

特约专栏

半赫斯勒热电材料与器件研究进展

苗圃, 韩岫, 高梓恒, 付晨光, 朱铁军

(浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 热电材料是一种可以直接实现热能与电能相互转化的新型清洁能源材料, 其中半赫斯勒热电材料因其优异的高温热电性、良好的机械性能与热稳定性展现出较强的应用潜力, 是极具竞争力的高温热电能量转换材料。简要回顾了近 20 年来半赫斯勒热电材料的发展历程, 重点介绍了以 ZrNiSn、NbFeSb、ZrCoSb 为代表的典型 18 电子半赫斯勒化合物的热电输运机制特点与性能优化策略, 探讨了以名义 19 电子半赫斯勒体系为代表的缺陷型半赫斯勒化合物的本征缺陷结构与热电输运性质, 概述了半赫斯勒热电器件的最新研究成果, 展望了半赫斯勒合金热电材料与器件的发展趋势。

关键词: 热电材料; 半赫斯勒合金; 热电器件; 电热输运; 本征缺陷

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-01029-13

引用格式: 苗圃, 韩岫, 高梓恒, 等. 半赫斯勒热电材料与器件研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 1029-1041.

MIAO P, HAN S, GAO Z H, *et al.* Progress in Half-Heusler Thermoelectric Materials and Devices[J]. Materials China, 2022, 41(12): 1029-1041.

Progress in Half-Heusler Thermoelectric Materials and Devices

MIAO Pu, HAN Shen, GAO Ziheng, FU Chenguang, ZHU Tiejun

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Thermoelectric materials, as a promising class of energy materials, can realize the direct conversion between heat and electricity. Half-Heusler thermoelectric materials have attracted considerable attention for high-temperature thermoelectric conversion applications due to their excellent thermoelectric and mechanical properties, and good thermal stability. Here, The development of half-Heusler thermoelectric materials in the past two decades are reviewed. The thermoelectric transport mechanism and the strategies targeting the optimization of the thermoelectric performance in typical 18-electron half-Heusler materials, for instance, ZrNiSn, NbFeSb, ZrCoSb, *etc.*, are introduced, and the intrinsic defects and transport properties of emerging defective half-Heusler material, represented by nominal 19-electron half-Heusler system, are discussed. The recent achievements of half-Heusler thermoelectric devices are presented. Finally, the development trends of half-Heusler thermoelectric materials and devices are prospected.

Key words: thermoelectric materials; half-Heusler alloys; thermoelectric devices; thermoelectric transport; intrinsic defects

1 前言

随着能源消费的不断增长, 由此引发的环境问题不容忽视, 转向清洁、高效、多元化、智能化的新能源消

费结构成为世界变革的潮流。在众多新型能源材料中, 热电材料可以实现热能与电能直接转换, 在低品位热能利用、深空探测、固态制冷、局域空间精准温控等领域扮演着举足轻重的角色^[1]。然而, 较低的能源转化效率是制约热电转换技术广泛应用的关键问题, 现有的热电发电器能量转化效率约为 10%, 远低于传统热机的发电效率 (~35%)^[2]。因此, 优化现有热电材料的输运性能与开发新型高性能热电材料是促进热电技术广泛应用的关键^[3]。

19 世纪上半叶, 三大热电效应相继在金属及合金中被发现。然而大多数金属及其合金往往具有低的 Seebeck

收稿日期: 2022-09-24 修回日期: 2022-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(92163203)

第一作者: 苗圃, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 付晨光, 男, 研究员, 博士生导师,

Email: chenguang_fu@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209032

系数(温差电动势), 过高的载流子浓度以及较高的热导率, 导致其热电转换效率非常低。因此, 在热电效应被发现之后的很长一段时间里热电材料的研究陷于沉寂。20 世纪中叶, 随着半导体物理的发展, 热电材料及其器件再一次进入科研人员的视野, 人们定义了 z 值, 用以描述热电材料的性能^[4]:

$$z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

其中 S , σ 和 κ 分别为热电材料的 Seebeck 系数、电导率和热导率, z 的单位为 K^{-1} , 因此无量纲的热电优值(zT 值)被广泛用来评估不同材料的热电性能。

热电材料按照峰值 zT 所在的温度区间可以划分为低温热电材料、近室温热电材料、中温热电材料和高温热电材料。低温热电材料的工作温度区间在 300 K 以下, 主要用于固态制冷, 典型的有 n 型的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金^[5] 和 p 型的 CsBi_4Te_6 ^[6]。工作温度区间在 300~500 K 的被划归为近室温热电材料, 其中包括迄今为止唯一商业化应用的 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 基^[7-9] 材料以及 MgAgSb 基^[10, 11] 和 Mg_3Sb_2 基^[12-14] 化合物。近些年来, Mg_3Sb_2 基化合物因元素丰度高和价格低廉成为了 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 的有力竞争者。中温热电材料的工作温度区间为 500~900 K, 包括方钴矿^[15]、 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基化合物^[16] 和大部分 IV-VI 族化合物(PbTe ^[17, 18]、 GeTe ^[19]、 SnSe ^[20]) 等材料。工作温度区间在 900 K 以上的热电材料被划归为高温热电材料, 主要包括 SiGe 合金^[21]、半赫斯勒合金^[22-24] 以及 Zintl 化合物^[25]。传统 n 型 SiGe 合金的 zT 在 1173 K 可达 1.3, 但 p 型 SiGe 合金热电性能相对较差, zT 一般在 0.8 以下。半赫斯勒合金因具有优异的热电性能、良好的稳定性、丰富的元素储量等优势受到研究人员越来越多的

关注^[26, 27], 被认为是最有应用前景的高温热电材料。

2 半赫斯勒材料

半赫斯勒合金是一类典型的三元金属间化合物, 其空间群为 $F\bar{4}3m$ (216), 化学通式用 XYZ 来表示, 其中 X 一般为电正性最强的过渡族元素, 如 IIIB~VB 族元素; Y 为电正性较强的过渡族元素, 如 VIII 族元素; Z 为电负性最强的主族元素, 如 V 或 VI 族元素。半赫斯勒化合物中电负性相差最大的 X 和 Z 两元素构成 NaCl 结构, 分别占据 Wyckoff 位置的 4a (0, 0, 0) 和 4b (1/2, 1/2, 1/2), Y 元素占据 4c (1/4, 1/4, 1/4) 位, 嵌套在岩盐亚晶格一半的四面体间隙中, 另一半四面体间隙空置(如图 1a 所示)^[28]。当四面体间隙位置全被 Y 原子占据时会形成化学通式为 XY_2Z 的全赫斯勒化合物。

当价电子总数为 8 或 18 时, 半赫斯勒化合物呈现半导体特性。18 电子半赫斯勒化合物三原子间的成键相对复杂, 既包含离子特性又包含共价特性, 通过轨道杂化理论可以对其能带结构和带隙的形成过程做出定性描述。如图 1b 所示, 在 ZrNiSn 中, Ni 原子和 Sn 原子由于具有相似的电负性而形成 sp^3 共价键合的四面体配位 $[\text{YZ}]^{4-}$ 聚阴离子, 此时得到的成键轨道被完全占据而反键轨道被空置。 Ni 原子中未参与杂化的 d 轨道与 Zr 原子的 d 轨道发生杂化键合, 成键轨道与反键轨道之间的劈裂产生能隙^[28, 29]。8 电子和 18 电子化合物的价态平衡确保了完全填充的成键态和完全空的反键态。偏离这一饱和状态时将会导致键合相互作用减弱, 进而破坏材料的稳定性。在符合 18 价电子的规则下, 半赫斯勒化合物 XYZ 3 个位点上位于同族不同周期的原子可以较为自由地进行排列组合, 以此实现禁带宽度的调控^[28, 30]。

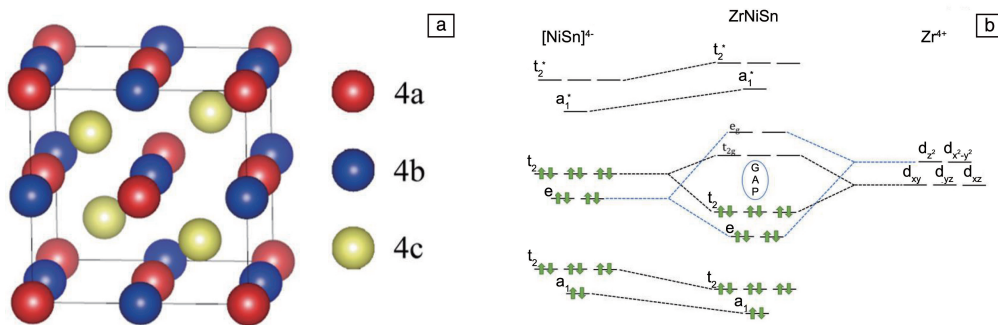


图 1 半赫斯勒化合物的晶体结构示意图, 其中红色代表 X 原子, 黄色代表 Y 原子, 蓝色代表 Z 原子(a); ZrNiSn 的成键环境与分子轨道演化示意图(b)^[28]

Fig. 1 Schematic diagram of the crystal structure of the half-Heusler compound, in which red represents the X atom, yellow represents the Y atom, and blue represents the Z atom (a); schematic diagram of the bonding environment and molecular orbital evolution of ZrNiSn (b)^[28]

具有复式面心立方结构的半赫斯勒化合物的第一布里渊区为十四面体, 因此其电子结构在高对称点往往具有较

大的能谷简并度 N_v 。由于费米能级附近的态密度往往由过渡金属的 d 电子态主导, 因此半赫斯勒化合物的导电或

价带具有较大的态密度有效质量($m_d^* \approx 2 \sim 10 m_e$), 这有利于它在实现较高 Seebeck 系数的同时保持较高的电导率。半赫斯勒化合物相对简单的高对称性晶体结构导致了较高的晶格热导率, 这是阻碍它热电性能提高的关键。

3 18 电子半赫斯勒热电材料

3.1 MNiSn ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)

20 世纪 90 年代, Aliev 等^[31]首次研究了 MNiSn 的电输运性质。作为最早一批被研究的半赫斯勒热电材料, MNiSn 一直以来受到了热电领域的广泛关注^[32-34]。2006 年, Slade 等^[35]采用电弧熔炼法成功制备出 MNiSn 样品, 其中 $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$ 在 1073 K 时 zT 值达 0.8。2009 年, Yu 等^[36]采用悬浮熔炼结合放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 制备工艺合成了一系列高相纯度的 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ 样品。通过在 Sb 位掺杂 Sn 以调节载流子浓度, 在 Zr 位固溶 Hf 以降低晶格热导率, 最终 $\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ 的 zT 值在 1000 K 达到 1.0, 实现了半赫斯勒材料 zT 值的突破。

在单抛物物带 (single parabolic band, SPB) 模型下, 可以通过热电品质因子 B ($B \propto \mu m_d^{*3/2} \kappa_L^{-1}$) 描述热电材料的性能潜力, 其中, μ 为载流子迁移率, m_d^* 为态密度有效质量, κ_L 为晶格热导率。态密度有效质量 m_d^* 与单带有效质量 m_b^* 和能谷简并度 N_v 直接相关: $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$ 。在声学波散射主导下, $\mu \propto (m_b^{*3/2} m_i^* E_{\text{def}}^2)^{-1}$, 同时 $B \propto N_v (m_i^* \kappa_L)^{-1}$, 其中 m_i^* 为惯性有效质量, E_{def} 为形变势^[37, 38]。大的态密度有效质量会导致大的 Seebeck 系数, 同时可能恶化载流子迁移率, 而导带的能谷简并度 $N_v = 3$ 的 n 型 ZrNiSn 具有大的态密度有效质量 ($\sim 2.8 m_e$), 但同时能保持高离子迁移率, 这是因为其声学声子对电子的散射较弱, 相较于其他轻带热电材料体系表现出较低的形变势^[39, 40]。

相比较电输运, 热输运相对独立且更容易调控。基于 21 世纪初的纳米化思想, 许多研究采用细化晶粒、增强晶界散射的策略来降低 ZrNiSn 的晶格热导率。但室温下 MNiSn 体系中载流子和声子具有相同量级的平均自由程 ($\sim 10^{-9}$ m), 因此细化晶粒会不可避免地导致载流子迁移率的恶化, 因此基于改变晶粒尺寸优化材料综合热电性能的方式在该体系下作用有限^[41]。2015 年, Liu 等^[42]在 $\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.8}\text{NiSn}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 中实现了 1000 K 下 1.1 的 zT 值。在这项工作中, 可以观察到 Hf 在 Zr 位的固溶引入质量波动, 显著降低了晶格热导率, 但电输运性能没有发生显著的变化。通过单凯恩带 (single Kane band, SKB) 模型拟合得到合金散射势低至约 0.1 eV, 表明 Hf/Zr 固溶对材料电输运影响较弱。后续在对 (Zr, Hf) CoSb 和

(Nb, Ta) FeSb 的研究工作中, 可进一步观察到合金化对于体系电输运影响较弱的现象, 该现象被认为起源于“铜系收缩”效应, 即第五、六周期过渡族元素之间原子半径相近, 弱化了合金散射对载流子迁移率的影响, 这一效应应在半赫斯勒体系中的应用将在下文 (Zr, Hf) CoSb 的研究工作介绍中进行详细讨论。

3.1.1 ZrNiSn 中的本征缺陷

除了优异的热电性能之外, MNiSn 另一个显著的特征是具有复杂的本征缺陷。通过第一性原理计算得到 ZrNiSn 的带隙 ~ 0.5 eV^[43], 而前人基于 Goldsmid-Sharp 经验公式 $E_g = 2eS_{\text{max}} T_{\text{max}}$ 估算得到的实验带隙值只有 0.2 eV, 其中, S_{max} 为样品塞贝克系数绝对值的最大值, T_{max} 为 S_{max} 出现的温度, 通过吸收光谱测量得到的带隙仅有 0.13 eV^[44] (如图 2a 蓝色部分所示), 带隙实验值与理论值之间的巨大差异被认为源自于 ZrNiSn 中的本征缺陷。对 ZrNiSn 中本征缺陷影响带隙大小的作用方式有两种观点, 一种观点认为, Zr (0.160 nm)/Sn (0.158 nm) 相近的原子半径致使体系中易形成 Zr/Sn 反位缺陷。Öğüt 和 Rabe^[43]曾提出可以通过增加 Zr/Sn 反位缺陷的数量来减小带隙, 并由此使得 ZrNiSn 体系成为具有 15% (原子百分数, 下同) Zr/Sn 无序占位的半金属。另一种观点则认为 ZrNiSn 中的缺陷源自 Ni 原子进入半赫斯勒结构 4d 位形成 Ni 间隙, 从而在禁带中生成相应的缺陷能级, 这同样会导致 ZrNiSn 的带隙减小 (如图 2b 所示)^[45, 46]。

2012 年, Xie 等^[47]采用悬浮熔炼法制备了较高相纯度的 ZrNiSn, 电子探针的成分表征结果显示该样品中存在 5% 的 Ni 过量。经过对高分辨同步辐射粉末 X 射线衍射 (synchrotron radiation powder X-ray diffraction, SR-PXRD) 的结果进行精修, 发现在傅里叶变化结果中 4d 间隙位对应的坐标出现了大于 $10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 的电荷密度, 这说明半赫斯勒结构中的 4d 位是被占据的状态。对 ZrNiSn 进行不同时间的退火, 发现退火后 ZrNiSn 的电输运性能没有显著差异, 证明该体系中的 Zr/Sn 反位缺陷是不存在的, 这与 Larson 等^[45]报道的 Zr/Sn 反位缺陷的形成能大于 Ni 占据空位的形成能的结果相一致。

材料的微观结构会显著影响宏观性能。重掺杂热电材料的载流子输运大都由声学声子散射主导, 然而未合金化的重掺杂 ZrNiSn 却表现出以合金散射为主导的迁移率温度依赖关系 ($m_H \sim T^{-0.5}$)^[48]。2014 年, Xie 等^[40]使用与 Sn 原子尺寸相近的 Sb 作为掺杂剂对 ZrNiSn 进行掺杂, 实现载流子浓度的优化, 在不同掺杂浓度的样品中, 迁移率与温度的依赖关系仍然说明该材料由合金散射主导电学输运。经过实验数据与 SKB 模型所得到的结果相比对, 他们认为 5% 过量的 Ni 填充在 4d 位导致该体系表

现出较强的合金散射。

2020 年, Fu 等^[49] 采用助溶剂法制备出高质量 ZrNiSn 单晶, 仅有 1%~2% 的 Ni 过量, 这是得益于较低温度的制备工艺, 制备工艺温度与缺陷量的关系如图 2c 所示。进一步采用高分辨率角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)首次直接呈现了 ZrNiSn 的电子结构, 结果显示, ZrNiSn 间接带隙约有 0.66 eV(图 2d 显示了计算得到的 ZrNiSn 带隙为 0.5 eV, 图 2e 和 2f 分别显示了 ARPES 的三维和沿 Γ -X 方向分布图), 远大于具有较多 Ni 过量的多晶样品中得到的实验值(如图 2a 所示)。这一结果表明通过减少 Ni 间隙缺陷, 降

低间隙态的影响, 可以有效降低双极扩散的影响, 进而使得 ZrNiSn 在高温下具有更优异的电学性能。

3.1.2 ZrNiSn 中的相分离

由于 MNiSn 体系中的 TiNiSn 化合物在高温时易发生分解, 导致 Ti 合金化的 (Ti, Zr, Hf) NiSn 体系容易出现相分离现象^[50]。上文所述 MNiSn 优异的热电性能大都是在单相体系获得的, 相分离可以引起强的声子散射, 同样可以达到优化热电性能的目的。2013 年, Schwall 等^[51]报道的 $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$ 的 zT 值在 830 K 达到 1.2, 被认为是源自于相分离带来的低晶格热导率, 同时他们给出了证明相分离存在的 XRD 图谱以及清晰的 SEM 照片^[18]。

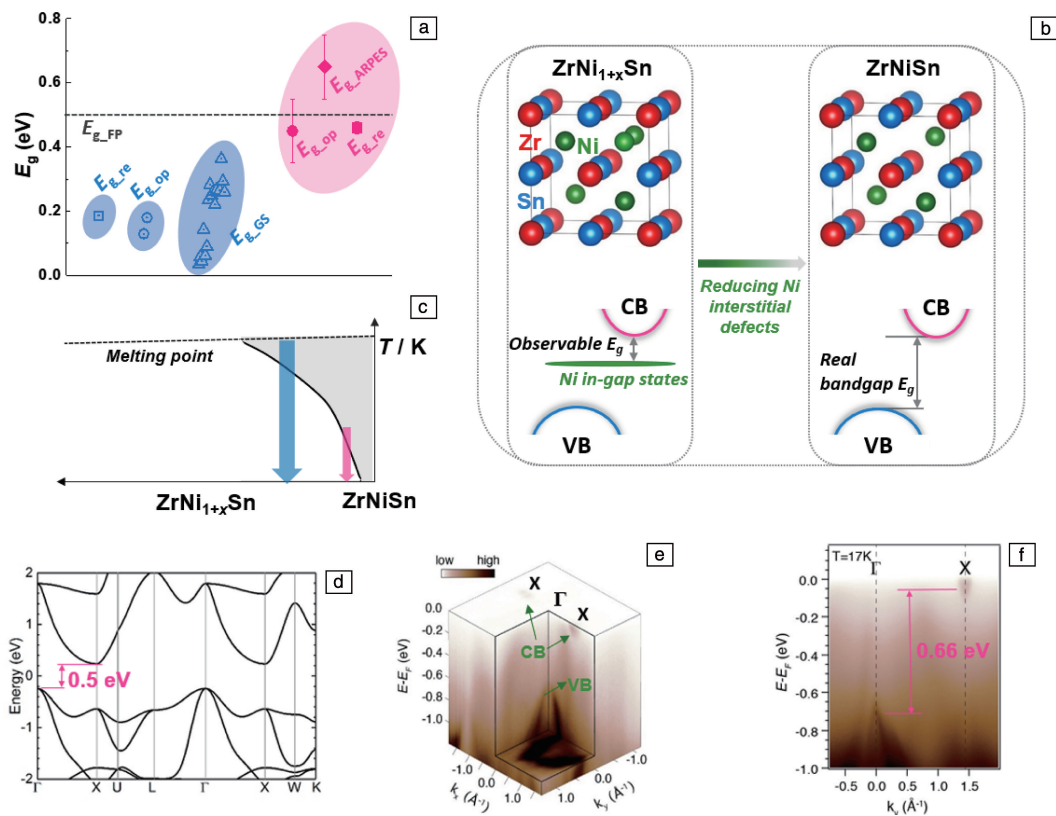


图 2 多种测量方法得到的 ZrNiSn 的禁带宽度, 蓝色区域和红色区域分别为多晶与单晶样品的数值 (a)^[31, 44]; $\text{ZrNi}_{1+x}\text{Sn}$ 与 ZrNiSn 的晶体结构和电子结构示意图 (b)^[45, 46]; $\text{ZrNi}_{1+x}\text{Sn}$ 与 ZrNiSn 的伪二元相图, 蓝色路径与红色路径分别表示高温与低温制备工艺 (c)^[49]; ZrNiSn 的能带结构 (d), 高分辨率角分辨光电子能谱强度的三维分布图 (e) 与沿 Γ -X 方向分布图 (f)^[49]

Fig. 2 The forbidden band width of ZrNiSn obtained by various measurement methods, the blue and red regions are reports of measurements for polycrystalline samples and single crystal samples, respectively (a)^[31, 44]; schematic diagrams of the crystal and electronic structures of $\text{ZrNi}_{1+x}\text{Sn}$ and ZrNiSn (b)^[45, 46]; Pseudo-binary phase diagram of $\text{ZrNi}_{1+x}\text{Sn}$ and ZrNiSn , the blue and red paths represent the high-temperature and low-temperature fabrication processes, respectively (c)^[49]; band structure (d), the three-dimensional distribution map of high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy intensity (e) and the distribution map along the Γ -X direction (f) of ZrNiSn ^[49]

经过 20 余年的发展, MNiSn 已成为研究最多的半赫斯勒化合物, n 型 MNiSn 热电性能在半赫斯勒热电材料中具有最高值。进一步揭示 MNiSn 中本征点缺陷的形成机制, 消除间隙 Ni 以增宽带隙从而抑制高温本征激发,

可能是进一步优化其热电性能的有效途径。

3.2 RFeSb ($R=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)

2000 年, Young 等^[52] 采用电弧熔炼法成功合成了 VFeSb 和 NbFeSb, 并在其中掺入 Ti, Mo, Co, Ru 等元

素, 实现了载流子浓度的调节, 但是由于未能实现电性能优化, 因此未能直接表明该体系具有较高的热电性能潜力。2004 年, Jodin 等^[53]通过感应炉熔炼法制备出了高纯 VFeSb, 并且研究了纯相以及 Co, Ti, Zr 掺杂的半赫斯勒相的晶体结构和电子输运特性, $V_{0.95}Ti_{0.05}FeSb$ 的 zT 值在 600 K 时达 0.45, 表明该体系具有较高热电潜力。2008 年, Yang 等^[30]计算了 36 种半赫斯勒材料的电学输运性质, 预测 RFeSb 基金属可能会具备良好的 p 型热电潜力。2010 年, Zou 等^[54]采用机械合金化结合 SPS 的方法合成了 n 型 $V_{1.15}FeSb$, 其 zT 值在 573 K 为 0.31。上文提到, 大的单带有效质量会降低材料的载流子迁移率进而恶化材料的热电性能, 但是通过提升能谷简并度则有望在一步提升态密度有效质量的同时不显著恶化迁移率, 例如, Bi_2Te_3 、 $SiGe$ 以及 $CoSb_3$ 等典型高性能热电材料的能谷简并度均大于 1^[55]。

2014 年, Fu 等^[56]通过悬浮熔炼结合 SPS 的工艺制备了 $(V_{0.6}Nb_{0.4})_{1-x}Ti_xFeSb$ 半赫斯勒合金, 得益于价带顶在 L 点具有 8 的高简并度 (如图 3a 和 3b 所示), 该体系的功率因子达到了 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。同时固溶与掺杂使该体系在高温段的晶格热导率降至 $3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最终 $(V_{0.6}Nb_{0.4})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 在 900 K 达到了 0.8 的峰值 zT 。通过进一步能带结构计算和热电输运分析, 他们发现该体系具有极大的态密度有效质量 ($\sim 10 m_e$), 使得该体系在 900 K 的最优载流子浓度高达 $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 受限 p 型掺杂剂 Ti 的固溶极限, 此时载流子浓度还没有达到最优。经计算, NbFeSb 相比较 VFeSb 拥有更小的单带有效质量 ($\sim 1.6 m_e$), 因此 NbFeSb 可能会有更高的迁移率 (如图 3c 所示)。由于 RFeSb 价带顶的电子态主要由 Fe 原子的 d 电子态贡献, 等电子替换 R 位元素不会显著改变材料

体系的电子结构^[57]。根据 SPB 模型, 具有轻带的 NbFeSb 相较 (V,Nb)FeSb 在 Ti 掺杂下更容易到达最优掺杂浓度。与此同时, NbFeSb 相比较 VFeSb 拥有更大的带隙 (0.54 eV), 因此前者在同温度下受双极扩散的影响更小, 更有利于其高温性能的提升。基于以上理念, 2015 年, Fu 等^[58]采用悬浮熔炼结合 SPS 合成了 $Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 半赫斯勒合金, 在 1100 K 的温度下获得了 1.1 的高 zT 值。该体系在 900 K 的最优掺杂浓度从 $Fe(V_{0.6}Nb_{0.4})_{1-x}Ti_xSb$ 的 6×10^{21} 降至 $2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

2015 年, Fu 等^[59]报道了 $Nb_{0.88}Hf_{0.12}FeSb$ 半赫斯勒合金在 1200 K 温度下实现了 1.5 的 zT 值。相较于 Ti 和 Zr, Hf 的掺杂效率更高, 掺杂量更低, 这使得 Hf 掺杂对 NbFeSb 的迁移率恶化相对较弱, 由此使 Hf 掺杂 NbFeSb 获得了更高的功率因子 ($50 \sim 60 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)。与此同时, Hf 带来显著的质量波动和应力涨落, 进一步降低了材料的晶格热导率。RFeSb 体系另一显著特点是该体系可在宽温域范围内实现大的功率因子。He 等^[60]通过提高热压烧结温度减弱了晶界散射对载流子输运的不利影响, 使得 $Nb_{0.95}Ti_{0.05}FeSb$ 室温功率因子达到 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

2018 年, Yu 等^[61]通过悬浮熔炼成功合成了 $(Nb_{1-x}Ta_x)_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ ($x=0 \sim 0.4$) 高质量固溶体, 得益于 Nb 和 Ta 之间存在大的质量差异但具有相似的共价半径和化学性质, 样品的晶格热导率不但被大大抑制, 而且保持了良好的电学性能。当 Ta 固溶度为 36% 和 40% 的时候, 该体系的 zT 值在 1200 K 达 1.6, 这是迄今为止报道的 p 型半赫斯勒化合物具有的最高 zT 值。2019 年, Zhu 等^[62]采用机械合金化结合直流热压烧结的方法合成了 $Ta_{0.74}V_{0.1}Ti_{0.16}FeSb$, 在 16% 的 Ti 掺杂下, 该体系室温功率

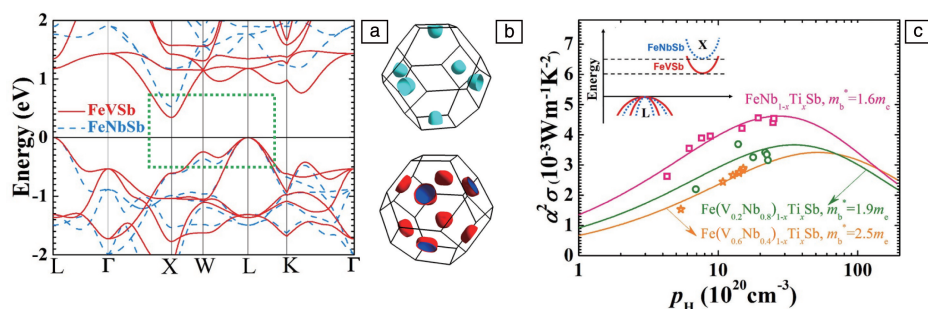


图 3 VFeSb 与 NbFeSb 的能带结构示意图(a); (V,Nb)FeSb 体系的导带底与价带顶的费米面(b); 900 K 时, (V,Nb)FeSb 体系功率因子与载流子浓度的依赖关系, NbFeSb 与 VFeSb 的价带顶与导带底示意图以及不同组分下单抛物带模型拟合得到的单带有效质量 m_b^* (c)^[56]

Fig. 3 Schematic diagram of the band structures of VFeSb and NbFeSb (a); Fermi surface of conduction band bottom and valence band top of (V,Nb)FeSb system (b); dependence of power factor and carrier concentration of (V,Nb)FeSb system at 900 K, schematic diagram of valence band top and conduction band bottom of NbFeSb and VFeSb and the calculated curves for different components using single parabolic band model with different single band effective mass m_b^* (c)^[56]

因子达到了 $45 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 且 700 K 时功率因子达到峰值 $52 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。通过与 Ta 具有较大质量差异的 V 的合金化, $\text{Ta}_{0.74}\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{0.16}\text{FeSb}$ 的室温晶格热导率被降低至 $2.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最终该体系的 zT 值在 973 K 达到 1.52。

3.3 MCoSb ($M=\text{Ti, Zr, Hf}$)

2000 年, Xia 等^[63]通过电弧熔炼法合成了 (Zr, Hf)-CoSb 半赫斯勒相, 并采用 Pt 和 Sn 作为掺杂元素调节了其载流子浓度, 但未使载流子浓度达到最优。2006 年, Takeyuki 等^[64]采用 Sn 梯度掺杂实现了 TiCoSb n-p 型的转变, 最终 $\text{TiCoSb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 的 zT 值在 988 K 达 0.3。2011 年, Yan 等^[65]采用电弧熔炼结合热压烧结合成了 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 材料。对比了铸锭和球磨热压烧结的样品性能, 发现球磨热压烧结后样品的电性能有所提升的同时晶格热导率降低。这可归因于晶粒细化带来的强烈声子散射, 该材料 973 K 的峰值 zT 达到 0.8。2012 年, 同一课题组^[66]在 M 位置固溶了 Ti 与 Hf 元素, 相差两个周期的元素在 MCoSb 体系中引入大的质量和应力场波动, 促使 $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 的热导率降至 $2.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 尽管相较之前的工作该组分电性能稍有下降, 但其 zT 值首次突破了 1.0。p 型 MCoSb 相对优异的输运性能受益于能带在 L 点简并带来的大的态密度有效质量 ($\sim 12.5m_e$), 但是由于其相对较低的迁移率, 其功率因子始终难以超过 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

前文介绍的用于改善 (Ti, Zr, Hf) NiSn 热电性能的相分离策略, 同样适用于 p 型 MCoSb 体系。有趣的是, MCoSb 中 Ti/(Zr, Hf) 相分离很大程度上取决于材料的制备工艺, 对相似的结合组分采用不同的合成条件往往会得到不同相纯度的 MCoSb^[66, 67]。2015 年, Elisabeth 等^[67]通过优化载流子浓度和相分离策略, 在 M 位改变 Ti/Hf 配比, 制备了具有较低晶格热导率的 p 型组分 $\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{CoSb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$, 其 zT 值在 983 K 为 1.15。

过去几年, n 型 MCoSb 半赫斯勒材料的热电性能也获得了显著提升。合金化作为优化热电性能的有效策略, 几乎被应用于所有的无机热电材料中, 但是合金化的过程可能同时带来晶格热导率下降和迁移率恶化, 并且不同的固溶元素所带来的影响不尽相同, 如何选择合金元素使得降低晶格热导率的同时不恶化电性能一直是一个难题。实验上, 最直接的方法是尝试每种等价电子合金原子, 并比较它们对热电传输特性的影响, 然而这种方式可能带来较大的试错成本。2018 年, Liu 等^[68]从基于电负性计算合金散射势 E_d 的理论模型出发, 提出了一套基于“铜系收缩”效应选择合金化元素以提高热电性能的优化策略。他们认为共价键半径差与势能波动密切相关, 小的共价键半径差会减少势能波动及它对电子输运的散

射, 大的原子质量差可以引起强的声子散射, 因此, 选择与基体原子具有大的质量差和小的半径差的合金化元素有可能在大幅降低晶格热导率的同时不显著影响载流子迁移率(如图 4a 所示)。由于“铜系收缩”效应, 第六周期过渡族元素的原子半径与其第五周期同族元素的半径差较小(如图 4b 所示), 例如, Zr 的经验原子半径为 1.55 \AA , 而 Hf 的经验原子半径也为 1.55 \AA , 但是这两者的原子质量相差很大, 因此 (Zr, Hf) NiSn 固溶体的晶格热导率有显著下降, 但迁移率无明显变化, 这使得该固溶体体系的热电性能显著提升(如图 4c 所示)。在 NbFeSb 中进行 Ta 固溶也会出现类似现象, 如图 4d 所示。基于这种策略, 他们进一步设计了 n 型 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_{0.88}\text{Nb}_{0.12}\text{CoSb}$ 组分, 通过改变 x 获得的一系列组分的迁移率没有明显变化而晶格热导率在中间组分 ($x=0.2\sim 0.8$) 时下降了 40%~50%, 最终 n 型 $(\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6})_{0.88}\text{Nb}_{0.12}\text{CoSb}$ 在 1173 K 获得了 1.0 的 zT 值。这使得 MCoSb 体系成为最早实现 p/n 型热电性能均大于 1.0 的半赫斯勒化合物, 有利于该体系在器件中的应用。同样地, 通过 Ni 掺杂, He 等^[69]制备得到的 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}$ 在 1073 K 的 zT 值达 1.0。

Elisabeth 等^[67]在 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35}\text{CoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的载流子优化方面取得了成功, 然而该体系中显著的相分离现象阻碍了研究其背后固有的电输运机制。2018 年, Hu 等^[70]采用悬浮熔炼结合 SPS 的方法制备出高质量 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ 和 $\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$, 用以研究 Zr-CoSb 合金体系的载流子输运机制与声子输运机制。应用 SPB 模型, 结合前人的实验数据, 确定了 ZrCoSb 合金室温以上的电输运由合金散射主导, 通过输运数据和载流子浓度测试, 给出了室温态密度有效质量 $m_d^* = 12.5m_e$, 形变势为 4 eV, 合金散射势为 $\sim 0.44 \text{ eV}$ 以及最优载流子浓度为 $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 等一系列电输运参量。经过 Debye-Callaway 模型的拟合, 得出该体系中热输运由点缺陷散射主导, 室温附近晶界散射同样重要。

在载流子输运机制方面, 晶界散射与电离杂质散射主导时均呈现出迁移率随温度升高而升高的趋势。因此, 正确的散射机制分析对于材料成分设计及性能优化策略的选择均有指导意义。2019 年, Qiu 等^[71]合成了一系列高相纯度的 $(\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{1-x}\text{Nb}_x\text{CoSb}$ 样品, 用以进一步研究 ZrCoSb 中的电输运机制。在 $(\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{CoSb}$ 这一组分下, 大晶粒尺寸样品的电导率明显更高, 这种现象可以通过有关晶界散射的电荷俘获态模型进行合理解释, 表明晶界散射对于 n 型 ZrCoSb 的室温输运有着重要贡献。随着温度升高、载流子浓度增加, ZrCoSb 体系的散射机制不再由晶界散射主导。Hu 等^[72]以半赫斯勒热电材料为代表性体系对热电材料中的晶界散射进行了详细且全面的探讨。

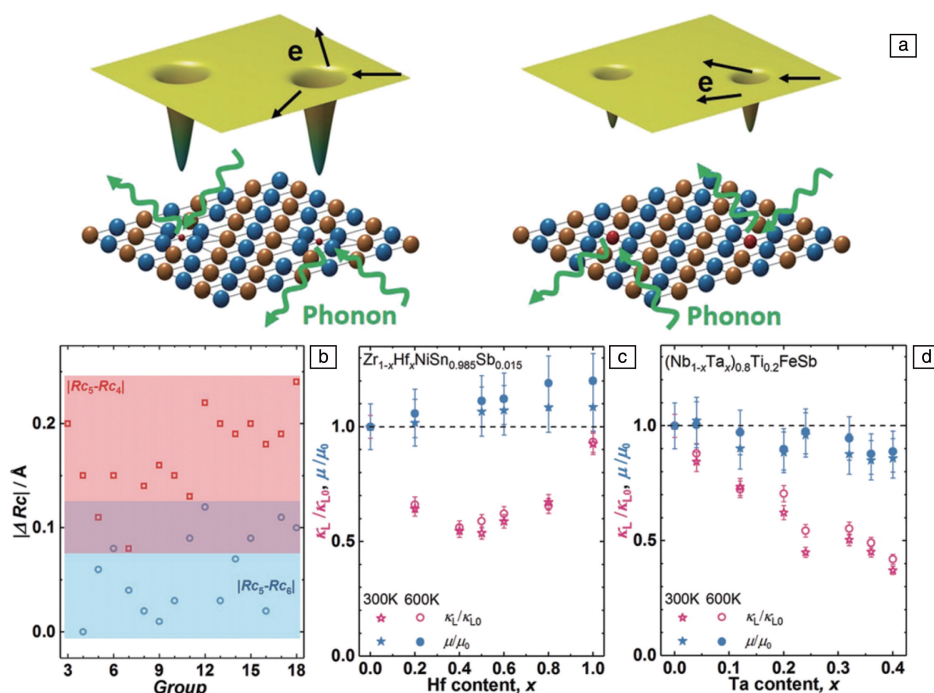


图4 合金散射对声子和载流子输运影响示意图, 左图显示主体原子与合金化原子之间较大的半径差对周期势场带来更强的扰动, 右图反之(a); 镧系收缩导致第六周期元素与等电子第五周期元素之间共价半径差异较小(b); Hf 含量对 n 型 ZrNiSn (c) 以及 Ta 含量对 p 型 NbFeSb(d) 的迁移率 μ 和晶格热导率 κ_L 的影响^[68]

Fig. 4 Schematic illustration of the effect of alloy scattering on phonon and carrier transport, the left figure shows that the larger radius difference between the host atoms and the alloying atoms brings a stronger perturbation to the periodic potential field, and the right figure is the opposite (a); lanthanide contraction results in a smaller difference of covalent radii between sixth-period elements and isoelectronic fifth-period elements(b); effects of Hf content and Ta content on the mobility μ and lattice thermal conductivity κ_L of n-type ZrNiSn (c) and p-type NbFeSb(d), respectively^[68]

3.4 其他体系

上述介绍的 $MNiSn$ 、 $MCoSb$ 、 $RFeSb$ 化合物是研究相对较多、热电性能较为优异的 18 电子半赫斯勒热电材料, 与此同时, 近些年来 $RCoSn$ 、 $ReNiSb$ ($Re = Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) 等 18 电子半赫斯勒体系也有一定的研究进展。 $RCoSn$ 的导带底在 X 点, 简并度 $N_v = 6$, 高于 $MNiSn$ 体系 ($N_v = 3$), 此外 $RCoSn$ 具有较大的态密度有效质量 $m_d^* = 6.1m_e$ ^[73, 74]。目前, 这一体系中最高 zT 值在 $Nb_{0.4}Ta_{0.6}CoSn_{0.94}Sb_{0.06}$ 这一组分中得到实现 ($zT_{973K} = 0.75$)^[75]。Ta 合金化引起的较大质量波动和化学键软化显著抑制了晶格热导率。同时, 由于 Ta 和 Nb 之间的原子尺寸相近且化学性质相似, Ta 含量对载流子迁移率几乎没有影响, 这一结果再次证明了基于“镧系收缩”效应筛选合金化元素的有效性^[68]。此外, Wang 等^[76]也成功合成了一系列 $Nb_{1-x}Ta_xCoSn_{0.9}Sb_{0.1}$ 样品, $x=0.2$ 时该体系在 973 K 的 zT 值约为 0.7。尽管 Nb-CoSn 与 NbFeSb、ZrCoBi 是最早被预言可能具有优异热电性能的材料^[30], 然而在后两者的高热电性能均得以实现

之后, NbCoSn 由于含有大量本征缺陷导致迁移率低的问题始终难以获得理想的电输运性能, 成功实现 p 型重掺杂的研究也鲜有报道。2020 年, Federico 等^[73]研究了 n 型重元素 Pt 掺杂剂对 NbCoSn 热电性能的影响。受益于质量波动的引入, $NbCo_{0.95}Pt_{0.05}Sn$ 这一组分在 773 K 的晶格热导率降低至 $\sim 3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 同时电输运性能也有显著的提升, 功率因子在 600 K 达到了 $34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 最终在 773 K 时 zT 值达到 0.6。

此外, 近些年来研究人员在稀土基半赫斯勒化合物中发现了许多有趣的现象。稀土基半赫斯勒化合物代表体系是 $ReNiSb$, 在已有的报道里, 该体系具有较窄的带隙 (0.3 eV), 这导致了他们双极扩散现象出现的温度要低于常规 18 电子体系, 限制了他们在高温时获得高热电性能。未掺杂的 $ReNiSb$ 半赫斯勒材料通常表现为本征 p 型输运特征, 最高 zT 值在 650 K 时约为 0.3^[77]。Ciesielski 等^[78]在 $ScNiSb$ 中掺 Te, 实现了材料 p 型向 n 型的转变, $ScNiSb_{0.85}Te_{0.15}$ 组分在 740 K 获得了较高的功率因子 ($40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)。2022 年, Jia 等^[79]通过悬浮熔炼制

备了一系列 ScNiSb 半赫斯勒化合物, 经过载流子浓度优化, p 型 $\text{Sc}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{NiSb}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$ 的 zT 值在 925 K 为 ~ 0.5 , n 型 $\text{Sc}_{0.65}\text{Y}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{NiSb}$ 的 zT 值在 778 K 为 ~ 0.3 。

4 缺陷型半赫斯勒材料

缺陷型半赫斯勒化合物是近年来半赫斯勒热电材料体系的重要新发现之一。通常来讲, 根据成键规则, 价电子总数为 18 的半赫斯勒化合物具有较好的热力学稳定性, 总价电子数超过或低于 18 的半赫斯勒化合物的热力学稳定性往往较差, 以往的研究也大都局限于 18 电子半赫斯勒化合物。

4.1 名义 19 电子半赫斯勒化合物

作为窄带半导体, 许多 18 电子半赫斯勒化合物已经被证实具有良好的热电性能。在偏离 18 价电子的体系中, 费米能级深入导带或价带可能使它们显示出金属行为^[80]。通常, 金属的 Seebeck 系数很低, 往往被视为性能不佳的热电材料。然而, 具有金属特性的名义 19 电子半赫斯勒化合物 NbCoSb 却被发现具有不错的热电性能, 在 973 K 时的峰值 zT 可达 $0.4\sim 0.5$ ^[81, 82], 这引起了人们对名义 19 电子半赫斯勒化合物的兴趣。

名义 19 电子半赫斯勒化合物的 XRD 图谱中往往可以观察到较为明显的杂质峰^[81-83]。Zeier 等^[84]的密度泛函理论计算表明, 在名义 19 电子 NbCoSb 中存在成分为 $\text{Nb}_{0.84}\text{CoSb}$ 的半赫斯勒相, 并且这一偏离化学计量比的化合物呈现出半导体特性。根据这一预测, Xia 等^[85]合成了具有简并半导体特性的 $\text{Nb}_{0.8+x}\text{CoSb}$ ($0 < x < 0.05$) 高纯半赫斯勒化合物。在此基础之上, 通过改变 Nb 含量调整 $\text{Nb}_{0.8+x}\text{CoSb}$ 的电子浓度, 成功实现了单相区间内的电学性能优化, 得益于缺陷体系较低的晶格热导率, $\text{Nb}_{0.83}\text{CoSb}$ 的 zT 值在 1023 K 时达 0.9。这些发现不仅拓宽了半赫斯勒热电材料的研究范畴, 还为调节缺陷半赫斯勒合金的热电性能提供了新的思路。此外, 通过调控阳离子空位, 还发现了一系列其他名义 19 电子半赫斯勒化合物, 如 $\text{V}_{1-x}\text{CoSb}$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{PtSb}$ 等^[86, 87]。这些材料显示出简并半导体的特性, 具有高热电性能潜力(如图 5a 所示)^[88]。

Zintl 化学经常被用来描述 18 电子半赫斯勒化合物的成键状态。经过简单计算, 可以发现名义 19 电子半赫斯勒化合物同样满足类似的价电规则^[89]。以 $\text{Nb}_{0.8}\text{CoSb}$ 为例, 净价态 (net valence, NV) = $4(0.8\text{Nb}^{5+}\text{s}^0\text{d}^0) - 1(\text{Co}^{1-}\text{d}^{10}) - 3(\text{Sb}^{3-}\text{s}^2\text{p}^6) = 0$, 而 Co, Sb 的偏离化学计量会导致 NV 不等于 0。经计算, 16 种名义 19 电子半赫斯勒化合物可以通过阳离子缺位的方式满足 18 电子价电规则而后得以稳定存在。实验上, $\text{Ti}_{1-x}\text{PtSb}$ 被成功合成且

表现为单相。根据计算得到该体系的 18 电子构型的稳定成分为 $\text{Ti}_{0.75}\text{PtSb}$, 而通过实验发现这一体系的单相区间为 $\text{Ti}_{0.75+x}\text{PtSb}$ ($0.07 < x < 0.11$)^[86]。与传统 18 电子半赫斯勒化合物相比, 由于存在的大量阳离子空位可引起显著的声子散射, 缺陷型半赫斯勒化合物表现出较低的晶格热导率(如图 5b 所示), $\text{Nb}_{0.8+x}\text{CoSb}$ 高温下的晶格热导率约为 $2.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[85]。

名义 19 电子半赫斯勒化合物中另一有趣的现象是阳离子空位短程序^[90]。在存在高达 20% 的阳离子空位时, 这些化合物仍然可以保持立方半赫斯勒晶体结构^[84], 同时在这些化合物的选区电子衍射照片中可以观察到漫散带现象(如图 5c~5e 所示)^[90, 91]。通过解析证实了漫散带来自于空位的短程序以原子局域重排。此外, 空位浓度会改变短程序的空间结构, 进而影响材料的物理性质^[92]。基于团簇展开理论的蒙特-卡罗模拟, Xia 等^[91]发现以短程序方式分布的阳离子空位比长程序有序分布的更稳定, 首次揭示了该体系空位短程序的潜在形成机制。Roth 等^[93]基于假设阳离子空位相互回避的模型模拟出了完美的电子衍射图案, 进一步加强了对名义 19 电子半赫斯勒化合物短程序的理解。

4.2 名义 17 电子半赫斯勒化合物

不同于名义 19 电子体系的阳离子缺位型缺陷, 名义 17 电子半赫斯勒化合物的稳定相通常存在间隙型缺陷。经过对 TiFe_2Sb 的表征, Naghibolashrafi 等^[94]发现其实际基体成分为 $\text{TiFe}_{1.33}\text{Sb}$ 和富 Fe 相。Tavassoli 等^[95]对 TiFeSb 的研究发现在该体系形成的 $\text{Ti}_{1+x}\text{Fe}_{1.33-x}\text{Sb}$ 相中, Ti 和 Fe 均有可能占据 4d 位置。对于作为 17 电子相的 MCoSn 体系而言, 该体系同样在不同的 Co 富余情况下可以得到 $\text{TiCo}_{1+x}\text{Sn}$ 单相, 但是具体的单相区间还存在争议^[96-98]。 $\text{Zr}/\text{HfCo}_{1+x}\text{Sn}$ 体系在 Co 过量的情况下也表现为单相。Huang 等^[99]通过调控 Co 含量在 MCoSn 体系中形成稳定的 $\text{MCo}_{1.5}\text{Sn}$ 相, 对 XRD 图谱精修后确定了该相是介于半赫斯勒和全赫斯勒之间的一种结构, 具有金属性的铁磁体。与 19 电子半赫斯勒化合物类似, 4c、4d 位置原子的无序占据使得 $\text{MCo}_{1.5}\text{Sn}$ 具有较低的晶格热导率 (300 K , $2.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。在 $\text{ZrCo}_{1.5}\text{Sn}$ 的 Co 位掺杂 Cu 会使该材料的顺磁相的电输运行为转变为半导体输运行为, 带隙宽度约为 0.1 eV 。进一步通过 Sb 掺杂, $\text{ZrCo}_{0.85}\text{Cu}_{0.65}\text{Sn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 的 zT 值在 800 K 约为 0.35 ^[100]。

$\text{TiRu}_{1+x}\text{Sb}$ ($x = 0.15 \sim 1.0$) 是另一个被报道的具有宽成分区域的缺陷型半赫斯勒合金。Dong 等^[101]发现该体系中的电子结构和载流子类型会随 Ru 成分变化而发生显著改变, 当 $x < 0.3$ 时, 该体系为 p 型导电, 当 $x > 0.3$ 时, 该体系为 n 型导电。4d 位 Ru 原子的填充显著降低了该

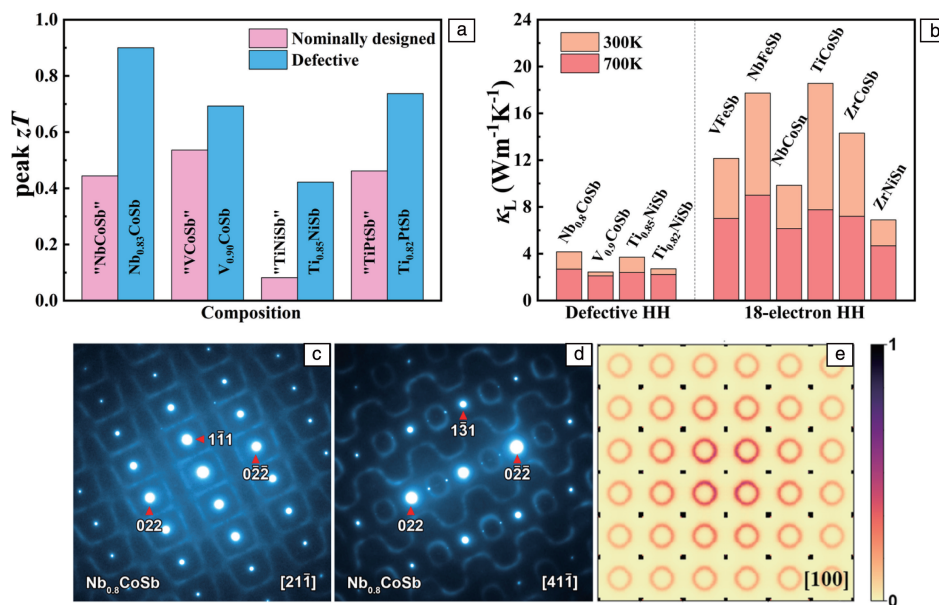


图 5 标称和阳离子缺陷 19 电子半赫斯勒化合物的峰值热电优值 zT (a)^[88] 和晶格热导率 κ_L (b)^[85]; Nb_{0.8}CoSb 在 [211] (c) 和 [411] (d) 方向上的模拟衍射花样, Nb_{0.8}CoSb 晶体的衍射数据(e)^[90]

Fig. 5 Peak zT (a)^[88] and lattice thermal conductivity κ_L (b)^[85] for nominal and cation-deficient 19-electron half-Heusler compounds; the simulated electron diffraction patterns of Nb_{0.8}CoSb in the [211] (c) and [411] (d) directions, diffraction data of Nb_{0.8}CoSb crystals (e)^[90]

体系的晶格热导率, TiRu_{1-x}Sb 表现出了类似非晶的热输运行为。此外, ZrRu_{1+x}Sb 也表现出半导体导电特性, 改变 Ru 的含量同样可以实现从 n 型至 p 型的转变^[102]。

4.3 “双半赫斯勒”化合物

基于 18 电子规则设计思路, 将名义 19 电子和名义 17 电子半赫斯勒化合物结合起来可能开发出新型热力学稳定的“双半赫斯勒”化合物。由于引入了强烈的原子无序, “双半赫斯勒”化合物通常具有较低的晶格热导率^[103]。2019 年, Liu 等^[104] 基于 18 电子规则合成了 TiFe_{1-x}Ni_xSb, 并且该材料的导电类型会根据 Fe 和 Ni 的相对含量变化而改变。通过改变 Fe 与 Ni 的相对含量调节载流子浓度, 最终 p 型 Ti_{0.8}Hf_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}Sb 和 n 型 Ti_{0.9}Hf_{0.1}Fe_{0.4}Ni_{0.6}Sb 在 973 K 分别获得了 1.0 和 0.7 的 zT 值。2022 年, He 等^[105] 通过电弧熔炼法合成了一种 n 型 ZrNi(In, Sb) “双半赫斯勒”合金, 经过优化载流子浓度和降低晶格热导率, Zr_{0.7}Hf_{0.2}Ni_{0.65}Co_{0.25}In_{0.4}Sb_{0.6} 在 973 K 的温度下获得了 0.48 的 zT 值。

以上所述的缺陷型半赫斯勒化合物由于存在大量阳离子空位、间隙缺陷、原子无序等, 往往具有较低的晶格热导率, 近年来吸引了热电领域科研人员的较多关注。然而这类化合物存在难以合成纯相、载流子迁移率低等问题, 这是进一步优化其热电性能需要解决的问题。

5 半赫斯勒热电器件

近年来, 半赫斯勒热电器件的研究也吸引了越来越

多的关注^[106, 107]。高效热电器件的开发不仅要求具有高性能的热电材料, 同时还需要考虑界面电电阻、几何设计、空间布局等界面和结构优化问题^[108, 109]。热电器件的有效 ZT 值可以被表示为^[110]:

$$ZT_{\text{leg}} = \left[\frac{L}{L + 2\rho_c \sigma} \right] zT_{\text{avg}} \quad (4)$$

其中, ZT_{leg} 和 zT_{avg} 分别代表着器件和材料的平均热电优值, L 为热电臂的高度, ρ_c 为热电臂与电极之间的接触电阻, σ 为电导率。为了尽可能降低接触电阻对热电器件性能的不利影响, 通常 ρ_c 需小于 $0.1L/\sigma$ 。Shen 等^[108] 报道了 p 型 Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb 和 Mo 构成的热电结, 由于 Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb 和 FeMo 合金功函数匹配从而实现了欧姆接触, 获得了小于 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 的接触电阻, 但长期时效时产生了高电阻 FeSb₂ 相, 接触电阻迅速增大。Wang 等^[111] 基于热膨胀系数匹配原则, 使用 Mo-Fe 混合物连接 Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb, 由于抑制了高电阻 FeSb₂ 相的形成, 在 1073 K 下时效 15 d 之后其接触电阻依然能够保持 $\sim 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。2022 年, Xiong 等^[112] 发现过渡族金属硅化物 CoSi₂ 是连接 n 型和 p 型 ZrCoSb 基半赫斯勒化合物的良好界面材料, 在 1073 K 时效 8 d 之后, 依然保持较低的接触电阻 ($< 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

2014 年, 德国弗劳恩霍夫研究所^[113] 采用真空熔炼与铸造技术制备了公斤级的半赫斯勒材料, 其中 n 型为 Zr_{0.4}Hf_{0.6}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}, p 型为 Zr_{0.5}Hf_{0.5}CoSb_{0.8}Sn_{0.2}, 这 2

种材料在 773 K 温度下的 zT 值分别可以达到 0.8 和 0.5。采用铜触电工艺和钎焊工艺将 7 对热电偶集成在一个热电模块中, 将这一热电模块置于 873 K 的重复热循环和热冲击的工作环境下其性能不会衰减。在冷侧为室温、温度梯度为 527 K 的条件下, 该模块获得了 5% 的热电转化效率和 $3.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度。

Zhang 等^[114] 尝试将 1 kW 的半赫斯勒化合物热电转化模块应用于汽车的废热回收。该模块的 n/p 型热电臂分别采用了 $zT=1.0$ (773 K) 和 $zT=0.9$ (973 K) 的 ZrNiSn 和 ZrCoSb 基材料。基于该设计, 安装在重型车辆的 400 个热电模块最终产生了 1 kW 的电输出。Fu 等^[56, 57, 60] 有关 NbFeSb 的研究为半赫斯勒化合物热电发电模块 p 型热电臂提供了新的材料选择, 采用 ZrNiSn 和 NbFeSb 基材料构成的 8×8 热电模块在 655 K 的温度差下实现了大于 $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度^[59] 和 8.3% 的转化效率^[107]。

p/n 型热电臂的热导率不同导致了热电模块最优转化效率和最优输出功率对应的结构参数的不一致, 包括 p/n 型热电臂的横截面积比 A_p/A_n 以及高度与横截面面积之比 H/A_{pn} , 如图 6 所示, 同时不同结构参数会导致热电器件性能对界面电阻 R_c 的敏感程度不同。调节 n 型 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ 载流子浓度使其工作温度区间内的热导率与 p 型 $\text{Nb}_{1-y}\text{Hf}_y\text{FeSb}$ 相一致, Xing 等^[115] 在牺牲部分功率密度的情况下获得了 10.5% 的高转化效率。基于单臂热电性能的测量, 可知 TaFeSb 同样可以表现出类似的高功率密度^[62]。相比较于 p 型 (Zr, Hf) CoSb 体系 (通常 Hf 的固溶度约为 30~70%), p 型 NbFeSb 基热电臂的制备成本下降了 $\sim 5/6$ ^[116]。

6 结 语

过去十余年中, 以 ZrNiSn、NbFeSb、ZrCoSb 为代表

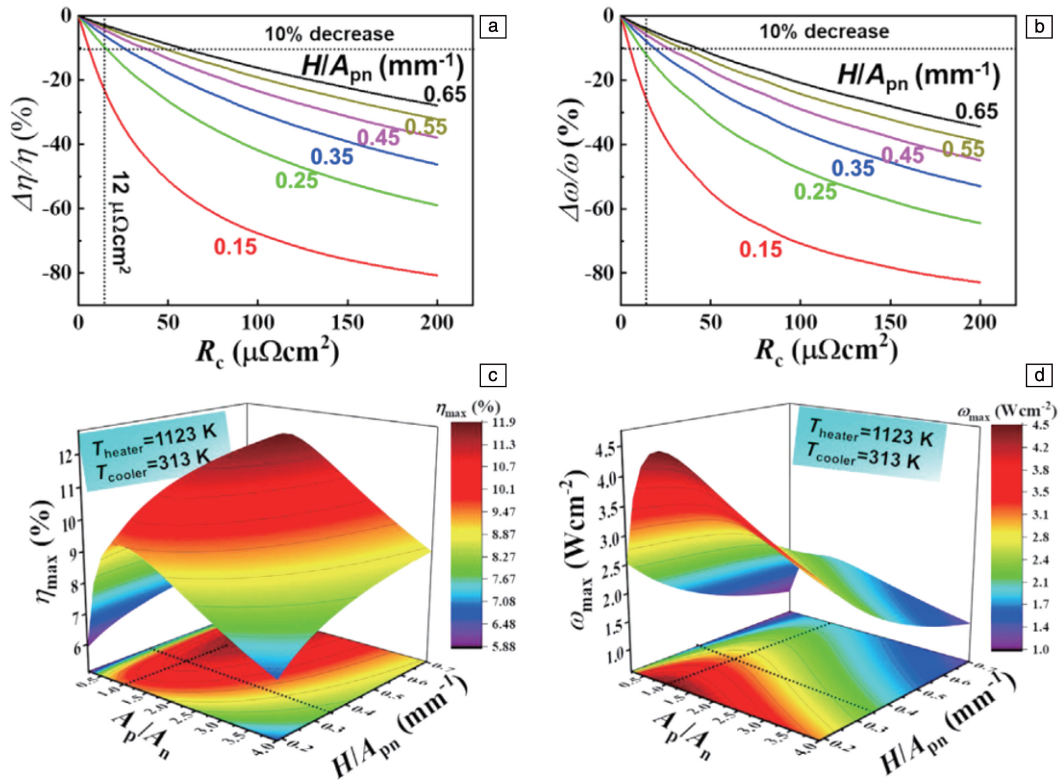


图 6 考虑界面影响因素的 8 对半赫斯勒热电转化模块转化效率和功率密度仿真模拟^[115]: (a, b) 最大转换效率降低程度 ($\Delta\eta/\eta$) 与功率密度降低程度 ($\Delta\omega/\omega$) 在不同高度与横截面面积之比 (H/A_{pn}) 下随界面电阻 R_c 的变化曲线, (c, d) 在 $T_{\text{heater}}/T_{\text{cooler}} = 1123 \text{ K}/313 \text{ K}$ 条件下, 模拟得到的最大转化效率 (η_{\max}) 和最大功率密度 (ω_{\max}) 随 p 型和 n 型热电臂横截面面积比 (A_p/A_n) 和高度与总横截面面积之比 (H/A_{pn}) 的变化规律

Fig. 6 Simulation of conversion efficiency and power density of 8 pairs of half-Heusler thermoelectric conversion modules considering interface influence factors^[115]: (a, b) the reduction in maximum conversion efficiency ($\Delta\eta/\eta$) and power density ($\Delta\omega/\omega$) as the function of interfacial resistivity (R_c) at different ratios of height and total cross section area (H/A_{pn}), (c, d) the simulated maximum conversion efficiency (η_{\max}) and maximum power density (ω_{\max}) as functions of cross-sectional area ratios between p- and n-legs (A_p/A_n) and ratios of height and total cross section area (H/A_{pn}) at $T_{\text{heater}}/T_{\text{cooler}} = 1123 \text{ K}/313 \text{ K}$

的 18 电子半赫斯勒化合物的热电性能不断得到优化, 同时相关器件的研究也有了重要突破, 这些结果表明半赫斯勒热电材料与器件在高温发电方面有着重要的应用前景。此外, 由于存在多种类型的原子无序与本征缺陷且无序度/缺陷浓度可调、组分可选空间大等特点, 缺陷型半赫斯勒化合物的发现进一步拓宽了半赫斯勒材料体系的研究范畴。未来, 面向高温发电应用, 还需在半赫斯勒材料的本征缺陷与输运性质构效关系、性能优化、界面设计与高效器件研发等方面开展工作:

(1) 阐明 18 电子半赫斯勒体系本征缺陷的形成机制和缺陷型半赫斯勒化合物的缺陷排布方式, 建立本征缺陷与电子结构、热电输运之间的构效关系;

(2) 提升宽温域范围的综合性能对半赫斯勒材料实现更广泛的器件应用非常重要, 其关键在于提高热电材料在中低温区的热电性能;

(3) 聚焦半赫斯勒热电器件相关的基础科学与工程开发问题, 包括异质低阻界面的构筑机制、高性能材料的批量化制备、器件结构设计与集成制造等。

参考文献 References

- [1] HE J, TRITT T M. *Science*[J], 2017, 357(6358): eaak9997.
- [2] SHAKOURI A. *Annual Review of Materials Research* [J], 2011, 41: 399–431.
- [3] ZHU T, LIU Y, FU C, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(14): 1605884.
- [4] IOFFE A F. *Semiconductor Thermoelectrics and Thermoelectric Cooling*[R]. London: Infosearch Limited, 1957.
- [5] LENOIR B, CASSART M, MICHENAUD J P, *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1996, 57(1): 89–99.
- [6] CHUNG D Y, HOGAN T, BRAZIS P, *et al.* *Science*[J], 2000, 287(5455): 1024–1027.
- [7] HU L, WU H, ZHU T, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(17): 1500411.
- [8] ZHAI R, WU Y, ZHU T J, *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2018, 18(8): 4646–4652.
- [9] LI F, ZHAI R, WU Y, *et al.* *Journal of Materiomics*[J], 2018, 4(3): 208–214.
- [10] YING P, LI X, WANG Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(1): 1604145.
- [11] LIU Z, MAO J, SUI J, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(1): 23–44.
- [12] IMASATO K, FU C, PAN Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(16): 1908218.
- [13] ZHANG J, IVERSEN B B. *Journal of Applied Physics*[J], 2019, 126(8): 085104.
- [14] LI A, FU C, ZHAO X, *et al.* *Research*[J], 2020, 2020: 1934848.
- [15] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(20): 7837–7846.
- [16] LIU X, XI L, QIU W, *et al.* *Advanced Electronic Materials* [J], 2016, 2(2): 1500284.
- [17] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* *Nature*[J], 2011, 473(7345): 66–69.
- [18] WU H J, ZHAO L D, ZHENG F S, *et al.* *Nature Communications* [J], 2014, 5(1): 1–9.
- [19] ZHANG X, BU Z, LIN S, *et al.* *Joule*[J], 2020, 4(5): 986–1003.
- [20] ZHAO L D, TAN G, HAO S, *et al.* *Science*[J], 2016, 351(6269): 141–144.
- [21] YU B, ZEBARJADI M, WANG H, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(4): 2077–2082.
- [22] KANDPAL H C, FELSER C, SESHADRI R. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2006, 39(5): 776–785.
- [23] RAUSCH E, BALKE B, OUARDI S, *et al.* *Energy Technology*[J], 2015, 3(12): 1217–1224.
- [24] SHEN J, FU C, LIU Y, *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2018, 10: 69–74.
- [25] TOBERER E S, COX C A, BROWN S R, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18(18): 2795–2800.
- [26] ZHU T, FU C, XIE H, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(19): 1500588.
- [27] ROGL G, GRYTSIV A, GÜRTH M, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 107: 178–195.
- [28] GRAF T, FELSER C, PARKIN S S P. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2011, 39(1): 1–50.
- [29] ZEIER W G, SCHMITT J, HAUTIER G, *et al.* *Nature Reviews Materials*[J], 2016, 1(6): 1–10.
- [30] YANG J, LI H, WU T, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18(19): 2880–2888.
- [31] ALIEV F G, BELOGOROKHOV A I, BRANDT N B, *et al.* *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*[J], 1988, 47: 184.
- [32] HOHL H, RAMIREZ A P, GOLDMANN C, *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 1999, 11(7): 1697.
- [33] SHEN Q, CHEN L, GOTO T, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2001, 79(25): 4165–4167.
- [34] SAKURADA S, SHUTOH N. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(8): 082105.
- [35] CULP S R, POON S J, HICKMAN N, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2006, 88(4): 042106.
- [36] YU C, ZHU T J, SHI R Z, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(9): 2757–2764.
- [37] GOLDSMID H J. *Proceedings of the Physical Society*[J], 1954, 67(4): 360.
- [38] CHASMAR R P, STRATTON R. *International Journal of Electronics* [J], 1959, 7(1): 52–72.
- [39] HARRISON J W, HAUSER J R. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5347–5350.

- [40] XIE H, WANG H, FU C, *et al.* Scientific Reports[J], 2014, 4(1): 1–6.
- [41] YU C, XIE H, FU C, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2012, 27(19): 2457–2465.
- [42] LIU Y, XIE H, FU C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(45): 22716–22722.
- [43] ÖĞÜT S, RABE K M. Physical Review B[J], 1995, 51(16): 10443.
- [44] SCHMITT J, GIBBS Z M, SNYDER G J, *et al.* Materials Horizons[J], 2015, 2(1): 68–75.
- [45] LARSON P, MAHANTI S D, KANATZIDIS M G. Physical Review B[J], 2000, 62(19): 12754.
- [46] MIYAMOTO K, KIMURA A, SAKAMOTO K, *et al.* Applied Physics Express[J], 2008, 1(8): 081901.
- [47] XIE H H, MI J L, HU L P, *et al.* CrystEngComm[J], 2012, 14(13): 4467–4471.
- [48] XIE H, WANG H, PEI Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(41): 5123–5130.
- [49] FU C, YAO M, CHEN X, *et al.* Advanced Science[J], 2020, 7(1): 1902409.
- [50] PAGE A, van der VEN A, POUDEU P F P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(36): 13949–13956.
- [51] SCHWALL M, BALKE B. Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2013, 15(6): 1868–1872.
- [52] YOUNG D P, KHALIFAH P, CAVA R J, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 87(1): 317–321.
- [53] JODIN L, TOBOLA J, PECHEUR P, *et al.* Physical Review B[J], 2004, 70(18): 184207.
- [54] ZOU M, LI J F, GUO P, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2010, 43(41): 415403.
- [55] PEI Y, WANG H, SNYDER G J. Advanced Materials[J], 2012, 24(46): 6125–6135.
- [56] FU C, ZHU T, PEI Y, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2014, 4(18): 1400600.
- [57] YU J, XIA K, ZHAO X, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2018, 51(11): 113001.
- [58] FU C, ZHU T, LIU Y, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(1): 216–220.
- [59] FU C, BAI S, LIU Y, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6(1): 1–7.
- [60] HE R, KRAEMER D, MAO J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2016, 113(48): 13576–13581.
- [61] YU J, FU C, LIU Y, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(1): 1701313.
- [62] ZHU H, MAO J, LI Y, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 1–8.
- [63] XIA Y, BHATTACHARYA S, PONNAMBALAM V, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 88(4): 1952–1955.
- [64] SEKIMOTO T, KUROSAKI K, MUTA H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 407(1/2): 326–329.
- [65] YAN X, JOSHI G, LIU W, *et al.* Nano Letters[J], 2011, 11(2): 556–560.
- [66] YAN X, LIU W, WANG H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(6): 7543–7548.
- [67] RAUSCH E, BALKE B, STAHLHOFEN J M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(40): 10409–10414.
- [68] LIU Y, FU C, XIA K, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(32): 1800881.
- [69] HE R, ZHU H, SUN J, *et al.* Materials Today Physics[J], 2017, 1: 24–30.
- [70] HU C, XIA K, CHEN X, *et al.* Materials Today Physics[J], 2018, 7: 69–76.
- [71] QIU Q, LIU Y, XIA K, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(11): 1803447.
- [72] HU C, XIA K, FU C, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2022, 15(4): 1406–1422.
- [73] SERRANO-SÁNCHEZ F, LUO T, YU J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(29): 14822–14828.
- [74] HE R, HUANG L, WANG Y, *et al.* APL Materials[J], 2016, 4(10): 104804.
- [75] LI S, ZHU H, MAO J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(44): 41321–41329.
- [76] WANG Q, HUANG J, WANG C, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2021, 4(11): 12458–12465.
- [77] CIESIELSKI K, SYNORADZKI K, WOLAŃSKA I, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 816: 152596.
- [78] CIESIELSKI K, WOLAŃSKA I, SYNORADZKI K, *et al.* Physical Review Applied[J], 2021, 15(4): 044047.
- [79] JIA X, DENG Y, BAO X, *et al.* npj Computational Materials[J], 2022, 8(1): 1–9.
- [80] TOBOLA J, PIERRE J, KAPRZYK S, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 1998, 10(5): 1013.
- [81] HUANG L, HE R, CHEN S, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2015, 70: 773–778.
- [82] ZHANG H, WANG Y, HUANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 654: 321–326.
- [83] EVERS C B H, RICHTER C G, HARTJES K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 1997, 252(1/2): 93–97.
- [84] ZEIER W G, ANAND S, HUANG L, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 29(3): 1210–1217.
- [85] XIA K, LIU Y, ANAND S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(9): 1705845.
- [86] FANG T, XIA K, NAN P, *et al.* Materials Today Physics[J], 2020, 13: 100200.
- [87] LI S, BAI F, WANG R, *et al.* Annalen der Physik[J], 2020, 532(11): 1900440.
- [88] RICCI F, DUNN A, JAIN A, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(34): 17579–17594.
- [89] ANAND S, XIA K, HEGDE V I, *et al.* Energy & Environmental Sci-

- ence[J], 2018, 11(6): 1480–1488.
- [90] XIA K, HU C, FU C, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2021, 118(14): 140503.
- [91] XIA K, NAN P, TAN S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(5): 1568–1574.
- [92] VERMA A, SINGH J B, SUNDARARAMAN M, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2012, 43(9): 3078–3085.
- [93] ROTH N, ZHU T, IVERSEN B B. IUCr[J], 2020, 7(4): 673–680.
- [94] NAGHIBOLASHRAFI N, KESHAVERZ S, HEGDE V I, *et al.* Physical Review B[J], 2016, 93(10): 104424.
- [95] TAVASSOLI A, GRYTSIV A, ROGL G, *et al.* Dalton Transactions[J], 2018, 47(3): 879–897.
- [96] NOBATA T, NAKAMOTO G, KURISU M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2002, 347(1/2): 86–90.
- [97] STADNYK Y, ROMAKA L, HORYN A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 387(1/2): 251–255.
- [98] KOSINSKIY A, KARLSEN O B, SØRBY M H, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions E[J], 2016, 3(4): 329–336.
- [99] HUANG H, YANG L, XIONG Y, *et al.* Materials Today Physics[J], 2020, 15: 100251.
- [100] HUANG H, QIU P, GAO Z, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2021, 129(12): 125106.
- [101] DONG Z, LUO J, WANG C, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 1–9.
- [102] WANG L, DONG Z, TAN S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2022, 32(25): 2200438.
- [103] ANAND S, WOOD M, XIA Y, *et al.* Joule[J], 2019, 3(5): 1226–1238.
- [104] LIU Z, GUO S, WU Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(44): 1905044.
- [105] HE S, BAHRAMI A, YING P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2022, 10(25): 13476–13483.
- [106] XING Y, LIU R, LIAO J, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(11): 3390–3399.
- [107] YU J, XING Y, HU C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(25): 2000888.
- [108] SHEN J, WANG Z, CHU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(15): 14182–14190.
- [109] ZHANG Q, LIAO J, TANG Y, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2017, 10(4): 956–963.
- [110] LIU W, JIE Q, KIM H S, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 87: 357–376.
- [111] WANG Z, FU C, XIA K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(6): 7317–7323.
- [112] XIONG B, FU C, HAN S, *et al.* Materials Today Energy[J], 2022, 25: 100960.
- [113] BARTHOLOMÉ K, BALKE B, ZUCKERMANN D, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2014, 43(6): 1775–1781.
- [114] ZHANG Y, CLEARY M, WANG X, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2015, 105: 946–950.
- [115] XING Y, LIU R, LIAO J, *et al.* Joule[J], 2020, 4(11): 2475–2483.
- [116] BLACK D, SCHOENSEE L, RICHARDSON J, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2018, 1(11): 5986–5992.

(编辑 费蒙飞)