科学通报 2024 年 第 69 卷 第 17 期: 2327 ~ 2329
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

栅格素化使中温硒化铅热电半导体材料的冷却效果优于碲化铋

秦永新[1], 秦炳超[1], 刘东锐[1], 张潇[2,3], 赵立东[1,3*]

1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;
2. 北京航空航天大学前沿科学技术创新研究院, 北京 100191;
3. 天目山实验室, 杭州 311115
* 联系人, E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

Grid-plainification enables medium-temperature PbSe thermoelectric to cool better than Bi_2Te_3

Yongxin Qin[1], Bingchao Qin[1], Dongrui Liu[1], Xiao Zhang[2,3] & Li-Dong Zhao[1,3*]

[1] *School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;*
[2] *Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100191, China;*
[3] *Tianmushan Laboratory, Hangzhou 311115, China*
* Corresponding author, E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2024-0343

热电技术是一种可以不通过运动部件而直接实现电能和热能相互转化的新能源技术, 在深空探测、5G控温以及激光雷达控温等众多领域具有不可替代的应用. 然而, 热电技术的广泛应用受到热电材料性能的限制, 即由材料的无量纲热电优值($ZT=\sigma S^2/\kappa_{tot}$)决定[1]. 材料的电导率($\sigma$)、塞贝克系数($S$)、总热导率($\kappa_{tot}$, $\kappa_{tot}=\kappa_{lat}+\kappa_{ele}$)、晶格热导率($\kappa_{lat}$)、电子热导率($\kappa_{ele}$)和开尔文温度($T$)决定了其ZT值. ZT值的优化需要靠提高电传输性能(σS^2)或降低热传输性能(κ_{tot}), 然而这些热电参数相互耦合, 需要采取适当的策略实现电-热传输解耦.

热电技术的主要应用分为两大类, 分别是温差发电(塞贝克效应)和电子制冷(帕尔贴效应). 对于众多用来温差发电的热电材料(如传统Ⅳ-Ⅵ族半导体、方钴矿、half-Heusler以及类液态Cu_2Se等), 通过多能带协同输运、构建全尺度声子散射以及降低热导率等策略, 成功实现了材料ZT值的提升[2]. 然而, 目前用来电子制冷的材料相对较少, 商用的仅有碲化铋(Bi_2Te_3)基一种, 且碲(Te)元素的低储量以及高成本限制了热电制冷技术在应用市场的进一步扩展. 为了解决这一问题, 国内外众多研究者一方面通过提升Bi_2Te_3材料的性能以提高其制冷效率, 另一方面通过研发储量丰富的新型热电制冷材料来满足市场的需求.

经过长期的摸索和实验验证, 我们发现了硒化锡(SnSe)是一种潜在的热电制冷材料[3], 尤其是其P型SnSe晶体, 通过电子能谷在动量空间和能量的对齐[4]以及晶格素化[5]等策略, 其室温ZT值已经超过了商用P型Bi_2Te_3, 这使其成为一种新型环保的热电制冷材料. 在此基础上, 亟须开发N型可替代Bi_2Te_3的新型热电制冷材料. 根据之前大量实验经验积累, 我们提出了针对于制冷材料的筛选法则和策略, 即减少缺陷[6]以及通过调控组分和生长程序提升载流子迁移率的策略[7]. 在上述策略的指导下, 我们寻找到了一种具有潜力的N型热电制冷材料, 即硒化铅(PbSe).

PbSe一直被认为是传统碲化铅(PbTe)在中温发电领域的一种有效且无Te的替代品, 且在各种策略优化下, PbSe的热电性能得到了大幅度提升. 目前已知的N型PbSe采用高熵策略[8], 在900 K时可实现~1.8的最大ZT值, 但是其室温ZT值却很低, 约为0.1, 无法用于制冷. 聚焦于提升材料的室温性能, 我们设计了一系列策略, 并成功开发出具有优异室温制冷性能的N型PbSe材料. 我们制备出低载流子浓度的N型PbSe样品, 通过长晶体的方法实现其高迁移率; 在此基础上, 通过栅格素化策略, 填补PbSe中的本征Pb空位, 进一步提升载流子迁移率, 最终获得高室温性能的N型PbSe晶体(室温ZT~0.9)[9].

按照化学计量比配料时获得的PbSe材料由于存在本征Pb空位而展现出弱P型半导体特征. 因此, 我们通过额外引入微量的间隙Cu原子, 将PbSe由P型半导体转变为N型半导体.

© 2024《中国科学》杂志社

实验发现，当额外引入Cu原子的含量为0.08 mol%时，多晶PbSe由P型转变为N型，其对应的载流子浓度为~3.3×10^{18} cm^{-3}，载流子迁移率为~1220 cm^2 V^{-1} s^{-1}，室温ZT值为~0.5. 在上述基础上，我们借鉴了SnSe中通过制备晶体优化性能的成功案例，将额外引入0.08 mol% Cu的多晶PbSe通过物理气相沉积法制备成PbSe晶体，发现其样品的载流子迁移率从~1220 cm^2 V^{-1} s^{-1}提升至~1680 cm^2 V^{-1} s^{-1}，提升了~38%，其室温ZT值也达到了~0.7，实验结果证实将材料制备成晶体是提升材料热电性能的有效策略.

在SnSe晶体中，在晶格素化策略指导下，通过额外引入Cu来填补本征Sn空位，减弱缺陷散射并提升载流子迁移率，大幅优化了材料的全温区热电性能[5]. 我们对额外引入0.08 mol% Cu的N型PbSe晶体进行了原子尺度的扫描透射电子显微镜表征，结果发现晶体中仍存在大量的本征Pb空位. 为了进一步提升样品的载流子迁移率，我们提出了栅格素化策略，即通过额外引入Pb来自补偿本征Pb空位(图1(a)). 在此，我们将额外引入Pb的含量定为1~5 mol‰，通过对样品的微观结构观察，发现样品的Pb空位明显减少，证明了额外引入Pb可以进一步减少晶体内部缺陷. 与未额外引入Pb的样品对比，当额外引入Pb的含量为4 mol‰时，室温下，样品的载流子迁移率从~1680 cm^2 V^{-1} s^{-1}提升至~2200 cm^2 V^{-1} s^{-1}，电传输性能(PF)从~40 μW cm^{-1} K^{2}提升至~52 μW cm^{-1} K^2，ZT值从~0.7提升至~0.9.

通过结合物理气相沉积和额外引入Pb自补偿本征Pb空位的栅格素化策略，我们大幅优化了N型$Pb_{1.004}Se$晶体的载流子迁移率和全温区热电性能. 在623 K时，最大ZT值达到了~1.8，300~673 K的平均ZT值则达到了~1.4，这使其能够兼具良好的室温制冷性能和中温区发电性能. 针对于此，我们对其器件性能进行了测试. 我们使用之前报道的高性能P型SnSe晶体材料与本次研发的最优N型PbSe晶体材料进行搭配，将其制备成包

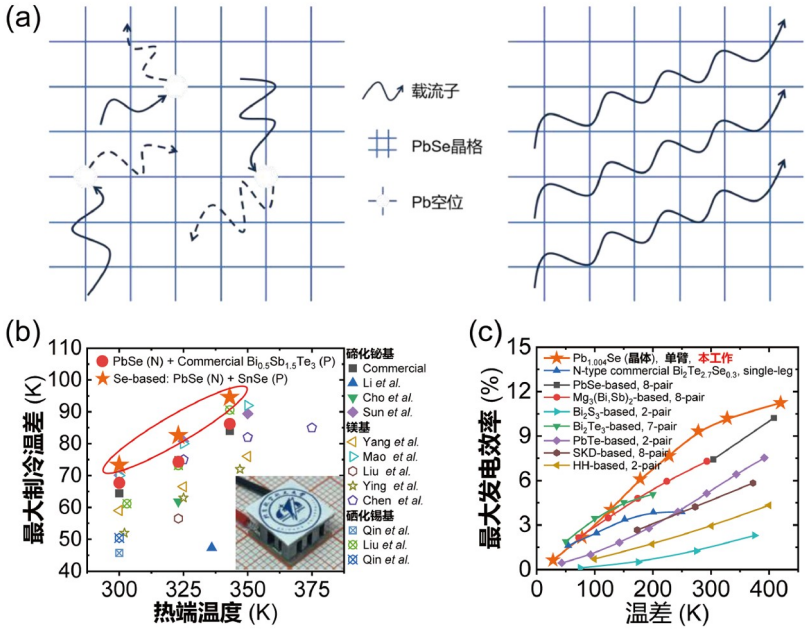


图 1 (网络版彩色)通过栅格素化策略实现PbSe基晶体材料的电子制冷和温差发电[9]. (a) 在PbSe晶体中，本征的Pb空位会散射载流子进而降低迁移率，通过额外引入Pb来填补本征Pb空位可以弱化载流子散射，实现载流子迁移率的提高，从而获得高的电传输性能. (b) 不同热端温度下各种制冷器件的最大制冷温差对比，包含高性能N型$Pb_{1.004}Se$晶体与高性能P型$SnCu_{0.001}Se$晶体搭配的Se基制冷器件、高性能N型$Pb_{1.004}Se$晶体与商用P型$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$搭配的制冷器件、Bi_2Te_3基制冷器件、镁基制冷器件以及SnSe基制冷器件等. (c) 不同温差下不同器件的最大发电效率对比，包含高性能N型单臂$Pb_{1.004}Se$晶体、商用N型$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$以及其他体系的发电器件. Copyright © 2024, American Association for the Advancement of Science

Figure 1 (Color online) Peltier cooling and power generation achieved in PbSe-based crystals through the grid-plainification strategy[9]. (a) In PbSe crystals, the intrinsic Pb vacancies scatter carriers and thus reduce carrier mobility, and filling the intrinsic Pb vacancies by additional introduction of Pb can weaken the carrier scattering and realize the carrier mobility improvement, thus obtaining high electrical transport performance. (b) Comparison of the maximum cooling temperature differences of various refrigeration devices at different hot-end temperatures, including high-performance N-type $Pb_{1.004}Se$ crystals paired with high-performance P-type $SnCu_{0.001}Se$ crystals for Se-based refrigeration devices, high-performance N-type $Pb_{1.004}Se$ crystals paired with P-type commercial Bi_2Te_3 for the refrigeration device, Bi_2Te_3-based refrigeration devices, $Mg_3(Bi, Sb)_2$-based refrigeration devices, and SnSe-based refrigeration devices, etc. (c) Comparison of the maximum power generation efficiencies of different devices at different temperature differences, including high-performance N-type $Pb_{1.004}Se$ crystals (single-leg), commercial N-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ (single-leg), and other prepared power generation devices. Copyright © 2024, American Association for the Advancement of Science

含7对P-N结的Se基热电制冷器件. 在室温下, 器件的最大制冷温差达到了73.3 K, 超过了商用Bi_2Te_3基的64.6 K(图1(b)); 当制冷温差为5 K时, Se基热电制冷器件的制冷效率COP达到了~10, 超过了商用器件的~8, 这意味着我们的Se基热电制冷器件比商用Bi_2Te_3基获得了更大的温差和更高的制冷效率(相同制冷量下更低的功耗)(图1(c)). 同时, 我们还对最优成分的$Pb_{1.004}Se$晶体进行了单臂器件发电效率测试, 结果显示, 在冷热端温差为420 K时, 单臂器件的最大发电效率可达到~11.2%, 超过了商用Bi_2Te_3等器件. 这表明, 我们开发的Se基热电器件在制冷和发电这两个领域均展现出巨大潜力.

通过基于栅格素化策略的成分和工艺调控, 我们成功开发出了可用于室温热电制冷和中温区温差发电的高效N型PbSe晶体材料. 通过额外引入Pb的自补偿Pb空位方式, 极大地降低了缺陷浓度, 促进了载流子的传输, 在宽温域范围内, 获得了超高的载流子迁移率和电传输性能. 本工作研发的Se基高性能热电器件在温差发电和电子制冷领域具有重要的应用前景, 且采用的栅格素化策略未来有望应用于多种热电材料体系性能优化及器件开发.

致谢 感谢国家杰出青年科学基金(51925101)、国家自然科学基金(52250090, 52002042, 51571007, 51772012, 12204156)、北京市杰出青年科学基金(JQ18004)、高等学校学科创新引智计划(B17002)、科学探索奖、中国博士后科学基金(2023T160037, 2023TQ0315, 2023M743224)和中国博士后创新人才支持计划(BX20230456)资助.

推荐阅读文献

1 Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. Chem Rev, 2016, 116: 12123–12149
2 Qin Y, Xiao Y, Zhao L D. Carrier mobility does matter for enhancing thermoelectric performance. APL Mater, 2020, 8: 010901
3 Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. Nature, 2014, 508: 373–377
4 Qin B, Wang D, Liu X, et al. Power generation and thermoelectric cooling enabled by momentum and energy multiband alignments. Science, 2021, 373: 556–561
5 Liu D, Wang D, Hong T, et al. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics. Science, 2023, 380: 841–846
6 Qin Y, Qin B, Wang D, et al. Solid-state cooling: Thermoelectrics. Energy Environ Sci, 2022, 15: 4527–4541
7 Qin B, Zhao L D. Moving fast makes for better cooling. Science, 2022, 378: 832–833
8 Jiang B, Yu Y, Cui J, et al. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance. Science, 2021, 371: 830–834
9 Qin Y, Qin B, Hong T, et al. Grid-plainification enables medium-temperature PbSe thermoelectrics to cool better than Bi_2Te_3. Science, 2024, 383: 1204–1209