22
- 4 Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Berlin: Springer, 2001
- 5 Chen L D, Kawahara T, Tang X F, et al. Anomalous barium filling fraction and n -type thermoelectric performance of $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *J Appl Phys*, 2001, 90(4): 1864–1868
- 6 Zhao X Y, Shi X, Chen L D, et al. Synthesis of $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ composites and their thermoelectric properties. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(09): 092121
- 7 Shi X, Kong H, Li C P, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n -type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(18): 182101
- 8 Bai S Q, Pei Y Z, Chen L D, et al. Enhanced thermoelectric performance of dual-element-filled skutterudites $\text{Ba}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Acta Mater*, 2009, 57: 3135–3139
- 9 Shi X, Salvador J R, Yang J, et al. Thermoelectric properties of n -type multiple-filled Skutterudites. *J Electron Mater*, 2009, 38(7): 930–933
- 10 Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C. Efficient dopants for ZrNiSn -based thermoelectric materials. *J Phys Condens Mater*, 1999, 11(7): 1697–1709
- 11 Frost R T, Corelli J C, Balicki M. Reactor irradiation PbTe , Bi_2Te_3 and ZnSb . *Adv Energy Convers*, 1962, 2: 77–78
- 12 Thonhauser T, Scheidemantel T J, Ambrosch-Draxl C, et al. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2003, 68(12): 125210
- 13 Harman T C. Control of imperfections in crystals of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, $\text{PbSn}_{1-x}\text{Se}_x$. *J Nonmetals*, 1973, 1: 183
- 14 Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M P. High performance n -type PbTe -based materials for thermoelectric applications. *Physica B*, 2005, 363: 196–205
- 15 Zhu P W, Imai Y, Isoda Y, et al. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb_2Te_3 . *J Phys Condens Matter*, 2005, 17(46): 7319–7326
- 16 Hsu K F, Loo S, Guo F, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, 303: 818–821
- 17 Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, 321: 554–557
- 18 Ni W, Chen W M, Buyanova I A, et al. Some critical issues on growth of high quality Si and SiGe films using a solid-source molecular beam epitaxy system. *J Crystal Growth*, 1995, 157: 242–247
- 19 Slack G A. CRC Handbook of Thermoelectrics. Florida: CRC Press, 1995. 407–440

- 20 Madsen G K H, Schwarz K, Blaha P, et al. Electronic structure and transport in type-I and type-VIII clathrates containing strontium, barium, and europium. *Phys Rev B*, 2003, 68(12): 125212
- 21 Blake N P, Latturner S, Bryan J D, et al. Band structures and thermoelectric properties of the clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$, and $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$. *J Chem Phys*, 2001, 115(17): 8060–8073
- 22 Paschen S, Carrillo-Cabrera W, Bentien A, et al. Structural, transport, magnetic, and thermal properties of $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *Phys Rev B*, 2001, 64(21): 214404
- 23 Singh D J. Theoretical and computational approaches for identifying and optimizing novel thermoelectric materials. *Recent Trends Thermoelectr Mater Res*, 2001, 70: 125–177
- 24 Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled Skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, 272: 1325–1328
- 25 Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: A phonon-glass electron-crystal, approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu Rev Mater Sci*, 1999, 29: 89–116
- 26 Slack G A, Tsoukala V G. Some properties of semiconducting IrSb_3 . *J Appl Phys*, 1994, 76: 1665–1671
- 27 Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, et al. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. *Phys Rev B*, 1997, 56(9): 15081–15089
- 28 Tritt T M, Nolas G S, Slack G A, et al. Low-temperature transport properties of the filled and unfilled IrSb_3 skutterudite system. *J Appl Phys*, 1996, 79(11): 8412–8418
- 29 Meisner G P, Morelli D T, Hu S, et al. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(16): 3551–3554
- 30 Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Phys Rev B*, 1998, 58(1): 164–170
- 31 Morelli D T, Meisner G P, Chen B X, et al. Cerium filling and doping of cobalt triantimonide. *Phys Rev B*, 1997, (56): 7376–7383
- 32 Rowe D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Florida: CRC Press, 1995. 43
- 33 Mahan G D. Figure of merit for thermoelectric. *J Appl Phys*, 1989, 65(4): 1578–1583
- 34 Uher C. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II, Semiconductors and Semimetals*. San Diego: Academic Press, 2000. 69: 139–253
- 35 唐新峰. 填充方钴矿型化合物的合成和热电性能. 博士学位论文. 仙台: 日本东北大学, 2000
- 36 Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu Rev Mater Sci*, 1999, 29: 89–116
- 37 Nolas G S, Slack G A, Morelli D T, et al. The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *J Appl Phys*, 1996, 79(8): 4002–4009
- 38 Caillat T, Borschchevsky A, Fleurial J P. Properties of single crystalline semiconducting CoSb_3 . *J Appl Phys*, 1996, 80(8): 4442–4449
- 39 Sharp J W, Jones E C, Williams R K, et al. Thermoelectric properties of CoSb_3 and related alloys. *J Appl Phys*, 1995, 78(2): 1013–1018
- 40 Shi X, Zhang W, Chen L D, et al. Filling fraction limit for intrinsic voids in crystals: Doping in skutterudites. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(18): 185503
- 41 Zhang W, Shi X, Mei Z G, et al. Prediction of an ultrahigh filling fraction for K in CoSb_3 . *Appl Phys Lett*, 2006, 89(11): 112105
- 42 Mei Z G, Yang J, Pei Y Z, et al. Alkali-metal-filled CoSb_3 skutterudites as thermoelectric materials: Theoretical study. *Phys Rev B*, 2008, 77(04): 045202
- 43 Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, et al. Synthesis and thermoelectric properties of $\text{K}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(22): 221107
- 44 Pei Y Z, Yang J, Chen L D, et al. Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(04): 042101
- 45 Pei Y Z, Bai S Q, Zhao X Y, et al. Thermoelectric properties of $\text{Eu}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ filled skutterudites. *Solid State Sci*, 2008, 10: 1422–1428
- 46 Mei Z G, Zhang W, Chen L D, et al. Filling fraction limits for rare-earth atoms in CoSb_3 : An *ab initio* approach. *Phys Rev B*, 2006, 74(15): 153202
- 47 Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T, et al. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(12): 1855–1857
- 48 Zhao X Y, Shi X, Chen L D, et al. Synthesis and thermoelectric properties of Sr-filled skutterudite $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *J Appl Phys*, 2006, 99(05): 053711
- 49 Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Rowe D M. Effect of partial void filling on the transport properties of $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *J Phys*

Condens Matter, 2003, 15(29): 5035–5048

- 50 Lamberton G A, Bhattacharya S, Littleton R T, et al. High figure of merit in Eu-filled CoSb_3 -based skutterudites. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(4): 598–600
- 51 Grytsiv A, Rogl P, Berger S, et al. Structure and physical properties of the thermoelectric skutterudites $\text{Eu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Phys Rev B*, 2002 66(09): 094411
- 52 Puyet M, Lenoir B, Dauscher A, et al. High temperature transport properties of partially filled $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *J Appl Phys*, 2004, 95(9): 4852–4855
- 53 Puyet M, Dauscher A, Lenoir B, et al. Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *J Appl Phys*, 2005, 97(08): 083712
- 54 Xi L, Yang J, Zhang W, et al. Anomalous dual-element filling in partially filled Skutterudites. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(15): 5560–5563
- 55 Xi L, Yang J, Zhang W, et al. Filled Skutterudites: from single to multiple filling. *J Korean Ceram Soc*, 2010, 47(1): 54–60
- 56 Xi L, Yang J, Lu C F, et al. Systematic study of the multiple-element filling in caged Skutterudite CoSb_3 . *Chem Mater*, 2010, 22(7): 2384–2394
- 57 Yang J, Zhang W, Bai S Q, et al. Dual-frequency resonant phonon scattering in $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R}=\text{La}$, Ce , and Sr). *Appl Phys Lett*, 2007, 90(19): 192111
- 58 Zhao W Y, Dong C L, Wei P, et al. Synthesis and high temperature transport properties of barium and indium double-filled skutterudites $\text{Ba}_x\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x-y}$. *J Appl Phys*, 2007, 102(11): 113708
- 59 Li H, Tang X F, Zhang Q J, et al. High performance $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(10): 102114
- 60 Shi X, Yang J, Salvador J R, et al. Multiple-filled Skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transport. *J Am Chem Soc*, in press
- 61 Shi X, Bai S Q, Xi L, et al. Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites. *J Mater Resear*, in press
- 62 Singh D J, Pickett W E. Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport. *Phys Rev B*, 1994, 50(15): 11235–11238
- 63 Feldman J L, Singh D J. Lattice dynamics of skutterudites: First-principles and model calculations for CoSb_3 . *Phys Rev B*, 1995, 53(10): 6273–6282
- 64 Singh D J, Mazin I I. Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudite. *Phys Rev B*, 1997, 56(4): R1650–1653
- 65 Chaput L, Pecheur P, Tobola J, et al. Transport in doped skutterudites: Ab initio electronic structure calculations. *Phys Rev B*, 2005, 72(08): 085126
- 66 Yang J, Xi L, Zhang W, et al. Electrical transport properties of filled CoSb_3 skutterudites: A theoretical study. *J Electron Mater*, 2009, 38(7): 1397–1401
- 67 Scheidemantel T J, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, et al. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2003, 68(12): 125210
- 68 Broido D, Malorny M, Birner G, et al. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(23): 231922
- 69 Huyskens P L, Luck W A, Eeqers-Huyskens T. *Intermolecular Forces*. New York: Springer-Verlag, 1991
- 70 谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998
- 71 Yang J, Morelli D T, Meisner G P, et al. Effect of Sn substituting for Sb on the low-temperature transport properties of ytterbium-filled skutterudites. *Phys Rev B*, 2007, 67(12): 125207
- 72 Yang J, Meisner G P, Rawn C J, et al. Low temperature transport and structural properties of misch-metal-filled skutterudites. *J Appl Phys*, 2007, 102(08): 083702
- 73 Long G J, Hermann R P, Grandjean F, et al. Strongly decoupled europium and iron vibrational modes in filled skutterudites. *Phys Rev B*, 2005, 71(14): 140302
- 74 Keppens M D, Mandrus D, Sales B C, et al. Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature*, 1998, 395(6705): 876–878
- 75 Feldman J L, Dai P C, Enck T, et al. Lattice vibrations in $\text{La}(\text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ and CoSb_3 : Inelastic neutron scattering and theory. *Phys Rev B*, 2006, 73(01): 014306
- 76 Dimitrov L K, Manley M E, Shapiro S M, et al. Einstein modes in the phonon density of states of the single-filled skutterudites $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. *Phys Rev B*, 2010, 82(17): 174301
- 77 Henry A S, Chen G. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamic simulations and lattice dynamics. *J Comput Theor Nanosci*, 2008, 5(2): 1–12

- 78 Koza M M, Johnson M R, Viennois R, et al. Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *Nat Mater*, 2008, 7: 805–810
- 79 黄昆. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 2000. 122–149
- 80 Berman R. *Thermal Conduction in Solids*. UK, Oxford: Oxford University Press, 1976
- 81 Omini M, Sparavigna A. Role of grain boundaries as phonon diffraction gratings in the theory of thermal conductivity. *Phys Rev B*, 2000, 61(10): 6677–6688
- 82 Pohl R O. Thermal conductivity and phonon resonance scattering. *Phys Rev Lett*, 1962, 8(12): 481–483
- 83 Shi X Y, Xi L, Fan J, et al. Cu-Se bond network and thermoelectric compounds with complex diamondlike structure. *Chem Mater*, 2010, 22(22): 6029–6031

Filled skutterudites: from single to multiple filling

XI LiLi¹, YANG Jiong¹, SHI Xun^{2*}, ZHANG WenQing^{1*}, CHEN LiDong²
& YANG JiHui³

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

² CAS Key Laboratory for Energy-conversion Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

³ Materials and Process Laboratory, General Motors R&D, Warren, MI 48090, USA

Research on traditional thermoelectric (TE) materials with narrow bandgap have made great progress in recent years. Here, we primarily reviewed the study on CoSb_3 skutterudites with intrinsic crystal voids that could be partially filled with various filler atoms for TE performance optimization. By combining experimental measurement of electrical/thermal transport properties and theoretical study of electronic structure and structural stability, we analyzed the fundamentals in understanding the filling behavior of fillers atoms in the voids, and provided a few guidance rules in simultaneously optimizing electrical and thermal transport properties for thermoelectric performance optimization. By following those rules, nearly independent tuning of electron and phonon transports can be achieved in these caged compounds. As a result, these partially filled skutterudites basically satisfy the picture of the ‘phonon glass-electron crystal’ paradigm, and TE figure of merit (ZT) was pushed up to reach 1.7@850 K, highest among all reported bulk TE materials. The general discussions could also provide guidance in searching for novel thermoelectric materials.

thermoelectric materials, phonon glass-electron crystal, filling fraction limits, Skutterudites

PACS: 71.20.-b, 73.21.-b, 72.25.Dc, 72.80.-r

doi: 10.1360/132011-242