第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200787

综 合 评 述

亚晶格导电通道与新型热电材料高通量筛选

姚明佳[1]，席丽丽[1]，杨 炯[1]，孙永兴[1]，李若曦[1]，张文清[1,2]

(1. 上海大学，材料基因组工程研究院，上海 200444；
2. 南方科技大学，物理系和深圳量子科学与工程研究院，广东 深圳 518055)

摘 要：介绍了硫族类金刚石体系、ABX_2型类金刚石体系和 Cu_2Se 热电材料中的亚晶格导电通道的基本特征。同时，利用近年来本组发展的高通量筛选手段和电热输运计算方法，对于类金刚石结构体系进行了新体系热电性能的预测，得到了 ZT>1.0 的新型热电材料。大数据方法的运用也进一步揭示了类金刚石结构体系中普遍存在的亚晶格导电通道。

关键词：高通量；热电材料；导电通道；类金刚石结构体系；亚晶格
中图分类号：N34 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)02–0229–10
网络出版时间：2020–12–31

High-throughput Research and Conductive Network of Thermoelectric Materials

YAO Mingjia[1], *XI Lili*[1], *YANG Jiong*[1], *SUN Yongxing*[1], *LI Ruoxi*[1], *ZHANG Wenqing*[1,2]
(1. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. Department of Physics and Shenzhen Institute for Quantum Science & Technology, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract: This paper introduced the basic properties of the sub-lattice conductive network in chalcogenide diamond-like, ABX_2-type diamond-like and Cu_2Se thermoelectric materials. In our recent work, we developed the high-throughput screening method and electrical/thermal transport calculation methods. A novel thermoelectric material with ZT>1.0 was obtained when these methods were used to predict the thermoelectric performance of the diamond-like thermoelectric materials. Based on the data calculated by the methods, the sub-lattice conductive network is ubiquitous in the diamond-like structure system.

Keywords: high-throughput; thermoelectric materials; conductive network; diamond-like structure system; sub-lattice

21 世纪以来，环境污染和能源短缺问题成为人们关注的焦点。不可再生资源的消耗不仅污染了环境，还导致了能源的枯竭。寻找新型清洁能源成为科研工作者的重要任务。热电材料因其能够进行热与电之间的直接相互转换，而备受研究者的关注[1–2]。热电转换技术通过材料的泽贝克(Seebeck)效应[3]和佩尔捷(Peltier)效应[4]来实现热能和电能之间的相互转化。热电材料的性能优劣主要由无量纲热电优值 ZT 来表征。$ZT=TS^2\sigma/(\kappa_e+\kappa_L)$，其中 S 是泽贝克(Seebeck)系数，σ 是电导率，κ_e 电子热导率，κ_L 晶格热导率。$S^2\sigma$ 也被称作功率因子(power factor，PF)，用来衡量材料的综合电输运性能。高 ZT 材料需要具有高的 S，高的 σ 和低的热导率。然而这些参数之间具有强烈耦合，不可以单独调控[5]。这无疑增加了高性能热电材料研究的难度。热电材料研究的初期人们主要关注具有简单晶体结构的二元化合物如 Bi_2Te_3，PbTe，SiGe[6–8]，其 ZT 值能够达到 1.0 左右。直到 20 世纪 90 年代 Slack 提出“声子玻璃-电子晶体(phonon-glass-electron-crystal，PGEC)”[9]的概念，提出高性能热电材料应有以下特性：像玻璃一样的低

收稿日期：2020–10–19。 修订日期：2020–11–02。
基金项目：国家自然科学基金(51632005)。
第一作者：姚明佳(1995—)，男，博士研究生。
通信作者：张文清(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–10–19. Revised date: 2020–11–02.
First author: YAO Mingjia (1995–), male, Doctor candidate.
E-mail: yaomingjia@t.shu.edu.cn
Correspondent author: ZHANG Wenqing (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhangwq@sustech.edu.cn

热导率；同时具有典型晶体一样的高电导率。这个概念的提出迅速引发了一系列新型复杂结构热电材料的研究，如填充方钴矿(filled skutterudite)，笼状化合物(clathrate)[10–13]等，实现了高性能热电材料的电热输运协同优化。

这些复杂结构中有一个共同特点就是存在亚晶格导电通道：晶体中部分原子形成框架提供导电通道，为电输运做主要贡献；框架外原子以弱化学键与框架原子相结合，起调节载流子浓度的作用。这种部分原子形成的框架即为亚晶格。导电通道的存在简化了载流子浓度的优化，并且在一些体系中，通过对通道外的元素进行掺杂，能够显著降低晶格热导率，实现电输运和热输运的协同调控。例如，填充方钴矿化合物中 $CoSb_3$ 框架形成一个导电网格，填充原子以弱键与 Sb 原子相连，只起到调节载流子浓度的作用，而不影响在导带底电子结构的形状[14–15]。这个特征同样可以应用到非笼状结构化合物中，如 Cu_2SnX_3 (X=Se, S)中。Shi 等[16]研究了三元类金刚石结构 Cu_2SnSe_3，通过计算其局部电荷密度发现其中存在明显的导电网格。Cu_2SnSe_3 中 Cu—Se 键形成了导电通道，而 Sn 原子在通道内部起到提供电子的作用。Xi 等[17]通过第一性原理计算，系统性地研究了 Cu_2SnX_3 (X=Se, S)的电子结构和输运性质。研究发现 Cu_2SnX_3 的价带顶主要由 Cu 的 *d* 轨道和 X 的 *p* 轨道构成。对价带顶的电荷密度分析表明 Cu—X 键和 X—X 键形成了三维网状结构，为空穴的导电通道。Sn 位置主要起到调节载流子浓度的作用，而不会影响空穴导电通道。这对热电性能的优化具有重要的意义。这些化合物中存在的导电网络和“载流子提供者”显示了“电子晶体”的特征。以上导电通道相关工作都是针对个别材料体系，如方钴矿、Cu_2SnX_3 等，其电子结构、电输运特性开展的现象性描述。而造成这一现象的本质原因为何？能否在其它体系中寻找到具有类似性质的体系，特别是高热电性能的新体系？要回答这些问题，就要改变材料研究方式，利用大数据，从更大的材料范围内寻找导电通道的一般意义，并探索具有导电通道的新型热电材料体系。

对于新材料的传统研究方法，由于采用了“试错法”，耗时耗力。新时代下对新材料的要求越来越高，这使得材料研究者不得不转向更高效的手段去开发新材料。2011 年提出的材料基因组计划是一种加速材料设计、研发、应用的一种有效手段。其融合了材料、物理、化学、计算机、数学、生物等领域，是一门具有很高发展前景与前瞻性的应用学科，成为近年来全世界范围内的科技领域的研究热门之一。在此理念的引导下，涌现出了一大批材料数据库和第一性原理计算平台，如 Materials Project (MP)[18]，Open Quantum Materials Database (OQMD)[19]，Automatic Flow for Materials Discovery (AFLOWLIB)[20]，中科院 MatCloud[21]，上海大学 Materials Informatics Platform (MIP)[22]等。这些数据库或计算平台的发展为高通量研发新型功能材料提供了坚实的基础，数据驱动的高通量研究方法将材料开发引入“第四范式(the fourth scientific paradigm)”[23]，“实验–计算–数据”三者的融合也为新型高性能热电材料的研究带来新的手段。早在 2008 年，Yang 等[24]利用第一性原理高通量手段研究了 100 多种来自 inorganic crystal structural database (ICSD)[25]的 half-Heusler 体系，并且预测了一些新型 half-Heusler 体系具有较高的功率因子。随后，实验验证了其中一些体系，如 NbFeSb[26–27]。基于 AFLOW 平台，Wang 等[28]通过计算 2 500 个材料体系，提出了一些具有高功率因子的材料，并通过数据回归分析提出了功率因子和材料本征性质的关系。Zhu 等[29]通过筛选来自 MP 的 9 000 多种材料，预测了 $TmAgTe_2$ 和其它的 XYZ_2 体系具有较高的热电性能，随后被 Aydemir 等[27]从实验上验证并对其进行性能优化。

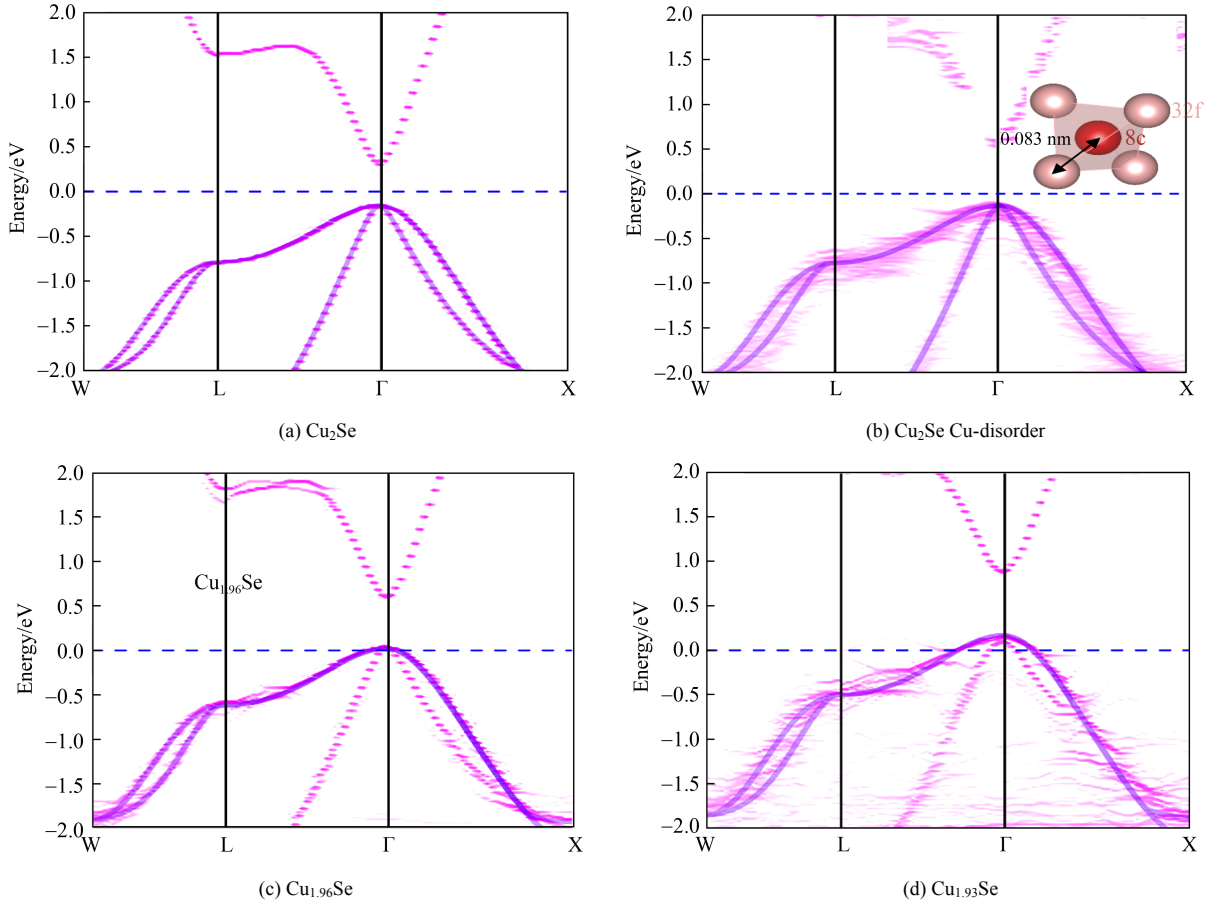
本文以 Cu_2Se、硫族类金刚石化合物和 ABX_2 型(硫族，磷族)类刚石体系为例，系统性地探讨亚晶格导电通道的化学键本质，并通过高通量手段进行类金刚石化合物的性能预测与高性能新材料筛选。其中所有计算都采用了基于密度泛函理论的 Vienna ab initio Simulation Package (VASP)软件包，电子波函数处理采用基于缀加平面波(projector augmented wave，PAW)的方法[30–31]。交换关联泛函选用广域梯度近似(generalized gradient approximation，GGA)下的 Perdew Burke Ernzerhof (PBE)形式[32]。电子结构计算使用了 modified Becke-Johnson (mBJ)[33–34]和 strongly constrained and appropriately normed (SCAN) meta-GGA 方法[35]。化学键分析可以通过投影晶体轨道哈密顿布居数(projected Crystal Orbital Hamilton Populations, COHP)方法获得，即通过 LOBSTER 程序获得原子间化学键成键方式[36–39]。电输运性质计算过程使用 TransOpt 软件包[40]。

1　研究结果

1.1　Cu_2Se 导电通道研究

部分亚晶格的半晶态或无序特征有利于材料的低热导率，因此相关材料，如 Cu_2Se 等，为近年来热电领域的新研究方向[41–42]。但这类材料中 Cu 离子的无序如何影响电输运性能是一个重要的问题。通过第一性原理计算，我们系统研究了 Cu_2Se 的电输运性能[43]。对于低温相 Cu_2Se，价带顶附近主要为 Cu 的 *d* 电子和 Se 的 *p* 电子的杂化态，通过 pCOHP[36–39]分析表明价带顶附近为 Cu—Se 反键相互作用。尽管不同低温相的结构存在差异，但其电子结构具有相关性，价带顶能带结构及能态密度基本一致。而在更加复杂的高温相中，我们通过能带反折叠技术[44–45]，对比研究了 Cu_2Se 反萤石结构在 Cu 无序、缺陷等存在的情况下的能带变化，如图 1 所示。结果显示这些 Cu 原子位置上的结构缺陷不改变价带顶的整体形状；而后者主要就是由 Se 的子晶格决定，形成导电通道。图 2 是电输运计算的结果，图中显示 Cu_2Se 不同结构的低温相以及高温相，其 Seebeck 系数与载流子浓度的相关性相差不大；已有的一些实验值也非常吻合理论预测的 Pisarenko 曲线[41, 46–49]。由此可以确定 Cu_2Se 材料的导电通道并不受 Cu 原子的影响，Cu 在该材料中的作用仅为提供空穴载流子。这一特点与早年典型的电子晶体材料相似，拓展了这一概念的材料适用面。图 2c 显示理论预测的最大 p 型功率因子值在 20 μW/(cm^{-1}·K^{-2})左右，相应的载流子浓度范围为(15~20)×10^{20} cm^{-3}，这些结果给这一材料的实验优化提供了理论指导。

该研究结果显示：Cu_2Se 中虽然 Cu 离子在体系中态密度贡献很大，但 Cu 的缺位和无序对于价带顶的电子结构影响很小；体系电输运性能依赖于 Se 等阴离子组成的导电通道。这一点与之前工作中对于通道性质的理解不同[17]，表明导电通道可能与态密度贡献关系不大，而是与材料中 2 种元素的轨道扩展性相关。这一结论能否推广到其它硫族化合物中？理解这些原因有助于对导电通道原理的深入认识。

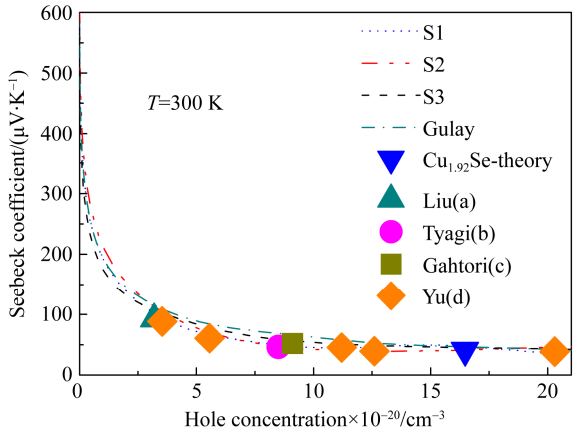


(a) Cu_2Se　(b) Cu_2Se Cu-disorder

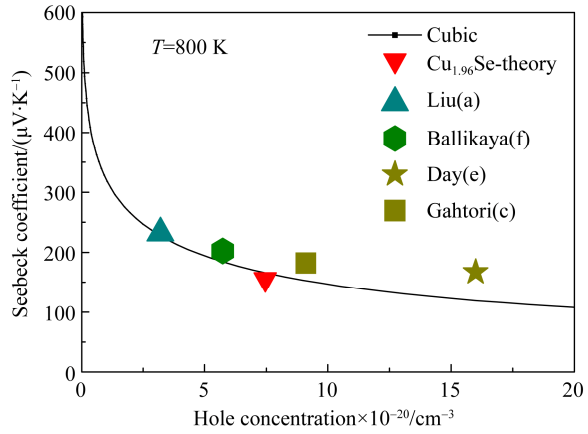
(c) $Cu_{1.96}Se$　(d) $Cu_{1.93}Se$

图 1　Cu_2Se 立方反萤石结构的能带反折叠结果[43]

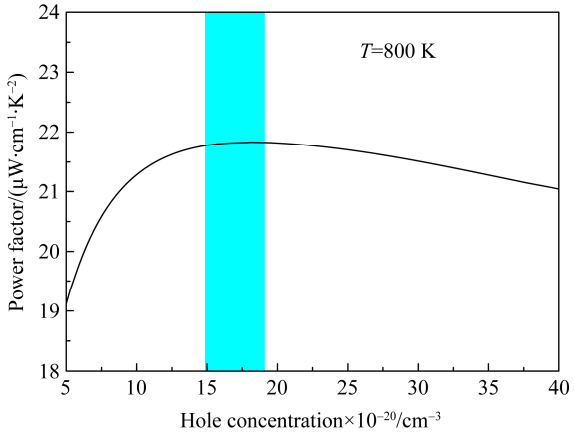
Fig. 1　Unfolded electronic band structures for Cu_2Se in the high temperature antifluorite structure[43]



(a)



(b)



(c)

图 2 理论计算的 Pisarenko 曲线 (a) 300K 时 S1, S2, S3 和 Gulay 结构，(b) 800K 时的立方反萤石结构，(c) 理论计算的功率因子和载流子浓度关系[43]

Fig. 2 Theoretical Pisarenko relations in the (a) S1, S2, S3 and Gulay structures at 300 K, (b) antifluorite structure at 800 K, (c) theoretical absolute power factors as a function of hole concentrations[43]

1.2 硫族类金刚石热电材料导电通道的高通量研究与性能预测

通过量子力学公式，发现电子群速度可以写成如下形式：

$$v_k = \frac{1}{m_e}\langle \Psi_k|\hat{p}|\Psi_k\rangle \quad (1)$$

其中：Ψ_k 为波函数；$\hat{p}$ 为动量算子；m_e 为电子质量。波函数可以进一步写成原子轨道的线性组合[50]：

$$\Psi_k = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \ldots \quad (2)$$

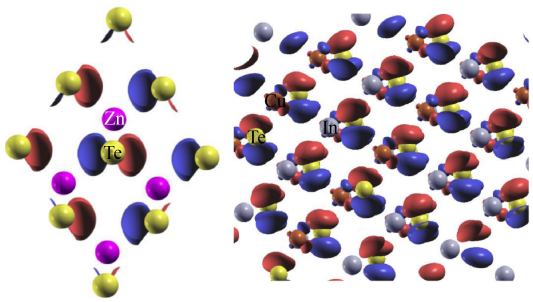
其中：φ 为原子轨道；c 为系数。如果 2 个原子轨道间没有重叠，群速度可以写作(假设只有 2 种原子轨道)：

$$v_k \approx \frac{1}{m_e}\left(c_1^2\langle\varphi_1|\hat{p}|\varphi_1\rangle + c_2^2\langle\varphi_2|\hat{p}|\varphi_2\rangle\right) \quad (3)$$

此外，如果 φ_1 为空间占据比较扩展的轨道，群速度可以写作：

$$v_k \approx \frac{1}{m_e}c_1^2\langle\varphi_1|\hat{p}|\varphi_1\rangle \quad (4)$$

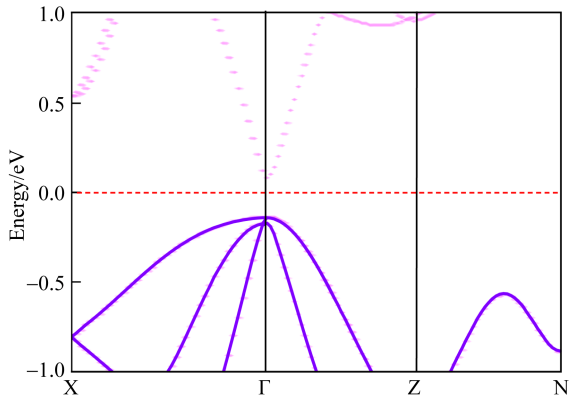
即 φ_1 主导群速度。基于以上对群速度的量子力学推导，我们定性地得出了 2 个存在导电通道的条件：(1)原子轨道间没有重叠；(2)空间上扩展的原子轨道对群速度做主要贡献，即导电通道。对于这次研究的硫族类金刚石材料，其非键或反键形态符合原子轨道不重叠的规则。在 ZnTe 非键形态下，如图 3a 所示，价带顶(valence band maximum，VBM)处的波函数仅具有阴离子 Te-*p* 轨道的贡献。而在 $CuInTe_2$ 的反键形态下，VBM 处的波函数来自阴离子 Te 的 *p* 轨道在空间上比来自 Cu 的 *d* 轨道更加扩展，如图 3b 所示[51]。因此，可以得出结论，来自阴离子 Te 的 *p* 轨道主导了群速度和 p 型电输运，形成了导电通道。阳离子位点上的空位或掺杂可以用作调节载流子浓度的作用，同时保持能带结构不变。同样从 $CuInTe_2$ 的能带结构和 2 种带有阳离子缺陷的能带结构(图 4)，可以明显的看出带有缺陷的 $CuInTe_2$ 与计量比的 $CuInTe_2$ 具有相似的价带结构。这种以阴离子亚晶格为主的导电通道的存在对于优化类金刚石硫属化合物的热电性能至关重要，例如高熵合金 $Cu(Ag)InTe_2$。



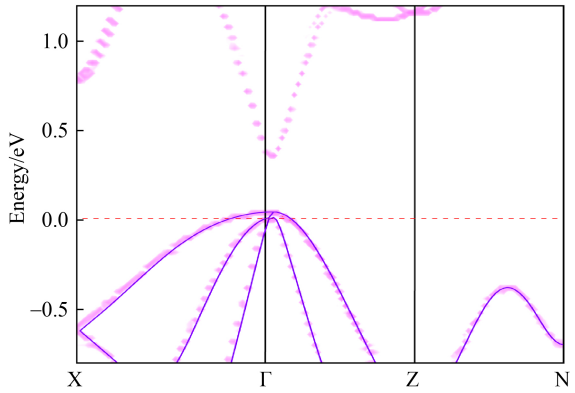
(a) ZnTe (b) $CuInTe_2$

图 3 价带顶的波函数[51]

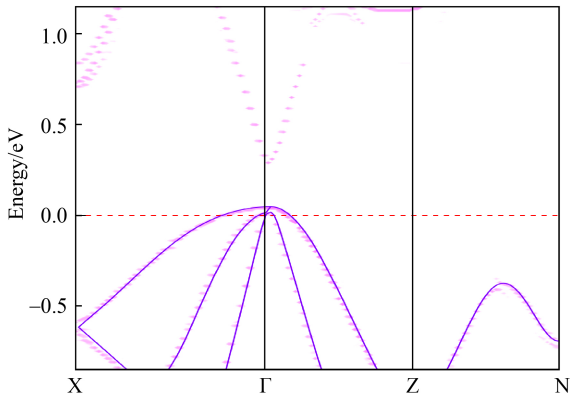
Fig. 3 Wave functions at VBM[51]



(a) $CuInTe_2$



(b) $Cu_{0.9375}InTe_2$



(c) $CuIn_{0.9375}Zn_{0.0625}Te_2$

图 4　$CuInTe_2$ 和其带有阳离子缺陷体系的能带结构[51]

Fig. 4　Unfolding band structures of stoichiometric $CuInTe_2$ and two cases of cation defects[51]

从上面结果可以看出，ZnTe 和 $CuInTe_2$ 价带顶存在由较扩展的阴离子 *p* 轨道形成的导电通道，该导电通道影响材料整体电输运性能，对通道外元素进行选择性掺杂可以优化载流子浓度。由此我们猜测是否其他化合物也有此特性，因此我们进一步对硫族类金刚石化合物做了高通量电输运性能研究，并对这一类材料进行了性能预测[52]。该工作的流程如图 5 所示。该工作发展了兼顾计算效率与精度的电子弛豫时间计算方法，并将之集成于 MIP 的电输运性质模块，成为目前国际领先的热电材料高通量计算解决方案。利用该模块，对硫族类金刚石结构的热电化合物中做了高通量的筛选工作。首先根据结构筛选条件，从来自 MIP 的 82 412 个材料体系筛选出 214 个进行电子结构计算。然后对得到的 161 个半导体材料进行电输运性质计算。最后通过高通量筛选出具有高功率因子的体系进行实验验证。最终实验上合成出了 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$，并且其 *ZT* 值在高温下达到了 1.0。

图 6a 和图 6b 分别给出了 700 K 时 $CuInS_2$、$CuInSe_2$、$CuInTe_2$ 类金刚石化合物电导率与载流子浓度的关系以及 S、Se、Te 基类金刚石化合物泽贝克系数与载流子浓度的关系。从图 6b 可以看出，硫族化合物的输运性能可以根据阴离子分为 S 基、Se 基和 Te 基。对于每一类化合物，它们有类似的泽贝克系数-载流子浓度关系，而不同阴离子输运性能有一定差别。图 6a 中 3 条线为 $CuInS_2$、$CuInSe_2$、$CuInTe_2$ 理论计算的电导率，散点则是不同 S、Se、Te 基类金刚石化合物的实验电导率。从图 6 可以看出，尽管不是同一种体系，但是由于他们存在相同的阴离子亚晶格，其电导率数据理论预测和实验值非常吻合，从而证实了不仅 ZnTe 和 $CuInTe_2$ 化合物价带顶存在阴离子亚晶格主导的导电通道，其他硫族类金刚石化合物价带顶均存在类似的导电通道。这一结论对硫族类金刚石化合物电输运性能的进一步优化提供了理论基础。

在此基础上进一步对硫族类金刚石的输运性能进行了优化筛选。我们根据带隙和平均原子质量进行筛选，一般认为原子质量越大，热导率越低，而根据 Ioffe 等[53]提出的理论，带隙为 10 k_BT 时一般具有较好的电输运性能。根据这 2 个筛选条件，我们预测了一些可能具有高热电性能的化合物，即具有 1:2:4 的 $ZnIn_2Te_4$，$CdIn_2Te_4$ 等材料具有较好的热电性能，这一类材料是一种本征带有空位缺陷的化合物。在此基础上对其中一种化合物 $CdIn_2Te_4$ 进行了实验验证。纯 $CdIn_2Te_4$ 具有较低的电导率；对其进行了一定的掺杂，得到了一类之前从未被报道过的新型热电化合物 $Cd_2In_3Cu_3Te_8$，获得了 ZT>1.0 的热电性能。我们的工作包括了从材料结构的筛选到新型材料预测并实验验证的全流程，这是国际上首

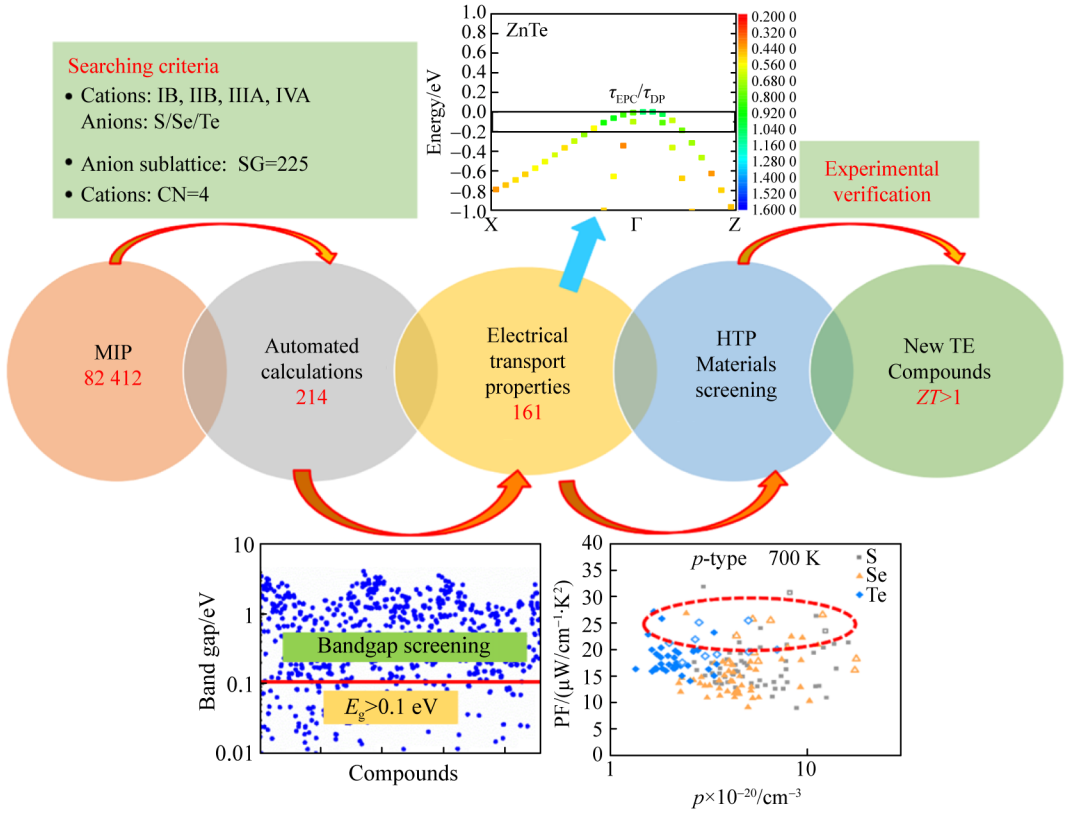


图 5 硫族类金刚石结构热电材料的高通量筛选流程及计算结果[51]

Fig. 5 Work flow of the high-throughput screening of thermoelectric chalcogenides with diamond-like structures and calculation results[51]

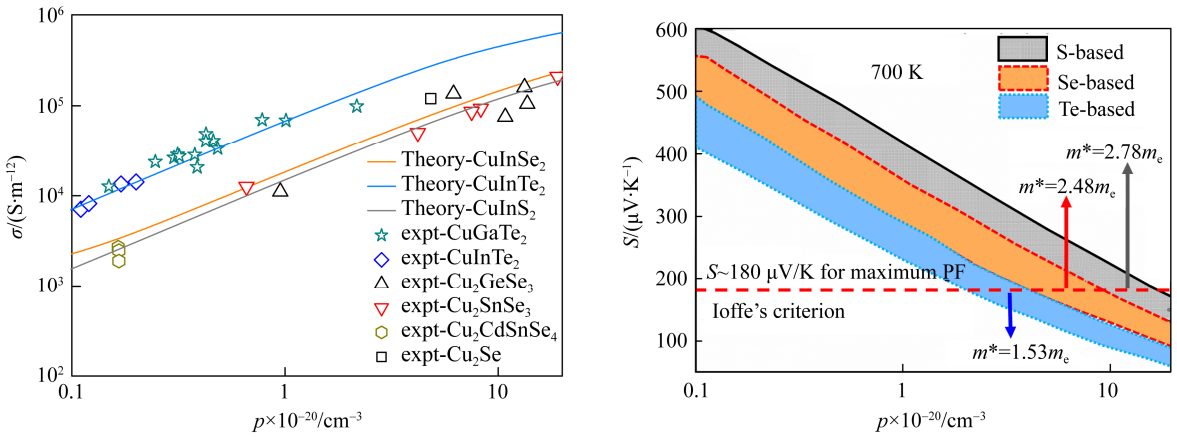


图 6 (a) $CuInS_2$、$CuInSe_2$、$CuInTe_2$ 类金刚石化合物电导率与载流子浓度的关系，散点为对应的 S、Se、Te 基类金刚石电导率的实验值，(b) S、Se、Te 基类金刚石化合物的泽贝壳系数与载流子浓度的关系[51]

Fig. 6 (a) Calculated carrier-concentration-dependent electrical conductivities for $CuInX_2$ (X = S, Se, Te) at room temperature, as well as experimental data for multiple Se- and Te-based diamond-like chalcogenides, (b) Pisarenko curves of S-, Se-, and Te-based diamond-like chalcogenides[51]

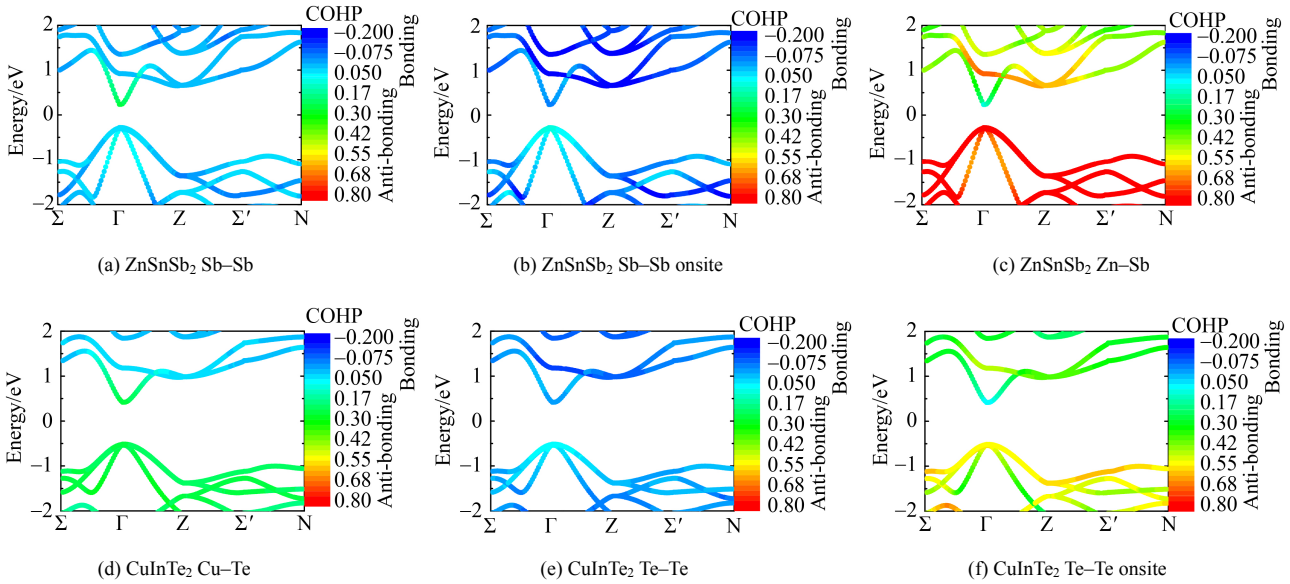
次通过高通量理论预测得到的大于 1.0 的新型热电化合物，这种全流程过程将对新型热电材料的开发提供一个新的思路。

1.3 ABX_2 型类金刚石热电材料

基于对硫族类金刚石结构热电化合物的工作[51]，除了硫族类金刚石化合物，是否还有其他化合物具有导电通道的特性？因此对 ABX_2 型类金刚石结构硫族、磷族化合物的热电性能进行了高通量手段的研究[54]。除了对于新型材料的搜索外，研究还关注是否磷族体系也存在与硫族体系相类似的

阴离子导电通道。根据结构筛选规则，从 MIP 中 84 908 个结构中选取出 65 个符合条件的材料体系，通过计算电子结构初筛带隙处于 0.1~2.5 eV 的 41 种 ABX_2 化合物，进行进一步的电热输运计算。并通过高通量预测高功率因子及低热导率材料，预测了 12 种具有高 *ZT* 的热电材料，其中部分已被实验验证。

对 ABX_2 型类金刚石结构的研究发现其中同样具有导电通道。如图 7 可以看出，$ZnSnSb_2$ 价带顶的主要由 Sb onsite 贡献。对于 $CuInTe_2$，价带顶主要由 Cu–Te 反键态和 Te onsite 贡献。这样的特点同样出现在其它化合物：对于磷族体系，价带顶主要由 X onsite 贡献；对于含 Cu 体系，Cu–X 反键态和 X onsite 是主要贡献者。X onsite 的贡献，可以证明类金刚石体系的价带顶存在由阴离子主导的导电通道，其它原子在导电通道之外提供载流子。导电通道的存在表明此类材料能够通过性能调优达到较高的 *ZT* 值。



(a) $ZnSnSb_2$ Sb–Sb　(b) $ZnSnSb_2$ Sb–Sb onsite　(c) $ZnSnSb_2$ Zn–Sb

(d) $CuInTe_2$ Cu–Te　(e) $CuInTe_2$ Te–Te　(f) $CuInTe_2$ Te–Te onsite

图 7　$ZnSnSb_2$ 的 Zn–Sb, Sb–Sb, Sb onsite 的 COHP 和($CuInTe_2$ 的 Cu–Te, Te–Te, Te onsite 的 COHP[54]

Fig. 7　COHP for Zn−Sb, Sb−Sb, and Sb onsite of $ZnSnSb_2$ and COHP for Cu−Te, Te−Te, and Te onsite of $CuInTe_2$[54]

对于热导率，本工作采取了简化的 Slack 热导模型进行计算。为了验证 Slack 模型的准确性，选取 2 个化合物：$CuInTe_2$ 和 $AgInSe_2$，计算了其在 300~900 K 晶格热导率(图 8a)，并与已报道的实验值[55–56]作对比，发现计算值与实验值趋势基本一致，说明这种方法的合理性。为了进一步理解热输运性质，所有体系的平均原子量与晶格热导率见图 8b。从图 8 可以看出，平均原子量与晶格热导率呈现负相关关系，磷族体系原子量较小，晶格热导率较高；硫族体系的原子量大，晶格热导率低。结合功率因子、总热导率，本工作进一步计算了 p 型和 n 型材料 700 K 的最优热电优值 ZT_{max} (图 8c 和图 8d)。结果表明由于硫族化合物的热导率更低，硫族化合物的整体热电性能优于磷族化合物。已有实验证明化合物 $CuInTe_2$ 和 $AgGaTe_2$ 是良好的 p 型半导体热电材料[57–58]，700 K 的实验热电优值分别是 0.59 和 0.50，计算值分别是 0.59 和 0.42，计算值与实验值吻合良好。41 个体系中，$AgInSe_2$、$ZnSnSb_2$、$CdSnAs_2$、$LiInTe_2$ 在 p 型和 n 型计算结果中都有较高的 ZT_{max}，可能有良好的应用前景。

2　结论与展望

通过系统研究 Cu_2Se 热电材料，发现部分 Cu 缺陷以及 Cu 无序不影响 Cu_2Se 体系价带顶能带结构。Cu_2Se 体系中刚性的 Se 的亚晶格构成主要的导电通道，而其中 Cu 原子对电输运性能影响较小，只起到调节载流子浓度的作用，Cu_2Se 体系具有“电子晶体”特性。理论预测最佳功率因子时 Cu_2Se 的载流子浓度范围在$(15\sim20)\times10^{20}$ cm^{-3}，这个结论能够在一定程度上指导实验优化的方向。

利用高通量手段系统研究硫族类金刚石化合物，引入形变势方法和常数电声耦合近似处理弛豫时间，在提高精度的同时减少了计算量，这使得我们能够精准筛选高性能的热电材料。进一步研究指出这类材料的价带顶主要是 *d-p* 轨道的非键和反键形态，即存在阴离子亚晶格导电通道。实验上通过

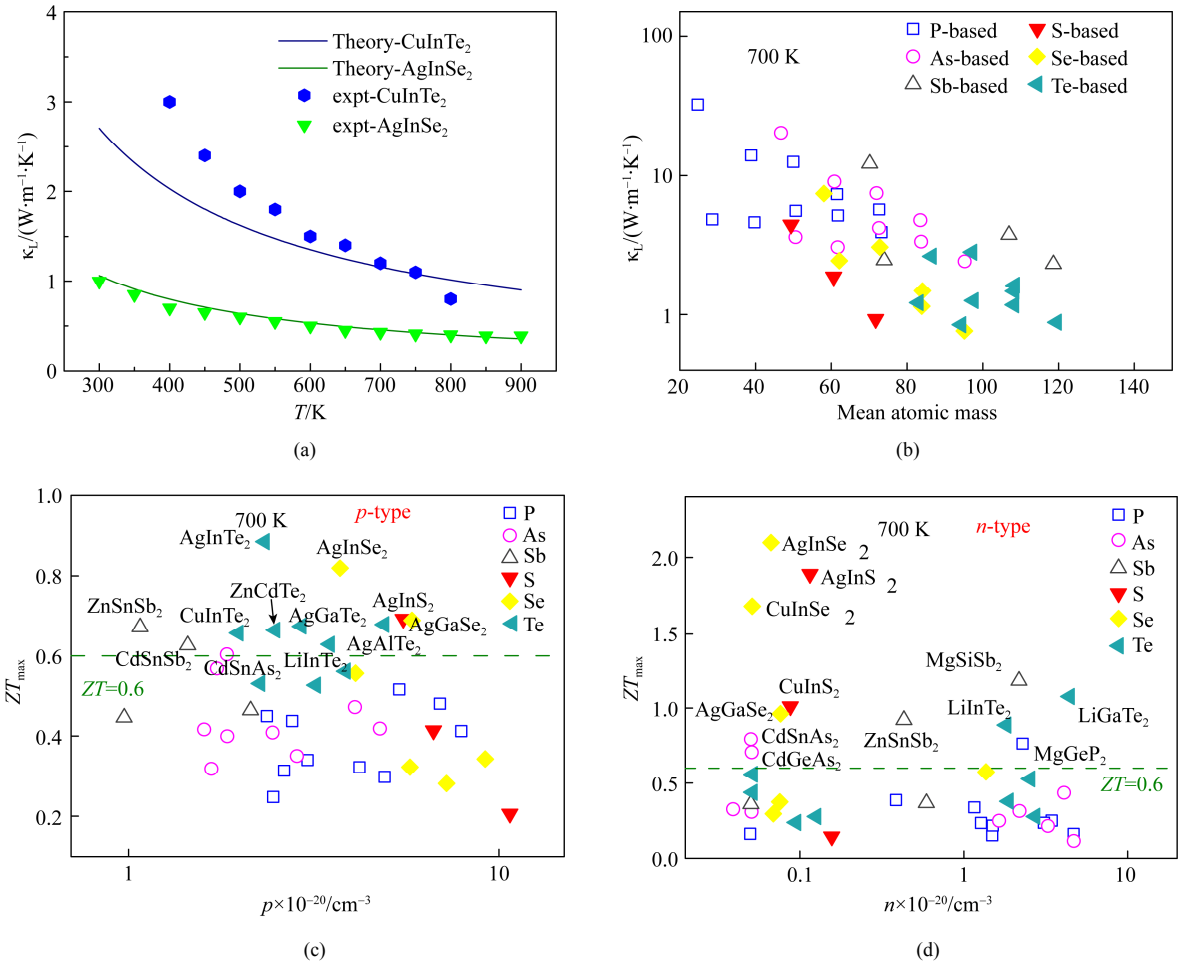


图 8 (a) $CuInTe_2$ 和 $AgInSe_2$ 在 300 K–900 K 下的晶格热导预测值与实验值，(b) 41 个体系的 700 K 晶格热导预测值与平均原子量，(c, d) 700 K 下 41 个体系 p 型和 n 型的预测最优热电优值及对应的载流子浓度[54]

Fig. 8 (a) Calculated and experimental temperature dependent lattice thermal conductivities for $CuInTe_2$ and $AgInSe_2$, (b) Relationship between calculated lattice thermal conductivities (700 K) and mean atomic weights, (c, d) Predicted maximum ZT values for 41 p-type compounds at 700 K and the corresponding carrier concentration[54]

掺杂改性，使得 $Cd_{1.6}Cu_{3.4}In_3Te_8$ 在 860 ℃左右 *ZT* 值达到 1.0，进一步证明了高通量手段的可行性，这为新型高性能热电材料开发带来了新思路。

基于对高通量和导电通道的理解，将这些手段应用到 ABX_2 型类金刚石化合物高性能热电材料的筛选中，发现除了硫族类金刚石外，磷族化合物也存在阴离子亚晶格导电通道，其价带顶主要由反键和非键形态组成。最终预测了 12 种具有高 *ZT* 的热电材料，其中部分已被实验验证。

通过综述近年来本组在亚晶格导电通道方面的工作，以及对导电通道定性到半定量的描述及高通量数据的分析，更加系统地认识亚晶格导电通道的物理含义及其在电热输运性能的影响机制，能够让我们更深入理解晶格结构与性能间的内在联系，更好的发展导电亚晶格的能带工程，利用不同亚晶格在结构和物性上的差异性，实现电热输运的相对独立调控。高通量手段的应用能够让我们更高效地筛选新材料，加速实验开发。二者的有机结合必然为热电领域带来新的生机，加速新型高性能热电材料的开发，为热电材料的大规模工业化应用奠定理论基础。深入的理论研究，配合高通量手段的广泛应用，最后结合实验验证，这种从理论到实验的过程将是未来高性能材料研发的范式。

参考文献:

[1] SALES B C. Thermoelectric materials-Smaller is cooler[J]. Science, 2002, 295(5558): 1248–1249.

[2] POUDEL B, HAO Q, MA Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. Science, 2008, 320(5876): 634–638.

[3] SEEBECK T. Magnetic polarization of metals and minerals[J]. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1822, 265: 1822–1823.

[4] PELTIER J. New experiments on the heat effects of electric currents[J]. Ann Chim Phys, 1834, 56: 371−386.
[5] YANG J, XI L, QIU W, et al. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective[J]. npj Comput Mater, 2016, 2(1): 1−17.
[6] NI W X, CHEN W, BUYANOVA I, et al. Some critical issues on growth of high quality Si and SiGe films using a solid-source molecular beam epitaxy system[J]. J Cryst Growth, 1995, 157(1–4): 242−247.
[7] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states[J]. Science, 2008, 321(5888): 554−557.
[8] GOLDSMID H. Thermoelectric Refrigeration[M]. Springer, 2013.
[9] SLACK G A, ROWE D. CRC Handbook of Thermoelectrics[M]. CRC press Boca Raton, FL. 1995.
[10] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials[J]. Science, 1996, 272(5266): 1325–1328.
[11] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7837−7846.
[12] NOLAS G S, COHN J L, SLACK G A, et al. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(2): 178−180.
[13] SHI X, YANG J, BAI S, et al. On the Design of High-Efficiency Thermoelectric Clathrates through a Systematic Cross-Substitution of Framework Elements[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(5): 755−763.
[14] YANG J, XI L, ZHANG W, et al. Electrical Transport Properties of Filled CoSb3 Skutterudites: A Theoretical Study[J]. J Electron Mater, 2009, 38(7): 1397−1401.
[15] SHI X, BAI S, XI L, et al. Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites[J]. J Mater Res, 2011, 26(15): 1745−1754.
[16] SHI X, XI L, FAN J, et al. Cu-Se bond network and thermoelectric compounds with complex diamondlike structure[J]. Chem Mater, 2010, 22(22): 6029−6031.
[17] XI L, ZHANG Y, SHI X, et al. Chemical bonding, conductive network, and thermoelectric performance of the ternary semiconductors Cu_2SnX_3 (X=Se, S) from first principles[J]. Phys Rev B, 2012, 86(15): 155201.
[18] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. Apl Mater, 2013, 1(1): 011002.
[19] KIRKLIN S, SAAL J E, MEREDIG B, et al. The open quantum materials database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies[J]. npj Comput Mater, 2015, 1(1): 1−15.
[20] CURTAROLO S, SETYAWAN W, HART G L W, et al. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery[J]. Comput Mater Sci, 2012, 58: 218−226.
[21] MatCloud[EB/OL] http://matcloud.cnic.cn/.[2020-10-18].
[22] Materials Informatics Platform (MIP)[EB/OL] http://mip.shu.edu.cn/.[2020-10-18].
[23] HEY T, TANSLEY S, TOLLE K. The fourth paradigm: data-intensive scientific discovery [M]. Microsoft Research Redmond, WA, 2009.
[24] YANG J, LI H, WU T, et al. Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(19): 2880−2888.
[25] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)[EB/OL] https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml. [2020-10-18].
[26] FU C, BAI S, LIU Y, et al. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 1−7.
[27] AYDEMIR U, POEHLS J H, ZHU H, et al. YCuTe2: a member of a new class of thermoelectric materials with $CuTe_4$-based layered structure[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(7): 2461−2472.
[28] WANG S, WANG Z, SETYAWAN W, et al. Assessing the thermoelectric properties of sintered compounds via high-throughput ab-initio calculations[J]. Phys Rev X, 2011, 1(2): 021012.
[29] ZHU H, HAUTIER G, AYDEMIR U, et al. Computational and experimental investigation of $TmAgTe_2$ and XYZ(2) compounds, a new group of thermoelectric materials identified by first-principles high-throughput screening[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(40): 10554−10565.
[30] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953.
[31] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186.
[32] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865−3868.
[33] TRAN F, BLAHA P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential[J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(22): 226401.
[34] KOLLER D, TRAN F, BLAHA P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential[J]. Phys Rev B, 2011, 83(19): 195134.
[35] SUN J, YE G, SHAHI P, et al. High-T c superconductivity in FeSe at high pressure: dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations[J]. Phys Rev Lett, 2017, 118(14): 147004.
[36] DERINGER V L, TCHOUGREEFF A L, DRONSKOWSKI R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets[J]. J Phys Chem A, 2011, 115(21): 5461−5466.
[37] MAINTZ S, DERINGER V L, TCHOUGREEFF A L, et al. Analytic Projection From plane-wave and paw wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids[J]. J Comput Chem, 2013, 34(29): 2557−2567.
[38] MAINTZ S, DERINGER V L, TCHOUGREEFF A L, et al. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT[J]. J Comput Chem, 2016, 37(11): 1030−1035.
[39] DRONSKOWSKI R, BLÖCHL P E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations[J]. J Phys Chem, 1993, 97(33): 8617−8624.
[40] LI X, ZHANG Z, XI J, et al. TransOpt. A code to solve electrical transport properties of semiconductors in constant electron–phonon coupling approximation [J]. Comput Mater Sci, 2021, 186: 110074.
[41] LIU H, SHI X, XU F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics[J]. Nat Mater, 2012, 11(5): 422−425.
[42] LIU H, YANG J, SHI X, et al. Reduction of thermal conductivity by low energy multi-Einstein optic modes[J]. J Materiomics, 2016, 2(2):

187−195.

[43] SUN Y, XI L, YANG J, et al. The “electron crystal” behavior in copper chalcogenides Cu_2X (X = Se, S)[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(10): 5098−5105.

[44] MEDEIROS P V, STAFSTRÖM S, BJÖRK J. Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding[J]. Phys Rev B, 2014, 89(4): 041407.

[45] MEDEIROS P V, TSIRKIN S S, STAFSTRÖM S, et al. Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators: Introducing the unfolding-density operator[J]. Phys Rev B, 2015, 91(4): 041116.

[46] TYAGI K, GAHTORI B, BATHULA S, et al. Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper-deficient nanostructured copper selenide[J]. J Phys Chem Solids, 2015, 81: 100−105.

[47] GAHTORI B, BATHULA S, TYAGI K, et al. Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenide by incorporation of different nanoscale dimensional defect features[J]. Nano Energy, 2015, 13: 36−46.

[48] DAY T W, BORUP K A, ZHANG T, et al. High-temperature thermoelectric properties of $Cu_{1.97}Ag_{0.03}Se_{1+y}$[J]. Mater Renew Sustain Energy, 2014, 3(2): 26.

[49] BALLIKAYA S, CHI H, SALVADOR J R, et al. Thermoelectric properties of Ag-doped Cu_2Se and Cu_2Te[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(40): 12478−12484.

[50] SLATER J C, KOSTER G F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem[J]. Phys Rev, 1954, 94(6): 1498.

[51] XI L, PAN S, LI X, et al. Discovery of High-Performance Thermoelectric Chalcogenides through Reliable High-Throughput Material Screening[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(34): 10785−10793.

[52] LIU R, CHEN H, ZHAO K, et al. Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials[J]. Adv Mater, 2017, 29(38): 1702712.

[53] IOFFE F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Refrigeration[M]. London: Infosearch, 1957: 39.

[54] LI R, LI X, XI L, et al. High-Throughput Screening for Advanced Thermoelectric Materials: Diamond-Like ABX_2 Compounds[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(28): 24859−24866.

[55] LUO Y, YANG J, JIANG Q, et al. Progressive regulation of electrical and thermal transport properties to high-performance $CuInTe_2$ thermoelectric materials[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(12): 1600007.

[56] QIU P, QIN Y, ZHANG Q, et al. Intrinsically high thermoelectric performance in $AgInSe_2$ n-type diamond-like compounds[J]. Adv Sci, 2018, 5(3): 1700727.

[57] YUSUFU A, KUROSAKI K, KOSUGA A, et al. Thermoelectric properties of $Ag_{1-x}GaTe_2$ with chalcopyrite structure[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(6): 061902.

[58] LIU R, XI L, LIU H, et al. Ternary compound $CuInTe_2$: a promising thermoelectric material with diamond-like structure[J]. Chem Comm, 2012, 48(32): 3818−3820.