

“材料基因组”方法加速热电材料性能优化

史迅¹, 杨炯², 陈立东¹, 杨继辉², 张文清^{1,3}

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所; 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050
2. 美国华盛顿大学材料科学与工程系, 西雅图 98195
3. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444

摘要 通过材料计算、数据库技术的整合与协同, 可以快速甄别决定材料性能的基本关键因素, 将这种方法用于材料的性能优化和新材料的设计, 可以实现科学化“系统寻优”的材料基因组方法, 显著加快热电材料的设计与性能优化。以填充方钴矿材料和类金刚石结构化合物为例, 从电子和声子优化的不同角度, 采用材料基因组方法从成百上千种可能性中快速筛选和制备出高性能热电材料, 展示了材料基因组方法可显著加速热电材料研究的能力。

关键词 材料基因组; 热电材料; 填充方钴矿; 类金刚石结构化合物

中图分类号 TB34 **文献标志码** A **doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.10.005

Materials-genome approach speeds up optimization of thermoelectric materials

SHI Xun¹, YANG Jiong², CHEN Lidong¹, YANG Jihui², ZHANG Wenqing^{1,3}

1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure; Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China
2. Materials Science and Engineering Department, University of Washington, Seattle 98195, USA
3. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract The method of Materials Genome Initiative greatly speeds up the optimization of thermoelectric materials. Based on theoretical calculations and materials' database, this approach rapidly finds out the important factors that affect materials' properties, which can be used in the study of current materials by providing helpful directions and guidance. In this work, filled skutterudites and diamond-like compounds were selected as two examples to demonstrate how Materials Genome Initiative speeds up the optimization of thermoelectric properties. Starting from perspectives of electron and phonon transport, this method can easily find out a few best chemical compositions from hundreds (or thousands) of possibilities to realize high thermoelectric performance. This work demonstrates that thermoelectric material is a typical example that can use the materials genome approach to speed up experimental study.

Keywords materials genome initiative; thermoelectric material; filled skutterudite; diamond-like compounds

热电转换技术的研究可追溯至 1821 年, 利用热电材料的塞贝克效应和帕尔贴效应可在热能与电能之间直接转换, 利用温差发电或通入电流进行热电制冷。热电转换技术具有无需传动部件、尺寸小、可靠性高等诸多优点, 并可回收工业

或自然界余废热进行发电, 有望为全球能源短缺和环境污染等问题提供一种协调解决的途径^[1,2]。但是, 较低的能量转换效率限制了热电转换技术的广泛应用。因此, 研发高性能热电材料进而实现高效能量转换成为目前研究的重点和难

收稿日期: 2015-04-10; 修回日期: 2015-04-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(11234012); 上海市科学技术委员会科研项目(14DZ2261203)

作者简介: 史迅, 研究员, 研究方向为热电材料, 电子信箱: xshi@mail.sic.ac.cn; 张文清(通信作者), 研究员, 研究方向为第一性原理计算, 电子信箱: wqzhang@mail.sic.ac.cn; 陈立东(共同通信作者), 研究员, 研究方向为热电材料与器件, 电子信箱: cld@mail.sic.ac.cn

引用格式: 史迅, 杨炯, 陈立东, 等. “材料基因组”方法加速热电材料性能优化[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 60-63.

点。热电材料的热电优值 ZT 取决于电子和声子的输运,高的热电优值需要低的声音传输(即低晶格热导率 κ_L)及优化的电子输运。研究者通常需要进行大量样品制备、性能表征及测量、数据分析这一循环尝试法,以获得材料的基本物理性能,进而完成对某一材料体系的全面研究。但该方法不但费时费力,还会遗漏材料的一些重要信息,难以全面挖掘和构建材料的基本物理性能。

以加快材料研发进程为最终目标的“材料基因组”概念可突破以大量经验积累和简单循环尝试为特征的“经验寻优”的传统方式,通过材料计算、材料合成和表征及数据库技术的整合与协同,快速甄别决定材料性能的关键基本因素,通过材料的性能优化和新材料的设计,实现科学化的“系统寻优”。对于热电材料的性能优化,第一原理计算可以从理论上给出材料的电子能带结构、电子群速度、电子输运参数、原子振动、声子谱、声速、非谐性作用等^[3],对于理解电热输运过程具有重要价值;计算还可以提供很多物性参数,与实验数据相互支持和补充,给出正确的全面的理解,加速材料性能优化过程。中国科学院上海硅酸盐研究所近年来完成的多原子填充方钴矿热电材料的性能提升和类金刚石结构化合物设计,是体现理论计算和高效实验完美结合的两个典型例子^[4-15],分别从电子和声子输运调控的角度说明材料基因组计算可显著加速热电材料的研究。

1 高性能多原子填充方钴矿:从超过百种组合聚焦到2、3个最优组合

以 CoSb_3 为代表的方钴矿材料是一种典型的笼状结构化合物, Co-Sb 共价键构成的框架结构中存在2个尺寸较大的由12个 Sb 原子以共价键结合形成的孔洞,该孔洞中可以部分填入其他金属原子,如稀土和碱土族原子,形成填充方钴矿化合物^[6]。由于填充原子低频局域振动对传热声子的强烈扰动,室温时填充方钴矿的晶格热导率比未填充系统降低了一个数量级。至2005年,通过大量实验归纳,发现 Ba 、 La 、 Ce 、 Nd 、 Yb 等有限几种元素以各不相同的最大填充量(填充量极限)填入方钴矿,性能优值从未填充的0.3左右提高到 $1.0^{[4,6]}$ 。元素周期表共有100多种元素,实验研究者通过大量的简单循环尝试法,仅发现一些稀土和碱土元素等可作为外来原子形成填充方钴矿材料。2005年,Shi等^[5]基于第一性原理对周期表中的元素进行高通量计算,发现和提出了形成填充方钴矿的简单选择规则,即杂质原子与 Sb 原子的电负性差必须大于0.80。该选择规则的发现为新填充方钴矿材料的寻找指明了方向,对元素周期表中的元素进行了全面筛选,预言了一系列新填充相的存在,包括具有极高填充量的新型碱金属填充方钴矿。随后成功合成了 Na 与 K 填充方钴矿化合物,填充量与理论预测一致,显现出优良的热电性能^[6,7]。

填充方钴矿的晶格热导率大大降低,主要由填充原子在孔洞中的振动特性及与框架原子的相互作用引起。由于晶格孔洞的空间较大,填充原子在晶格孔洞中剧烈振动,振动幅度和频率远高于框架原子。物理图像上,填充原子的振动

可认为是在低频声子附近引入一个局域峰,通过共振作用可以强烈地散射该频率附近的晶格声子,从而降低晶格热导率。作为方钴矿材料中的共振散射中心,由于填充原子质量、半径等的不同,每种填充原子都具有自己独特的振动频率,频率越低,覆盖范围越广对晶格声子的散射作用越强,因此热导率越低,材料的热电性能越好。通过计算各种填充原子偏离平衡位置(孔洞中心)时的能量变化和偏离距离的关系,发现各种不同填充原子在晶格孔洞中振动近似为简谐振动模式,获得了填充原子的振动频率^[8],其中稀土元素的振动频率最低、碱土其次,而碱金属最高。这与实验观察到的晶格热导率的趋势完全一致^[9],即在同样填充量的情况下,稀土原子的晶格热导率最低、碱土金属其次、而碱金属最高。

热力学上稳定的单原子填充方钴矿化合物大约有10种,性能优化空间有限。从单填充移到双填充,甚至多填充,可能的双填充系统多达100余种。多填充系统的多样性与复杂性给实验带来很大的困难。从实验上全部研究所有复合填充化合物的热电性能将极其繁杂、耗时且成本高。因此,首先将单原子填充机理扩展到多原子填充系统,利用第一性原理系统地研究了碱金属、碱土金属和稀土金属原子中的两种或两种以上元素共填的填充行为^[10]。研究表明,大部分双填充系统的总填充量是各个单原子的线性组合。在一些特定的双填充材料系统中,存在一些反常的总填充量。如发现 Na-Eu 双填充系统的异常填充,总的填充量比单填充系统最高的还要大。将该理论模型推广到三填甚至多填充方钴矿的组分研究中,发现其构建规律与双填充系统几乎一致,该发现获得了实验证实^[9,10]。对双填和多填系统的填充状态研究,不但从理论上认识了填充 CoSb_3 化合物的填充量变化规律,对于寻找新型高性能热电材料,缩短实验探索时间,节约成本有重要意义。

填充原子的局域振动特性为双原子或多原子填充对热电性能的优化提供了独特的平台。通过材料基因组方法的理论计算,设计出两种或者多种具有不同振动频率的填充原子,在宽频范围内最大程度地散射晶格声子;利用计算的双填和多填方钴矿的填充规律,可以在热力学上有效地实现和制备所设计的新型方钴矿材料。根据不同族填充原子的振动频率的差别,可以将填充原子根据频率的差别分为3种情况^[8]:碱金属(Na 、 K 等)、碱土(Sr 、 Ba 等)、与稀土(La 、 Ce 、 Eu 等),同组内原子的振动频率接近,而不同组内原子具有明显不同的振动频率。碱金属比较高,碱土金属次之,稀土金属原子最低。而 Yb 原子尤其独特,振动频率最低,可作为第4类。从振动频率的优选上,选择稀土金属原子与碱金属或碱土金属等具有不同局域振动频率的异种原子组合,可以实现较宽范围内对低频声子的散射,是有效降低热导的方法, Yb 独特的低频振动使其具有与其他填充原子无法比拟的优点,组合 Yb 可以在更大范围内散射晶格声子。从热力学稳定性的优选上,稀土和碱土金属的组合具有类似线性的总填充量,因而容易在实验上实现;而碱金属与其他填充原子的组合则显示反常的填充量,很难在实验中获得或者能够较为准

确地控制其设计的化学组分。因此,从100多种可能的组合中遴选出3、4种可能的最佳异种组合:Yb、稀土金属(Eu、La)和碱土金属(Ba)。研究结果^[11-13]显示,这些多填系统的晶格热导率的确明显低于其他单填方钴矿,并随着填充原子种类的增加而快速下降。高温时将该材料的晶格热导率降至

0.2W/(m·K)左右,该值与固体材料中的极小值相当。方钴矿材料的热电优值(zT)也从单填的1.1提高至双填的1.4、多填的1.7左右。填充方钴矿材料是最有希望在中温区热电发电中获得应用的体系,目前中国科学院上海硅酸盐研究所已成功开发出该材料的高效器件,能量转换效率可达8%以上(图1)。

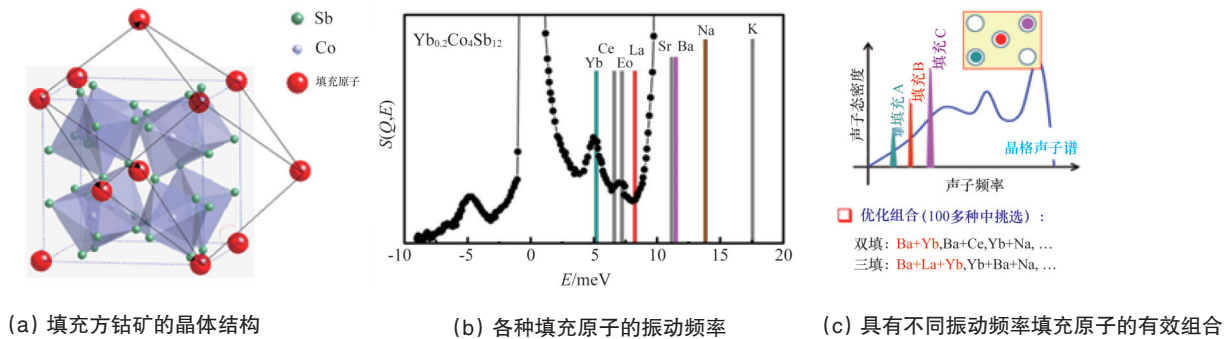


图1 基于材料基因组工程筛选和设计双填和多填方钴矿热电材料

Fig. 1 Method of materials genome initiative helps to screen and design double- and multiple-filled skutterudite thermoelectric materials

2 类金刚石结构热电材料:从海选到“厩立方”筛选

长期以来,热电材料科学研究主要集中在SiGe、PbTe、方钴矿、Half-Heusler、Mg₂Si和Cu₂Se等有限的材料体系。这些热电化合物大都具有高对称性立方结构。高对称的晶体结构通常在价带顶或导带底具有高度简并或多能谷结构特点,因而具有良好的电输运性能。在自然界中化合物主要以非立方结构为主,其中存在很多窄带隙和低热导率的材料体系,然而,这些低对称性非立方结构半导体化合物一直被热电研究者忽略。

类金刚石结构化合物由金刚石结构衍生而来,由金属或半导体元素以类似碳元素的SP³杂化键构成的四面体堆积而成。由于构成元素的原子种类、半径及化学价态各不相同,材料的晶格发生扭曲,从金刚石的立方结构转变为非立方结构;同时,晶格扭曲极易造成晶格中的本征缺陷,因而导致热导率低。当构成元素的种类和原子比例改变时,材料的禁带宽度也随之发生变化,其值覆盖1 eV以下的窄带半导体和几eV的宽禁带半导体或绝缘体。类金刚石结构化合物的本征低热导率和可调控的电学性能使其有望成为优异的热电材料。Liu等^[15]报道的四方类金刚石结构化合物CuInTe₂的热电优值在850 K时达到1.18,随后Plirdpring等^[17]报道了同样四方结构CuGaTe₂的热电优值可达1.4,使类金刚石结构化合物的热电性能可与传统的热电材料相媲美。类金刚石窄带半导体化合物的种类超过数千种,目前仅有几种化合物的热电优值达到了1.0以上,如何从成千上万种可能性中快速筛选和发现具有高热电性能的化合物,成为该领域研究难点。

从已有的实验数据^[15,17]出发,通过材料基因组工程的大通量电子能带结构理论计算,Zhang等^[19]发现类金刚石化合物中的电子输运主要由带边的电子结构决定,当带边能带重叠

或收敛时,材料具有最佳的电子输运即功率因子。进一步研究发现,其能带重叠或收敛程度可由晶体学结构参数表征,当四方结构类金刚石化合物中形变参数接近于1时,能带发生收敛或重叠,此时阳离子的无序和诱导变形构成长程有序的立方或近立方网格,而阴离子则构成短程无序的扭曲非立方网格,两者构建了一个典型的厩立方结构,具有最佳的电输运性能及热电优值。

在此基础上,提出了“厩立方”的晶体结构设计思想^[15],即材料中具有部分长程有序离子晶格构成立方或者接近立方的框架来实现能带收敛,提高电输运性能;而其他部分扭曲的离子晶格在短程上形成具有不同键长、键角和排列方式的不规则四面体来阻碍热传输,降低晶格热导率。“厩立方”微观结构设计思路可实现电输运和热输运的协同调控,因此可获得高的热电优值。研究发现了实现该类材料高热电性能的 $\eta=1(\text{Unity}-\eta)$ 筛选规则。即四方结构类金刚石化合物中,当四方形变参数 $\eta(\eta=c/2a)$ 接近于1时,电子结构价带顶能级劈裂值 Δ_{cf} 接近于0,此时阳离子构成长程有序的立方或近立方网格,而阴离子则构成短程无序的扭曲非立方网格,能带发生收敛或重叠,具有最佳的电输运性能以及热电优值。此前报道的高性能热电材料CuInTe₂和CuGaTe₂的 η 值几乎为1,完全吻合先前提出的简单筛选规则。利用Unity- η 规则,可从约百种黄铜矿四方结构化合物中筛选出可能具有优良性能的潜在热电化合物。对于众多 η 不在1附近的类金刚石结构化合物,提出了通过固溶等手段获得Unity- η 材料的设计原理,即由 $\eta < 1(\Delta_{cf} < 0)$ 和 $\eta > 1(\Delta_{cf} > 0)$ 、且晶格失配不大的两个或多个化合物形成固溶体,通过调节固溶度寻找合适的组分实现 $\eta \approx 1(\Delta_{cf} \approx 0)$,可以获得好的电学输运和热电性能。根据固溶化合物的价带顶能级劈裂值 Δ_{cf} (图2(c)),设计了具有能

带收敛的多种固溶体,有望获得好的电输运性能和热电优值。随后的实验证实了CuInTe₂和AgInTe₂固溶体、CuInTe₂和CuGaTe₂固溶体等能形成连续固溶体,其能带在特定成分区间能够实现类似立方结构材料的重叠和收敛,获得了高功率

因子和热电优值。基于“赝立方”微观结构设计思路的材料基因组工程还可拓展至其他类似结构的化合物体系,有望在新化合物以及固溶化合物等体系的研究中指导和加快高性能热电材料的研究。

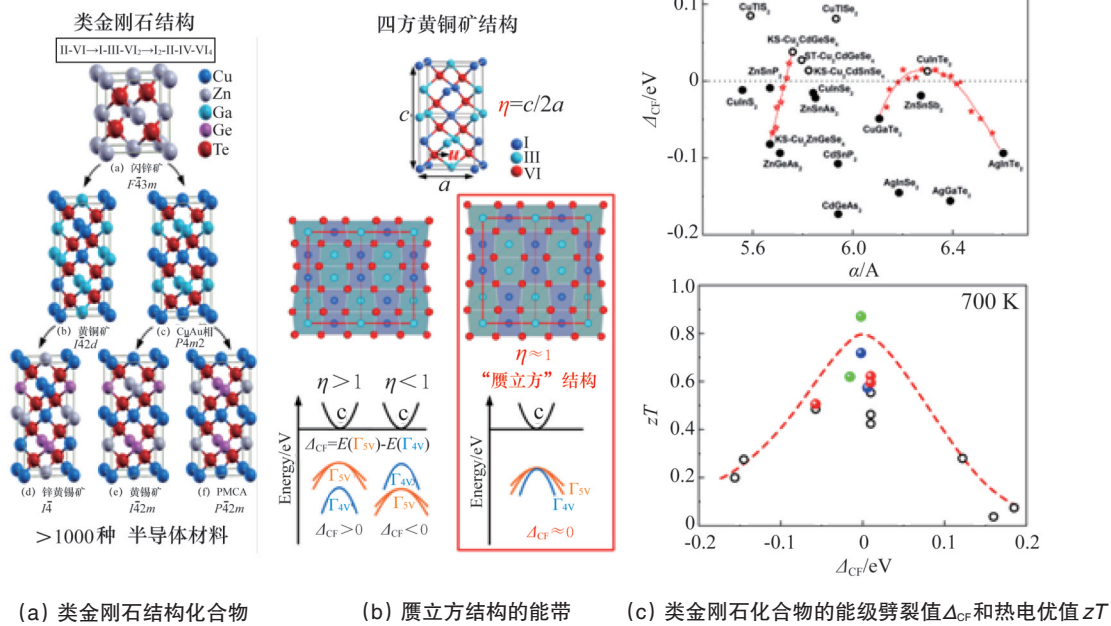


图2 赝立方结构设计和寻找高性能非立方结构热电材料

Fig. 2 Pseudocubic structure helps to design and search for non-cubic high performance thermoelectric materials

3 结论

热电材料的电子声子输运优化为材料基因组工程提供了绝佳的舞台。基于实验中大量混杂无序的数据,通过大通量的理论计算,不但可以快速筛选已有的实验数据,建立材料全面的规律性认识,而且可以超越实验,有针对性地指导实验,对材料进行探索和优化,极大提升材料发展的脚步,将材料的研究推入一个崭新的“快车道”。

参考文献 (References)

[1] 史迅, 席丽丽, 杨炯, 等. 热电材料研究中的基础物理问题[J]. 物理, 2011, 40(11): 710-718.
Shi Xun, Xi Lili, Yang Jiong, et al. Basic physics in thermoelectric[J]. Physics, 2011, 40(11): 710-718.

[2] Goldsmid H J. Electronic refrigeration[M]. London: Pion Limited, 1986.

[3] Yang J, Li H, Wu T, et al. Evaluation of Half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(19): 2880-2888.

[4] 席丽丽, 杨炯, 史迅, 等. 填充方钴矿热电材料: 从单填到多填[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2011, 41(6): 706-728.
Xi Lili, Yang Jiong, Shi Xun, et al. Filled skutterudites: From single to multiple filling[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2011, 41(6): 706-728.

[5] Shi X, Zhang W, Chen L D, et al. Filling fraction limit for intrinsic voids in crystals: Doping in skutterudites[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(18): 185503.

[6] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, et al. Synthesis and thermoelectric properties of KyCo₄Sb₁₂[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(22): 221107.

[7] Pei Y Z, Yang J, Chen L D, et al. Improving thermoelectric performance

of caged compounds through light-element filling[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(4): 042101.

[8] Yang J, Zhang W, Bai S Q, et al. Dual-frequency resonant phonon scattering in Ba₄R₄Co₄Sb₁₂ (R=La, Ce, and Sr) [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(19):192111.

[9] Shi X, Bai S Q, Xi L, et al. Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites[J]. Journal of Material Research, 2011, 26(15): 1745-1754.

[10] Xi L, Yang J, Zhang W, et al. Anomalous dual-element filling in partially filled skutterudites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(15): 5560-5563.

[11] Shi X, Kong H, Li C P, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit n-type Ba₄Yb₄Co₄Sb₁₂ double-filled skutterudites[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(18): 182101.

[12] Bai S Q, Pei Y Z, Chen L D, et al. Enhanced thermoelectric performance of dual-element-filled skutterudites Ba₄Ce₄Co₄Sb₁₂[J]. Acta Materialia, 2009, 57(11): 3135-3139.

[13] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(20): 7837-7846.

[14] Liu R, Xi L, Liu H, et al. Ternary compound CuInTe₂: A promising thermoelectric material with diamond-like structure[J]. Chemical Communications, 2012, 48(32): 3818-3820.

[15] Zhang J, Liu R, Cheng N, et al. High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds[J]. Advanced Materials, 2014, 26(23): 3848-3853.

[16] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials[J]. Science, 1996, 272(5266): 1325-1328.

[17] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, et al. Chalcopyrite CuGaTe₂: A high-efficiency bulk thermoelectric material[J]. Advanced Materials, 2012, 24(27): 3622-3626.

(编辑 田恬)