块体热电材料的研究进展*

张成毅^{1,2} 陈玉标¹ 陈 玲^{1,†}

(1 中国科学院福建物质结构研究所 光电材料化学与物理重点实验室 福州 350002)(2 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 文章重点介绍了现役热电材料(Bi₂ Te₃, PbTe, SiGe)、常见结构类型(方钴矿型,笼合物型,Half-Heusler 合金型,钠钴氧型和 Zn₄ Sb₃型)热电材料及新颖晶体结构类型的热电材料的晶体结构、热电性能、热电性能优化等方 面的最新研究进展.

关键词 无机非金属材料,块体热电材料,热电性能优化,热电材料设计

Recent developments of bulk thermoelectric materials

ZHANG Cheng-Yi^{1,2} CHEN Yu-Biao¹ CHEN Ling^{1,+}

(1 Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics,
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)
(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract A brief overview is given of several types of thermoelectric materials, including the standard $Bi_2 Te_3$, PbTe and SiGe, common structures such as the skutterudites, clathrates, half-Heusler intermetallic compounds, metal oxides and $Zn_4 Sb_3$ -type compounds, as well as types with various new crystal structures. The crystal structure and optimization of the thermoelectric properties of these materials are discussed.

Keywords inorganic nonmetallic materials, bulk thermoelectric materials, optimization of thermoelectric property, design of thermoelectric materials

1 引言

热电材料是一种能利用泽贝克(Seebeck)效应, 佩尔捷(Peltier)效应和汤姆孙(Thomson)效应实现 热能与电能之间相互转换的无机半导体材料.热电 材料可应用于热电发电和热电制冷两个领域.热电 发电是利用 Seebeck 效应将热能转换为电能,而热 电制冷则利用 Peltier 效应,通过电能驱动实现热 量从冷端向热端的输运.相对于传统热机发电机, 热电发电机的效率比较低,但热电发电装置联接紧 凑,无机械转动部件,工作无噪声,使用寿命长.热 电发电机目前主要是用作深太空探测的唯一电源, 还可用于水下油管阴极保护、无人看护灯塔照明等 方面.当前,人们还在积极研究如何将热电材料应 用于汽车尾气回收、家庭热电联产和日用商品等民 用领域. 日本久保田公司开发出一种热电转换装置,能把 300℃以下的低品位废热转换为电能,当 热电材料温差为 260℃时,发电功率可达 640W. 而 热电制冷相对于传统的机械式压缩制冷有以下优 点:热电制冷装置重量轻;无机械转动部件,因此工 作无噪音;通过调节工作电流可实现制冷速率精密 控制;改变电流方向可实现制冷与制热之间的切换, 但其缺点是制冷效率比较低. 热电制冷已被用于精 密电子设备、医疗器械等的定点精密制冷领域.

热电材料性能常用无量纲常数 ZT 来评价,材料的 ZT 值越大,热电转换效率越高. ZT 值的定

† 通讯联系人. Email: chenl@fjirsm. ac. cn

^{*} 国家自然科学基金(批准号:90922021;20803080)、中国科学院 知识创新工程(批准号:KJCX2-YW-H20;CXJJ-11-M71)资助项 目

²⁰¹⁰⁻¹¹⁻⁰⁵ 收到

义表达式为 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$,而相应的热电转换效率 η 表达式为

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{\rm h}} \cdot \frac{(1+ZT)^{1/2}-1}{(1+ZT)^{1/2+}T_{\rm c}/T_{\rm h}}$$

其中 S 和 σ 分别为 Seebeck 系数和电导率, κ 为热导 率, $\Delta T = T_h - T_c$, $T = (T_h + T_c)/2$, T_h 和 T_c 分别为 热端温度和冷端温度. 从热力学角度来讲, ZT 值并没 有上限^[1], 但目前实用热电材料的 ZT 值只有 0.8 左 右,可实现的工作效率约为 5%, 所以热电材料的性 能还具有很大的提升空间. 从 ZT 值表达式可以看 出,可通过提高 S, σ 和降低 κ 来实现 ZT 值的增大, 但 这三者并非独立可调, 如何使三者协同作用, 以增大 ZT 值, 这是热电材料研究的瓶颈问题. 由于热电优值 ZT 与材料的散射参数、能量态密度、载流子有效质量 及费米能级、热导率等有关, 因此可针对性地设计一 些特殊晶体结构类型的材料, 如"声子玻璃和电子晶 体(phonon-glass and electronic-crystal, PGEC)"等, 或通过对材料进行掺杂优化、纳米化、形成固溶体等 手段来实现热电优值的提升.

在 20 世纪 90 年代以前,热电材料的研究主要 集中于一些金属合金半导体体系,如 Bi₂Te₃, PbTe, Si-Ge等.人们主要通过掺杂、合金化等手段 来提高材料的热电性能. 1993 年,L.D. Hicks 等 人^[2]首次提出了纳米热电材料的概念,近 10 年来, 纳米材料和纳米复合材料等新型热电材料获得了较 大进展,成为热电研究领域的另一热点方向. 90 年 代后期,Slack 等^[3]提出了 PGEC 概念,即理想热 电材料的电学性能如同晶体,而热学性能如同玻 璃.人们相继发现了诸如填充方钻矿、笼合物等具 有笼状结构的新型热电材料,这方面的研究也是目 前热电材料研究领域的热点方向之一.

本文主要介绍块材热电材料的研究进展,主要 对象包括硫族化合物、方钴矿、笼状化合物、Half-Heusler 合金、金属氧化物、β-Zn₄Sb₃ 合金、新颖晶 体结构类型热电材料等.

2 块体热电材料研究进展

2.1 现役热电材料

2.1.1 Bi2 Te3 基热电材料

Bi₂ Te₃ 属于六方晶系,空间群为 R3m,每个单 胞含有 15 个原子,其结构呈现 2 维层状结构特点, 具有很强的各向异性,其晶体结构如图 1 所示. Bi₂ Te₃ 基热电材料是在室温下性能最好的热电材 料,也是商业化应用最广泛的材料,主要用于制作 半导体制冷片. Bi₂ Te₃ 室温时的 ZT 值为 0.6.



Bi₂Te₃基合金的热电性能可调参数较多,如合 金化元素 Se, Sb 的比例, 掺杂元素 Sn, Pb, I 和 Br 等的掺杂量,等等.最近,Yamashita 等人运用布里 奇曼法在(Bi_{0.25} Sb_{0.75})₂ Te₃ 中掺入过量(8wt%)的 Te,得到 p 型材料,在 Bi2(Te0.94 Se0.06)3 中掺入 0.07wt%的 I, 0.02wt%的 Te, 0.03wt%的 CuBr, 得到 n 型材料. 这两种材料在 308K 下的 ZT 值分 别达到 1.41 和 1.13,比商用材料的 ZT 值分别提 高了近2倍[4]. Zhou Yanfei 等人研究了重力对 Bi₂ Te₃ 基合金体系的影响,发现在太空中生长的晶 体具有更好的各向同性,他们在 Bi₂ Se_{0.21} Te_{2.79} 中掺 入0.08wt%Tel₄,获得 n 型材料,其 ZT 值在 300K 下达到 1.14,相对于在地面生长的晶体高出 29%^[5,6]. S. V. Ovsyannikov 等人对 p 型 Bi₂Te₃ 和 p型In_xBi_{2-x}Te₃的功率因子与压力之间的关系研 究表明,压力增大会导致电子结构发生变化,从而 使功率因子存在极大值[7].研究也表明,含纳米晶 的 Bi₂ Te₃ 基块体复合热电材料在 373K 下的 ZT 值 达到了 1.4^[8].

2.1.2 PbTe基热电材料

PbTe 是中温热电材料(600—800K),其禁带 宽度约为 0.32eV,熔点为 923°C,具有 NaCl 型晶 体结构. PbTe 的高温稳定性较差,Pb 易挥发,可 造成环境污染,这些缺点制约了该材料的应用.目 前,商用材料多为 PbTe 基固溶体,由于固溶体晶 格中存在短程无序,从而可以增加对声子的散射, 显著降低晶格热导率,有关 PbTe 基热电材料掺杂 方面的研究,文献[9]已经进行了详尽的综述.最 近,Heremans 等人研究发现,PbTe 材料中掺入 Tl

· 720 ·

金属能改变费米能级周围的态密度,从而提高 *ZT* 值,例如掺入 2atomic% Tl 的 PbTe 为 p 型半导体, 在 773K下 *ZT* 值达到 1.5,比基材 *ZT* 值提高了近 一倍^[10]. PbTe 基纳米复合热电材料也是当前的研 究热点之一,例如,K.F. Hsu 等发现,立方相 $Ag_n Pb_m M_n Te_{m+2n} (M=Sb,Bi) 中存在富含 Ag 和 Sb$ 的量子点,n型 $AgPb_{18} SbTe_{20} 在 800K 时的$ *ZT*值高达 2.2,在 600—900K 温度区间,该类材料的*ZT*值比其他热电材料大.他们认为,*ZT*值的提升是由于材料中存在量子点效应^[11].

2.1.3 SiGe 基热电材料

由于 Si 和 Ge 都具有很高的热导率(在 300K下 分别为 145Wm⁻¹K⁻¹和 64Wm⁻¹K⁻¹),因此它们本 身不是好的热电材料.但将 Si 和 Ge 形成固溶体合金 后其热导率会大大降低,如 Si_{0.7}Ge_{0.3}在室温下热导率 大约为 5Wm⁻¹K⁻¹.SiGe 基材料是目前研究比较成 熟的一类高温热电材料,在 1000K时,其 *ZT* 值接近 1.美国已将其应用于深空探测的放射性同位素温差 发电器(RTGs)^[12].当前,该体系主要利用掺杂和纳 米化手段试图进一步优化其热电性能.例如,有研究 表明,对 SiGe 基材料掺入第15 族元素,如 P,As 等, 可制得 n 型材料;掺入第 13 族元素,如 B,Al,Ga 等, 可制得 p 型材料.在 1173K条件下,n型纳米 SiGe 材 料的 *ZT* 值可达 1.3^[13], p 型纳米 SiGe 材料的 *ZT* 值 亦可达到0.95^[14].

2.2 常见结构类型块体热电材料

2.2.1 方钴矿(skutterudite)

方钴矿是一大类通式为 AB_3 的化合物(其中 A=Ir,Co,Rh等;B=P,As,Sb等). 它具有复杂的 立方晶体结构,空间群为 $Im\overline{3}$. 单胞内含有 8 个 AB_3 分子,A原子形成 8 个立方笼型框架,其中有 6 个立方笼被 4 个 B 原子组成的四元环所占据,其 余 2 个立方笼没有原子占据,形成空位,如图 2 所 示.方钴矿化合物的原子质量较大,空穴迁移率较 高,热导率也高,如在室温下,CoSb₃ 的导热系数比 Bi₂Te₃ 高 7 倍,达到 10Wm⁻¹K⁻¹.

提高方钴矿热电优值的方法主要有 2 种:(1)形 成置换型方钴矿;(2)掺杂形成填充型方钴矿.置换 型方钴矿是指用等原子取代二元方钴矿中的阳离子 或阴离子,形成三元固溶体.由于固溶缺陷而产生晶 格缺陷会降低热导率,从而可以提高方钴矿的热电优 值.三元方钴矿和二元方钴矿是同构的,其阴离子位 可以被一对来自第 14 族和第 16 族元素等电子取代, 如 CoGe_{1.5}S_{1.5}^[16]和 CoSn_{1.5}Se_{1.5}^[17],或其阳离子被一



图 2 方钴矿结构图(蓝色球代表 A 原子,黄色球代表 B 原子, 红色球代表空位,四边形代表 B 原子形成的面链,见《物理》网刊 彩图,下同)^[15]

对来自第8族和第10族元素等电子取代,如 Fe₂Pd₂Sb₁₂^[18]和Ru_{0.5}Pd_{0.5}Sb₃^[19].Peng等人通过机 械合金化法制备Co_{4-x}Fe_xSb₁₂($x \le 1$)置换型方钴矿, 随着x的增加,样品的电阻率和Seebeck系数不断 下降,热导率下降更为明显,ZT值不断增加.当 x=0.65和温度为773K时,p型Co_{3.35}Fe_{0.65}Sb₁₂有 最大的ZT值,为0.32^[20].

如果在 Sb 组成的笼状空洞中填充原子,这些 填充原子可以有效地提高点缺陷散射以及声子共振 散射,从而降低材料的热导率[21].如在方钴矿中掺 入5%的 La^[22]或 Ce^[23],热导率降低大约 50%. Nolas 等发现,当方钴矿中的空隙被部分填充时, 在 Seebeck 系数不发生明显改变的情况下,热导率 可能降低至原来的 1/10 或 1/20^[24]. Shi X 等人研 究发现,杂质填充比例限制不仅受基质原子与杂质 之间的相互作用影响,而且还由杂质与基质原子形 成的第二相决定[25],由于稀土原子、过渡元素等重 元素在散射声子方面相对于轻原子更有优势,因此 一直是填充方钴矿型材料的主要掺杂元素,但最近 研究发现,低价态原子(如碱金属、碱土金属等)也能 提高方钴矿基材料的热电性能.复合填充型方钴矿 材料是指材料中的掺杂原子为2种以上不同的原 子. 多种掺杂原子不仅可以引入不同波长的声子, 散射作用可能比单一原子填充更强,从而降低热导 率;而且可以调制载流子性质(包括载流子类型、浓 度、迁移率等)^[26].复合填充 n型 Ba_rYb_vCo₄Sb₁₂在 800K下的 ZT 值达到 1.36,比单元素 Ba 填充方钻 矿(在 850K 下 ZT 值的最大值为 1.1)要高^[27].

2.2.2 笼合物(clathrates)

1965年,Cros等人合成了 Na₈Si₄₆和 Na_xSi₁₃₆, 并提出笼合物的导电率和 Seebeck 系数会有较好的 数值,但这一发现并没有受到热电材料领域的重 视^[28.29]. 直到 1998年, Nolas 等人^[30]制备了 I 型锗 基笼合物 Sr₈Ga₁₆Ge₃₀样品, 并在室温下测得其 *ZT*值为 0.25. 笼合物才作为一类具有很好发展前 景的热电材料为人们所重视.

大多数的笼合物为 I 型笼合物, 以第 13 族或第 14 族原子作为骨架原子, 碱金属或碱土金属作为客体阳离子. I 型笼合物的一般通式为 A_8E_{46} (A=Na,K,Ba;E=Al,Ga,In,Si,Ge,Sn). II 型笼合物理想分子式是 $A_{24}E_{136}$, 其中 A 和 E 代表的元素和 I 型笼合物相同, 此外还有一些其他类型的笼合物^[31].

I型笼合物属于立方晶系,空间群为 Pm3n,单胞结构中包含了2个十二面体和6个十四面体,十四面体和十二面体之间通过共面链接(如图3所示),两种多面体内均填充有碱金属或碱土金属作为客体阳离子.一方面,由于笼合物客体阳离子的振动并散射声子,从而降低了材料的晶格热导率;另一方面,框架原子的强成键作用使其具有较好的导电性能,因而笼合物可望得到较高的 ZT 值.



图 3 I型笼合物结构图(红色原子的晶体学位置为 2*a* 位,黑色原 子的晶体学位置为 6*c* 位,黄色原子的晶体学位置为 24*k* 位,绿色 原子的晶体学位置为 6*d* 位,蓝色原子的晶体学位置为 16*i* 位)^[32]

Nolas 等^[30]制备的 n 型 Sr₈Ga₁₆Ge₃₀样品在室温 时的 ZT 值仅为 0.25,但导电性随 Ga 与 Ge 原子比例 的改变而变化.理论计算表明,在 700K 时,其 ZT 值 可大于 1. Saramat 等人通过丘克拉斯基(Czochralski) 方法合成了 n 型 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀单晶,其在 900K 时的 ZT 值达到了 1.35,1100K 时的 ZT 值达到了1.63^[33]. Martin 等人^[34]发现,用 20%的 Si 取代 Ge,电导率可 以降低 75%. Shi Xun 等人通过改变 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 框架 原子 比 例 得 到 的 Ba₈Ni_{0.31} Zn_{0.52} Ga_{13.06} Ge_{32.2},在 1000K 时的 ZT 值达到了 1.2^[35].

1999年,Cohn等人研究认为,位于笼合物笼中 的客体离子由于振动产生的低频声子与骨架原子产 生相互作用,导致共振散射,从而降低了材料的热导 率^[36].Sales等利用原子位移参数研究发现,位于笼 中的"振子"确实具有较大的振动参数,能诱发低频 声子,降低声子的速度,从而降低材料的热导率^[37]. 复合填充可能更有利于热导率的降低,这是因为一 种填充原子有 3 个不同的共振散射频率,引入 2 种 填充原子就会有 6 个不同共振散射频率,从而对声子 的散射更强,更有利于降低晶格热导率.唐新峰等人 合成双原子填充 Yb_xBa_{8-x}Ga₁₆Ge₃₀系列笼合物,研究 发现,热导率随 x 增加而减小,Yb_{0.5}Ba_{7.5}Ga₁₆Ge₃₀在 950K下的 ZT 值达到 1.1^[38].

对于其他类型的笼合物研究还较少,但其他类型笼合物中不乏一些热电性能很好的化合物^[39]. 2.2.3 Half-Heusler 合金

Half-Heusler(HH)合金是一类具有 MNiSn (M=Zr,Hf,Ti)结构的材料,它是由两个相互穿插 的面心立方和一个位于中心位置的简单立方构成 的,空间群为F43m,图4给出了TiNiSn的结构图. HH合金的通式为XYZ,其中X和Y为过渡金属, Z为主族元素^[40].在高于室温的条件下,HH合金 具有半导体性能,禁带宽度为0.1—0.5eV,在室温 条件下,Seebeck系数很大,导电率也很高^[41].HH 合金是一类很有开发潜力的中温热电材料.Yang Jiong等人基于电子传输性质的理论计算,预测 p型 的 Co-,Rh-和 Fe-HH 材料,n型 LaPdBi HH 材料 可能会有较好的热电性质^[42].

未掺杂的 *M*NiSn 材料的 *ZT* 值为 0.4 左 右^[43]. 而掺杂的(Zr_{0.5} Hf_{0.5})_{0.5} Ti_{0.5} NiSn_{1-y}Sb 材料 在 700K 时的 *ZT* 值已高达 1.4,是迄今为止 HH 体 系中的最高 *ZT* 值^[44].



2.2.4 金属氧化物

金属氧化物是一个新兴的热电材料体系,其优 点是:可在氧化气氛里长期高温工作,高温性能稳定; 大部分金属氧化物不含毒性化学元素,对人体及环境 无害;制备工艺简单,少含或不含稀有金属元素,成本 费用低.1997年,Terasaki等^[45]发现NaCo₂O₄单晶具 有高热电性,随后研究表明,Ca-Co-O系^[46]以及 Tl-Sr-Co-O系^[47]等具有类似的性能.

NaCo₂O₄ 由共棱八面体 CoO₂ 子层以及 CoO₂ 层间无规则占据的 Na 原子层堆垛而成. NaCo₂O₄ 系以及其他错配层氧化物的晶体结构都是由共棱八 面体 CoO₂ 子层与岩盐(rock salt,RS)结构子层沿 *c* 轴堆垛而成. 这些层有共同的晶格常数 *a*,*c*,*cb* 轴 方向存在不同程度的点阵错配. Co 原子在共棱畸变 的八面体中心形成 2 维三角形晶格;在两层 CoO₂ 八面体层之间,Na 原子无规则地占据 50%的位点. 其晶体结构如图 5 所示.



图 5 六方相 NaCo₂O₄ 结构图

NaCo₂O₄ 单晶在 300K 时的功率因子为 50 μ Wcm⁻¹K⁻²,其*ZT*值在800K时大于1^[48].研究 表明,[CoO₂]^{0.5-}层是强关联的电子系统,起着传导 载流子的作用,而插层的 Na 离子则引入无序度,降 低了化合物的热导率^[49.50].但当温度超过1100K 时,由于 Na 的挥发,该材料的应用受到限制.因此, 开发其他层状结构的过渡金属氧化物是一个新的热 电材料研究方向.

CaCo₂O₄ 与 NaCo₂O₄ 相似,也是层状结构.其 热电性质与 NaCo₂O₄ 相当,并且在 1000K 以上,在 空气和氧气中,仍然保持性能稳定.在 Ca₂Co₂O₅ 氧 化物中,通过掺杂 Bi 取代部分 Ca,即形成 p 型 Ca_{2-x}Bi_xCo₂O₅ (x = 0 - 0.75)氧化物^[51],发现其在 1000K 时的 Z 值($Z = S^2 \sigma/\kappa$)达到 1.2×10⁻⁴ K⁻¹,优 于 NaCo₂O₄.

2.2.5 β-Zn₄Sb₃

β-Zn₄Sb₃ 是一类很好的 p型中温热电材料 (300—670K)^[52],具有复杂的菱形六面体结构,空间 群为 $R_{3}C$,单胞中只有 12 个 Zn 原子和 4 个Sb 原子 具有确定的位置,另外 6 个位置出现 11% Zn 与 89%Sb 原子的共同占据现象^[53,54].β-Zn₄Sb₃ 合金 材料的最高 ZT 值为 1.3^[52],可与中温热电材料 PbTe 相媲美,但β-Zn₄Sb₃ 价格低廉且不含有毒元 素.尽管如此,β-Zn₄Sb₃ 的物理性质并不是很好,在 其熔点 841K 时已完全分解为 ZnSb 和 Zn^[55,56].研 究表明, 掺入 Si^[57], Fe^[58], Se^[59]的 β-Zn₄Sb₃ 基材料 在 300K 条件下, 相对于纯 Zn₄Sb₃, ZT 值能提高 30%左右; 掺入 Cd 可以提高其热稳定性^[60].

2.3 新颖结构类型热电材料

Tritt 等人^[61-64]综合分析大量的研究结果,提 出理想的热电材料应具有以下特征:(1)费密能级周 围的能带应具有大的波动性;(2)原子序数大,且具 有大量的自旋轨道耦合;(3)结构具有高度的各向异 性或高的对称性;(4)材料中骨架元素间的电负性相 差不大;(5)材料具有大的晶胞体积;(6)材料具有的 能隙 $E_{g}=10k_{B}T,T$ 是实际热电工作温度,即在室 温下,能隙一般要小于 0.3eV.基于这些共识,对新 颖晶体结构的热电材料的设计和合成,已成为热电研 究领域重要的方向之一.代表性化合物有CsBi₄Te₆, 新型 Sb 基笼合物等.

2.3.1 CsBi₄Te₆

CsBi₄Te₆ 是由 2 维[Bi₄Te₆]⁻ 层和位于层间的 孤立阳离子 Cs⁺ 组成,该结构具有很强的各向异性 特征,其结构如图 6 所示^[65].该层状结构可以看成 是在二元 Bi₂Te₃ 结构中引入 Cs 原子,由于 Cs 的化 学裁剪作用,CsBi₄Te₆ 与 Bi₂Te₃ 差异很大,在层内 存在 Bi-Bi 键,同时沿着层内方向,化合物具有显 著的导电性,能带宽度为 0. $3eV^{[66]}$,仅为 Bi₂Te₃ 的 一半.在 CsBi₄Te₆ 中掺入 0. 02—4. 0mol%不等的 SbI₃,或 BiI₃, CuCl, SnTe, In₂Te₃, Sb, Bi, Sn, Zn, Mg, Te, Ge, Pt, Pr 等可形成 p 型或 n 型材料. 掺入 Bi 或 Sb 元素更容易形成 p 型材料,而掺入 Sn, Zn, Mg,Ge, Pr 或过量的 Te 则得到 n 型材料. 掺杂 SbI₃ 形成的 p 型 CsBi₄Te₆ 热电材料在 225K 时的 *ZT* 值 为 0. $82^{[65]}$,掺入 0. 3%BiI₃ 的 p 型 CsBi₄Te₆ 热电材料 在 147K 下功率因子达到 45μ W/cm·K^[67].



图 6 CsBi₄Te₆ 结构图

2.3.2 新型 Sb 基笼合物

最近,德国的《应用化学》杂志上报道了首例锑 基 I 型笼合物,其分子式为 Cs₈M₁₈ Sb₂₈ (M = Cd, Zn),其骨架原子为 Zn/Cd 和 Sb 原子^[68].该化合物 的合成是利用过渡金属 M(Zn 和 Cd)与 Sb 电负性 的差别:M 原子的外层电子比四配位 Si 原子少2 个 电子,而 Sb 原子的外层电子则比 Si 原子多 1 个电 子.因此,化合物中各原子的表观价态可以表示为 Cs^+ , M^{2-} ,Sb⁺,当Cs:M:Sb=8:18:28时,Cs₈Cd₁₈Sb₂₈ 可以达到电荷平衡.该化学式与实验值 Cs₈Cd_{18.5(6)} Sb_{27,4(9)}和 Cs₈Cd_{17,6(5)}Sb_{28,8(6)}非常接近. 从晶体学角 度来说,该化合物中有2种类型的客体Cs原子位于 多面体的中心(晶体学位置为 2a 和 6c), 骨架原子 则由 3 个不同类型的晶体学位置(6c,16i和 24k)组 成. 在 2 个化合物中,详细的晶体学位置的元素占据 情况却是不一样的. 例如在 Cs₈Cd₁₈Sb₂₈中,6c 和 16i 位置分别被 Cd1 或 Sb1 完全占据,24k 被 Cd2 和 Sb2 共同占据;而在 Cs₈Zn₁₈Sb₂₈中,上述 3个位置均被 Cd和Sb共同占据.这种统计占有的现象在绝大多 数笼合物中都有发现,因此这带来的一个问题就是, 笼合物准确的化学计量比是不确定的. 以 Cs₈Cd₁₈ Sb₂₈为例,由于Cd-Cd键的共价性小于Cd-Sb 键,为了使得十二面体的能量最小化,那么在十二面 体中最好不要形成Cd-Cd键,由此推出,在每个十 二面体中,基本组成单元五边形含 Cd 数最多只能 为2个,进而每个十二面体最多只能含有8个Cd原 子.这个比例在新近发现的新颖的三元锑化物 Rb16 $Cd_{25,39(3)}Sb_{36}$ ^[69]中得到证实.该锑化物属于正交晶系, 空间群为 Cmcm,其结构主要特征是十二面体笼形成 的无限链,相邻的4条笼链围成一个沿 c 轴方向的通 道,Rb1填充在十二面体 Cd₈Sb₁₂的中心,而 Rb2 和 Rb3 填充在通道中(见图 7). 与 I 型笼合物中含有2 种 不同类型的、相互紧密融合的多面体不同,化合物 Rb16Cd25.9(3)Sb36的多面体是单一的十二面体,这些十 二面体通过对面的五边形共面连接形成沿着[001]方 向的笼链.在 466K 下,冷压的 Rb16 Cd25.39(3) Sb36 的 ZT 值达到0.04,该值与方钴矿的本征值相当.若能够提 高样品的致密度或对化合物进行掺杂等,预计 Rb₁₆ Cd25, 39(3) Sb36 基材料的 ZT 值将进一步提高.



图 7 化合物 Rb₁₆Cd_{25.39(3)}Sb₃₆沿 c 轴方向的结构图(黄色原子 为 Rb,红色原子为 Cd,蓝色原子为 Sb)^[69]

另外,设计合成对于化合物中笼的尺寸大小也 有一定的调节能力.例如近期报道的富铜锑化物 BaCu_{7.31}Sb₅^[70].该化合物为首例 BaNi₉P₅型锑化 物,空间群为 P6(3)/mmc.化合物的阴离子骨架是 由 30 个原子组成的 Cu₁₈ Sb₁₂ 构成的,笼中填充 Ba 原子.如图 8 所示,每个 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼通过共用6 个 菱形面 Cu₂ Sb₂ 与周围的 6 个 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼连接形成 Ba 原子的六边形层.而每个 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼又通过共用 上下对称的六边形面 Cu₃ Sb₃ 沿着 *c* 轴方向堆积,形 成 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼链.研究发现,该化合物中由于 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼链的紧密融合,使得化合物呈现出良好的金 属导体性质,如何让 Cu₁₈ Sb₁₂ 笼链相对疏松地连接, 从而使得化合物的导电性降低,进而获得具有良好 热电性能的化合物,这是下一步的努力方向.



图 8 BaCu_{7.31}Sb₅ 沿 c 轴方向的结构图(绿色原子为 Ba,蓝色 原子为 Cu,黄色原子为 Sb)^[70]

3 结束语

热电材料作为一种新型能源材料,有望在缓解世 界能源和环境污染间的矛盾方面作出积极的贡献,因 此热电材料研究正迎来一个高速发展的机遇.但目前 热电材料的广泛应用受到材料的转换效率低这个关 键问题的限制.热电材料研究的几个热点方向是,对 现役材料(Bi₂ Te₃,PbTe,SiGe)的掺杂优化,源头创新 地寻找新颖热电材料,开发纳米复合热电材料,加深 对电子、声子协同增强微观机制的认识等.

参考文献

- [1] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T *et al*. Nature, 2001, 413;597
- [2] Hicks L D, Dresselhaus M S. Phys. Rev. B, 1993, 47:16631
- [3] Slack G A. CRC handbook of thermoelectrics. Florida: Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. 407
- [4] Yamashita O, Tomiyoshi S, Makita K. J. Appl. Phys. , 2003, 93:368
- [5] Jiang J. Chen L D. Bai S Q et al. J. Cryst. Growth, 2005, 277: 258
- [6] Zhou Y F, Li X Y, Bai S Q et al. J. Cryst. Growth, 2010, 312:775
- [7] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Vorontsov G V et al. J. Appl. Phys. ,2008,104:053713
- [8] Poudel B, Hao Q, Ma Y et al. Science, 2008, 320:634
- [9] Dughaish Z H. Phys. B: Condens Matter, 2002, 322:205
- [10] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S et al. Science, 2008,

321**:**554

- [11] Hsu K F, Loo S, Guo F et al. Science, 2004, 303:818
- [12] El-Genk M S, Saber H H, Caillat T. Energy Convers. Manage. ,2003,44:1755
- [13] Wang X, Lee H, Lan Y et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 193121
- [14] Joshi G, Lee H, Lan Y C et al. Nano Lett. ,2008,8:4670
- [15] He T, Chen J, Rosenfeld H et al. Chem. Mater, 2006, 18:759
- [16] Vaqueiro P, Sobany G G, Stindl M. J. Solid State Chem., 2008,181,768
- [17] Laufek F, Navratil J, Plasil J et al. J. Alloys Compd., 2009, 479:102
- [18] Navratil J, Laufek F, Plechacek T et al. J. Alloys Compd., 2010.493:50
- [19] Caillat T, Kulleck J, Borshchevsky A et al. J. Appl. Phys., 1996,79:8419
- [20] Peng J Y, Yang J Y, Song X L et al. J. Alloys Compd. ,2006, 426:7
- [21] Nolas G S, Fowler G, Yang J. J. Appl. Phys., 2006, 100: 043705
- [22] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. Phys. Rev. B, 1998, 58:164
- [23] Morelli D T, Meisner G P, Chen B X et al. Phys. Rev. B, 1997, 56: 7376
- [24] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Annu. Rev. Mater. Sci, 1999,29:89
- [25] Shi X, Zhang W, Chen L D et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 185503
- [26] Xi L L, Yang J, Zhang W Q et al. J. Am. Chem. Soc. , 2009, 131:5560
- [27] Shi X, Kong H, Li C P et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 122103
- [28] Kasper J S, Hagenmul P, Pouchard M et al. Science, 1965, 150:1713
- [29] Cros C, Pouchard M, Hagenmuller P. J. Solid State Chem., 1970,2:570
- [30] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A et al. Appl. Phys. Lett., 1998,73:178
- [31] Mudryk Y, Rogl P, Paul C *et al*. Phys. Rev. B; Condens Matter, 2003, 328:44
- [32] Condron C L, Kauzlarich S M. Inorg. Chem. ,2007,46:2556
- [33] Saramat A, Svensson G, Palmqvist A et al. J. Appl. Phys., 2006,99:3708
- [34] Martin J, Nolas G, Wang H et al. J. Appl. Phys. , 2007, 102: 103719
- [35] Shi X, Yang J, Bai S et al. Adv. Funct. Mater. ,2010,20:755
- [36] Cohn J L, Nolas G S, Fessatidis V et al. Phys. Rev. Lett., 1999,82:779
- [37] Chakoumakos B C, Sales B C, Mandrus D G et al. J. Alloys Compd. ,2000,296:80
- [38] Tang X F, Li P, Deng S K et al. J. Appl. Phys. , 2008, 104: 013706

- [39] Kim J. Okamoto N. Kishida K *et al*. Acta Mater. , 2006, 54: 2057
- [40] Bentien A, Pacheco V, Paschen S et al. Phys. Rev. B, 2005, 71:165206
- [41] Bhattacharya S, Pope A, Littleton IV R et al. Appl. Phys. Lett. ,2000,77:2476
- [42] Yang J, Li H M, Wu T et al. Adv. Funct. Mater. , 2008, 18: 2880
- [43] Muta H, Kanemitsu T, Kurosaki K et al. J. Alloys Compd., 2009,469:50
- [44] Shutoh N, Sakurada S. J. Alloys Compd., 2005, 389:204
- [45] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Phys. Rev. B, 1997, 56: 12685
- [46] Maignan A, Michel C, Masset A et al. Eur. Phys. J. B, 2000, 15:657
- [47] Hebert S, Lambert S, Pelloquin D et al. Phys. Rev. B, 2001, 64:172101
- [48] Fujita K, Mochida T, Nakamura K. Jpn. J. Appl. Phys. ,2001, 40:4644
- [49] Satake A, Tanaka H, Ohkawa T et al. J. Appl. Phys. ,2004, 96:931
- [50] Shikanoa M, Funahashi R. Appl. Phys. Lett. ,2003,82:12
- [51] Li S, Funahashi R, Matsubara I et al. J. Mater. Sci. Lett., 2000,19:1339
- [52] Caillat T, Fleurial J, Borshchevsky A. J. Phys. Chem. Solids, 1997,58:1119
- [53] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E et al. Nature Materials, 2004, 3:458
- [54] Cargnoni F, Nishibori E, Rabiller P et al. Chem. Eur. J., 2004,10:3861
- [55] Mozharivskyj Y, Janssen Y, Harringa J L et al. Chem. Mater., 2006, 18, 822
- [56] Zhang L T, Tsutsui M, Ito K et al. J. Alloys Compd. ,2003, 358;252
- [57] Pan L, Qin X Y, Xin H X et al. Solid State Sci., 2010, 12: 1511
- [58] Pan L, Qin X Y, Xin H X et al. Intermetallics, 2010, 18:1106
- [59] Pan L, Qin X Y, Liu M. Solid State Sci. ,2010,12:257
- [60] Pedersen B L, Yin H, Birkedal H et al. Chem. Mater. ,2010, 22:2375
- [61] Tritt T M. Science, 1996, 272:1276
- [62] Tritt T M. Science, 1999, 283: 804
- [63] DiSalvo F J. Science, 1999, 285:703
- [64] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G et al. Int. Mater. Rev. ,2003,48:45
- [65] Chung D Y, Hogan T, Brazis P et al. Science, 2000, 287:1024
- [66] Luo W, de Almeida J S, Osorio-Guillen J M et al. J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69:2274
- [67] Chung D Y, Hogan T P, Rocci-Lane M et al. J. Am. Chem. Soc. ,2004,126:6414
- [68] Liu Y, Wu L M, Li L H et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48:5305
- [69] Zheng W Z, Wang P, Wu L M et al. Inorg. Chem., 2010, 49: 5890
- [70] Zheng W Z, Wang P, Wu L M et al. Inorg. Chem. , 2010, 49: 7491