

若干新型热电材料的热输运调控及热逻辑器件

詹若男¹, 狄 琛¹, 耿志明¹, 张恩瑞¹, 袁紫媛¹, 颜学俊¹, 赵 旻^{2,3}, 姚淑华^{1,4}, 芦 红^{1,4}, 卢明辉^{1,4}

(1. 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210093;

2. 中国科学院材料力学行为与设计重点实验室, 中国科学技术大学, 合肥 230026;

3. 中国科学技术大学精密机械与仪器系, 合肥 230026; 4. 南京大学人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

摘 要: 随着电子和能源科技的发展, 基于纳米结构调控的新型热电材料以及热逻辑器件研究正受到越来越多的关注。本工作围绕几种具有应用潜力的热电材料, 利用项目团队自主开发的微纳尺度热输运测试系统, 从理论和实验上研究了原子及纳米尺度结构对热输运特性的调控机制, 包括: 全组分 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金薄膜的原子合金化, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ 层状结构单晶的错配界面, 超离子导体 $\text{A}_{0.5}\text{RhO}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 单晶的离子局域共振, 准一维结构 $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ 单晶中的疏松微结构, 以及 SnSe 单晶中的 SnSe_2 原子级插层, 总结了不同尺度结构和原子间作用力对热传导性质的影响规律, 为探索低热导率、高热电转换性能的新型热电材料提供有效的调控方案。最后, 介绍了利用相变转换机制实现热导率高效动态调控的实验结果, 及其在热逻辑器件方面的潜在应用。

关键词: 热输运; 热电材料; 热逻辑器件; 微纳结构

中图分类号: TG132.2+4, TN304.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0307-14

网络出版时间: 2022-01-20



Thermal Transport Engineering of Several Emerging Thermoelectric Materials and Thermal Logic Devices

ZHAN Ruonan¹, DI Chen¹, GENG Zhiming¹, ZHANG Enrui¹, YUAN Ziyuan¹, YAN Xuejun¹, ZHAO Yang^{2,3},
YAO Shuhua^{1,4}, LU Hong^{1,4}, LU Minghui^{1,4}

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials and Department of Precision Machinery and Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 4. Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: With the developments of the electronics and energy technologies, studies on nanostructure engineering of the emerging thermoelectric materials and thermal logic devices are drawing increasing attentions. In this review, we focus on several promising thermoelectric materials, and study the mechanisms of thermal transport engineering in the atomic and nano-scale structures theoretically and experimentally, with a micro-nano scale thermal transport measurement system developed by our research group. Such research focuses include: the atomic alloying of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy films with full components, the mismatched interfaces of $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ layered-structure single crystals, the ionic localized resonances of superionic conductor $\text{A}_{0.5}\text{RhO}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) single crystals, and the loose microstructures in quasi-one-dimensional $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ single crystals as well as the SnSe_2 intercalations in SnSe single crystals. The influences of various scale structures and interatomic forces on the thermal transport properties are summarized, offering effective engineering strategies on developing potential thermoelectric materials with low thermal conductivity

收稿日期: 2021-09-15。 修订日期: 2021-11-11。

基金项目: 半导体量子结构的制备、热输运及热管理调控的研究 (51732006); 国家自然科学基金青年项目(11904162); 国家重大科研仪器研制项目(52027803); 国家自然科学基金重大研究计划(91963211); 国家自然科学基金青年基金(11804149)。

第一作者: 詹若男(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 卢明辉(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-15. Revised date: 2021-11-11.

First author: ZHAN Ruonan (1997—), female, Master candidate.

E-mail: zhanruonan1997@163.com

Correspondent author: LU Minghui (1979—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: luminghui@nju.edu.cn

and excellent thermoelectric performance. Besides, the realization of effective dynamic engineering of thermal conductivity using phase transition, along with its potential applications in thermal logic devices are introduced.

Keywords: thermal transport; thermoelectric materials; thermal logic devices; micro–nano structures

随着电子、信息与能源技术的发展,微电子、光电子、能源转换与存储等领域的集成度快速提高,导致材料与器件的功率密度急剧提升,散热问题日益成为限制器件性能的关键因素。为此,一方面可以通过研究新型半导体材料的热传导特性,提升微纳器件的整体热传导能力,另一方面开发高效的热电材料以及热逻辑器件,通过固态制冷、调控热传导路径的方式,增强核心发热部位的大功率散热能力,实现器件工作温度的主动控制^[1]。本工作主要关注新型热电材料的热输运特性研究,并针对集成器件具有高密度微纳尺度结构的特点,重点关注纳米结构对材料、器件热输运特性的影响和调控机制。

热电材料是一种能够实现热能与电能直接转换的能源材料,以半导体材料为主,可高效、清洁地回收废热和实现固态制冷。热电材料的能量转换效率可用热电优值(ZT)来评估:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_L + \kappa_E} \quad (1)$$

其中: S 为Seebeck系数; σ 为电导率; T 为绝对温度; κ_E 和 κ_L 分别为电子和晶格热导率。不难看出,除了晶格热导率以外的材料参数都是与电子特性有关,优化其中一个参数往往会降低其他物理量的性能,而晶格热导率几乎不受电子特性的影响。因此,通过材料设计降低晶格热导率,是一种高效且最为广泛采用的提高热电优值 ZT 的方法^[2]。

在热逻辑器件方面,热二极管和热晶体管等相关研究主要集中于理论探索阶段,理论上主要是基于声子输运的非线性效应实现的^[3–6]。热存储器作为热能、温度以及热声子的信息存储和记忆载体,已经有实验报道利用材料结构转变(或相变)引发的热滞效应来实现热存储,并在器件研制方面取得了初步进展^[7–9]。通过热逻辑器件的探索研究,可为基于热声子的高速计算、电子逻辑器件集成、热量的高效利用等方面奠定基础,在未来声子学应用方面表现出巨大的潜力。

本工作主要介绍了项目团队在“半导体量子结构的制备、热输运及热管理调控的研究”等重点研发计划支持下,在几种新型热电材料的热输运特性调控及热逻辑器件的研究中取得的一系列研究成果和进展。

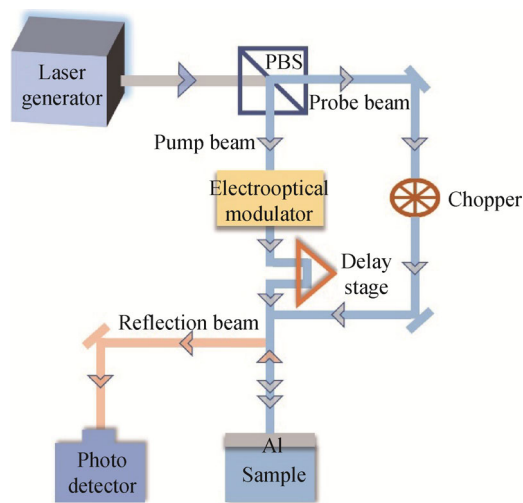
1 热电材料的热输运调控

1.1 微纳尺度热输运测试系统

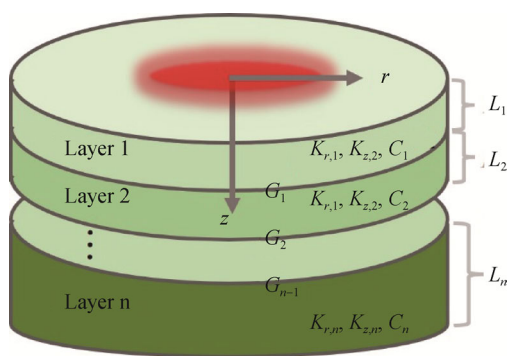
对固体材料热导率、热扩散系数等热输运性质的测量,是理解材料中热输运机制、发现性能优异材料的实验基础,其测量的精度和准确性对材料热传导性质的理论分析和预测至关重要。目前对材料热传导性质的测量主要分为稳态测量技术和瞬态测量技术。稳态测量技术测量时间较长、对样品的尺寸大小均有要求,不利于样品的快速测量,且因其固有的热接触和热损失会带来较大的测量误差。常见的几种瞬态测量技术各有优劣:光热 Raman 法通常用来测量二维薄膜材料的面内热导率但存在较大的实验误差;悬空微桥法可用于测量纳米线、纳米管、纳米带的热导率但在器件制备上比较复杂且测量误差较大;激光脉冲法可对固体材料进行快速的无损测量但不适用于测量 100 μm 以下的薄膜材料;热线法可用于测量固体和粉末的热导率且拥有较高的测量精度但对材料各向异性热输运性质的测量较为困难;3 ω 法可广泛用于固体及薄膜材料的测量但由于测量过程中会不可避免地引入额外的接触热阻降低了测量的精度和灵敏度。相比于前面几种瞬态测量技术,时域热反射谱法(TDTR)不仅广泛适用于固体、液体、高分子、软物质的测量且在纳米薄膜、超晶格、纳米界面等微纳体系的测量中具有明显优势,如测量精度高、对样品没有损伤、测量结果不受样品衬底的影响、能够对微结构材料进行微区扫描等。

本工作的研究对象主要为纳米结构材料,因此热传导的实验研究主要基于自主开发的时域光热反射谱微纳尺度热输运测试系统,对材料和器件的面外热导率、界面热导率进行精确测量,测试温度范围为 30~400 K。测试前,待测样品表面通常沉积有一层金属纳米薄膜作为温度传感层,当温度上升较小时(通常小于 10 K),其表面反射率随温度线性变化;当两束光脉冲中的泵浦光在样品表面上进行周期性加热,另一束探测光经过一定延迟时间(Δt)后,利用传感器层反射率获取样品表面的瞬时温度;通过记录在不同延迟时间下的探测光信号,就能得到温度下降的速率,最后建立热传导模型分析样品的

热扩散系数、热导率等热学性质。本课题组自主开发的实验装置如图 1a 所示。此外,本项目团队还建立了多层薄膜异质结构的热传导模型(图 1b),从频域的角度分析了样品的瞬态光热响应过程,建立反射信号与材料热传导性质之间的内在函数关系,并通过对实验数据进行数值拟合,得到热导率、热扩散系数等热学参量。借助该测试系统,本项目组测试了全组分 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金薄膜^[10]、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 单晶体系^[11]、 $\text{A}_{0.5}\text{RhO}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 单晶体系^[12]、 $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ 单晶体系^[13]、含有原子级插层的 SnSe 单晶体系^[14]等。基于该测试系统和热传导模型,项目团队还构建了多场耦合(应变场、温度场、电场)的原位测试平台,能够在不同应力、温度、电场作用下,实现对材料热导率等热学特性的原位测量^[15]。



(a) TDTR setup



(b) Thermal conduction model of multi-layer thin film heterostructures

图 1 TDTR 装置及多层膜热传导模型

Fig. 1 TDTR setup and thermal conduction model of multi-layer thin film heterostructures

1.2 全组分 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金薄膜

锗硅合金一直以来都是材料科学研究和产业应用的重要方向。一方面,作为半导体材料的典型材料体系,锗硅合金的高载流子、高迁移率特性将有

助于光电子器件的应用;另一方面,由于锗硅材料具有低成本、无毒、易于制造和高温稳定性等^[16-19],在热电、太阳能电池中得到了广泛应用^[20],特别是在高温热电应用领域,已成为航天器热电源装置的最佳选择,如美国宇航局 NASA 开发出新型热电发电装置,利用放射源衰变产生的热量进行太空发电^[19]。然而,迄今为止,大多数应用都是使用低 Ge 含量的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金($x<0.2$),其原因之一是缺乏高 Ge 含量的高质量合金材料及其热电性能的相关研究。

本项目组采用分子束外延法(MBE),在 Si 衬底上外延生长了一系列组分连续可调的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜($x=0\sim 1$),薄膜厚度约 150 nm,其成分几乎覆盖了整个组分范围(见图 2)。此外,本项目组采用 TDTR 方法测量了这一系列薄膜的面外热导率,并对 Ge 含量 x 为 0.09~0.91 的样品在 60~300 K 进行了变温测量(见图 3),发现随着 Ge 薄膜厚度的增加,材料热导率随着厚度呈现线性依赖关系并逐渐趋近饱和,表明参与传热的声子输运模式由弹道输运转变为扩散输运。通过建立该体系下的 Boltzmann 输运方程(BTE),分析发现锗硅合金中的合金散射和边界散射是热导率降低的主要原因(见图 3),实验结果也与基于单声子弛豫散射机制的热扩散模型吻合。通过这项工作,本项目组利用低温分子束外延技术首次实现了全组分 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜的外延生长,解决了大失配异质外延中的应力问题,为人工微结构的可控制备奠定基础;其次,建立了基于声子散射的微观热传导理论模型,发现锗硅合金中的原子级合金散射是导致热导率降低的主要原因,并在 Ge 原子比例为约 0.3~0.4 的合金薄膜中获得了最低热导率,为研究高性能热电锗硅薄膜提供了最优组分配比及其主导的声子散射机制。本工作将为基于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的微电子和能量转换器件的设计和优化提供有益的参考。

1.3 错配结构的 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 单晶体系

热电材料能够实现热能与电能之间的可逆转换,在未来的废热发电和固态制冷领域显示出巨大的应用潜力^[23-24]。其中,错配结构化合物因其具有极低的晶格热导率(κ_L)而备受关注,如已有相关报道的 $(\text{MS})_{1+x}(\text{TiS}_2)_2$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Bi}$ 和 Sn)^[25]、 $\text{Sn}_m\text{Bi}_{2n}\text{Te}_{3n+m}$ 纳米片^[26]、少层的 BiCuSeO ^[27]以及 $\text{Bi}_2[\text{AE}]_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ($\text{AE}=\text{Ca}, \text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}, \text{Sr}$ 和 Ba)^[28]等。在这些错配结构的层状化合物中,实验测量与理论预测的热导率最小值相当,这被认为是在错配界面发生强烈声子散射的结果。从晶体结构的角度进行分析,这类晶体同时存在失配界面和 Van der Waals 界面的共存,其

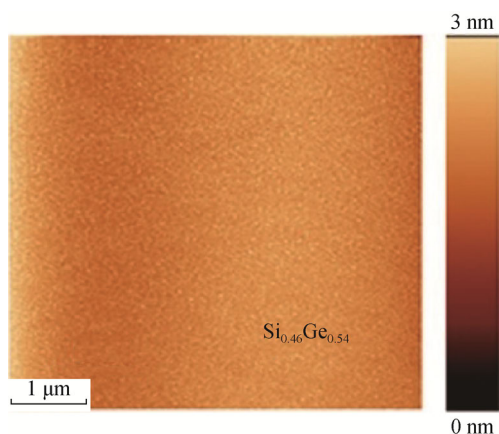
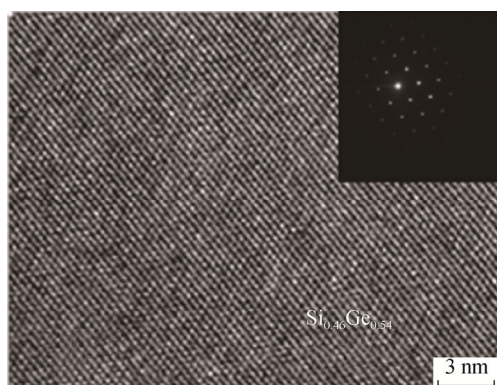
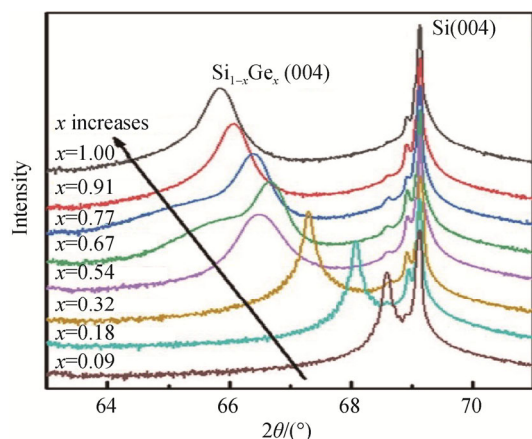
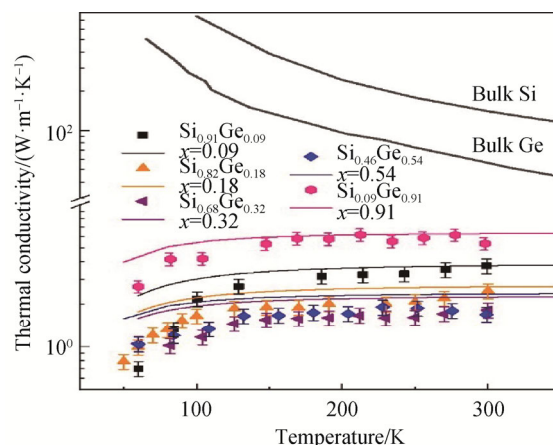
(a) Atomic force microscope image of a 150 nm thick $\text{Si}_{0.46}\text{Ge}_{0.54}$ thin film(b) High resolution transmission electron microscope image of the same 150 nm $\text{Si}_{0.46}\text{Ge}_{0.54}$ thin film(c) XRD spectra of a series of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films, showing the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ peak slightly shifts away from the Si substrate peak as x increases

图2 150 nm 厚的 $\text{Si}_{0.46}\text{Ge}_{0.54}$ 薄膜的材料表征结果^[10]

Fig. 2 Surface morphology, crystalline quality, and the microscopic structure of a 150 nm thick $\text{Si}_{0.46}\text{Ge}_{0.54}$ film^[10]

中由 2 套不同晶格形成的界面被称为失配界面(见图 4b~图 4c 中的蓝色虚线)。以 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ (BCCO) 为例, 晶格是由 CdI_2 型 $[\text{CoO}_2]$ 层和 NaCl 型岩盐层

叠加而成, 在 a 轴和 c 轴方向上共享相同的晶格参数, 而在 b 轴方向上存在晶格失配。此外, 在 BCCO 还存在 Bi-O/Bi-O 界面, Bi-O 原子层之间的相互作用极弱(用图 4c~图 4d 红色虚线描绘)。以往的研究表明, $\text{Bi}[\text{AE}]_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 沿 c 轴的超低晶格热导率可能是由失配微结构导致的^[28]; 然而, 由于此类层状结构较为复杂, 很难精确推算出各种界面对其晶格热导率降低的贡献。



Series of solid lines with corresponding colors represent the calculated results; Two dark gray solid lines represent the thermal conductivities of bulk Si and Ge from literature studies, respectively.

图3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜热导率的温度依赖性关系^[10,21–22]

Fig. 3 Temperature-dependent thermal conductivities of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films^[10,21–22]

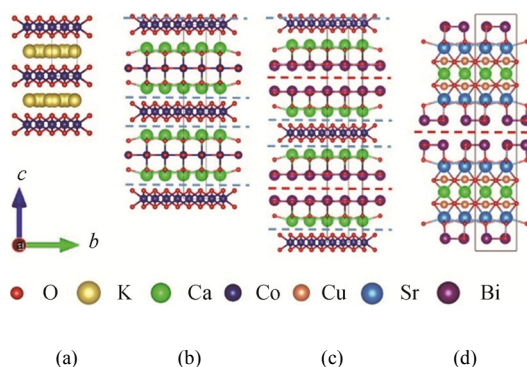
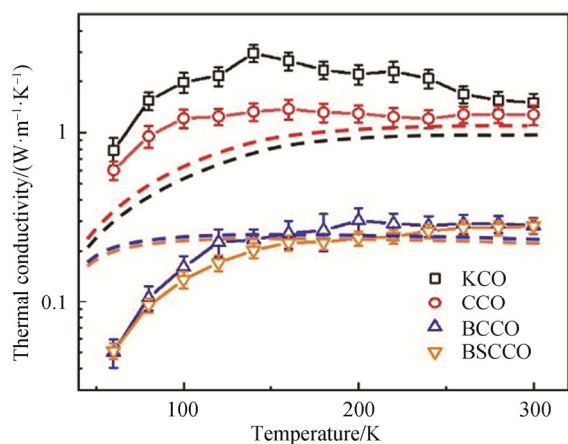


图4 (a) KCO, (b) CCO, (c) BCCO 和(d) BSCCO 的晶体结构^[11]

Fig. 4 Crystal structures of (a) KCO, (b) CCO, (c) BCCO and (d) BSCCO^[11]

为了从根本上区分不同界面对热输运的影响, 本项目组在 K_xCoO_2 (KCO)、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)、BCCO、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (BSCCO) 等一系列具有类似层状晶体结构的单晶材料中, 通过严格控制界面的组成变化, 深入研究界面特性对热导率降低的贡献。

单晶样品通过助熔剂法制备, 具有良好单晶特性, 能够体现晶格热导率的本征属性。热导率测试结果表明(见图 5), 晶格热导率数值大小顺序为 KCO、CCO、BCCO, BCCO 又约等于 BSCCO, 并且 KCO 的温度依赖性与正常单晶一致, 在 140 K 时达到热导率最大值, 而 CCO 在低温段(小于 100 K)随温度单调增加并逐渐趋于饱和, 与非晶材料和超晶格的温度特性类似。同样, 在 BCCO 和 BSCCO 中也观察到相似的温度依赖性。可以推断, 失配界面和 Bi-O/Bi-O 界面的引入都会导致这种温度特性, 因为界面倾向于散射长波长声子, 长波长声子在低温情况下成为主要的热载体, 增强的声子-界面散射导致低温下的热导率降低, 使得热导率的温度依赖关系更接近于非晶材料。同样值得注意的是, 尽管温度依赖性相似, 但 BCCO 和 BSCCO 的室温热导率数值仅为 $0.283 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比 CCO 低近 3 倍, 并且随着温度降低热导率进一步减小。本项目组将实验结果与无序晶体的理论最低值进行了比较^[29], 发现除了 KCO 以外的晶体热导率都比较接近理论极限, 表明这类材料的声子散射强度普遍较大, 单晶材料的热传导能力都近似于无序结构。随着温度的降低, BCCO 和 BSCCO 的热导率数值甚至低于理论极限, 意味着可能存在额外的长波长声子散射机制, 如局域共振、安德森局域化等, 导致低于现有理论极限的超低面外热导率。



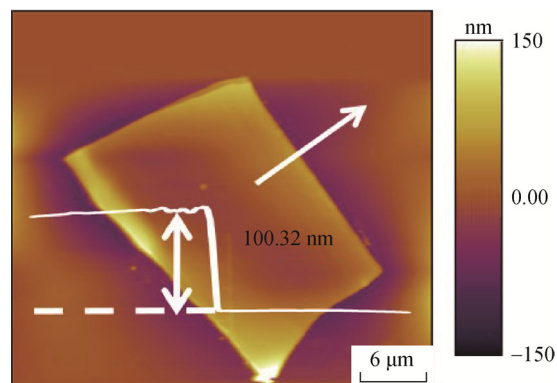
Dashed lines are the theoretically predicted thermal conductivity minimum calculated using the model developed by Cahill.

图 5 KCO、CCO、BCCO 和 BSCCO 的温度相关的面外热导率^[11,29]

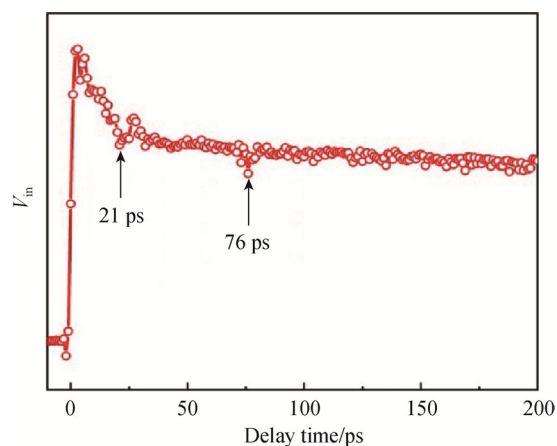
Fig. 5 Temperature-dependent cross-plane thermal conductivity of KCO, CCO, BCCO and BSCCO^[11,29]

纵波声速反映了声子在材料内部传播的速度, 也是影响热导率的重要因素。本项目组利用皮秒激

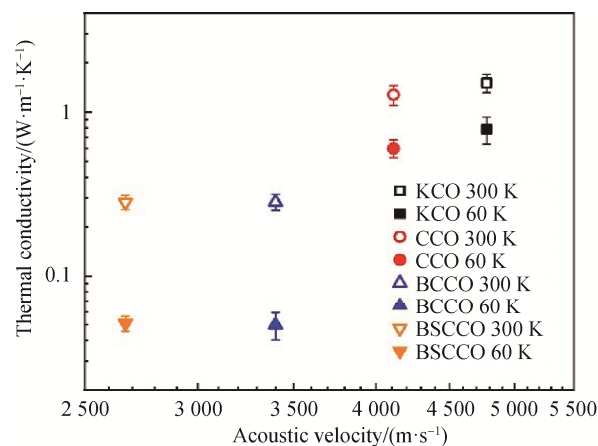
光超声法(PLU)测量了样品在 c 轴方向上的声速, 可以观测到不同的回声信号和回波时间(见图 6a~图 6b), 4 种材料的纵波声速相对大小与热导率趋势一致, 表明材料声速或者弹性模量可能是导致热导率差异的原因之一。为了阐明热导率和声速的关系,



(a) Atomic force microscope image of CCO flake obtained by mechanical exfoliation^[11]



(b) V_{in} signals collected on the identical flake by PLU^[11]



(c) Thermal conductivity plotted against acoustic velocity at 60 K and 300 K

图 6 KCO、CCO、BCCO 和 BSCCO 的纵波声速相关测量^[11]

Fig. 6 Measurements of longitudinal acoustic velocity of KCO, CCO, BCCO and BSCCO^[11]

图 6c 为 4 种材料 c 轴方向的热导率与纵波声速之间的关系, 其中, KCO 和 CCO 的热导率与声速呈线性相关, 而在 BCCO 和 BSCCO 中无论声速如何变化, 热导率几乎始终保持恒定, 说明 BCCO 和 BSCCO 中声学支声子在传热中占据主导地位。

为了解其热导率差异的原因, 本项目组结合晶格热导率公式和 Matthiessen 定律, 对实验测得的热导率进行了拟合(见图 7), 定量分析了其中的声子散射强度和输运机制。通过散射机制分析证实, 在 KCO 和 CCO 中, 声子倒逆散射的强度与声子-边界(界面)散射的强度相当, 而在 BCCO 和 BSCCO 中, 只有界面散射占主导地位。这表明, 只有引入具有强 Van der Waals 相互作用的界面, 才能实现接近理论预测最小值的超低热导率, 并且应重新考虑失配界面的影响。通过此工作, 本项目组解释了目前在研究错配结构化合物时所遇到的瓶颈, 加深了对 Van der Waals 结合界面的理解, 这为进一步降低错配结构化合物的热导率实现更优的热电性能提供了有益的启发, 且对开发先进的热电材料和隔热材料等提供有益的借鉴和思考^[11]。

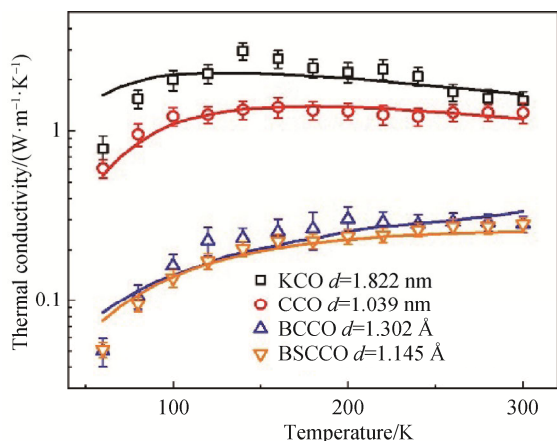


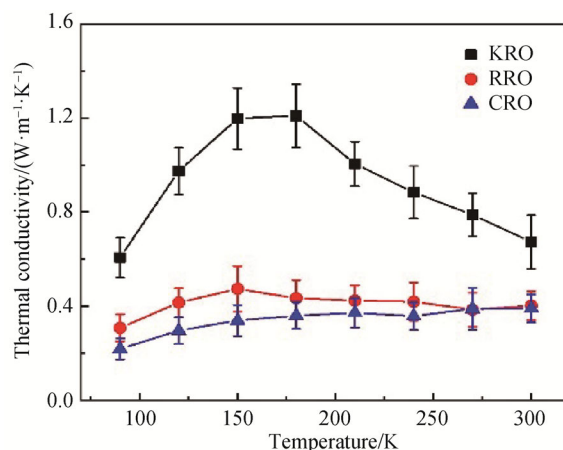
图 7 面外晶格热导率测量值与基本动力学模型拟合结果^[11]
Fig. 7 Cross-plane lattice thermal conductivity along with the fitting lines given by the basic kinetic model^[11]

1.4 超离子导体 $A_{0.5}RhO_2$ ($A=K, Rb, Cs$) 单晶体系

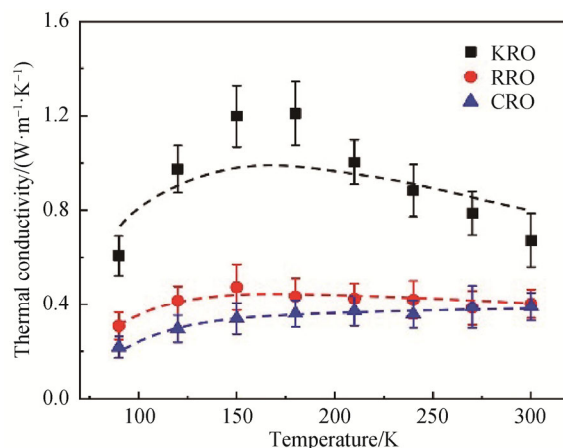
近年来, 一些超离子导体, 如 Na_xCoO_2 、 $Cu_{2-x}Se$ 、 $CuCrSe_2$ 和 $AgCrSe_2$ 等^[30–32], 因其优异的热电性能而引起了极大关注。在这类材料中, 卓越的热电性能主要归因于超低的热导率。在以往的研究中, 对这类超低热导率材料的物理机制提出了不同的解释, 包括三声子散射、声子界面散射、离子扩散和声子共振散射等。其中, 最有争议的一点是离子扩散(不同位置之间的离子跳跃)还是声子共振散射(弱键离子的非简谐振动)对超低热导率起到了决定性

作用^[33–34]。为此, 需要在结构类似、碱金属离子不同的材料体系中进行实验和理论研究, 解析离子在热声子散射中的贡献比例。

本项目组借助自助熔剂法生长 $A_{0.5}RhO_2$ ($A=K, Rb, Cs$), 并利用 TDTR 方法对其进行了面外热导率的表征。由图 8a 可以看出, 从 KRO 到 CRO 的热导率逐渐降低, 主要是因为金属原子质量较重的材料具有较低的群速率。但是, 不同单晶体现出热导率温度特性的极大差异(KRO 为单晶型, RRO、CRO 为多晶、非晶型), 表明晶体内的声子散射机制发生了巨大的变化。因此, 本项目组基于第一性原理、分子动力学等计算方法, 充分考虑了离子扩散、层状化合物中的界面散射、三声子非谐效应和声子共振散射等机制的作用。计算表明: 当温度低于 300 K 时, 离子扩散的时间尺度达到几十皮秒, 比晶格振动的时间尺度(小于 10 ps)要长得多, 因此排除了离



(a) Temperature-dependent cross-plane thermal conductivity of ARO ($A=K, Rb, Cs$) single crystals measured by the TDTR method^[12]



(b) Fittings of experimental thermal conductivities of ARO ($A=K, Rb, Cs$) single crystals with the Debye-Callaway model^[12,35–36]

图 8 ARO ($A=K, Rb, Cs$) 单晶的实验热导率和理论热导率
Fig. 8 Experimental and theoretical thermal conductivities of ARO ($A=K, Rb, Cs$) single crystals

子在晶体内扩散的可能性。本项目组采用 Debye-Callaway 模型^[35-36]拟合了实验测量结果(见图 8b), 所有样品的拟合 B 值在 $10^{-17} \text{ s} \cdot \text{K}^{-1}$ 的数量级, 与文献中报道的离子填充方钴矿的数量级相同^[37]。ARO 之间的显著差异在于共振散射贡献, 用拟合参数 C 表示; RRO 和 CRO 的 C 数值比 KRO 高出 2 个数量级, 表明这 2 种单晶中的共振散射强度远大于 KRO, 即碱金属离子质量越大、共振散射越明显。

为了评估每个散射机制的贡献, 本项目组使用 Matthiessen 定律将热阻系数解析为 3 个部分:

$$\kappa_{\text{L}}^{-1} = \kappa_{\text{U}}^{-1} + \kappa_{\text{int}}^{-1} + \kappa_{\text{R}}^{-1} \quad (2)$$

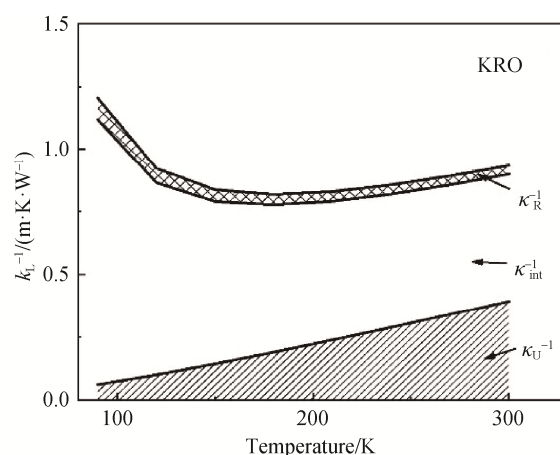
图 9a~图 9c 为每个散射机制对实验数据的热阻率贡献。由图 9a~图 9c 可以看出, 在 ARO(尤其是 RRO 和 CRO)观测到的超低热导率主要由强界面散射和可变共振散射导致, 而三声子倒逆散射可以忽略不计。此外, 增强的共振散射应该是导致 RRO 和 CRO 热导率随温度依赖特性发生变化的原因。

最后, 本项目组基于第一性原理计算得到的声子色散谱(见图 10), 讨论了 RRO 和 CRO 的共振散射远大于 KRO 的原因。根据部分声子态密度(PDOS)分析, 这些无弥散分支主要来自铯原子(见图 10 蓝色曲线)和 α 位离子(见图 10 红色曲线)。 A 位离子引起的无色散带比铯原子的无色散带平坦得多, 这表明存在局域声子模式和相应的共振散射。虚线突出了在 PDOS 具有峰值特征的平坦带, KRO、RRO、CRO 的最平坦带的频率分别为 4.72、2.88、1.36 THz。显然, 平带的频率从 KRO 到 CRO 依次降低; 这种趋势很容易理解, 因为较重的原子振动得更慢, 较低的平带增加了共振散射发生的可能性。这些平带可能是上述 Debye-Callaway 拟合中使用的共振散射源, 因为平坦频带的频率与拟合参数 ω_0 的频率在同一数量级。此外, 将频率视为热激活频率:

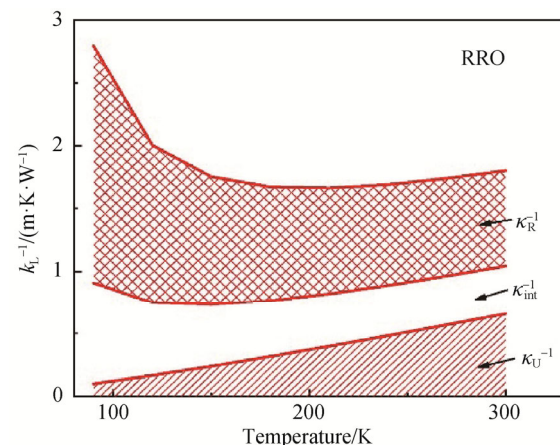
$$\omega_a = \kappa_B T / h \quad (3)$$

相应的热激活温度可分别估计为 227、138 和 65 K。因此, 在 KRO 中导致共振散射的低频声子态倾向于在较高温度(大于 200 K)出现, 而在 CRO 共振散射可以在低温(65 K)产生, 这些趋势与本项目组的实验观察和数据分析相一致。通过上述理论分析, 证实了 KRO 超低的面外热导率主要来自界面散射和三声子倒逆散射过程, 但在 CRO 和 RRO 中, 主要的散射源是界面和共振散射。基于本工作, 可以解释超离子导体具有超低热导率的原因, 并介绍每种散射机制及解析了每种散射机制对降低热导率的贡献, 这将对调控此类材料的热导率提供有益的参考, 同时为

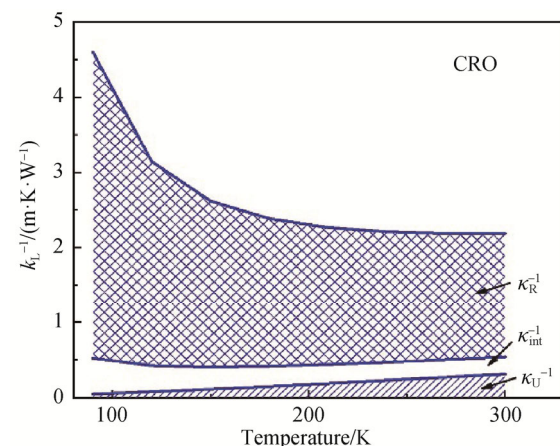
此类材料在热电材料等领域的应用铺平道路^[12]。



(a) Relative contribution of three-phonon Umklapp scattering (single-line-shaded) to thermal resistivity in KRO, RRO, and CRO



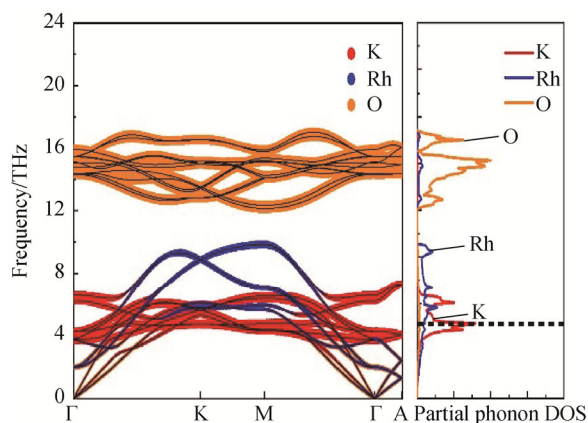
(b) Relative contribution of interfacial scattering (blank) to thermal resistivity in KRO, RRO, and CRO



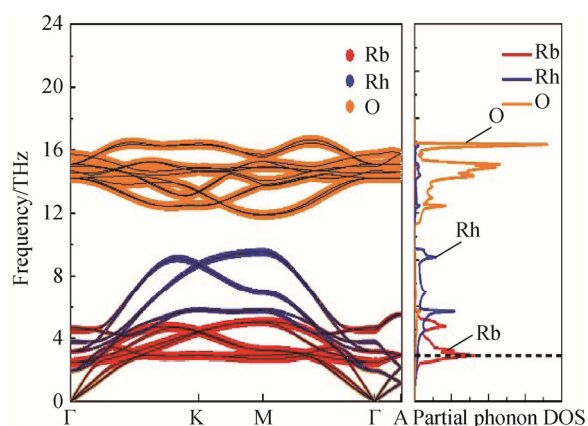
(c) Relative contribution of resonant scattering (cross-shaded) to thermal resistivity in KRO, RRO, and CRO

图 9 三声子倒逆散射、界面散射和共振散射对 KRO、RRO 和 CRO 中的热阻率的相对贡献^[12]

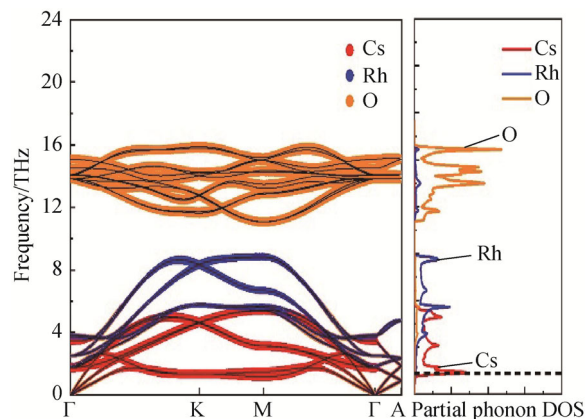
Fig. 9 Relative contribution of three-phonon Umklapp scattering (single-line-shaded), interfacial scattering (blank), and resonant scattering (cross-shaded) to thermal resistivities in (a) KRO, (b) RRO and (c) CRO^[12]



(a) Calculated phonon dispersion curves and partial phonon density of states plots of KRO



(b) Calculated phonon dispersion curves and partial phonon density of states plots of RRO



(c) Calculated phonon dispersion curves and partial PDOS plots of CRO

图 10 KRO、RRO 和 CRO 的声子色散曲线和部分声子态密度(PDOS)图谱^[12]

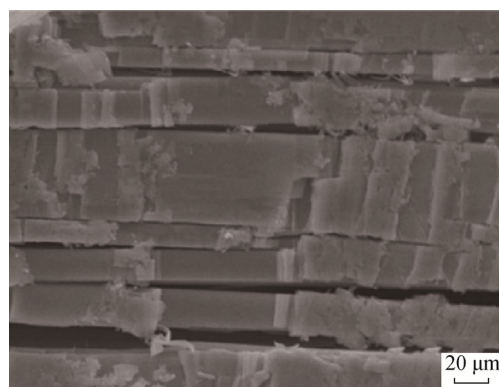
Fig. 10 Calculated phonon dispersion curves and partial phonon density of states (PDOS) plots of KRO, RRO and CRO^[12]

1.5 准一维结构 ZrTe₅/HfTe₅ 单晶体系

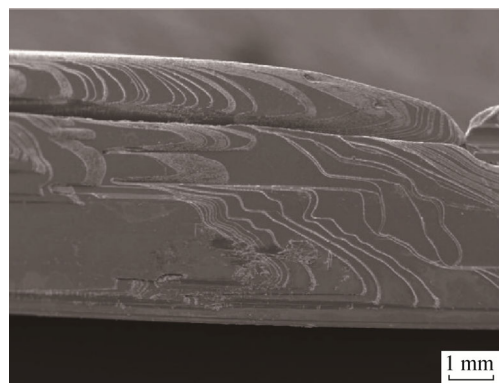
近年来,过渡金属硫族化合物由于其特殊的电输运和拓扑性质而受到了广泛的关注。与此同时,有研究人员在 p 型 ZrTe₅ 中发现了较高的热电功率

因子^[38–39],证明其在热电领域有着潜在的应用前景。为了提高其热电品质因子,需要对其热导率性质进行进一步的研究,并找到降低其热导率的有效途径。

本项目组通过化学气相输运法(CVT 法)和助熔剂法制备了具有疏松微结构的 ZrTe₅/HfTe₅ 单晶(见图 11),同时借助时域热反射(TDTR)法测量了样品 *b* 轴方向的热导率(见图 12)。实验发现,不同生长方法所得的 ZrTe₅ 单晶热导率差异较大,可能是由于内部微结构特性的差异导致。为了定量评价微结构对测量的 ZrTe₅ 和 HfTe₅ 热导率的影响,本项目组基于第一性原理计算了 ZrTe₅/HfTe₅ 单晶中的晶格热导率,在这里主要考虑了声子倒逆散射的贡献(见图 13)。显然,平均微结构尺寸越小,热导率越小;当平均微结构尺寸为 1 μm 时,热导率为 1.8 W·m⁻¹·K⁻¹。进一步比较其数值,可以看到理论热导率与实验值基本一致。



(a) Single-crystalline ZrTe₅ grown with the CVT method



(b) Single-crystalline ZrTe₅ grown with the flux method

图 11 ZrTe₅ 单晶的扫描电子显微镜形貌图^[13]

Fig. 11 SEM topography of single-crystalline ZrTe₅^[13]

此外,为了进一步研究 ZrTe₅/HfTe₅ 单晶中除微结构之外的热输运因素,本项目组还结合变温 Raman 光谱的表征做了进一步的研究,结果显示材料晶格内部存在较大的声子倒逆散射强度。为了验证此观点,利用变温 Raman 光谱表征了材料中光学支声子的寿命(见图 14),结果表明该材料体系的非

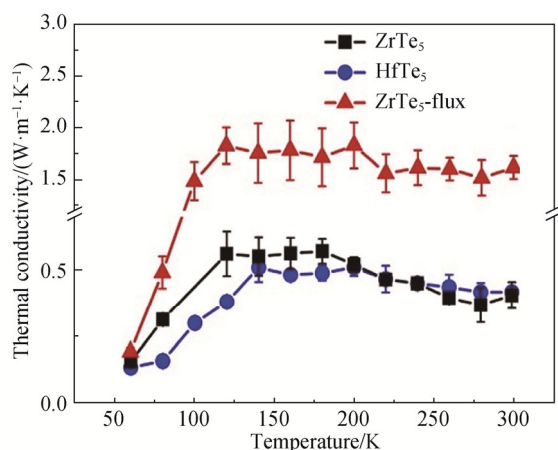


图 12 纳米结构的 ZrTe_5 和 HfTe_5 晶体以及致密 ZrTe_5 晶体的 b 轴方向的热导率曲线^[13]

Fig. 12 b -axis thermal conductivity curves of nanostructured ZrTe_5 , HfTe_5 and compact ZrTe_5 crystals^[13]

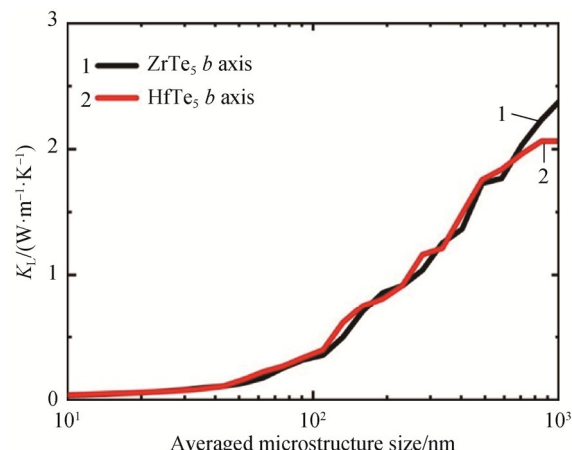


图 13 计算得到的 $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ 的 b 轴热导率随微结构尺度变化的关系曲线^[13]

Fig. 13 Calculated b -axis thermal conductivity of $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ as a function of averaged microstructure size^[13]

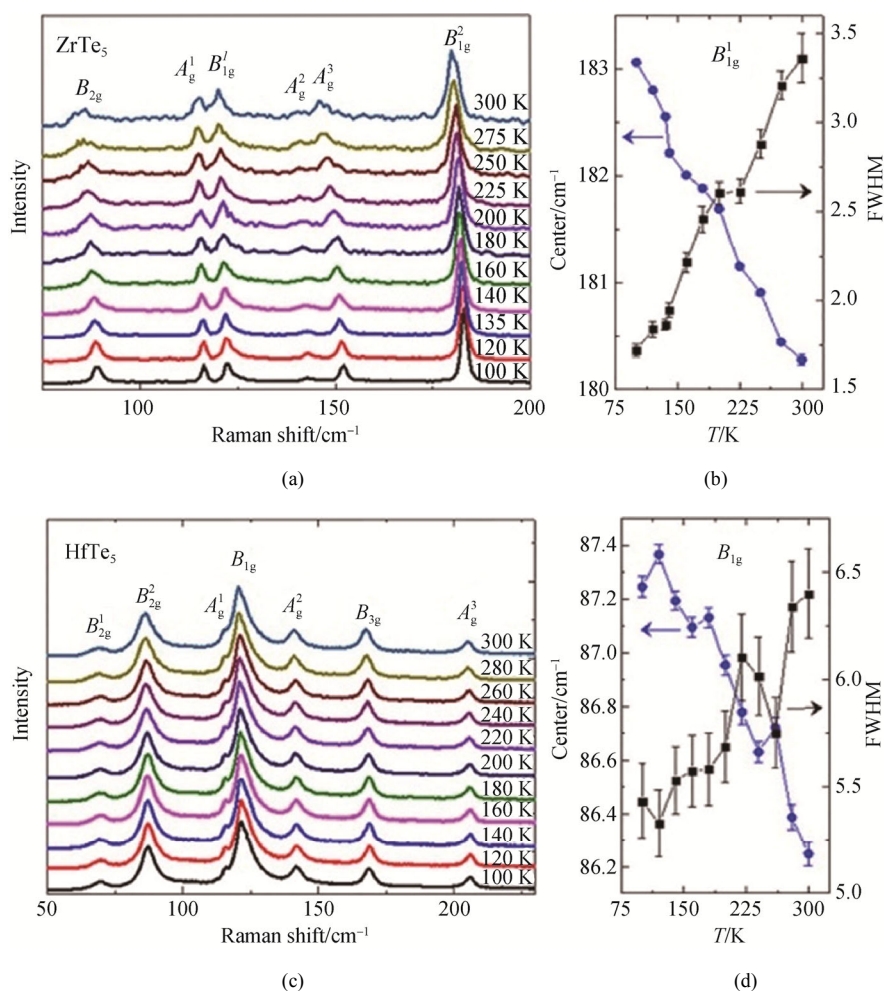


图 14 CVT 法生长的(a) ZrTe_5 和(c) HfTe_5 的变温 Raman 光谱以及 B_{1g} 模式峰的中心位置与半高宽(FWHM)随温度变化的关系曲线^[13]

Fig. 14 Temperature-dependent Raman spectra along with temperature dependence of center and FWHM of B_{1g} peak for (a) ZrTe_5 and (c) HfTe_5 grown with the CVT method^[13]

谐性较大^[40], 传热声子的寿命较短, 并且传热声子被微结构引入的界面等散射中心散射, 因此导致了

其较低的热导率。通过对具有微结构的纳米结构 $\text{ZrTe}_5/\text{HfTe}_5$ 晶体进行表征和实验的理论分析, 证实

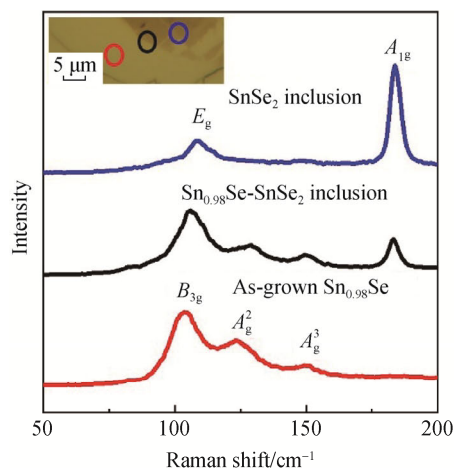
了 ZrTe_5 和 HfTe_5 晶体中的微结构是导致极低热导率的重要原因, 这为此类材料在热电领域的开发应用奠定了一定的基础。该研究还提供了一种通过改进晶体生长方法的微结构工程来调控热导率的有效途径, 进而实现其热电性能的进一步提升^[13]。

1.6 含有原子级插层的 SnSe 单晶体系

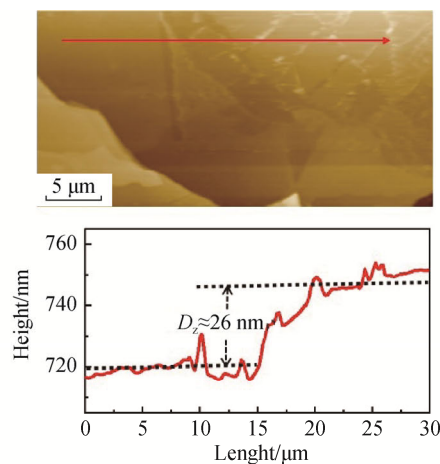
SnSe 为近几年来发现的新一代高性能热电材料, 因其高达 2.6 的 ZT 值而引起了广泛的关注^[40], 优异的热电性能主要源于 SnSe 独特的褶皱型层状晶体结构。相关理论和实验工作表明这种材料具有强的各向异性和声子非谐特性, 因此导致了前所未有的极低晶格热导率^[40–41]。然而, 报道的实验热导率差别很大 ($0.46\sim 1.20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 同时也导致了 ZT 值的较大差异 ($0.24\sim 0.95$)^[40,42–47]。虽然研究人员

已经做了很多尝试, 如利用纳米结构、合金、掺杂剂及成膜工艺等来进一步降低热导率^[48–49], 实验数据表明: 多晶 SnSe 的热导率高于单晶的热导率, 这表明多晶材料中额外的界面声子散射和无序度都不足以进一步降低 SnSe 的热导率。

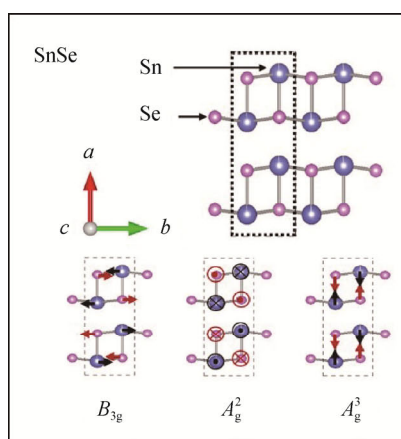
本项目组通过 Bridgman 法生长了 SnSe 晶体, 其中, 次级纳米相 SnSe_2 以生长的单晶的形式存在于 SnSe 基质相中(见图 15)。为了研究 SnSe_2 原子层插入是否对主体 SnSe 晶体的热导率有影响, 利用时域热反射(TDTR)法测量了在 $50\sim 300 \text{ K}$ 下包含第二相 SnSe_2 的 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 的热导率(见图 16a), 发现含有 SnSe_2 插层的 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 在 $50\sim 300 \text{ K}$ 的热导率得到了显著的降低, 且热导率的温度依赖性表现出良好的单晶特性。



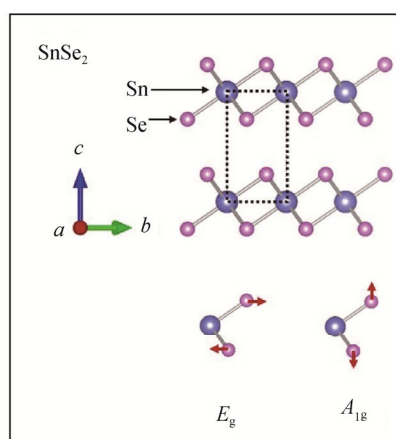
(a) Surface morphology and thickness of SnSe_2 inclusion in as-grown $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ sample characterized with AFM



(b) Raman spectra of the as-grown $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ sample



(c) Raman-active modes of SnSe



(d) Raman-active modes of SnSe_2

图 15 生长态 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 的微结构表征^[14]

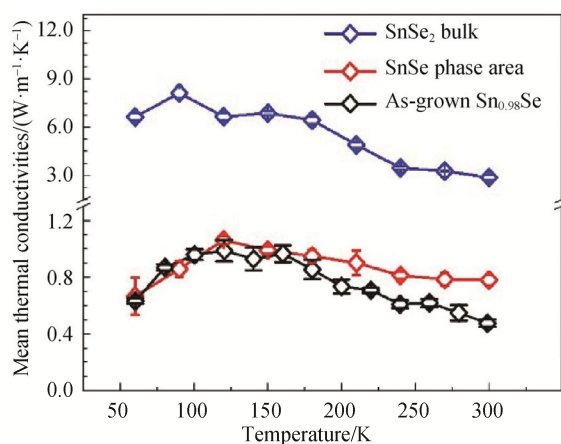
Fig. 15 Microstructure characterization of as-grown SnSe ^[14]

为了进一步探讨其不同热导率的原因, 计算了 SnSe 和 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 的变温声子平均自由程(见图 16b),

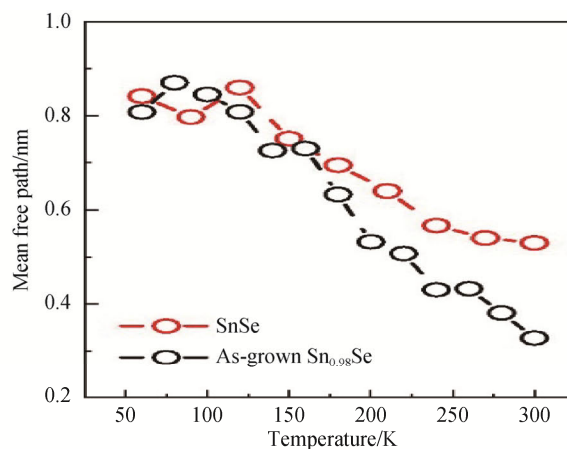
结果表明: 倒逆散射过程主导了其散射机制, 且符合其低热导率的特性。从数量上看, 光学支声子对

SnSe 总热导率的贡献为 65%, 而 SnSe_2 只有 15% 光学支声子可以在室温下被激活, 对热导率的贡献非常小。因此, 在室温下, $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 的光学支声子贡

献支被纳米级 SnSe_2 所抑制, 导致其热导率显著降低。此外, 随机分布的 SnSe_2 原子级插层也增强了 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 中混合相区域的声子散射。



(a) Temperature-dependent thermal conductivities of the as-grown $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ crystal, SnSe phase and SnSe_2 bulk



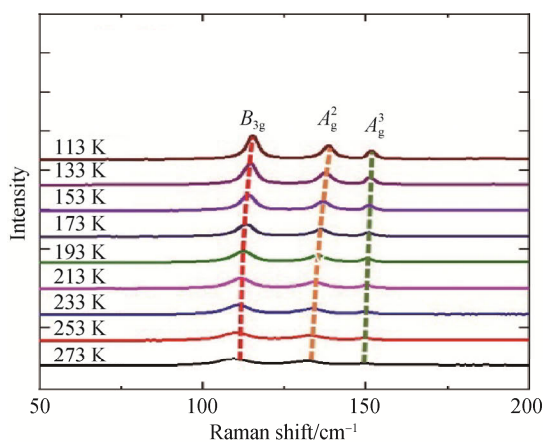
(b) Temperature-dependent mean free path (MFP) of as-grown $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ and pure SnSe Crystals

图 16 不同温度下 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 晶体、SnSe 相和 SnSe_2 体块的热导率以及 $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 和纯 SnSe 晶体的 MFP^[14]

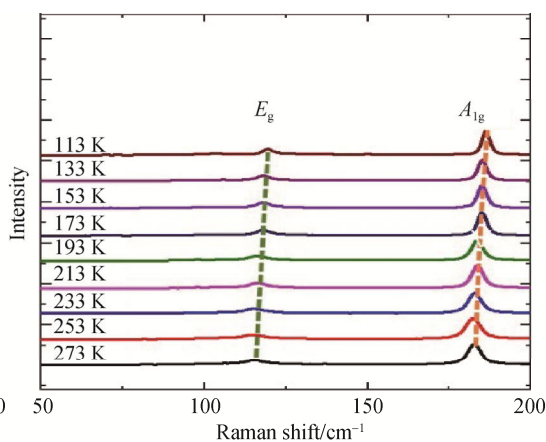
Fig. 16 Temperature-dependent thermal conductivities of the as-grown $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ crystal, SnSe phase and SnSe_2 bulk; Temperature-dependent MFPs of $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ and pure SnSe crystals^[14]

为进一步理解其光学声子的行为, 本项目组还通过对其变温 Raman 光谱(见图 17)进一步探讨了微观的晶体结构对热声子输运产生的影响。由图 17 可以看出, 这些模式显示出强烈的高温展宽效应, 表明超短的声子寿命和高散射率。弱 Van der Waals 相互作用和低声子寿命有助于降低 SnSe 晶体的本征热导

率。本研究成功降低了 SnSe 这种典型热电材料的热导率并验证了 SnSe 较低的热导率来源于声子-声子散射(单个层之间的弱相互作用), 热导率的进一步降低($0.45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)来源于第二相 SnSe_2 原子级插层的光学声子贡献。这对降低热电晶体的热导率, 进一步提高其热电性能提供了原子级的调控途径^[14]。



(a) Temperature-dependent Raman spectra for SnSe



(b) Temperature-dependent Raman spectra for SnSe_2

图 17 SnSe 和 SnSe_2 的变温 Raman 光谱^[14]

Fig. 17 Temperature-dependent Raman spectra for SnSe and SnSe_2 ^[14]

2 热逻辑器件

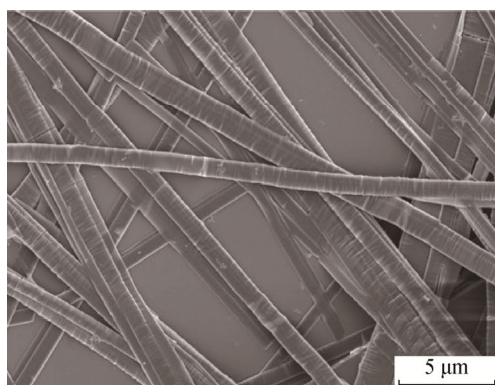
近年来, 类似于集成电路电子元件的热逻辑器件, 如热开关、热晶体管、热二极管等, 由于其对热流的逻辑操控能力和新型计算机的应用潜力受到

广泛关注。现代物理学通常认为, 作为热能载体的声子可以携带信息, 因此也可以像光子和电子一样被处理。李保文等^[3]在 2007 年展示了具有负微分热阻(NDTR)的热逻辑门的理论模型, 从理论上实现了对声子携带信息的逻辑处理。与通过在电容器中保

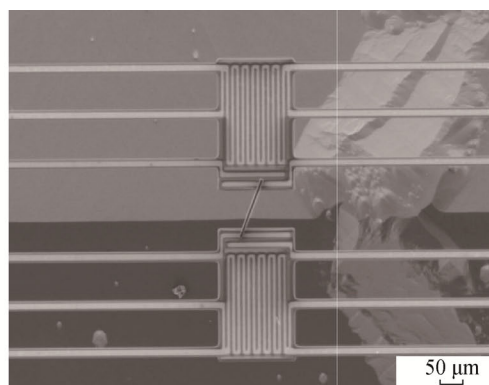
持电压来记录数据的电子存储器类似, 热存储器通过将温度保持在某一水平来存储热信息。作为一种存储器, 器件必须至少有 2 个较为稳定的状态才能建立双稳态热电路, 这在具有热导率迟滞的相变材料中是可能的。但是, 大多数相变材料都是半导体和氧化物, 具有严格的合成条件和较小的相对热导率调制(4%~20%), 它们在室温下通常无法工作。

本项目组以利用三聚氰胺(M)和 6,7-二甲氧基-2,4-喹唑啉二酮 (6,7-Dimethoxy-2,4[1H,3H]-Quinazolidinedione, Q)合成的 MQ 纳米纤维相变聚合物为材料体系(图 18a~图 18b), 展示了室温下

(280~310 K)的热导率迟滞效应, 相对滞回差值高达 66.7%。通过纳米差示扫描量热法跟踪样品热能的吸收或释放, Fourier 变换红外光谱测量证实了滞后行为由氢键的解离和复合所导致(图 19a~图 19b), 这表明它具有在室温下实现利用热量存储信息的工作热存储器的巨大潜力。这是第一次基于氢键在分子水平上调控材料中的热运输。此外, 这种方法还可以推广到其他相变聚合物, 用于探索各种潜在应用, 例如热开关、热整流、热能存储和超灵敏传感等。这项工作通过调控氢键实现了一个可控的声子输运过程, 为实现热存储器的广泛应用打下了良好的基础^[50]。



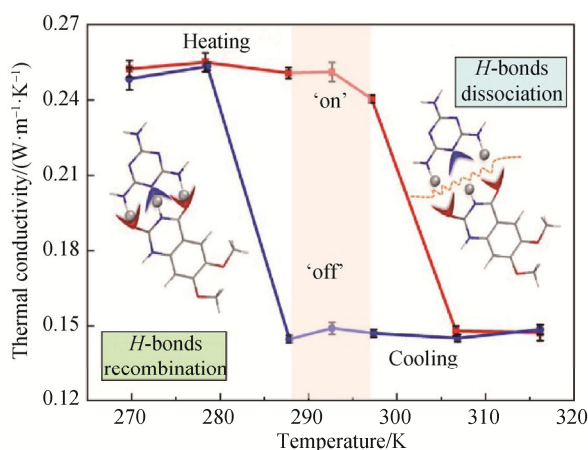
(a) SEM image of the MQ polymer



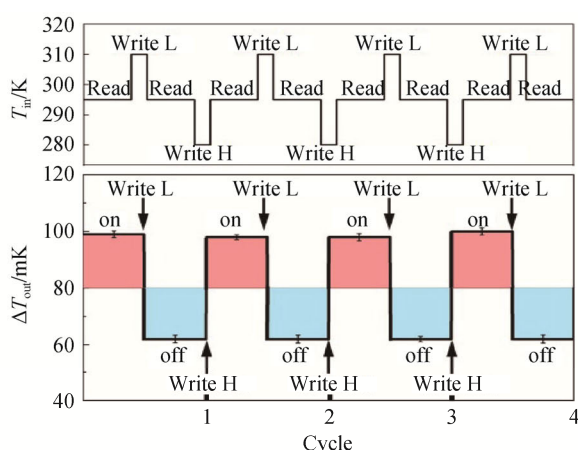
(b) SEM image of MQ thermal memory device

图 18 MQ 聚合物及其热存储器的 SEM 照片^[50]

Fig. 18 SEM photopographies of the MQ polymer and the thermal memory device^[50]



(a) Two measured cycles of the thermal conductivities of MQ nanofiber



(b) Repeat the process of "read-write H (L) -read" with four cycles

图 19 MQ 热存储器^[50]

Fig. 19 MQ thermal storage device^[50]

3 结语与展望

本工作聚焦于微纳尺度下的热输运以及纳米结构的调控作用, 在热电材料和热逻辑器件等方面均做了一系列的探索和研究。在“半导体量子结构的制备、热输运及热管理调控的研究”中, 通过设计人工

微结构实现了对热声子散射和输运性质的调控, 建立多种理论机制和模型, 进一步完善了微纳尺度下的热输运理论; 采用自研的 TDTR 测试系统, 对高质量的单晶材料进行了热传导实验研究。同时, 在热逻辑器件方面开发了一种利用热量存储信息的热存储器。

这些成果将对更精细的热声子调控及提高热电器件效率等方面提出了新思路, 更为大功率光电器件、集成电路芯片、能量转换与能源存储等领域的热管理提供相应的研究基础。

参考文献:

- [1] CAHILL D G, BRAUN P V, CHEN G, et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012[J]. *Appl Phys Rev*, 2014, 1(1): 011305.
- [2] KUMAR M, RANI S, SINGH Y, et al. Tuning the thermoelectric material's parameter: a comprehensive review[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(6): 3636–3646.
- [3] LI N, REN J, WANG L, et al. Colloquium: phononics: manipulating heat flow with electronic analogs and beyond[J]. *Rev Mod Phys*, 2012, 84(3): 1045–1066.
- [4] ROBERTS N A, WALKER D. A review of thermal rectification observations and models in solid materials[J]. *Int J Therm Sci*, 2011, 50(5): 648–662.
- [5] YANG N, ZHANG G, LI B. Thermal rectification in asymmetric graphene ribbons[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(3): 033107.
- [6] WANG L, LI B. Thermal memory: a storage of phononic information[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(26): 267203.
- [7] XIE R, BUI C T, VARGHESE B, et al. An electrically tuned solid-state thermal memory based on metal-insulator transition of single-crystalline VO₂ nanobeams[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(9): 1602–1607.
- [8] KUBYTSKYI V, BIEHS S A, BEN ABDALLAH P. Radiative bistability and thermal memory[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 113(7): 074301.
- [9] NISHIKAWA K, YATSUGI K, KISHIDA Y, et al. Temperature-selective emitter[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 114(21): 211104.
- [10] WANG Y S, LIU Z C, YE J J, et al. Thermal transport in molecular beam epitaxy grown Si_{1-x}Ge_x alloy films with a full spectrum of composition ($x=0-1$)[J]. *J Appl Phys*, 2019, 125(21): 215109.
- [11] DI C, PAN J H, DONG S T, et al. Ultralow cross-plane lattice thermal conductivity caused by Bi–O/Bi–O interfaces in natural superlattice-like single crystals[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(41): 6261–6268.
- [12] DI C, YU Y S, LUO Y C, et al. Ultralow lattice thermal conductivity of A_{0.5}RhO₂ (A=K, Rb, Cs) induced by interfacial scattering and resonant scattering[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(21): 11648–11655.
- [13] ZHANG Y Y, DI C, LV Y Y, et al. One-order decrease of thermal conductivity in nanostructured ZrTe₅ and HfTe₅ crystals[J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 20(2): 680–687.
- [14] CAO L, PAN J, ZHANG H, et al. One-order decreased lattice thermal conductivity of SnSe crystals by the introduction of nanometer SnSe₂ secondary phase[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(45): 27666–27671.
- [15] 卢明辉, 狄琛, 颜学俊, 等. 一种原位测量应力作用下材料面外热导率的装置及方法: 江苏省, CN11521564A[P]. 2020–08–11.
LU Minghui, DI Chen, YAN Xuejun et al. Device and method for *in-situ* measurement of out-of-plane thermal conductivity of material under stress (in Chinese). CN Patent, 111521564A. 2020–08–11.
- [16] LI Q, WEI J, SUN H, et al. Temperature dependent thermal conductivity and transition mechanism in amorphous and crystalline Sb₂Te₃ thin films[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1–10.
- [17] AMATO M, PALUMMO M, RURALI R, et al. Silicon-germanium nanowires: chemistry and physics in play, from basic principles to advanced applications[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(2): 1371–1412.
- [18] CHEAITO R, DUDA J C, BEECHEM T E, et al. Experimental investigation of size effects on the thermal conductivity of silicon-germanium alloy thin films[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(19): 195901.
- [19] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(8): 1043–1053.
- [20] LIAO M H, CHEN C H. The investigation of optimal Si–SiGe hetero-structure thin-film solar cell with theoretical calculation and quantitative analysis[J]. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2011, 10(4): 770–773.
- [21] CARRUTHERS J, GEBALLE T, ROSENBERG H, et al. The thermal conductivity of germanium and silicon between 2 and 300 K[J]. *P Roy Soc A–Math Phys*, 1957, 238(1215): 502–514.
- [22] GLASSBRENNER C J, SLACK G A. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point[J]. *Phys Rev*, 1964, 134(4A): A1058.
- [23] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation[J]. *Science*, 1999, 285(5428): 703–706.
- [24] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity[J]. *J Materiomics*, 2015, 1(2): 92–105.
- [25] WAN C, WANG Y, WANG N, et al. Low-thermal-conductivity (MS)_{1+x}(TiS₂)₂ (M= Pb, Bi, Sn) misfit layer compounds for bulk thermoelectric materials[J]. *Materials*, 2010, 3(4): 2606–2617.
- [26] BANIK A, BISWAS K. Synthetic nanosheets of natural van der waals heterostructures[J]. *Angew Chem*, 2017, 129(46): 14753–14758.
- [27] SAMANTA M, GUIN S N, BISWAS K. Ultrathin few layer oxychalcogenide BiCuSeO nanosheets[J]. *Inorg Chem Front*, 2017, 4(1): 84–90.
- [28] LI L, YAN X J, DONG S T, et al. Ultra-low thermal conductivities along *c*-axis of naturally misfit layered Bi₂[AE]₂Co₂O₇ (AE= Ca, Ca_{0.5}Sr_{0.5}, Sr, Ba) single crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(3): 033902.
- [29] CAHILL D G, WATSON S K, POHL R O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(10): 6131–6140.
- [30] VONESHEN D, REFSON K, BORISSENKO E, et al. Suppression of thermal conductivity by rattling modes in thermoelectric sodium cobaltate[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(11): 1028–1032.
- [31] NIEDZIELA J L, BANSAL D, MAY A F, et al. Selective breakdown of phonon quasiparticles across superionic transition in CuCrSe₂[J]. *Nat Phys*, 2019, 15(1): 73–78.
- [32] DAMAY F, PETIT S, ROLS S, et al. Localised Ag⁽⁺⁾ vibrations at the origin of ultralow thermal conductivity in layered thermoelectric AgCrSe₂[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 23415.
- [33] YING P, LI X, WANG Y, et al. Hierarchical chemical bonds contributing to the intrinsically low thermal conductivity in α -MgAgSb thermoelectric materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(1): 1604145.
- [34] LIU H, SHI X, XU F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(5): 422–425.
- [35] CALLAWAY J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures[J]. *Phys Rev*, 1959, 113(4): 1046.
- [36] CALLAWAY J, VON BAEYER H C. Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity[J]. *Phys Rev*, 1960, 120(4): 1149.

- [37] YANG J, MORELLI D, MEISNER G, et al. Effect of Sn substituting for Sb on the low-temperature transport properties of ytterbium-filled skutterudites[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(16): 165207.
- [38] HOODA M, YADAV C. Enhanced thermopower and low thermal conductivity in *p*-type polycrystalline ZrTe₅[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(5): 053902.
- [39] GUO J, HUANG Y, WU X, et al. Thickness-dependent in-plane thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance in *p*-type ZrTe₅ nanoribbons[J]. *Phys Status Solidi-R*, 2019, 13(3): 1800529.
- [40] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. *Nature*, 2014, 508(7496): 373–377.
- [41] LI C W, HONG J, MAY A F, et al. Orbital driven giant phonon anharmonicity in SnSe[J]. *Nat Phys*, 2015, 11(12): 1063–1069.
- [42] JIN M, SHAO H, HU H, et al. Growth and characterization of large size undoped *p*-type SnSe single crystal by horizontal bridgman method[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 712: 857–862.
- [43] LEE Y K, AHN K, CHA J, et al. Enhancing *p*-type thermoelectric performances of polycrystalline SnSe *via* tuning phase transition temperature[J]. *J Amer Chem Soc*, 2017, 139(31): 10887–10896.
- [44] FU Y, XU J, LIU G Q, et al. Enhanced thermoelectric performance in *p*-type polycrystalline SnSe benefiting from texture modulation[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(6): 1201–1207.
- [45] ZHAO L D, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141–144.
- [46] PENG K, LU X, ZHAN H, et al. Broad temperature plateau for high *ZTs* in heavily doped *p*-type SnSe single crystals[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 454–460.
- [47] JIN M, CHEN Z, TAN X, et al. Charge transport in thermoelectric SnSe single crystals [J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(3): 689–694.
- [48] ZHOU Y, LI W, WU M, et al. Influence of defects on the thermoelectricity in SnSe: A comprehensive theoretical study[J]. *Phys Rev B*, 2018, 97(24): 245202.
- [49] LI Z, XIAO C, FAN S, et al. Dual vacancies: an effective strategy realizing synergistic optimization of thermoelectric property in BiCuSeO[J]. *J Amer Chem Soc*, 2015, 137(20): 6587–6593.
- [50] MENG T, SUN Y, TONG C, et al. Solid-state thermal memory of temperature-responsive polymer induced by hydrogen bonds[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(9): 3843–3848.