科学通报 2023 年 第 68 卷 第 21 期: 2716 ~ 2718
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

晶格素化有效提升SnSe晶体的热电性能

刘东锐, 秦炳超, 赵立东*

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

* 联系人, E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics

Dongrui Liu, Bingchao Qin & Li-Dong Zhao*

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

* Corresponding author, E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2023-0553

热电材料是一种利用内部载流子输运实现热能和电能直接相互转换的功能材料[1]. 其中, 分别利用塞贝克效应和珀耳帖效应的温差发电和电子制冷是热电材料的两个主要应用. 近年来, 随着科学技术的进步和人民生活水平的逐渐提高, 人们对制冷的需求量也在逐年增加. 热电制冷技术具有无污染、灵活性、可靠性和轻量化等优势, 已成为航空航天、轻重工业、农业和医疗卫生等重要领域的关键热管理技术. 制冷系统的性能系数是指单位功耗所获得的冷量, 是评估制冷效率的关键参数之一. 传统的机械压缩制冷器件通常具有较高的性能系数, 约为0.9~1.2, 而基于热电材料的电子制冷器件目前仅能达到0.67~0.72, 故尚无法全面替代传统制冷器件. 热电制冷器件的制冷效率主要取决于热电材料的无量纲热电性能优值(ZT). 根据ZT值的定义$ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$可知, 在给定温度T下, 高性能热电材料应具有大的塞贝克系数(温差电动势)S、高的电导率σ和低的热导率κ, 即需要具备优异的电输运性能和较差的热输运性能[2]. 目前, 碲化铋(Bi_2Te_3)基热电材料仍是唯一商用的热电制冷材料. 然而, Te元素地壳储量稀缺且价格高昂, 同时Bi_2Te_3热电制冷器件存在加工性能差、制冷效率低和运行功耗高等问题, 严重限制了Bi_2Te_3的大规模应用. 因此, 探索和开发具有低成本、储量丰富和高性能的新型热电制冷材料具有重要意义. 经过长期的实验和筛选, 我们发现一种元素储量丰富、结构简单的二元材料——硒化锡(SnSe)具有优异的应用潜力, 可以成为新一代绿色热电制冷材料[3].

由于适当的带隙和光学性能, SnSe最初被用于太阳能电池和光电领域. 自2014年发现SnSe晶体具有高热电性能以来, 研究人员开始逐渐意识到SnSe是一种非常具有潜力的热电材料[3]. 得益于层状晶体结构导致的强非谐振性和面内方向超高的电输运性能, SnSe材料热电性能优化和内部传输机制研究迅速成为领域内的热点问题. 在室温下, SnSe的晶体结构属于具有层状正交结构的*Pnma*相, 可以看作扭曲的岩盐相. 当温度升至750 K左右时, SnSe的晶体结构从低对称性的*Pnma*相转变为高对称性的*Cmcm*相. SnSe层有两个原子厚, 在*b*-*c*平面上呈锯齿形折叠, 并沿*a*轴堆叠. 每个Sn原子通过强化学键与平面内方向上3个相邻的Se原子相连, 其他4个Se原子则通过弱的范德华力相连(其中3个Se原子在平面外方向, 一个Se原子在平面内方向). 这种结构导致高度各向异性的载流子输运性质, 尤其是载流子迁移率. 本征SnSe晶体沿*b*轴方向的室温载流子迁移率接近250 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, 比*a*轴的迁移率高10倍左右. 同时, 由于在面外和面内方向上不同的成键方式所引起的强非谐振性, SnSe具有极低的晶格热导率[3]. 在本征SnSe中存在大量的Sn空位, 使得未掺杂的SnSe呈现P型导电特性. 在SnSe的阳离子位掺杂适量碱金属元素或阴离子位掺杂适量卤族元素可以使其呈现更优的P型或N型传导[4~6]. 然而相比之下, N型SnSe晶体的最优性能为沿面外方向且室温附近性能不足, 因此室温性能优异、面内方向上可加工性强的P型SnSe更有望作为热电制冷的候选材料. 研究表明, P型SnSe的能带结构中拥有多个可利用的价带, 适量的P型掺杂剂能够有效提高空穴载流子浓度, 使费米能级不断下移, 激发多条价带共同参与电输运, 进而同时提高电导率和塞贝克系数[4]. 由于其优异的电输运性能和较低的热导率, P型SnSe成为具有较大发展潜力的高性能热电制冷材料. 近年来, 通过对SnSe性能的不断优化, 其在室温下实现了1.2的超高ZT值, 已经可以与商用P型Bi_2Te_3的室温性能相媲美, 但

© 2023《中国科学》杂志社

其器件性能仍未达到实际应用的要求[7].

在SnSe晶体热电材料中，未掺杂和掺杂的晶体中都存在大量的非化学计量缺陷，主要以Sn空位为主[8]. 特别是在P型SnSe晶体中，这些固有缺陷会阻碍空穴载流子的传输，降低载流子迁移率和电输运性能. 因此，我们计划通过调控P型SnSe晶体中的本征Sn空位，来提高其载流子迁移率和室温热电性能. 为此，基于结构材料研究中的材料“素化”的概念[9]，针对热电功能材料，我们提出了一种“晶格素化”策略，即引入适量的非本征元素来调控基体中的本征缺陷(Sn空位)，从而促进载流子传输[10]. 这种策略可以在更加完整的晶格中实现更优异的热电性能. 高载流子迁移率使得热电材料具有更高的电导率，结合热电器件界面结构设计降低接触电阻，能够有效降低热电制冷器件的内阻和运行功耗. 经过大量的实验筛选，我们发现在P型SnSe晶体中引入微量的Cu原子可以显著提高电输运性能，这是由于Cu在晶格素化策略中具有多重作用. Cu进入晶格后会首先占据Sn空位进而取代晶格中的Sn，同时抑制其他缺陷的形成，有效降低SnSe基体中的缺陷浓度，削弱缺陷引起的载流子散射，从而大幅提高载流子迁移率(图1(a)). 在300 K下，与本征SnSe相比，引入Cu之后载流子迁移率从~250 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$增强到~319 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. 我们也通过热力学理论计算和微观电子显微镜观察，进一步验证了这一效应. 在提升载流子迁移率的同时，Cu的引入并不会对空穴载流子浓度产生不利影响. 当Cu占据Sn空位时，会降低晶体中空位的浓度，进而降低空穴载流子浓度. 然而，随着Cu含量的增加，Cu不会完全填补Sn空位，而是逐步倾向于取代晶格中的Sn位点作为P型掺杂，提升空穴载流子浓度. 综合这两种作

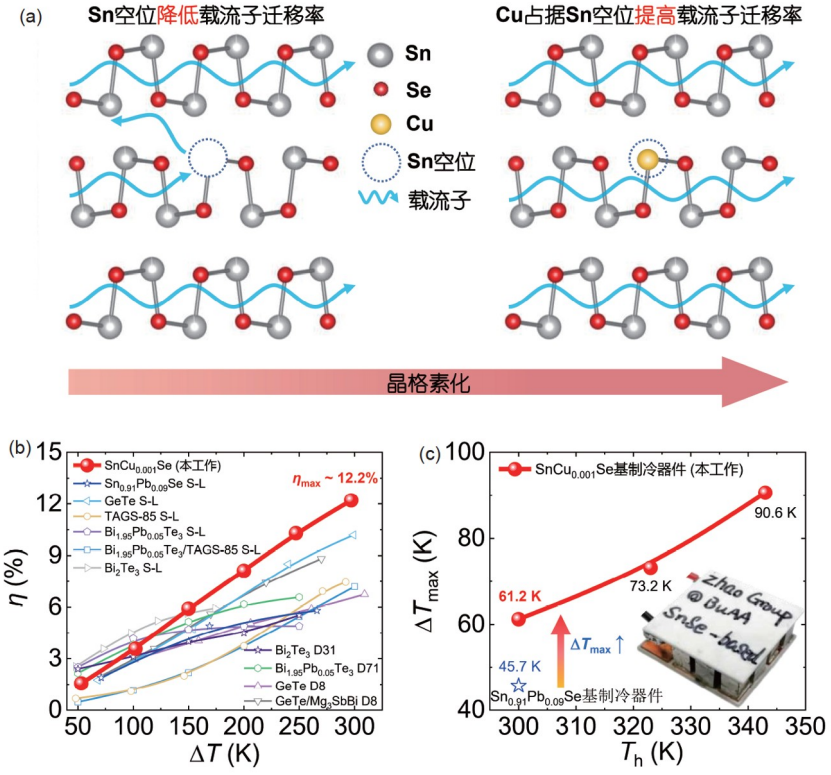


图 1 (网络版彩色)通过晶格素化策略实现高性能温差发电和热电制冷[10]. (a) 在SnSe晶体中，本征的Sn空位会强烈地散射载流子，进而对载流子迁移率产生负面影响. 通过引入微量的Cu来占据这些Sn空位以实现晶格素化并减弱载流子散射，可以显著提高载流子迁移率和热电性能. (b) $SnCu_{0.001}Se$基单臂器件和其他高性能单臂及多对器件(包括$(Bi,Sb)_2Te_3$体系、GeTe体系和$Sn_{0.91}Pb_{0.09}Se$晶体)的发电效率随测试温差ΔT的变化(S-L代表单臂热电器件，Dx代表包含x对P-N对的热电器件). (c) 基于P型$SnCu_{0.001}Se$晶体和N型商用$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$组成的热电制冷器件的最大制冷温差ΔT_{max}随热端温度T_h的变化. 插图给出了所搭建的包含7对P-N对的$SnCu_{0.001}Se$基热电制冷器件. Copyright © 2023, American Association for the Advancement of Science

Figure 1 (Color online) High-performance power generation and Peltier cooling realized through lattice plainification[10]. (a) Intrinsic Sn vacancies in SnSe crystals have negative effects on carrier mobility because they strongly scatter carriers. The lattice plainification strategy, by introducing tiny Cu to fill the Sn vacancies and weaken carrier scattering, leads to much higher carrier mobility and thermoelectric performance. (b) Measured conversion efficiency of $SnCu_{0.001}Se$-based single-leg device as a function of temperature difference ΔT as well as the reported high-performance conversion efficiencies of single-leg and multipair devices, including the $(Bi,Sb)_2Te_3$ system, the GeTe system, and $Sn_{0.91}Pb_{0.09}Se$ crystals (S-L represents the single-leg device, and Dx represents the x-pair device). (c) Maximum cooling temperature difference ΔT_{max} as a function of the hot-end temperature T_h for the thermoelectric cooling device made up of P-type $SnCu_{0.001}Se$ and N-type commercial $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$. The inset is the full-size $SnCu_{0.001}Se$-based thermoelectric cooling device comprising 7 pairs of P-N junctions. Copyright © 2023, American Association for the Advancement of Science

用, 导致了载流子浓度从~4.0×10^{19} cm^{-3}增加到~6.4×10^{19} cm^{-3}. 因此, 在300 K下, 电导率从~1500 S cm^{-1}显著增加到~3047 S cm^{-1}. 此外, 更高的载流子浓度将激活更多的价带参与电输运, 有利于获得更大的塞贝克系数. 电导率和塞贝克系数的协同优化使得在300 K下获得了~100 μW cm^{-1} K^{-2}的超高功率因子(PF), 优于目前大多数P型热电材料的室温PF值. 除此之外, 基于高温同步辐射X射线衍射(synchrotron radiation X-ray diffraction, SR-XRD)获得的晶格参数和原子位置, 我们利用密度泛函理论计算了在引入Cu前后SnSe在不同温度下的电子能带结构. 对比分析电子能带结构随温度变化的趋势, 发现引入Cu有助于促进SnSe多个价带在动量空间和能量空间的对齐效应, 这进一步解耦了材料的载流子迁移率和有效质量[7]. 总之, 通过引入微量的Cu原子, 使SnSe晶格更加完整, 同时还可以促进多价带对齐效应, 这些因素都有助于优化载流子迁移率和塞贝克系数, 从而在宽温域尤其是近室温实现更高的电传输性能. 此外, 由于本征SnSe的强非谐振性, 引入Cu之后的样品仍然保持了很低的热导率. 最终, 在SnSe中引入微量Cu的晶格素化策略实现了电输运和热输运之间的协同优化, 从而在宽温域范围内实现了超高热电性能. 其中, 引入0.001 mol Cu的P型SnSe晶体在300 K时获得了约1.5的室温ZT值和300~773 K温度范围内高达2.2的平均ZT值.

基于获得的高性能P型SnSe晶体样品, 我们进一步进行了热电发电和制冷器件的搭建, 并评估了该器件的温差发电和电子制冷性能. 结果显示, 单臂热电器件在冷热端温差为300 K的条件下, 能够实现~12.2%的发电效率, 这一效率优于目前绝大多数高性能热电材料及其发电器件(图1(b)). 此外, 基于P型SnSe晶体的7对热电制冷器件在热端温度维持在室温附近时, 能够实现约61.2 K的最大制冷温差; 而在热端温度升高至343 K时, 制冷温差进一步提高至~90.6 K(图1(c)). 可以看到, 高于323 K的工作温度下, P型SnSe晶体热电制冷器件表现出比商用Bi_2Te_3器件更为卓越的制冷效果. 需要指出的是, 当前实验得到的转换效率和制冷温差仍不足理论计算值的80%, 这一差距主要来源于SnSe晶体热电器件相对较高的接触电阻以及多对热电器件中P/N粒子横截面积比未达到最优条件, 因此在未来研究中, 优化器件接触层以及粒子几何结构设计是实现器件性能进一步提升的关键. 此外, 除了具有优异的器件发电效率和制冷性能, 高性能P型SnSe晶体还具有成本低廉、原料储量丰富、绿色环保、可加工性较优以及功耗低等多种优势. 因此, 晶格素化策略为开发新型SnSe晶体热电制冷材料和器件提供了重要的应用指导. 此外, 本研究首次提出的晶格素化概念为各类热电材料体系, 尤其是存在大量本征缺陷的热电材料, 提供了解耦近室温电-声输运矛盾的全新研究思路.

致谢 感谢国家自然科学基金(52250090, 51571007, 51772012)、国家重点研发计划(2018YFA0702100)、北京市自然科学基金(JQ18004)、高等学校学科创新引智计划(B17002)和国家杰出青年科学基金(51925101)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, Qin B, Wang D, et al. Solid-state cooling: Thermoelectrics. Energy Environ Sci, 2022, 15: 4527–4541
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 Zhao L D, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. Science, 2016, 351: 141–144
5 Chang C, Wu M, He D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals. Science, 2018, 360: 778–783
6 Su L, Wang D, Wang S, et al. High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling. Science, 2022, 375: 1385–1389
7 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
8 Wu D, Wu L, He D, et al. Direct observation of vast off-stoichiometric defects in single crystalline SnSe. Nano Energy, 2017, 35: 321–330
9 Li X, Lu K. Improving sustainability with simpler alloys. Science, 2019, 364: 733–734
10 Liu D, Wang D, Hong T, et al. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics. Science, 2023, 380: 841–846