

特约专栏

# 碲化锡的微结构调控与热电性能

郭逢凯, 蔡 伟, 隋解和

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 热电材料能够利用固体内部载流子的定向迁移将热能直接转换成电能, 在深空探测和工业废热回收发电领域具有广阔的应用前景。影响热电输运行为的多个物理参数之间互相耦合, 此消彼长, 使材料热电优值的提高困难重重。碲化锡是一种环境友好型中温热电材料, 近年来获得了广泛关注。针对碲化锡本征阳离子空位浓度过高、双价带能量差较大、晶格热导率较高等缺点, 综述了近 10 年来关于碲化锡热电输运参数解耦以及热电性能提高的主要方法, 包括载流子浓度优化、能带结构调控、晶体缺陷设计与构建等, 论述了各优化方法的作用机制和物理本质。指出重掺杂提高碲化锡热电性能的方法会导致其力学性能下降的问题, 强调了在实际应用中热电和力学性能的取舍, 展望了碲化锡从材料到器件将面临的重大挑战。

**关键词:** 热电材料; 碲化锡; 能带调控; 缺陷调控; 力学性能

**中图分类号:** TB34; O472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-0979-11

**引用格式:** 郭逢凯, 蔡伟, 隋解和. 碲化锡的微结构调控与热电性能[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 979-989.

GUO F K, CAI W, SUI J H. Microstructure Regulation and Thermoelectric Properties of SnTe[J]. Materials China, 2022, 41(12): 979-989.

## Microstructure Regulation and Thermoelectric Properties of SnTe

GUO Fengkai, CAI Wei, SUI Jiehe

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Thermoelectric materials can directly convert thermal energy into electrical energy by using the directional transfer of carriers in solid, and have broad application prospects in deep space exploration and industrial waste heat recovery power generation. The physical parameters that affect the thermoelectric transport behavior are coupled with each other, which makes it difficult to improve the thermoelectric figure of merit. SnTe is a kind of environment-friendly mid-temperature thermoelectric materials, which has received extensive attention in recent years. In view of the disadvantages of SnTe such as high concentration of intrinsic cation vacancy, large offset between the two valence bands and high lattice thermal conductivity, the main methods for decoupling thermoelectric parameters and improving thermoelectric performance of SnTe in the past ten years are reviewed, including carrier concentration optimization, energy band structure adjustment, crystal defect design and construction, etc. The mechanism and physical nature of each optimization method are discussed. It is pointed out that heavy doping in SnTe will lead to the decline of mechanical properties while improving thermoelectric performance, and the trade-off between thermoelectric and mechanical properties in practical applications is emphasized. Moreover, the major challenges of SnTe from materials to devices are prospected.

**Key words:** thermoelectric materials; SnTe; band adjustment; defects control; mechanical properties

## 1 前 言

长期以来, 传统的煤、石油和天然气等化石能源的粗放式开采和使用已经导致了严重的环境和生态问题, 且由于这些资源的不可再生性, 能源危机已成为人类不得不面临的全球性问题。据统计, 以当前的能源利用方式和效率, 化石燃料燃烧产生的热量中近 60% 是以废弃热量的形式耗散掉的<sup>[1]</sup>。因此, 发展工业废热回收再利

收稿日期: 2022-08-27 修回日期: 2022-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52101247, 52130106)

第一作者: 郭逢凯, 男, 1991 年生, 讲师

通讯作者: 隋解和, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: suijiehe@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208029

用技术提高能源利用率是降低能源短缺风险、减轻环境污染的最有效路径之一。基于塞贝克(Seebeck)效应,热电材料可以依赖固体内部载流子在温度场下的定向运动输出电流,将热能直接转换成电能而无需机械能的过渡。因此,将由热电材料制成的温差发电器应用于工业废热回收可以有效提高能源利用率,同时减轻废热造成的环境和生态问题。

此外,由于温差发电器具有无运动部件、体积小、质量轻、寿命长、免维护等优势,可以作为可靠的供电系统应用于化学电池和太阳能电池无法应用的深空、深海等极端环境中。例如,1977年发射的“旅行者1号”深空探测器所搭载的钷-238同位素温差发电器作为其唯一的供电系统,至今已运行约45年<sup>[2]</sup>。

衡量热电材料性能优劣的指标为无量纲优值(热电优值,  $zT$ ),  $zT = S^2 \sigma T / \kappa$ , 其中,  $S$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $S^2 \sigma$  为功率因子(PF),  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率。通常认为热导率由晶格热导率  $\kappa_{\text{lat}}$  和电子热导率  $\kappa_{\text{ele}}$  这 2 部分组成, 即  $\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}}$ , 而电子热导率又取决于电导率,  $\kappa_{\text{ele}} = L \sigma T$ , 其中,  $L$  为洛伦兹常数。热电材料的转化效率由其使用温度区间的平均热电优值( $zT_{\text{ave}}$ )决定。

理想的热电材料应具有高的电导率、大的 Seebeck 系数和低的热导率, 从热电优值的表达式可知功率因子与电子热导率彼此关联、耦合, 相互牵制, 但晶格热导率与电传输性能无关。因此, 如何协同提高功率因子并降低晶格热导率是提高材料热电性能的关键。热电材料历经几十年的发展, 形成了载流子浓度调控、能带收敛、能级共振、能量过滤等提高功率因子以及固溶合金化、结构纳米化、纳米复合等降低晶格热导率的理论。

在众多热电材料中, 中温热电材料的使用温度区间(523~973 K)较为贴合工业废热温度, 因此研发高性能中温热电材料尤为迫切。近年来研究者在提高传统中温热电材料性能的同时也开发了诸如 SnSe<sup>[3]</sup>、Half-

Heusler<sup>[4]</sup>、方钴矿<sup>[5]</sup>、Zintl 相<sup>[6]</sup>等新型中温热电材料。然而目前性能最好的多晶中温热电材料仍为传统的碲化铅(PbTe)基合金。该合金在 873 K 时的最高热电优值可达 2.4, 在 300~873 K 之间平均热电优值达到 1.6<sup>[7]</sup>。但 PbTe 中含有大量有毒的 Pb 元素, 且力学性能较差, 严重制约了其规模化商业应用。同为 IV-VI 族合金的碲化锡(SnTe)具有与 PbTe 相同的 NaCl 型晶体结构和类似的双价带结构, 具有获得高热电优值的潜力, 并且因不含有毒元素、力学性能较好, 是最有希望替代 PbTe 的中温热电材料之一, 近年来获得了广泛的关注。

然而, 相较于 PbTe, SnTe 具有较低的阳离子空位形成能, 导致其本征阳离子空位浓度高达  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 按每个阳离子空位贡献 2 个空穴计, 其载流子浓度可达到  $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  量级; 同时, SnTe 的双价带( $L$  带和  $\Sigma$  带)能量差( $E_g$ )达到 0.35 eV<sup>[8]</sup>, 远高于 PbTe 的 0.15 eV<sup>[9]</sup>, 使得简并度更高的  $\Sigma$  带(重价带)很难参与载流子输运, 态密度有效质量较低。以上两者共同导致 SnTe 在室温下具有极高的电导率( $>8000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )和较低的 Seebeck 系数( $<20 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 且功率因子较低。此外, 与 Pb 元素( $M=207.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )相比, Sn 元素( $M=118.71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )较轻, 导致 SnTe 化合物的平均原子质量较低, 进而使其晶格热导率较高( $>2.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  @ 300 K)。以上固有特性使得纯 SnTe 的热电性能较差。由于原材料、设备、制备工艺等差异, 各研究团队所制得的纯 SnTe 的载流子浓度跨度较大, 但热电优值在 873 K 时均低于 0.8, 如图 1a 所示<sup>[10]</sup>。近 10 年来, 研究者们将包括载流子浓度优化、能带工程、缺陷工程在内的几乎所有热电材料性能优化的方法应用在 SnTe 上, 使其热电性能获得明显提高。目前 SnTe 基合金在 873 K 的热电优值已经突破 1.7, 300~873 K 之间的平均热电优值已经达到 1.0, 如图 1b 所示<sup>[11]</sup>。但与传统的 PbTe 和近年来研究火热的同为 IV-VI 族化合物的 GeTe<sup>[12]</sup>相比仍有差距, 考虑到这 3 者中

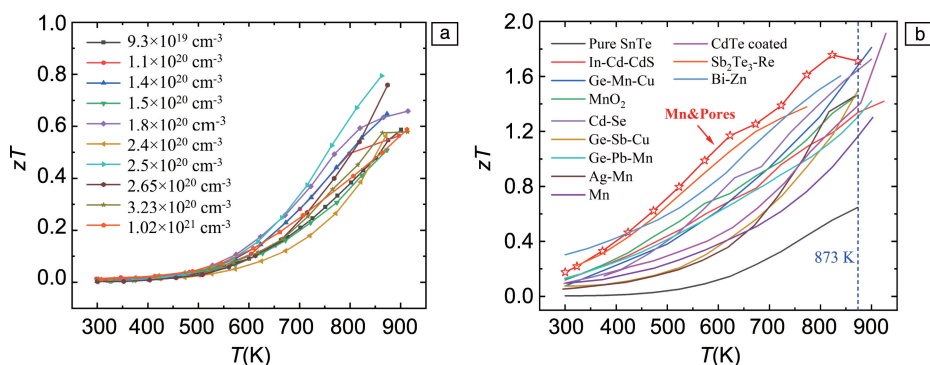


图 1 各研究团队测得纯 SnTe 的热电优值(a)<sup>[10]</sup>; 近 10 年 SnTe 基合金的热电优值(b)<sup>[11]</sup>

Fig. 1  $zT$  of pure SnTe measured by various research groups (a)<sup>[10]</sup>,  $zT$  of SnTe-based alloys in the past 10 years (b)<sup>[11]</sup>

SnTe 力学性能较好、无毒、服役温区无相变、Sn 元素价格低廉等因素, SnTe 基材料在规模化应用方面仍有优势, 因此进一步提高其热电性能具有重要意义。

本文结合作者课题组在 SnTe 基合金微结构调控方面的一系列研究工作, 介绍该材料的基本性质和部分最新研究进展, 展望 SnTe 基热电材料的未来发展方向。

## 2 碲化锡的晶体结构和能带结构

如图 2a 所示, 在常压条件下, SnTe 合金在室温以上环境下具有复式面心立方 NaCl 结构, 属于  $Fm\bar{3}m$  空间群。图 2b 为 Sn-Te 二元合金相图, SnTe 合金为非严格化学计量比化合物, SnTe 单相区中 Te/Sn 原子比略高于 1, 使得材料中存在本征高浓度阳离子空位。400 °C 时 Te 的原子百分比范围为  $(50.1\% \pm 0.1\%) \sim (50.9\% \pm 0.1\%)$ 。在单相区内, 随着 Te 含量增加, 阳离子空位数增加, 晶格常数由 6.3272 减小至 6.3017 Å<sup>[13]</sup>。高浓度的阳离子空

位使 SnTe 合金的室温载流子浓度达到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  量级。

图 2c 和 2d 为立方结构 SnTe 的第一布里渊区示意图和计算的能带结构图<sup>[14]</sup>。由图可知, SnTe 具有直接带隙, 价带顶和导带底均位于第一布里渊区表面的  $L$  点, 此处具有 4 重简并度。在考虑自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 的条件下, 带隙约为 0.11 eV, 略低于实验值 (0.18 eV)。除  $L$  点处极值外, 在  $\Sigma$  点处存在第二个能量极值, 两者能量差 ( $\Delta E_v$ ) 约为 0.26 eV, 而两者能量差实验值为 0.3 eV<sup>[15]</sup>,  $\Sigma$  点位于第一布里渊区内部, 具有 12 重简并度。此外,  $L$  带具有明显的非抛物带特征, 而  $\Sigma$  带更接近抛物带形式。当费米能级较高时, 仅有低简并度的  $L$  带参与载流子输运, 提高载流子浓度可使费米能级下降进入  $\Sigma$  带, 迫使其参与载流子输运。此外, 温度和掺杂元素的变化也会改变双价带能量差, 导致电输运性能的明显改变。

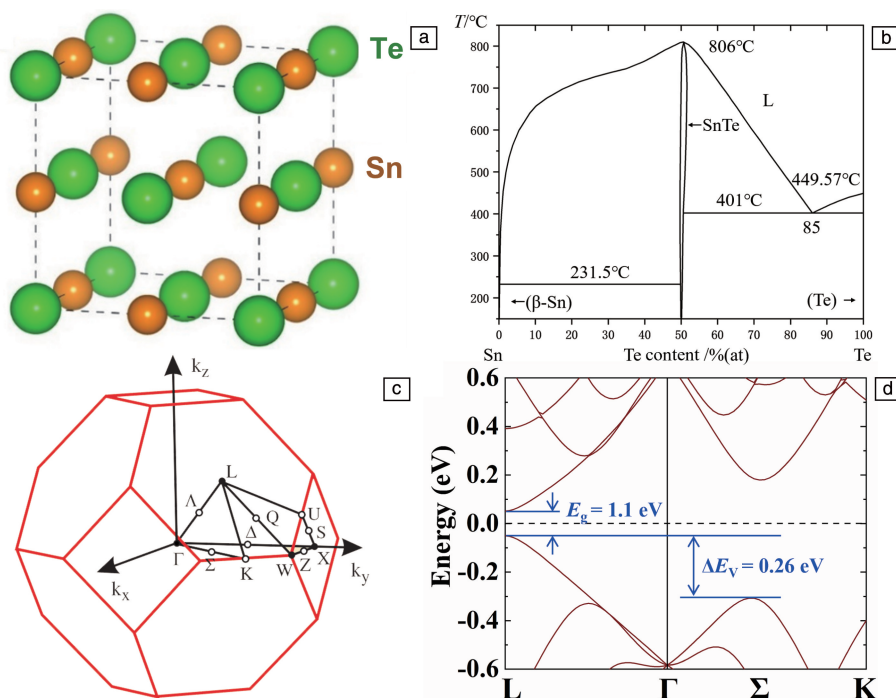


图 2 室温以上环境下 SnTe 晶体结构(a), Sn-Te 二元合金相图(b)<sup>[13]</sup>; 立方结构 SnTe 第一布里渊区示意图(c), 立方结构 SnTe 能带结构图(d)<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Crystal structure of SnTe above room temperature (a), binary phase diagram of Sn-Te (b)<sup>[13]</sup>; schematic diagram of the first Brillouin zone of cubic SnTe (c), band structure of cubic SnTe (d)<sup>[14]</sup>

## 3 能带结构调控

根据热电优值表达式可知, 热电材料的功率因子由电导率和 Seebeck 系数共同决定, 两者关系表达式如下:

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2)$$

$$m_d^* = N_v^{2/3} m_b^* \quad (3)$$

其中,  $n$  为载流子浓度,  $e$  为元电荷,  $\mu$  为载流子迁移率,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $h$  为普朗克常量,  $m_d^*$  为态密度

有效质量,  $N_v$  为能谷简并度,  $m_b^*$  为单带有效质量。

由式(1)和式(2)可知, 电导率与载流子浓度正相关, 而 Seebeck 系数与载流子浓度负相关, 载流子浓度的变化会引起电导率和 Seebeck 系数的此消彼长, 因此功率因子可通过载流子浓度的调节而达到极大值。典型的如  $\text{Li}^{[16]}$ ,  $\text{Cu}^{[17]}$ ,  $\text{Ag}^{[18]}$ ,  $\text{Sb}^{[19]}$ ,  $\text{Bi}^{[20]}$  等元素取代  $\text{Sn}$  以及 I 元素取代  $\text{Te}^{[8]}$ , 均可调控载流子浓度提高功率因子。

然而, 对于  $\text{SnTe}$  合金, 因具有双价带结构, 载流子浓度的调控势必会引起费米能级与 2 个价带极值相对位置的变化, 进而影响 2 个价带参与载流子输运的程度, 改变态密度有效质量, 使 Seebeck 系数与载流子浓度不一定保持负相关关系, 即在实际材料中, 电输运性能的变化有时不能单一地采用载流子浓度的变化来解释。例如, 在  $\text{SnTe}$  合金中自补偿  $\text{Sn}$  元素降低阳离子空位浓度, 如图 3a 和 3b 所示<sup>[21]</sup>, 载流子浓度的降低使电导率降低, 然而低温区 Seebeck 系数并未随式(2)所示提高, 反而下降。这是因为对于  $\text{SnTe}$  合金, 若由于初始成分配比或合成方法导致其本征载流子浓度过高, 将使得费米能级深入价带中, 接近甚至进入  $\Sigma$  带, 如图 3c 所示, 此时双价带中载流子皆参与电输运过程, Seebeck 系数大小由式(4)决定<sup>[22]</sup>:

$$S = \frac{S_{lh}\sigma_{lh} + S_{hh}\sigma_{hh}}{\sigma_{lh} + \sigma_{hh}} \quad (4)$$

其中,  $S_{lh}$  和  $S_{hh}$  分别为轻价带 ( $L$  带) 和重价带 ( $\Sigma$  带) 所贡献的 Seebeck 系数,  $\sigma_{lh}$  和  $\sigma_{hh}$  分别为轻价带和重价带

贡献的电导率。随着载流子浓度增加, 即费米能级下降, Seebeck 系数不再单调下降。费米能级进入重价带后, 能谷简并度显著提高, 态密度有效质量提高, Seebeck 系数增加达到峰值, 费米能级进一步下降, 能谷简并度和态密度有效质量不再发生明显变化, Seebeck 系数随载流子浓度增加而单调降低, 如图 3d 中红线 (Pisarenko 曲线) 所示<sup>[23]</sup>。

由于  $\text{SnTe}$  中的化学键类型为离子共价键, 温度升高会使带隙扩大, 即  $L$  价带带顶向下移动<sup>[24]</sup>, 双价带能量差减小, 进而发生收敛, 轻重价带共同参与载流子输运, 能谷简并度增加, 态密度有效质量增加。如图 3b 所示, 当温度大于 580 K 时, 由于温度激发能带收敛, 不同载流子浓度的样品均发生双价带共同参与电荷输运的现象, 能谷简并度相同, 态密度有效质量相差不大, 因此载流子浓度再次主导了 Seebeck 系数的变化, 即随着载流子浓度降低, Seebeck 系数增加。

双价带的存在为  $\text{SnTe}$  电导率和 Seebeck 系数的解耦提供了可能, 即增加载流子传输通道或改变能带边缘局部形状, 提高态密度有效质量, 优化其电输运性能。如上文所述, 温度升高会迫使双价带收敛, 此外, 通过部分阳离子元素掺杂可以使能带收敛温度向低温区移动, 如图 4a 所示。典型的如  $\text{Mn}^{[25, 26]}$ ,  $\text{Mg}^{[27]}$ ,  $\text{Ca}^{[28]}$ ,  $\text{Cd}^{[21]}$ ,  $\text{Hg}^{[29]}$  元素取代  $\text{Sn}$ , 可使材料室温 Seebeck 系数远高于 Pisarenko 曲线值, 即室温发生能带收敛。

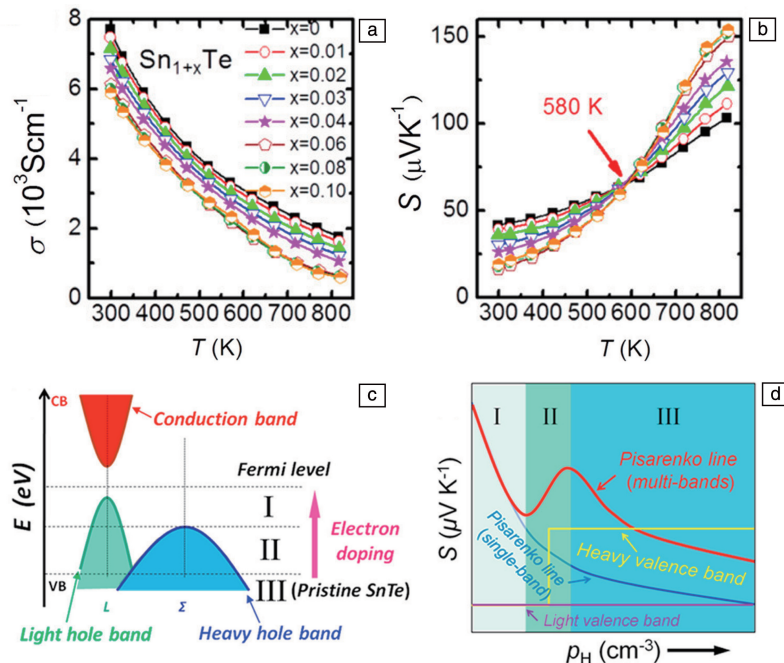


图 3  $\text{Sn}_{1+x}\text{Te}$  的电导率随温度变化关系 (a),  $\text{Sn}_{1+x}\text{Te}$  的 Seebeck 系数随温度变化关系 (b)<sup>[21]</sup>;  $\text{SnTe}$  双价带结构示意图 (c),  $\text{SnTe}$  Seebeck 系数随载流子浓度变化关系 (d)<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Temperature dependent electrical conductivity of  $\text{Sn}_{1+x}\text{Te}$  (a), temperature dependent Seebeck coefficient of  $\text{Sn}_{1+x}\text{Te}$  (b)<sup>[21]</sup>; schematic double valence bands structure of  $\text{SnTe}$  (c), carrier concentration dependent Seebeck coefficient of  $\text{SnTe}$  (d)<sup>[23]</sup>



掺杂引起的能带收敛是由电子结构的改变导致的。对于一般的 NaCl 结构离子化合物, 价带顶通常由阴阳离子的 p 电子组成的  $\sigma$  键主导, 该价带沿布里渊区中心  $\Gamma$  点向  $[111]$  方向移动至  $L$  点, 展现出下坡形状, 价带顶位于  $\Gamma$  点处, 如图 4c 所示<sup>[24]</sup>。然而对于 SnTe 和 PbTe 等 IV-VI 族化合物, 由于 s 态孤对电子的存在, 其价带顶由阳离子 s 电子和阴离子 p 电子组成的 s-p 反键态主导, 价带顶转移至  $L$  点, 同时导带边缘主要由阴阳离子的 p-p 反键态主导, 导带底同样由  $\Gamma$  点转移至  $L$  点, 在  $L$  点处形成直接带隙<sup>[24]</sup>, 如图 4d 所示。以 Mg 元素为例, 当 Mg 取代 Sn 后, 由于 Mg 的 s 态电子能级高于 Te 的 p 态电子, 在价带顶附近会出现由 Mg 的 s 电子和 Pb 的 p 电子组成的 s-p 成键态, 而该成键态中  $L$  点的能级  $E_L$  总是低于  $\Sigma$  点的能级  $E_\Sigma$ , 因此导致双价带能量差减小<sup>[30]</sup>。Tan 等<sup>[30]</sup>通过计算得出除了已被实验证实的能够引起能带收敛的 Mn, Mg, Ca, Cd, Hg 等元素外, Be 和 Zn 掺杂同样可以实现能带收敛, 但目前仍缺少充分的实验证明。对低于 Pb, Sn 元素 s 电子能级的掺杂元素, 它们与 Te 的 p 态电子形成的反键态与原有的反键态相比较弱, 导致系统整体的反键态削弱, 从而产生微弱的能带收敛作用, 如 As, Sb 和 Bi 等元素。

除能带收敛外, 另一主要的能带调控策略是引入共振能级, 当掺杂元素引入的杂质能级(s 电子)位于 Sn/Pb 的 s 能级和 Te 的 p 能级之间时, 将会产生一个较强的 s-p 分子轨道(反键态), 当此反键态位于能带边缘且足够强时, 将会产生共振能级<sup>[30]</sup>, 如图 4b 所示<sup>[31]</sup>。典型的如 Tl 元素掺杂 PbTe<sup>[31]</sup> 和 In 元素掺杂 SnTe<sup>[32]</sup>, 仅需要极少的掺杂量(<1%, 原子百分比)即可产生共振能级。共振能级的存在使得费米能级附近的态密度急剧增加, 可有效提升 Seebeck 系数。需要注意的是, 共振能级与温度的依赖关系较强, 当费米能级位置与缺陷态相差几个  $k_B T$  时, 共振能级效果较为显著。随温度升高, 费米能级逐渐与缺陷态分离, 共振能级效果明显削弱。In 掺杂 SnTe 室温 Seebeck 系数远高于纯 SnTe, 而高温区两者差别不大。作者课题组<sup>[16]</sup>利用共振能级和载流子浓度调控在 In-Li 共掺杂 SnTe 中实现了高达  $\sim 28 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  的超高平均功率因子(300~873 K)。如前文所述, 温度升高会导致能带收敛自发产生, 因此元素掺杂导致的能带收敛现象在高温区愈发明显。在少量 In 掺杂诱发共振能级的基础上掺杂 Mn 等元素促进能带收敛是提高 SnTe 全温域功率因子的一种有效手段<sup>[33]</sup>。

## 4 晶体缺陷调控

通过载流子浓度调控和能带结构调控可以有效提高

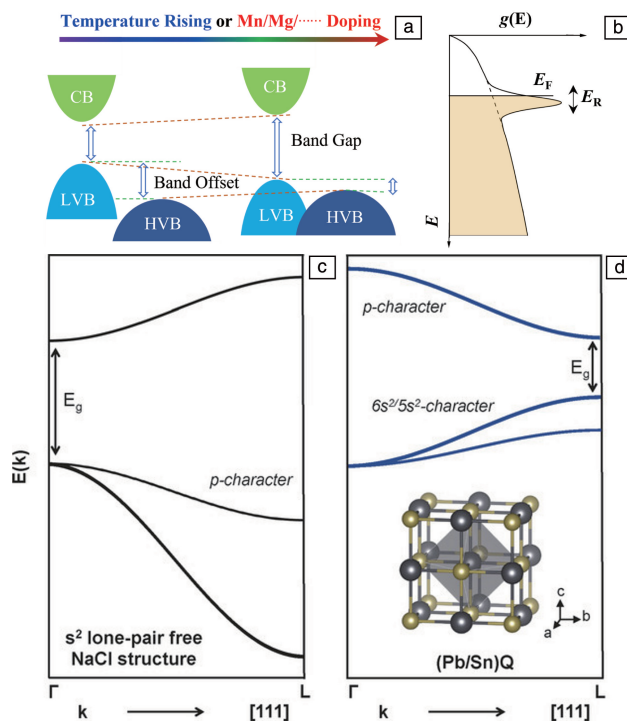


图 4 SnTe 基金能带收敛示意图(a)<sup>[26]</sup>; 共振能级示意图(b)<sup>[31]</sup>; 无孤对电子的 NaCl 结构能带示意图(c), SnTe 和 PbTe 的能带结构示意图(d)<sup>[24]</sup>

Fig. 4 Schematic band convergence of SnTe-based alloy (a)<sup>[26]</sup>; schematic diagram of resonant level<sup>[31]</sup>; schematic band structure of NaCl without lone-pair (c) and SnTe and PbTe (d)<sup>[24]</sup>

功率因子, 而根据热电优值的表达式, 降低晶格热导率可以有效提高材料热电性能, 且晶格热导率与载流子浓度无关, 相对独立。根据声子气导热理论, 在块体材料中, 晶格热导率可粗略地由式(5)表示<sup>[34]</sup>:

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_V v_g^2 \tau \quad (5)$$

其中,  $C_V$  为比热,  $v_g$  为声子群速,  $\tau$  为声子弛豫时间。显然, 降低比热、声子群速或声子弛豫时间都可以降低晶格热导率。

比热是材料的固有性质。当温度较低时, 一些高频率声子未能被激发, 此时材料具有较低的比热; 当温度超过其德拜温度( $\theta_D$ )后, 几乎所有可能的振动模都被激发, 根据经典统计理论, 高温时, 每个原子所携带的热量接近  $3k_B T$ , 比热达到最大值, 即杜隆-珀蒂极限。而根据德拜-爱因斯坦理论, 采用测得的声速和晶格常数计算得到 SnTe 基固溶体的德拜温度通常低于 200 K, 即室温以上其比热可用杜隆-珀蒂极限值代替, 对于掺杂量较小的 SnTe 基固溶体, 比热难以明显改变。

声子群速通常由易测得的声速  $v_s$  替代, 而声速与键强  $F$  和平均原子质量  $M$  服从  $v_s \sim \sqrt{F/M}$  关系, 即键强越

强, 平均原子质量越小, 声速越大。因此, 较轻的平均原子质量是 SnTe 本征晶格热导率低于 PbTe 的最主要原因之一。对于确定的固溶体基体, 少量掺杂难以使键强和平均原子质量明显改变进而降低声速和晶格热导率。

2020 年, Kanatzidis 团队<sup>[35]</sup>研究发现, 阳离子空位的增加可以有效降低声速。采用 AgSbTe<sub>2</sub> 和 NaSbTe<sub>2</sub> 等同样具有 NaCl 结构的碲化物对 SnTe 进行合金化, 发现合金化后材料载流子浓度明显提高。然而, 通常认为 Na/Ag 取代 Sn 贡献一个空穴, Sb 取代 Sn 贡献一个电子, 两者共取代将不会影响载流子浓度。该研究团队从晶格畸变的角度给出如下解释: 由于 AgSbTe<sub>2</sub> 和 NaSbTe<sub>2</sub> 的晶格常数略小于 SnTe, 合金化后晶格发生收缩, 阴阳离

子之间距离减小, 电子轨道重叠加重, 使 Sn 的 5s 电子和 Te 的 5p 电子构成的成键轨道和反键轨道进一步分离 (图 5a)。如前文所述, SnTe 的价带顶恰好由该反键轨道主导, 价带顶位置的提高使占据该轨道的电子失稳, 进而驱动 Sn 空位的形成来减少该轨道上的占位电子, 导致载流子浓度升高, 同时声速降低, 如图 5b 所示。采用 NaBiTe<sub>2</sub> 对 SnTe 进行合金化, 由于其晶格常数略高于 SnTe, 会导致晶格膨胀, 对 Sn 空位的形成能影响很小, 因此其载流子浓度几乎不变。

采用密度泛函微扰理论计算 Sn<sub>1-x</sub>Te 和 SnTe-AgSbTe<sub>2</sub> 的声速, 如图 5c 所示<sup>[36]</sup>。计算发现 Ag 和 Sb 对 Sn 的取代并未引起合金声速变化, 而声速的降低主要来自于阳

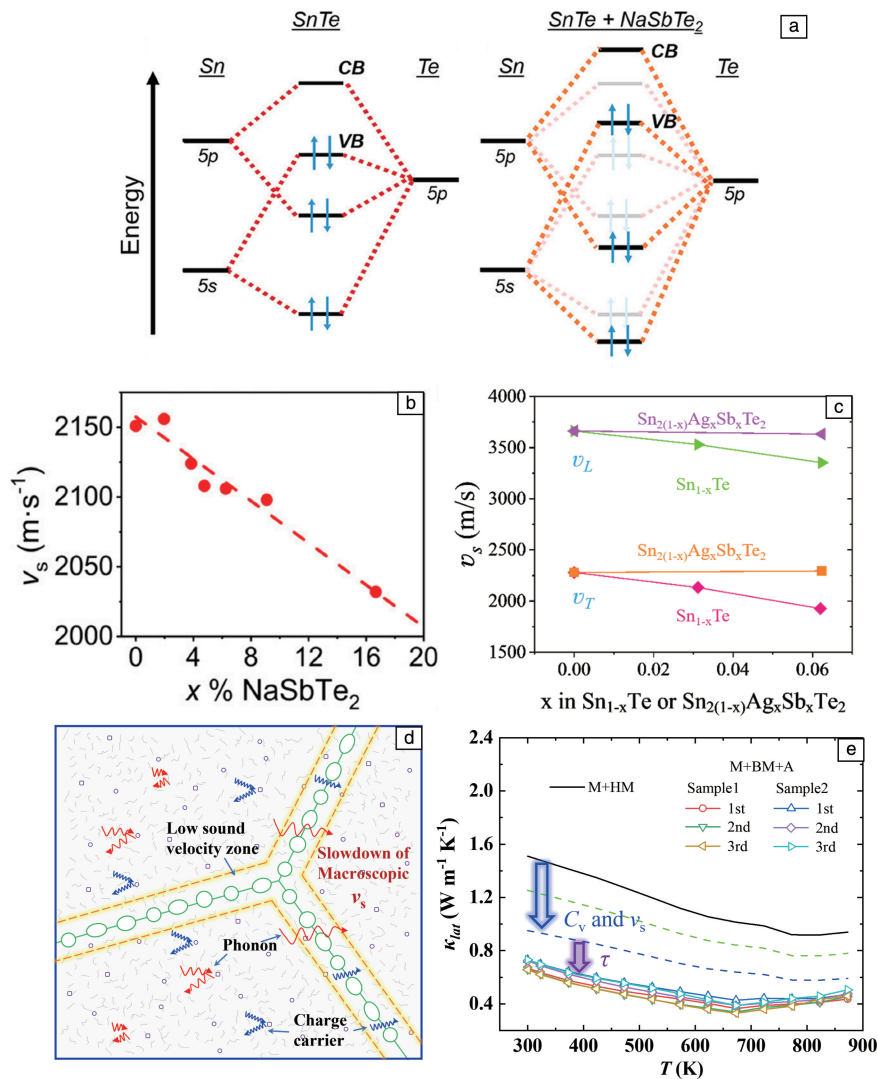


图 5 NaSbTe<sub>2</sub> 合金化 SnTe 的简化分子轨道图 (a), SnTe-NaSbTe<sub>2</sub> 固溶体的声速 (b)<sup>[35]</sup>; 采用密度泛函微扰理论计算的 Sn<sub>1-x</sub>Te 和 SnTe-AgSbTe<sub>2</sub> 的声速 (c)<sup>[36]</sup>; 多孔晶界降低宏观声速示意图 (d), 含多孔晶界的 Sn<sub>0.88</sub>Mn<sub>0.12</sub>Te 的晶格热导率 (e)<sup>[11]</sup>

Fig. 5 Simplified molecular orbital diagram for NaSbTe<sub>2</sub> alloyed SnTe (a), sound velocity of SnTe-NaSbTe<sub>2</sub> solid solution (b)<sup>[35]</sup>; theoretically calculated sound velocities of Sn<sub>1-x</sub>Te and SnTe-AgSbTe<sub>2</sub> alloys using density functional perturbation theory (c)<sup>[36]</sup>; schematic diagram of porous grain boundary reducing macroscopic sound velocity (d), lattice thermal conductivity of Sn<sub>0.88</sub>Mn<sub>0.12</sub>Te with porous grain boundary (e)<sup>[11]</sup>

离子空位浓度的增加, 与实验结果一致。声速的降低可能是由于空位的增加改变了阴阳离子之间的键合状态, 即键强的削弱, 导致的晶格软化。

作者课题组<sup>[11]</sup>在对 Mn 掺杂 SnTe 的研究中发现, 采用高能球磨辅以放电等离子烧结制得的块体样品在退火过程中产生了非均匀分布的多孔结构。样品粉末在高能球磨过程中不断经历变形、破碎和冷焊的循环过程, 粉体内储存大量的变形能, 且包裹大量的惰性气体。在短时间的加压烧结过程中, 发生应力诱发再结晶, 但再结晶过程不能完全进行, 长时间的无压退火使再结晶过程继续, 晶粒不断长大, 粉体中包裹的气体随晶粒长大迁移至晶界处, 形成莲茛状多孔晶界, 同时晶粒内部残留纳米尺度孔洞, 如图 5d 所示。孔洞的存在使样品致密度降低, 宏观表现为定容比热的降低。此外, 由于所有晶粒均被多孔晶界所包围, 形成了晶内相和晶界相的串联结构, 声子传播过程中遭遇多孔晶界, 传播路径被迫延长, 宏观表现为测得的声速明显下降。该结构所导致的定容比热和声速的协同降低使  $\text{Sn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{Te}$  合金在成分不变的情况下晶格热导率下降约 50%, 如图 5e 所示。

除以上少数手段能够实现比热和声速的降低外, 目前主流的降低晶格热导率的方法是通过构建多尺度缺陷增强声子散射, 减小声子弛豫时间。一般而言, 对于晶体热电材料, 本征的声子-声子散射(U 过程散射)为主导散射机制, 材料对应的弛豫时间与声子频率的依赖关系为  $\tau_U \sim \omega^{-2}$ , 如图 6 所示, U 过程可有效散射全频声子。晶界散射与声子频率无关, 在材料中存在本征 U 过程散射的前提下, 对低频声子的散射效果更明显; 引入的点缺陷(置换原子、间隙原子、空位)所对应的弛豫时间和声子频率的依赖关系为  $\tau_{PD} \sim \omega^{-4}$ , 对高频声子的散射效率更高; 对于纳米颗粒(原位自生或外界引入)散射, 面对低频声子时依赖关系接近点缺陷散射, 而面对高频声子时依赖关系更接近晶界散射。此外, 一维的位错散射造成  $\tau_{DS} \sim \omega^{-1}$  的依赖关系, 而位错核心的应变散射造成  $\tau_{DS} \sim \omega^{-3}$  的依赖关系, 因此位错对中频声子散射效果更明显<sup>[37, 38]</sup>。

点缺陷散射是热电材料中最常见也最有效的散射手段, 调控载流子浓度或能带结构所引入的掺杂元素会造成晶格中局部的质量场和应力场波动, 破坏晶格的周期性结构, 对高频声子造成强烈散射。相较于置换原子, 空位和间隙原子引起的质量场和应变场波动更为强烈。Tan 等<sup>[39]</sup>指出, 由于 In 原子和 Sn 原子的原子质量和半径十分相近, 相比于 Cd, Mg 等原子取代, 相同掺杂浓度下, In 取代 Sn 引起的晶格热导率下降明显较小, 如

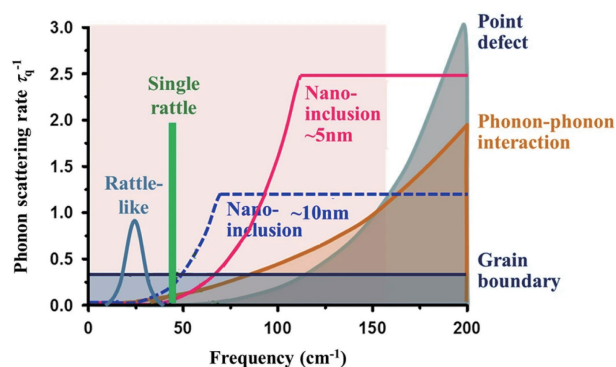


图 6 不同机制下声子散射率与声子频率依赖关系<sup>[38]</sup>

Fig. 6 Schematic plot demonstrating the frequency dependence of phonon scattering rates for various mechanisms<sup>[38]</sup>

图 7a 所示。然而对于  $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$  固溶体, 引入 2 个 In 原子的同时剔除 3 个 Sn 原子, 引入 1 个空位, 保持电荷平衡, 此时晶格热导率明显降低。拟合结果表明, 增强的空位-声子散射是晶格热导率下降的主要原因, 证明了空位造成的声子散射强度远高于置换原子, 如图 7b 所示。

Pei 等<sup>[17]</sup>在 SnTe 中加入  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , 发现 Cu 取代 Sn(置换原子)与形成 Cu 间隙原子(1/4, 1/4, 1/4)的形成能相差无几, 几乎不变的载流子浓度也从实验上证实了 Cu 置换原子与 Cu 间隙原子数量十分接近。Cu 间隙原子造成强烈的晶格畸变, 使 SnTe 的高温晶格热导率降低至  $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 接近其理论极限值  $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如图 7c 所示, 作者课题组<sup>[40]</sup>在 In-Cu 共掺杂 SnTe 中采用球差矫正透射电镜直接观察到了位于 SnTe 单胞(1/4, 1/4, 1/4)位置的间隙 Cu 原子。如图 7d 所示, 拟合发现高温下  $\text{Cu}_2\text{Te}$  析出相回溶导致的点缺陷浓度增加使晶格热导率进一步下降, 873 K 下材料的晶格热导率降低至  $0.47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

作为一种典型的一维晶体缺陷, 高密度位错已经在  $\text{PbSe}$ <sup>[41]</sup>和  $\text{PbTe}$ <sup>[42]</sup>体系中被证明能够有效散射中频声子, 降低晶格热导率。在金属材料中, 构建位错最有效的方式是冷变形促进位错增殖, 然而绝大部分热电材料不具备塑性变形能力。作者课题组<sup>[43]</sup>通过高温淬火结合中温退火的工艺, 成功利用 Mn 掺杂在 SnTe 中引入的过饱和空位塌陷构建位错, 如图 8a 所示。此外, 由于大量 Mn 杂质原子的存在有效阻碍了退火过程中的位错迁移和湮灭, 使高密度位错保留下来, 如图 8b 和 8c 所示。Klemens<sup>[37]</sup>首次提出了位错散射中频声子的理论, 并估算当位错密度达到  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  量级才能造成有效的声子散射, 根据多区域透射电镜结果统计分析,  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}$  样品中位错密度约为  $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。通过高密度位错散射声



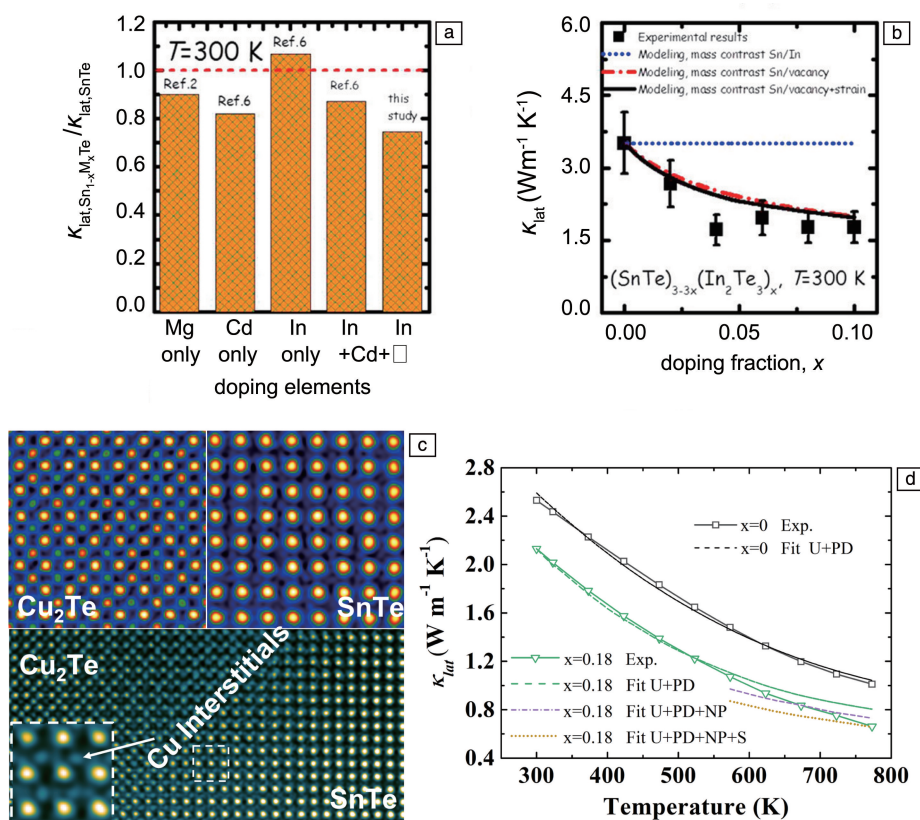


图 7 不同元素掺杂 SnTe 室温晶格热导率对比(a),  $\text{SnTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$  固溶体晶格热导率拟合(b)<sup>[39]</sup>; SnTe 中 Cu 间隙原子 TEM 照片(c), In-Cu 共掺杂 SnTe 晶格热导率拟合(d)<sup>[40]</sup>

Fig. 7 Room temperature lattice thermal conductivity of SnTe with various doping elements (a), fitting of lattice thermal conductivity for  $\text{SnTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$  solid solution (b)<sup>[39]</sup>; TEM images of Cu interstitial in SnTe (c), fitting of lattice thermal conductivity for In-Cu co-doped SnTe (d)<sup>[40]</sup>

子, 作者课题组<sup>[26]</sup>所制备的 Mn 掺杂 SnTe 样品具有较低的晶格热导率, 如图 8d 和 8e 所示。

除掺杂引入零维点缺陷和构建位错形成一维点缺陷外, 在 SnTe 中通过细化晶粒和引入纳米第二相等方法构建高密度界面也是常见降低晶格热导率的手段。然而, 由于主导 SnTe 传热的声子平均自由程小于  $100 \text{ nm}$ <sup>[44]</sup>, 因此只有晶粒尺寸和第二相尺寸减小至  $100 \text{ nm}$  附近或远小于  $100 \text{ nm}$  时, 才能够有效散射声子。Zhang 等<sup>[45]</sup>采用球磨的方法细化晶粒, 将 SnTe 晶粒尺寸降至  $20 \sim 30 \text{ nm}$ , 可有效增强声子散射, 降低晶格热导率, 实验测得的晶格热导率与理论预测值相吻合。然而, 由于室温下晶体中的电子波长通常在  $10^{-8} \text{ m}$  量级<sup>[46]</sup>, 因此几十纳米的晶粒尺寸同时会强烈散射电子, 造成电子迁移率严重下降, 电输运性能恶化, 导致材料整体热电性能无明显提高。与基体共格或半共格的纳米第二相恰好可以解决这一问题。共格或半共格界面对周期性势场的破坏程度远小于非共格界面(大角晶界), 因此该界面对电子迁移率的损

伤较小。同时, 由于共格界面或半共格界面的存在会导致界面两侧附近区域产生较大应变, 造成额外的声子散射, 因此, 在 SnTe 中构建弥散分布的共格或半共格纳米第二相是提高材料热电性能的有效手段。

利用过饱和固溶和脱溶析出, 多个研究团队在 SnTe 基金属中分别构建了弥散(半)共格纳米尺度  $\text{SrTe}$ <sup>[23]</sup>、 $\text{Cu}_2\text{Te}$ <sup>[17, 40]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[21]</sup>、 $\text{ZnS}$ <sup>[21]</sup>、 $\text{CuInTe}_2$ <sup>[47]</sup> 等与 SnTe 具有相同或相似晶体结构和相近点阵常数的析出相, 均有效增强了声子散射强度, 降低了晶格热导率。作者课题组<sup>[16]</sup>也在 SnTe 中构建了弥散的  $\text{LiTe}_3$  纳米析出相 ( $< 20 \text{ nm}$ ), 该析出相与 SnTe 具有特定的取向关系。由于点阵常数相近, 立方结构 SnTe 的 (111) 面和六方结构  $\text{LiTe}_3$  的 (001) 面共格, 造成强烈晶格畸变, 从而有效散射声子, 降低晶格热导率, 如图 9 所示。值得注意的是, 脱溶析出形成的纳米第二相随温度的升高会逐步回溶进入基体, 增加点缺陷浓度, 进一步降低高温晶格热导率, 如  $\text{Cu}_2\text{Te}$  和  $\text{LiTe}_3$ <sup>[16, 40]</sup>。



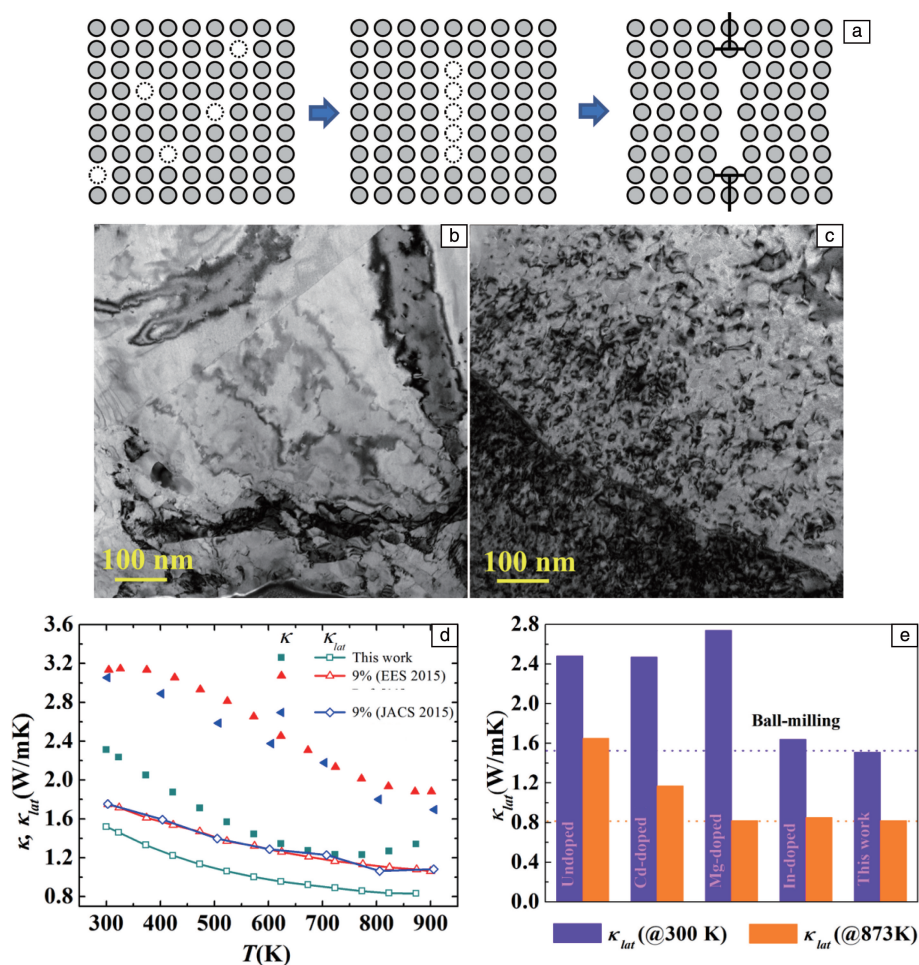


图 8 空位塌陷形成位错示意图 (a),  $\text{Sn}_{1.03}\text{Te}$  合金低倍透射电子显微镜明场照片 (b),  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}$  合金低倍透射电子显微镜明场照片 (c) [43]; 相同 Mn 掺杂量 SnTe 晶格热导率对比 (d), 不同单元素掺杂 SnTe 晶格热导率对比 (e) [26]

Fig. 8 Schematic diagram of dislocation formed by vacancy collapse (a), low-magnification bright-field transmission electron microscope image of  $\text{Sn}_{1.03}\text{Te}$  alloy (b), low-magnification bright-field transmission electron microscope image of  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}$  alloy (c) [43]; comparison of lattice thermal conductivity for various SnTe samples with the same Mn doping content (d), comparison of lattice thermal conductivity for SnTe with different single element doping (e) [26]

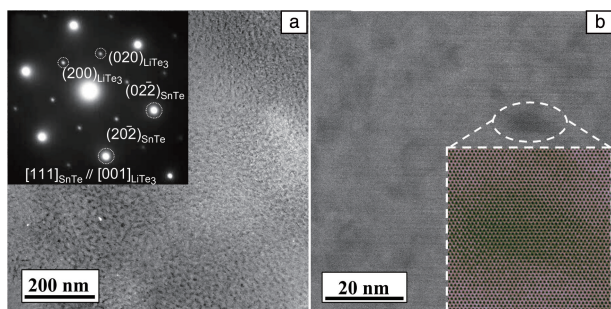


图 9 SnTe 中  $\text{LiTe}_3$  析出相透射电子显微镜明场照片 (a), SnTe 中  $\text{LiTe}_3$  析出相高分辨率的透射电子显微镜照片 (b) [16]

Fig. 9 Bright-field transmission electron microscope image of  $\text{LiTe}_3$  precipitates in SnTe (a), high resolution transmission electron microscope image of  $\text{LiTe}_3$  precipitates in SnTe (b) [16]

此外, 采用混合烧结的方法也可以构建纳米第二相。

例如采用高熔点氧化物纳米颗粒直接作第二相, 如  $\text{ZnO}$  [48]; 或者通过加入的纳米颗粒与基体反应生成新的纳米第二相, 如加入  $\text{MnO}_2$ 、与基体反应形成  $\text{SnO}_2$  [49]。Wang 课题组分别将  $\text{BiCuSeO}$  [50]、 $\text{MgAgSb}$  [51] 和  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  [52] 等热电材料与 SnTe 进行球磨混合并烧结, 在块体中构建第二相, 也起到了降低晶格热导率的作用。但由于纳米颗粒的团聚, 以上外加第二相的方法一般很难达到弥散分布的效果, 也很难与基体形成特定取向关系构建共格或半共格界面。

## 5 热电和力学性能的折中

SnTe 的载流子浓度优化、能带调控和缺陷调控几乎全部依赖于外来元素的引入, 通过多种调控方式的组合, 可以实现热电输运行为的协同优化, 显著提高材料的热电性能, 但这也不可避免地在材料中引入了过多的点缺陷或第二相, 对材料的力学性能产生了较大影响。

长期以来, SnTe 基热电材料的力学性能很少被关注, 仅有的报道也通常以简单的硬度测试作为判定力学性能变化的标准<sup>[53]</sup>。然而硬度是材料弹性、塑性、强度和韧性等力学性能的综合指标, 影响因素复杂, 简单的硬度测试难以用来评判材料在实际应用环境中的力学稳定性。一般情况下, 由掺杂或合金化导致的点缺陷和第二相浓度增加会提高材料的强度(固溶强化和第二相强化), 材料硬度也会随之提高。作者课题组<sup>[54]</sup>采用  $\text{LiSbTe}_2$  和  $\text{LiBiTe}_2$  对 SnTe 进行合金化, 发现高浓度点缺陷和纳米析出相确实可以提高材料硬度, 但随着硬度的提高, 材料的断裂韧性急剧下降(单边切口梁法), 如图 10 所

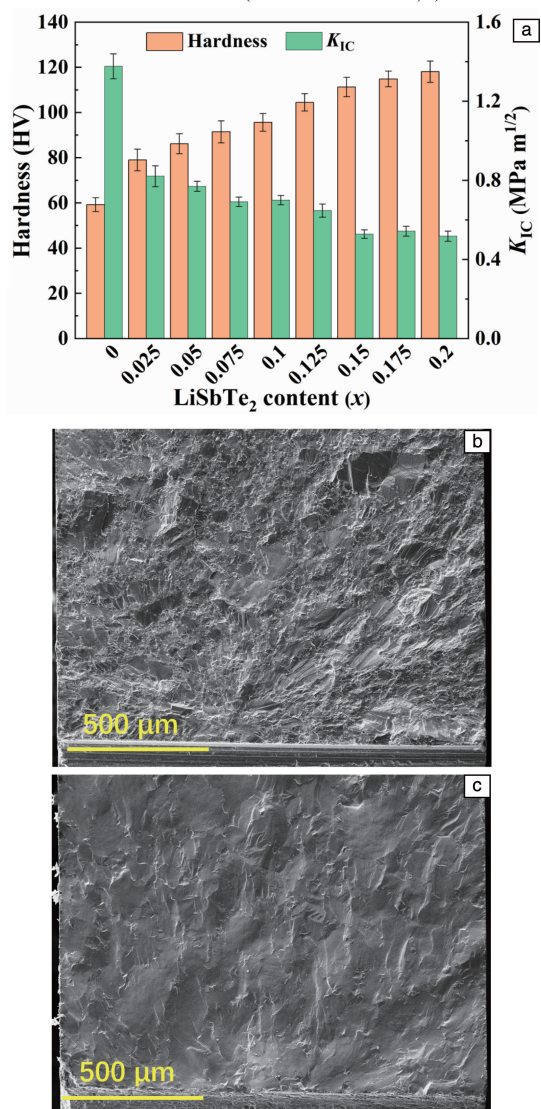


图 10  $\text{SnLi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_{1+2x}$  样品的维氏硬度和断裂韧性(a), SnTe 断面的扫描电子显微镜照片(b),  $\text{SnLi}_{0.125}\text{Sb}_{0.125}\text{Te}_{1.25}$  断面的扫描电子显微镜照片(c)<sup>[54]</sup>

Fig. 10 Vickers hardness and fracture toughness of  $\text{SnLi}_x\text{Sb}_x\text{Te}_{1+2x}$  samples (a), scanning electron microscope image of fracture surface of SnTe (b) and  $\text{SnLi}_{0.125}\text{Sb}_{0.125}\text{Te}_{1.25}$  (c)<sup>[54]</sup>

示。当阳离子中 Li 和 Sb 含量占比超过 20% 后, 断裂韧性  $K_{IC}$  不足  $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 烧结块体在切割和打磨过程中边缘极易破碎, 甚至在电输运性能测试的装夹过程中直接断裂。高浓度 Mn 掺杂 SnTe 中也出现了类似现象。

以 SnTe 为代表的力学性能相对较差的一类热电材料, 对微缺陷、内应力和外部应力非常敏感, 使得材料在低应力下容易断裂, 对其加工和使用带来了严峻的挑战。从实际应用的角度来看, 对于此类热电材料, 尽管高浓度元素掺杂或合金化可以显著提高热电性能, 但必须注意随之而来的断裂韧性的显著恶化。Guo 等<sup>[55]</sup>采用添加 SiC 晶须和颗粒的方式显著提高了方钴矿材料的弯曲强度和断裂韧性, 为热电材料力学性能的提高提供了一种解决方案。

## 6 结 语

本文主要围绕 SnTe 的基本性质和性能优化方法展开论述。在 IV 族碲化物热电材料中, SnTe 具有无毒、无相变的优点, 是一种具有较大应用潜能的中温热电材料。SnTe 较高的本征阳离子空位浓度、较大的双价带能量差, 以及较高的晶格热导率导致其本征热电性能不高。研究者们通过载流子浓度优化、能带结构调控和缺陷调控来解耦热电输运参数、提高功率因子并降低晶格热导率。目前 SnTe 的最高热电优值已经突破 1.7, 但距离理论预测最高值仍存在较大差距。如何深度解耦 SnTe 热电输运参数并进一步提高其热电性能还需要从基础理论和材料设计与制备等多方面深入探究。除热电性能的提高外, 如何在保持其无毒无相变等优点的前提下突破 SnTe 本征 p 型传导的桎梏, 制备 n 型 SnTe 材料也是未来的主要研究方向之一。当前, 热电性能的提高仍是 SnTe 基材料的研究重点, 而从材料到器件也面临着巨大挑战。在未来的研究中, 表面涂层和扩散阻挡层的设计与制备、热电臂连接、热机械稳定性考核等关键问题还需要重点关注。

## 参考文献 References

- [1] GRAUS W H J, VOOGT M, WORRELL E. Energy Policy[J], 2007, 35(7): 3936–3951.
- [2] 牛广磊, 罗志福, 雷英俊, 等. 深空探测学报[J], 2020, 7(1): 24–34.  
NIU C L, LUO Z F, LEI Y J, *et al.* Journal of Deep Space Exploration[J], 2020, 7(1): 24–34.
- [3] ZHAO L D, TAN G, HAO S, *et al.* Science[J], 2016, 351(6269): 141–144.
- [4] XIE H, WANG H, PEI Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(41): 5123–5130.
- [5] SHI X, BAI S, XI L, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2011, 26(15): 1745–1754.

- [6] ZEVALKINK A, ZEIER W G, POMREHN G, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(10): 9121–9128.
- [7] TAN G, SHI F, HAO S, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7(1): 12167.
- [8] ZHOU M, GIBBS Z M, WANG H, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2014, 16(38): 20741–20748.
- [9] XIAO Y, ZHAO L D. npj Quantum Materials[J], 2018, 3(1): 55.
- [10] GUO F, CUI B, GUO M, *et al.* Materials Today Physics[J], 2019, 11: 100156.
- [11] GUO F, CUI B, LI C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31: 2101554.
- [12] BU Z, ZHANG X, SHAN B, *et al.* Science Advances[J], 2021, 7(19): eabf2738.
- [13] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [14] LITTLEWOOD P B, MIHAILA B, SCHULZE R K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2010, 105(8): 086404.
- [15] BREBRICK R F, STRAUSS A J. Physical Review[J], 1963, 132(1): 2800.
- [16] GUO F, WU H, ZHU J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2019, 116(44): 21998–22003.
- [17] PEI Y, ZHENG L, LI W, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2016, 2(6): 1600019.
- [18] LEE M H, BYEON D G, RHYEE J S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(5): 2235–2242.
- [19] BANIK A, VISHAL B, PERUMAL S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(6): 2011–2019.
- [20] ZHOU Z, YANG J, JIANG Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(34): 13171–13175.
- [21] TAN G, ZHAO L D, SHI F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(19): 7006–7017.
- [22] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* Nature[J], 2011, 473(7345): 66.
- [23] ZHAO L D, ZHANG X, WU H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2016, 138(7): 2366–2373.
- [24] ZEIER W G, ZEVALKINK A, GIBBS Z M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(24): 6826–6841.
- [25] TAN G, SHI F, HAO S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(35): 11507–11516.
- [26] GUO F, CUI B, LIU Y, *et al.* Small[J], 2018, 14(37): e1802615.
- [27] BANIK A, SHENOY U S, ANAND S, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(2): 581–587.
- [28] ORABI R, MECHOLSKY N, HWANG J P, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(1): 376–384.
- [29] TAN G, SHI F, DOAK J, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 8(1): 267–277.
- [30] TAN X, WANG H, LIU G, *et al.* Materials Today Physics[J], 2018, 7: 35–44.
- [31] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Science[J], 2008, 321(5888): 554–557.
- [32] ZHANG Q, LIAO B, LAN Y, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2013, 110(33): 13261–13266.
- [33] WANG L, TAN X, LIU G, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2017, 2(5): 1203–1207.
- [34] CHEN Z, ZHANG X, PEI Y. Advanced Materials[J], 2018, 30(17): e1705617.
- [35] SLADE T J, PAL K, GROVOGUI J A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(28): 12524–12535.
- [36] TAN G, HAO S, HANUS R C, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2018, 3(3): 705–712.
- [37] KLEMENS P G. Proceedings of the Physical Society[J], 1955, 68(12): 1113–1128.
- [38] YANG J, XI L, QIU W, *et al.* npj Computational Materials[J], 2016, 2(1): 15015.
- [39] TAN G, ZEIER W G, SHI F, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(22): 7801–7811.
- [40] GUO F, CUI B, GENG H, *et al.* Small[J], 2019, 15(36): 1902493.
- [41] CHEN Z, GE B, LI W, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8: 13828.
- [42] CHEN Z, JIAN Z, WEN L, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(23): 1606768.
- [43] MITTEMEIJER E J. Fundamentals of Materials Science: The Microstructure-Property Relationship Using Metals as Model Systems[M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [44] HONG M, WANG Y, XU S, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 60: 1–7.
- [45] ZHANG X, ZHOU Y, PEI Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 709: 575–580.
- [46] 刘恩科, 朱秉生, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [47] LIU N K, ZHU B S, LUO J S. The Physics of Semiconductor[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008.
- [48] ZHOU Y M, WU H J, PEI Y L, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(10): 7354–7363.
- [49] ZHOU Z, YANG J, JIANG Q, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100: 5723–5730.
- [50] ZHOU Z, YANG J, JIANG Q, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31: 3491–3497.
- [51] MA Z, WANG C, LEI J, *et al.* Nanoscale[J], 2020, 12(3): 1904–1911.
- [52] MA Z, WANG C, LEI J, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(10): 7354–7363.
- [53] MA Z, WANG C, CHEN Y, *et al.* Materials Today Physics[J], 2021, 17: 100350.
- [54] WANG T, WANG H, SU W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2020, 8(22): 7393–7400.
- [55] GUO F, ZHU J, CUI B, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 231: 117922.
- [56] GUO F, WEN P, DUAN B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 185: 66–70.