

简单晶体结构的硒化锡单晶中实现高热电性能

(中国科学院上海硅酸盐研究所 张文清 编译自 Barbara Goss Levi. *Physics Today*, 2014, (6): 14)

自从发现热电直接转换中的泽贝克效应(Seebeck effect, 又称温差电效应, 1821年)、佩尔捷效应(Peltier effect, 1833年)和汤姆孙效应(Thomson effect, 1855年), 人们逐渐意识到了热电转换技术在量热、发电和制冷等方面的应用。近几十年来, 随着全球能源短缺与环境恶化问题日益突出, 可再生能源的利用受到广泛关注。具有小尺寸、高可靠性、无传动部件、无噪音、无污染等优点的热电转换技术成为材料科学研究热点之一。

限制热电转换技术大规模应用的关键问题在于相对较低的热电器件转换效率, 与传统热机相比仍有很大的差距。提高该转换效率的关键在于寻找具有高热电性能优值($ZT=S^2\sigma T/\kappa$)的材料, 其中, S 为泽贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对

温度, κ 是热导率。三个重要参数 S 、 σ 、 κ 之间相互影响相互制约, 提高热电材料性能优值 ZT 非常困难。

2012年, 西北大学 Kanatzidis 领导的团队发现了碲化铅(PbTe)的 ZT 值有可能达到2.2, Kanatzidis及其同事很受鼓舞, 并开始重点研究PbTe的化学近亲体系, 硒化锡(SnSe)材料为其中之一。结果显示, 在斜方晶系SnSe单晶体的 b 轴方向上的 ZT 值可能高达2.6, 而 c 轴方向可达2.3, a 轴方向则大幅降低至0.8, 报道结果见图1。

单晶和多晶SnSe并非新发现的热电材料。早在20世纪60年代, 研究人员已经研究了这种材料较低温度的热电性能, 但并未发现温度高于700 K后该体系的热电优值随温度上升而迅速提高, 并在923 K达到峰值的特性。1999年后报道的 ZT 值超过2.0的热电材料主要采用超晶格结构, 难以量产实用。硒化锡材料既具有高 ZT 值, 同时价格低廉, 有望给产业界带来巨大冲击。

从硒化锡晶体结构图上可见(图1), 该材料中Sn原子和Se原子之间具有两种不同键合: 在 bc 面上, Sn和Se原子之间

键长较短且键合紧密, 而 a 轴方向上原子之间键长较长且键合疏松。这导致在 b 轴方向上Sn与Se可形成强键—弱键混合的锯齿状曲折的键合情况。Kanatzidis领导的团队认为这样一种强键—弱键混合的键合形态, 可使得该体系具有高的 ZT 值。他们的实验结果似乎也证实了这一设想。温度大于750 K, 材料热电优值随温度变化近乎呈直线上升, 直到923 K达到峰值2.6, 他们猜测, 主要原因在于样品在750 K附近存在一个高温相变。相变后的材料具有更小的带隙, 可能增大了载流子的迁移率, 从而优化了材料的电输运性能。¹⁾

如果该结果能得到证实, 将揭开简单晶体结构材料如硒化锡单晶作为热电材料性能领跑者的面纱, 很多后续工作值得开展。普渡大学科学家 Shakouri 认为, 单晶的合成成本较高, 难以量产, 多晶硒化锡能否实现与单晶相媲美的热电性能亟需验证。加州理工学院 Snyder 教授领导的团队报道称, 他们已经成功制备出了多晶材料, 但通过掺杂优化电热性能并不理想。700 K以下多晶具有与单晶类似特征的输运性能; 但是当温度高于750 K后, 硒化锡样品热稳定性很差, 性能测量不确定性很高。目前, SnSe单晶和多晶作为领跑的热电材料, 其性能的可靠性和稳定性仍需科学家们证实并开展进一步的工作。

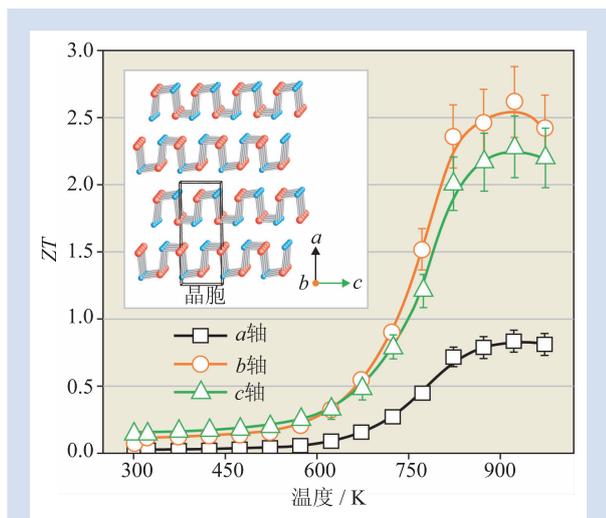


图1 硒化锡单晶不同取向的热电性能优值与温度关系图

1) 实际上, 报道的高 ZT 值主要来自于高温下测得的热导率异常低。——译者注