

特约专栏

透射电镜在热电材料中的应用

张成龙¹, 李姝蓉¹, 武海军¹, 何佳清²

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 南方科技大学物理系, 广东 深圳 518000)

摘要: 热电材料可以实现电能与热能之间的直接相互转化, 有望用来应对即将到来的能源危机, 但较低的能源转换效率限制了它的广泛应用。材料的热电特性与其微观结构(如点缺陷、位错、界面、第二相粒子、孔洞等)密切相关, 对热电材料进行精密微观结构表征不仅对于深刻理解材料热电性质至关重要, 而且有助于设计具有所需性能的新材料。从电热输运性能计算公式出发, 阐明了热电材料结构与性能的相关性, 展示了如何通过结构控制调控热电材料电热输运性能, 综述了透射电镜在热电材料研究中的应用, 包含对原子、纳米和介观全尺度缺陷结构表征。

关键词: 热电材料; 透射电镜; 结构性能关联性; 缺陷; 热电性能

中图分类号: TB34; TN16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-1042-07

引用格式: 张成龙, 李姝蓉, 武海军, 等. 透射电镜在热电材料中的应用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 1042-1048.

ZHANG C L, LI S R, WU H J, *et al.* Application of Transmission Electron Microscope in Thermoelectric Materials[J]. Materials China, 2022, 41(12): 1042-1048.

Application of Transmission Electron Microscope in Thermoelectric Materials

ZHANG Chenglong¹, LI Shurong¹, WU Haijun¹, HE Jiaqing²

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Thermoelectric materials that realize the direct energy conversion between heat and electricity, have been considered as promising alternatives to meet the challenges of the global energy dilemma. However, the low energy conversion efficiency limits its wide application. The properties of thermoelectric materials are closely related to its microstructure (such as point defects, dislocations, interfaces, second phase particles, pores, *etc.*), the precise microstructure characterization of thermoelectric materials not only is crucial to profoundly understanding the material itself, but also helps to design new materials with properties. In this review, we illustrate the structure-property correlations from the perspective of calculation formula of electrical and thermal transport performance, and show how to tune the electrical and thermal transport performance of thermoelectric materials through structure control. The application of transmission electron microscope in thermoelectric materials is reviewed, including the characterization of atomic, nano and mesoscopic full-scale defect structures.

Key words: thermoelectric materials; transmission electron microscope; structure-property correlation; defect; thermoelectric properties

1 前言

近年来, 不断增长的能源消耗和日益严重的环境问题引起了国内外的广泛关注。开发具有高效无污染的新型能源转化方式对克服即将到来的能源危机具有重要意义。热电材料是一种利用塞贝克(Seebeck)效应和帕尔帖(Peltier)效应实现电能与热能相互转换的新型能源材料^[1], 也因此被认为是应对全球能源困境的理想候选材

收稿日期: 2022-10-01 修回日期: 2022-11-08

第一作者: 张成龙, 男, 1999 年生, 硕士研究生

李姝蓉, 女, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 武海军, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wuhaijunnavy@xjtu.edu.cn

何佳清, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hejq@sustech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202210001

料。利用热电材料制备的热电转换器件具有无污染、寿命长、易维护、体积小、质量轻、工作中无噪声等优点，多用于空间、核电、制冷等领域。迄今为止，已被广泛研究的理想热电材料常具有以下结构特征：各向同性结构（如 PbTe^[2-4]、PbSe^[5]、PbS^[6, 7]、SnTe^[8]、Mg₂Si-Mg₂Sn^[9]、SiGe^[10, 11]等），层状结构（如 Bi/Sb₂Te₃^[12, 13]、In₄Se₃^[14]、SnSe^[15]、Ca₃Co₄O₉^[16, 17]、BiCuSeO^[18]等），相变结构（如 IVA-VIA：GeTe^[19, 20]、SnSe^[15]等；IB₂-VIA：Cu₂Se^[21]、Cu₂S^[22]、Ag₂Se^[23]等；IB-VA-VIA₂：AgBiSe₂^[24-26]等），高能带简并度结构（如 Half-Heusler^[27-29]等），以及低晶格热导率结构（如方钴矿材料^[30, 31]、Zintl 相材料^[32]等）。但由于热电性能大都不甚理想，导致它们难以广泛应用^[33-35]。

2 结构-性能相关性

热电材料的性能常用无量纲热电优值 (zT) 来评价， $zT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_l)$ ，其中 S 为 Seebeck 系数， σ 是热电材料的电导率， T 为绝对温度， κ 是热电材料的热导率，且 $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ ， κ_e 和 κ_l 分别为电子热导率和晶格热导率^[36]。优异的热电性能需要高的 $S^2 \sigma$ 和低的 κ ，研究者们常通过调控载流子浓度^[37]或者能带结构^[38]来提高电输运性能，通过层次结构（如原子、纳米、介观结构）来抑制热输运性能^[2, 4]。 S 、 σ 、 κ_e 都与载流子浓度密切相关，存在相互耦合的关系， σ 的增加通常会引起 S 的降低和 κ_e 的增加；同样， S 和 κ_e 的变化会引起 σ 的变化^[35]。材料电输运性能和热输运性能之间存在相互影响、相互制约的关系，导致热电材料 zT 值难以调控。

热电材料的热输运性能和电输运性能与其内部结构缺陷、电子构型和声子色散等结构特征密切相关。其中，电输运性能 (S 和 σ) 很大程度上取决于电子能带结构、载流子与内在晶格振动之间的相互作用、点缺陷和纳米结构，这些通常可以由玻尔兹曼输运方程近似表示^[3, 4, 19, 39]：

$$\sigma = \frac{e^2}{m_i^*} \frac{(2m_d^* k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \langle \tau(\varepsilon) \rangle \quad (1)$$

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{\langle \tau(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) \rangle}{\langle \tau(\varepsilon) \rangle} \quad (2)$$

$$\tau(\varepsilon)^{-1} = \tau_{AC}(\varepsilon)^{-1} + \tau_{PD}(\varepsilon)^{-1} + \tau_P(\varepsilon)^{-1} \quad (3)$$

公式中， $m_i^* = (1/m_l^* + 2/m_t^*)^{-1}$ ，是惰性有效质量 (m_l^* 和 m_t^* 分别是纵向和横向质量)； $m_d^* = N_v^{2/3} m_{d_l}^*$ 是状态密度有效质量 (N_v 是能带简并度， $m_{d_l}^*$ 是每个能谷的有效质量)； k_B 是玻尔兹曼常数， \hbar 是约化普朗克常数； e 是电子电荷量； $\varepsilon = E/k_B T$ ， $\varepsilon_F = E_F/k_B T$ ，分别是约化能量和约化费米能级； τ_{AC} 、 τ_{PD} 、 τ_P 分别为是声子散射、点缺陷

散射和沉淀散射引起的弛豫时间。

电子热导率 $\kappa_e = L\sigma T$ ，其中洛伦兹数取决于散射机制和约化费米能级。电子热导率 κ_e 和其他电输运性能一样，也受到上述参数的影响。根据 Callaway 模型，晶格热导率可以表示为^[40]：

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 \nu} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_C \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

$$\tau_C^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_N^{-1} + \tau_S^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_{PD}^{-1} + \tau_P^{-1} + \tau_B^{-1} + \dots \quad (5)$$

其中， ν 为平均声速， θ_D 为德拜温度， $x = \hbar\omega/(k_B T)^{-1}$ 。 τ_C 为考虑包括 Umklapp 散射 (τ_U)、正常散射 (τ_N)、位错散射 (τ_D)、应变散射 (τ_S)、固溶体引起的点缺陷散射 (τ_{PD})、纳米尺度第二相散射 (τ_P) 和晶/相界散射 (τ_B) 等各种散射过程在内的弛豫时间，其长短与频率 (ω) 相关。除了 Umklapp 散射和正常散射过程依赖内在的晶格和键合特征外，其他所有过程都与材料内部不同尺度结构缺陷密切相关^[4, 41, 42]。

热电材料内部包含着不同尺度不同维度的结构缺陷，包括：微/中尺度的晶界或相界；纳米尺度的沉淀、孪晶、层错、位错；原子尺度的点缺陷，包括空位、间隙原子、置换原子等。如图 1 所示，这些缺陷构成了一个全尺度的层次结构，它们与载流子和声子相互作用，显著影响热电材料的电输运性能和热输运性能^[43]。因此，对这些不同尺度的结构缺陷进行精密的表征对于理解热电材料结构与性能之间的关系至关重要，有助于进一步进行合理的结构设计来优化热电材料的热电性能。

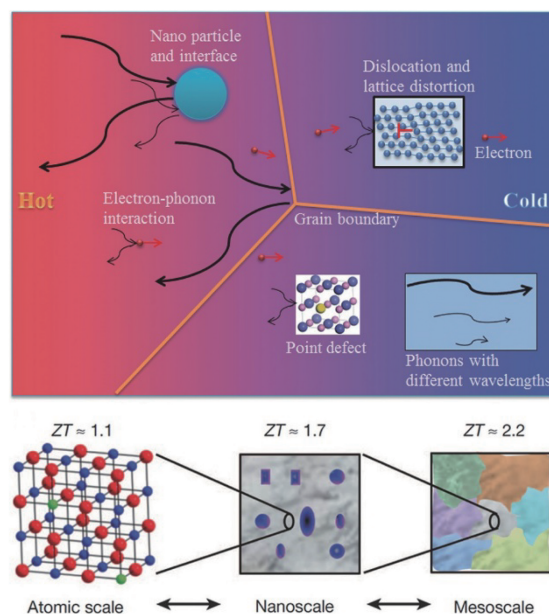


图 1 热电材料全尺度层次结构对电热输运性能影响示意图^[43]

Fig. 1 Schematic diagram of the effect of all-scale hierarchical structure of thermoelectric materials on electrical and thermal transport properties^[43]

3 透射电镜

透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 具有分辨率高、可与其他技术联用的优点, 在材料学、物理学、化学和生物学领域有着广泛的应用。TEM 作为材料表征的重要手段, 不仅可以用衍射模式研究晶体结构, 还可以在成像模式下得到实空间的高分辨像, 即可对材料中的原子进行直接成像, 直接观察材料的微观结构。随着电镜表征技术的进步, 直接观察和调整不同尺度的缺陷已经成为可能。通过 TEM 来直接观察表征热电材料内部原子尺度、纳米尺度及介观尺度的缺陷, 有助于对热电材料的研究。

本文将简要介绍不同 TEM 技术如何对热电材料内部典型的各个尺度缺陷进行表征, 其中包括利用选区电子衍射技术表征晶界、相界、孪晶界、超晶格结构等; 利用高分辨透射电镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 技术表征一维线缺陷 (如位错等)、二维面缺陷 (如晶界、相界、层错等)、三维缺陷 (如纳米析出相等); 利用扫描透射电镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 技术进行 Z 衬度成像; 利用球差校正扫描透射电镜 (spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope, Cs-corrected STEM) 表征原子级缺陷 (如空位、间隙原子、置换原子等)。

3.1 选区电子衍射标定晶体结构

电子衍射花样可以在倒易空间中显示晶体结构特征, 因此成为 TEM 中用于标定晶体结构的传统技术。如图 2 所示, 在热电材料领域, 常用该技术研究晶界/相界、孪晶和第二相等结构特征。由于晶粒取向差异, 晶界处的电子衍射斑点呈现出中心对称的分裂模式, 如图 2a 所示^[4]。不同相的晶格常数不同, 使得电子衍射斑点在相界处表现出内轴旋转性, 如图 2b 所示^[4]。孪晶结构是晶体中常见的平面缺陷, 起源于高对称性相向低对称性相转变期间的对称性缺失。孪晶是以某一晶面 (孪晶面) 为对称面的两个晶体, 由于几何学的对称性, 电子衍射谱上同时出现基体和孪晶部分的两套电子衍射花样, 呈现出“点分裂”的特征, 常以此来识别孪晶的存在。 Bi_2Te_3 基热电材料固态制冷已实现商业化, 但由于机械性能较差, 严重限制了其应用, 而引入孪晶可以有效地提高其强度。图 2c 和 2d 分别展示了孪晶内部及孪晶界的电子衍射斑点, 可以清晰地看到孪晶界处具有“点分裂”的特征, 孪晶平面沿 (003) 方向^[44]。孪晶界可以作为潜在的声子散射源, 降低晶格热导率, 但对电输运性能的影响可以忽略不计, 这与晶界是有区别的。晶界是半相干界面, 而孪晶界通常为相干界面, 相干界面对于散射短波长载流子是无效的。电子衍射斑点同样可以用于识别基体中存在的纳米沉淀物, 如图 2e~2h 所示^[4, 45]。通

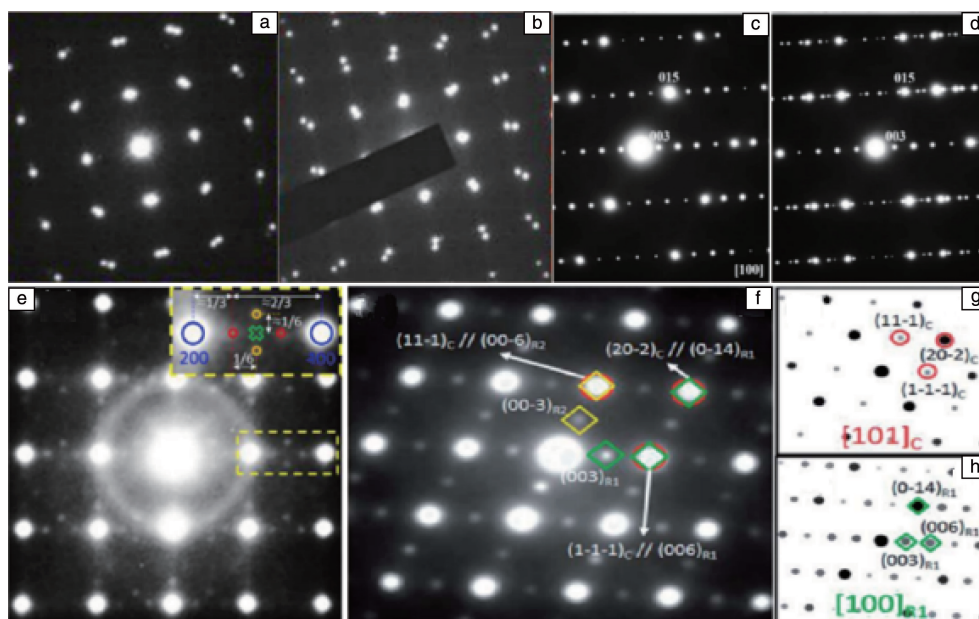


图 2 电子衍射斑点确定晶体结构: (a) 晶界, (b) 相界^[4]; (c, d) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 中孪晶内部与孪晶界^[44]; (e) K 掺杂 PbTe-PbS 中具有 $1/3$ 超晶格结构的纳米层状析出物^[4]; (f~h) BiAgSeS 中具有 $1/2$ 超晶格结构的纳米层状析出物^[45]

Fig. 2 Electron diffraction patterns for crystal-structure determination: (a) grain boundary, (b) phase boundary^[4]; (c, d) twins and twin boundary of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ ^[44]; (e) nanoscale layered precipitates with $1/3$ superlattices of K-doped PbTe-PbS ^[4]; (f~h) nanoscale layered precipitates with $1/2$ superlattices of BiAgSeS ^[45]

过光阑同时选择具有基体和纳米沉淀物的区域,对该区域进行微区电子衍射,所获得的电子衍射斑点可以显示除了基本布拉格尖峰之外的超晶格点。例如,合金化的 $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ 易发生调幅分解,形成大量富 PbTe 和富 PbS 区域,每个区域表现出不同类型的纳米结构。图 2e 给出了 PbS 基体中化学有序 $\text{PbS}_{5/6}\text{Te}_{1/6}$ 沉淀物的衍射斑点,具有超晶格结构,图中标出了 2 个方向上的超晶格衍射斑点^[4]。图 2f 展示了菱方 ($R\bar{3}m$) 层状 AgBiSe_2 沉淀物和立方 BiAgSeS 基体的衍射斑点,它们之间的结晶关系为 $(111)_c // (006)_R$ ^[45]。

3.2 HRTEM 表征纳米尺度及原子尺度缺陷

自 20 世纪 90 年代以来,纳米结构工程因在降低晶格热导率方面的优异表现而成为调控热电材料性能的重要策略。该策略关键是在基体材料中引入纳米尺度的界面,这些界面宽度与声子波长尺度(小于 10 nm)相当,可以有效地散射声子,但是对载流子运输的影响较小。纳米第二相的引入会在其周围产生显著的应变场,并且产生不同相之间晶格失配引起的致密位错,这些都可以作为不同波长声子散射源,从而显著降低晶格热导率 κ_l 。此外,尺寸小于 10 nm 的纳米第二相与基体之间的价带偏移会产生界面势垒,引起显著的“能量过滤效应”,即相界作为能量过滤器可过滤低能电子,而不阻碍高能电子的运输,这对塞贝克系数增加是有利的。除了纳米沉淀外,许多二维平面缺陷,包括位错、晶界、相界、层

错等,均对热输运和电输运性能有很大的贡献。通过 HRTEM 技术,可以对上述特征结构进行详细表征,研究它们对材料热电性能的影响。图 3a 和 3b 分别显示了 PbTe-PbS 双相合金位于晶界和相界处的 HRTEM 照片,其标称组分为 $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$,通过巧妙的调幅分解方法制得,其中存在富 PbTe 相区域和富 PbS 相区域。有趣的是,在富 PbTe 相区域中有富 PbS 纳米颗粒的存在;在富 PbS 相区域中有富 PbTe 纳米颗粒的存在。插图展示了相应的电子衍射斑点、典型的刃位错及几何相位分析,表明在晶界和相界周围存在高密度位错及显著的应变^[4]。图 3c 为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ 中孪晶界处的 HRTEM 照片,图 3d 为图 3c 局部放大图,可以清晰地看到原子尺度上两个孪晶变体及其孪晶界^[46]。孪晶界作为相干界面,在增强声子散射,降低晶格热导率的同时,对热输运性能的影响较小,可以实现电热输运性能的解耦。图 3e 展示了 SnTe 基体与 InTe 纳米第二相之间的相干相界,从插入的选区电子衍射图案可以看到两套衍射斑点重叠,说明上述两相具有相似的晶体结构^[47]。图 3f 展示了 $\text{Ge}_{0.89}\text{Sb}_{0.1}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ 中的堆垛层错,插入的选区电子衍射斑点表明该层错沿(001)平面,且主要是由 Sb 和 In 共掺杂引起的^[48]。图 3g 和 3h 展示了在易发生调幅分解的 PbTe-PbS 系统中,通过控制 K 掺杂量可实现对系统中析出纳米沉淀形态的调控(例如从片状到立方体状)^[4]。

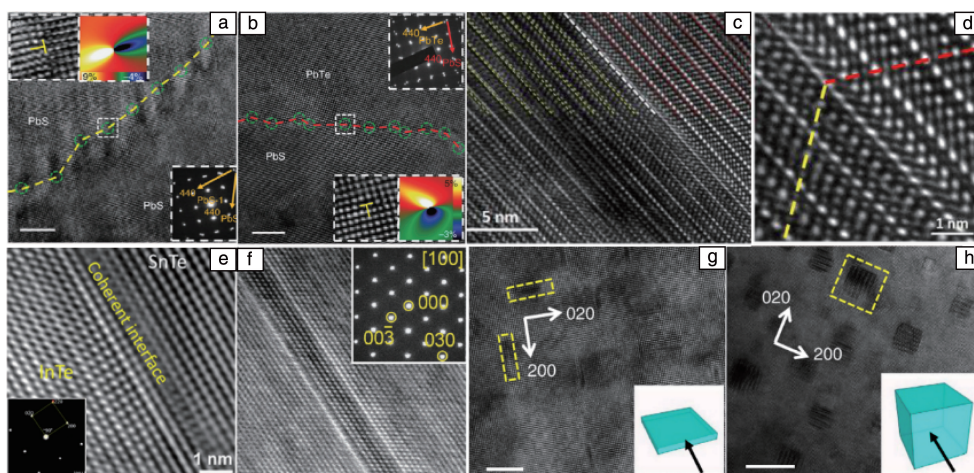


图 3 表征纳米尺度及原子尺度缺陷的高分辨率透射电镜照片: (a, b) K 掺杂 PbTe-PbS 晶界与相界处刃位错^[4]; (c, d) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ 中的孪晶界^[46]; (e) SnTe 基体和 InTe 沉淀相干相界^[47]; (f) $\text{Ge}_{0.89}\text{Sb}_{0.1}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ 中沿(001)晶面层错^[48]; (g, h) K 掺杂 PbTe-PbS 中的层片状和立方状纳米析出物^[4]

Fig. 3 High resolution transmission electron microscope structure imaging for nanoscale or atomic-scale defect: (a, b) edge dislocations at grain boundary and phase boundary of K-doped PbTe-PbS^[4]; (c, d) twin boundary of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ ^[46]; (e) phase boundary of SnTe matrix and InTe precipitation^[47]; (f) stacking fault along (001) of $\text{Ge}_{0.89}\text{Sb}_{0.1}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ ^[48]; (g, h) platelet-like and cubical precipitates in K-doped PbTe-PbS^[4]

3.3 STEM-HAADF 和 STEM-ABF 表征原子结构

TEM 采集平行电子束与样品作用后的透射电子进行一次成像, 而 STEM 则是利用汇聚电子束在样品上进行逐点扫描成像。入射电子束与样品中的原子相互作用产生弹性散射和非弹性散射, 这些散射电子携带着关于样品的信息。在样品下方的不同位置, 环形探测器收集到的不同信号分别用于不同的成像模式(环形明场像(annular bright field, ABF)、环形暗场像(annular dark field, ADF)、高角环形暗场像(high angle annular dark field, HAADF))。HAADF 主要接收高角度非相干散射电子, 其非相干性与样品厚度无关, 且成像过程中抑制了衍射信号, 平均了大部分干涉效应, 只显示探测器收集的总信号强度。因此随着扫描位置的变化, HAADF 中的照片衬度为质厚衬度(即 Z 衬度成像), 只反映样品中不同位置化学成分的变化, 不会随着样品厚度和电镜聚焦位置的变化而发生明显变化。因此常用 STEM-HAADF 表征热电材料内部第二相尺寸、分布等信息。轴向明场探测器位于透射电子束中心, 主要收集透射电子与部分散射电子。明场像可以形成相位衬度像、晶格像等。常用 STEM-ABF 表征热电材料内部的位错。图 4a 展示了 PbTe 基体中的纳米级立方体状 Cu_2Te 沉淀物、层状沉淀物内部、及它与基体之间相边界存在的一系列位错, 这些结构缺陷可以提供额外的声子散射源^[49]。图 4b 展示了 $\text{PbSe}+2\text{Na}+10\text{Te}+0.5\text{Cu}$ 中由于高密度弯曲纳米结构引起的不同形状位错, 例如 C

形环状、G 形环状和棒状(图 4b2~4b4)^[50]。图 4c 中的 STEM-HAADF 照片展示了在 Mg_3Sb_2 基体中三叉晶界处高密度富 Bi 纳米级沉淀, 右上角为该沉淀的 STEM-ABF 照片^[51]。亚微米晶粒、晶界处偏析的纳米沉淀, 基体中纳米级富 Bi 沉淀以及缺陷周围的应变构成的多尺度结构缺陷, 共同散射多尺度波长的声子, 可显著降低晶格热导率。在 SnTe 中添加 Mn 含量高于 15% (质量分数) 时, SnTe 基体内部会析出层状 MnTe 沉淀, 图 4d 清晰地展示了这种层状沉淀的分布状态^[52]。图 4d2 为穿过层状纳米沉淀的线扫描照片, 可以看到沉淀内部 Mn 含量远高于基体, 证实了 MnTe 层状沉淀的存在。重 MnTe 合金化可以通过能带结构工程、多声子散射和抑制双极热导率显著改善 SnTe 的电输运性能和热输运性能。

纳米结构是提高热电材料性能的常用策略, 然而, 包括空位、间隙原子、置换原子等在内的原子尺度缺陷在载流子和声子传输中也发挥着重要作用。配备球差矫正器的电镜在 200 kV 电压下可获得至少 0.1 nm 的电子束斑, 同时电子束电流密度提高了 10 倍以上, 使得 Z 衬度像的分辨率和探测器敏感度进一步提高, 电镜的分辨率进入亚埃尺度。随着球差矫正 STEM 技术的发展, 直接可视化原子尺度缺陷得以实现。HAADF 照片中衬度与 Z^2 (Z 为原子序数) 不同, ABF 照片衬度与 $Z^{1/3}$ 成正比, 因而该技术对于化学元素的变化更加敏感, 尤其是轻元素^[53]。图 5a~5c 展示了在 PbTe 中存在的 Pb 空位^[49]。

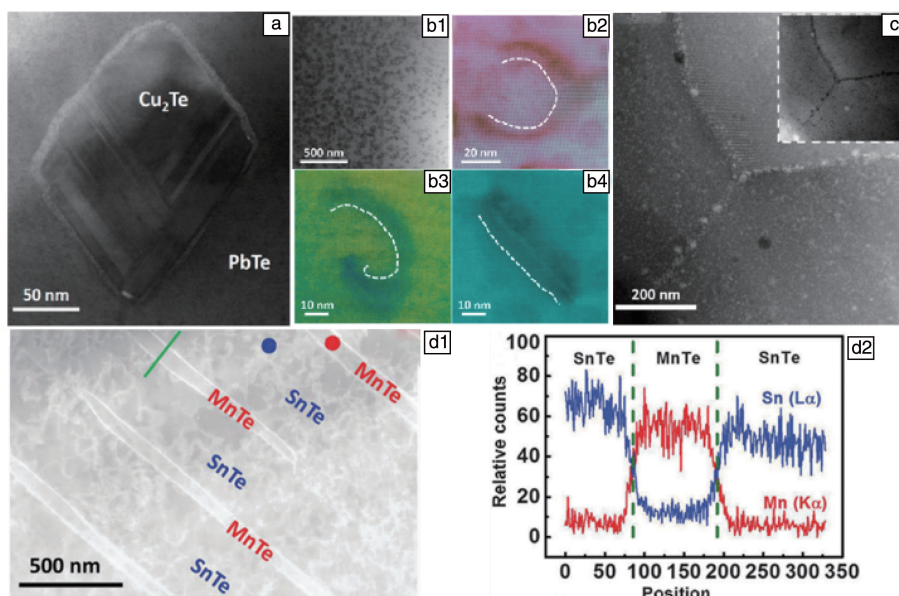


图 4 扫描透射电镜进行 Z 衬度成像: (a) PbTe 基体中纳米级立方体状 Cu_2Te 沉淀物 ABF 照片^[49]; (b) $\text{PbSe}+2\text{Na}+10\text{Te}+0.5\text{Cu}$ 中高密度位错 ABF 照片^[50]; (c) 纳米沉淀在晶界处偏析 HAADF 照片^[51]; (d) SnTe 基体中层状 MnTe 纳米沉淀 HAADF 照片^[52]

Fig. 4 Scanning transmission electron microscopy technology for Z -contrast imaging: (a) ABF image for nano-scale cubic Cu_2Te precipitates in PbTe Matrix^[49]; (b) ABF images for high-density dislocations in $\text{PbSe}+2\text{Na}+10\text{Te}+0.5\text{Cu}$ ^[50]; (c) HAADF image for nanoprecipitates segregated at grain boundaries^[51]; (d) HAADF image for layered MnTe nanoprecipitates in SnTe matrix^[52]

图 5a 是沿 PbTe[110] 晶带轴拍摄的 STEM-HAADF 照片, 高密度的弱点区域反映了原子缺陷(Pb 空位)。图 5c 为图 5a 的局部放大照片, 标记的两个 Pb 空位区域与基体相比显示出较弱的衬度。图 5b 为一个 Pb 空位区域对应的线强度分布图, 图中清晰地显示了强度的明显降低(约 35%), 直观地表征了 Pb 空位的存在。图 5d 为沿 [001] 晶带轴拍摄的原子分辨率 STEM-HAADF 照片, 展示了 $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ 中 S 位点上的原子尺度 Se 取代^[54]。由于 HAADF 照片为 Z 衬度像, 较重的 Se($Z=34$) 原子取

代较轻的 S($Z=16$) 原子, 可以观察到 S 原子柱中有一些较亮位点。由图 5d 右上角强度分布图中可以看到, 具有异常高强度的峰是 Se 取代的峰。图 5e 和 5f 展示了 PbTe-5.5% Cu_2Te 的 Cu 间隙排列和间隙簇^[49]。图 5g 和 5h 分别为 $\text{Cu}_{0.015}\text{Bi}_{0.05}\text{In}_{0.1}\text{Sb}_{1.885}\text{Te}_3$ 孪晶界处拍摄的原子分辨率 STEM-HAADF 和 STEM-ABF 照片^[55], 可以看出孪晶界处的一些弱点区域的间距与基体相比较, 因此可以判断弱点是 Cu 间隙原子。

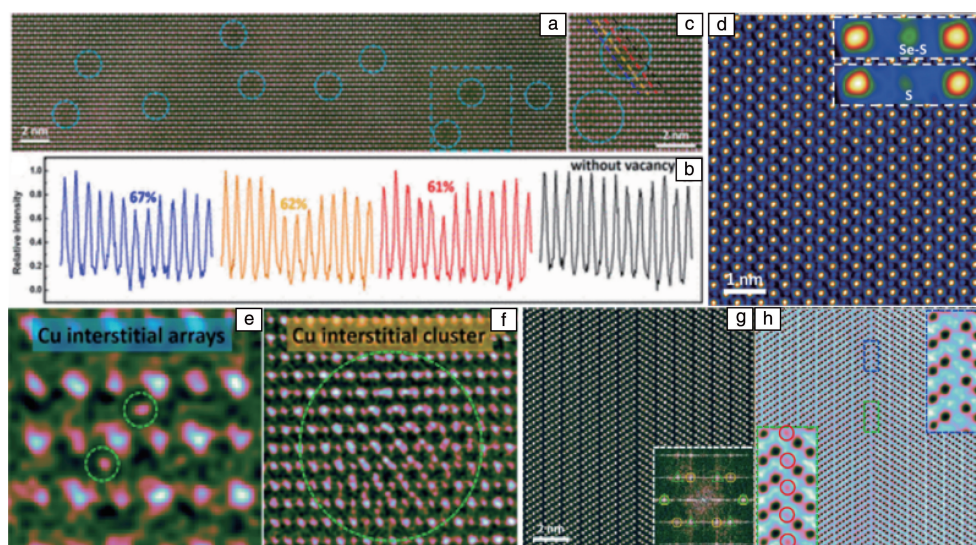


图 5 球差校正扫描透射电镜表征原子级缺陷: (a~c) PbTe 中的高密度 Pb 空位^[49]; (d) $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ 中 Se 置换 S 原子^[54]; (e, f) PbTe-5.5% Cu_2Te 中 Cu 间隙原子^[49]; (g, h) $\text{Cu}_{0.015}\text{Bi}_{0.05}\text{In}_{0.1}\text{Sb}_{1.885}\text{Te}_3$ 孪晶界处间隙原子^[55]

Fig. 5 Characterization of atomic defects by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope: (a~c) high-density Pb vacancies in PbTe^[49]; (d) Se atoms replace S atoms in $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ ^[54]; (e, f) Cu interstitial atoms in PbTe-5.5% Cu_2Te ^[49]; (g, h) interstitial atoms in twin boundary of $\text{Cu}_{0.015}\text{Bi}_{0.05}\text{In}_{0.1}\text{Sb}_{1.885}\text{Te}_3$ ^[55]

4 结 语

不同尺度的微观缺陷对于热电材料的热输运性能和电输运性能有着至关重要的影响。与传统的研究手段(如光学显微镜、X 射线衍射等)相比,透射电镜采用高能电子束作为“光源”,通过收集高能电子与样品中的原子相互作用产生的初级和次级信号,分析材料内部结构、化学和电子信息,可以实现对热电材料内部的不同尺度缺陷的精细结构表征。电子衍射成像可以进行晶体结构的标定,表征晶界、相界、超晶格等结构缺陷。高分辨透射电镜可以对一维点缺陷、二维面缺陷和三维纳米析出相等进行纳米尺度和原子尺度结构表征。扫描透射电镜模式下获得的 Z 衬度像具有更高分辨率,可以对材料内部缺陷进行更加精细的结构表征。尤其是球差校正扫描透射电镜技术可以直接实现对空位、间隙原子、置换原子等原子级缺陷的表征。然而这些都是对物质静态结构

特征进行研究,一些材料的结构相变会影响热电材料性能,在相变期间热电参数会发生明显的变化,需要原位透射电镜来对物质动态变化进行观察。相变结构材料内部异常变化的微观结构及它对热电材料的影响仍然是未知的,研究者们对于这些领域的研究较少,有待进一步发展。

参考文献 References

- [1] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Chemical Reviews[J], 2016, 116(19): 12123-12149.
- [2] BISWAS K, HE J Q, BLUM I D, *et al.* Nature[J], 2012, 489(7416): 414-418.
- [3] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* Nature[J], 2011, 473(7345): 66-69.
- [4] WU H, ZHAO L D, ZHENG F, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5(1): 1-9.
- [5] LEE Y, LO S H, CHEN C, *et al.* Nature Communications[J], 2014,

- 5(1): 1–11.
- [6] ZHAO L D, HE J Q, HAO S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2012, 134(39): 16327–16336.
- [7] WU H, CARRETE J, ZHANG Z, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2014, 6(6): e108.
- [8] TAN G, ZHAO L D, SHI F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(19): 7006–7017.
- [9] LIU W, TAN X, YIN K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2012, 108(16): 166601.
- [10] ROWE D, SHUKLA V, SAVVIDES N. Nature[J], 1981, 290(5809): 765–766.
- [11] YU B, ZEBARJADI M, WANG H, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(4): 2077–2082.
- [12] SUGAR J, MEDLIN D. Journal of Materials Science[J], 2011, 46(6): 1668–1679.
- [13] POUDEL B, HAO Q, MA Y, *et al.* Science[J], 2008, 320(5876): 634–638.
- [14] RHYEE J S, LEE K H, LEE S M, *et al.* Nature[J], 2009, 459(7249): 965–968.
- [15] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, *et al.* Nature[J], 2014, 508(7496): 373–377.
- [16] WU L, MENG Q, JOOSS C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(46): 5728–5736.
- [17] VAN NONG N, PRYDS N, LINDEROTH S, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(21): 2484–2490.
- [18] ZHAO L D, HE J Q, BERARDAN D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(9): 2900–2924.
- [19] WU D, ZHAO L D, HAO S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(32): 11412–11419.
- [20] LI J, LU Z, WU H, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 74: 215–223.
- [21] LIU H, YUAN X, LU P, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(45): 6607–6612.
- [22] HE Y, DAY T, ZHANG T, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(23): 3974–3978.
- [23] XIAO C, XU J, LI K, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2012, 134(9): 4287–4293.
- [24] PAN L, BÉRARDAN D, DRAGOE N. Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(13): 4914–4917.
- [25] XIAO C, QIN X, ZHANG J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2012, 134(44): 18460–18466.
- [26] MORELLI D, JOVOVIC V, HEREMANS J. Physical Review Letters[J], 2008, 101(3): 035901.
- [27] JOSHI G, YAN X, WANG H, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2011, 1(4): 643–647.
- [28] LIU Y, SAHOO P, MAKONGO J P, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(20): 7486–7495.
- [29] MAKONGO J P, MISRA D K, ZHOU X, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(46): 18843–18852.
- [30] TANG Y, QIU Y, XI L, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(2): 812–819.
- [31] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(20): 7837–7846.
- [32] TOBERER E S, CHRISTENSEN M, IVERSEN B, *et al.* Physical Review B[J], 2008, 77(7): 075203.
- [33] TRITT T M, SUBRAMANIAN M. MRS Bulletin[J], 2006, 31(3): 188–198.
- [34] ZHAO L D, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(1): 251–268.
- [35] HE J Q, KANATZIDIS M G, DRAVID V P. Materials Today[J], 2013, 16(5): 166–176.
- [36] DISALVO F J. Science[J], 1999, 285(5428): 703–706.
- [37] WANG H, PEI Y, LALONDE A D, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2012, 109(25): 9705–9709.
- [38] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Science[J], 2008, 321(5888): 554–557.
- [39] FALIEEV S V, LÉONARD F. Physical Review B[J], 2008, 77(21): 214304.
- [40] CALLAWAY J, VON BAEYER H C. Physical Review[J], 1960, 120(4): 1149.
- [41] HE J Q, GIRARD S N, KANATZIDIS M G, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2010, 20(5): 764–772.
- [42] LO S H, HE J Q, BISWAS K, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2012, 22(24): 5175–5184.
- [43] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(6): 1701797.
- [44] QIN H, QU W, ZHANG Y, *et al.* Advanced Science[J], 2022, 9(14): 2200432.
- [45] PEI Y L, WU H, SUI J, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2013, 6(6): 1750–1755.
- [46] ZHAI R, HU L, WU H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(34): 28577–28585.
- [47] MOSHWAN R, SHI X L, LIU W D, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(4): 2965–2971.
- [48] HONG M, CHEN Z G, YANG L, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(11): 1705942.
- [49] XIAO Y, WU H, LI W, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(51): 18732–18738.
- [50] HUANG Z, ZHANG Y, WU H, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(11): 8236–8243.
- [51] CHEN X, WU H, CUI J, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 52: 246–255.
- [52] WU H, CHANG C, FENG D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(11): 3298–3312.
- [53] 贾志宏, 丁立鹏, 陈厚文. 物理[J], 2015, 44(7): 446–452.
JIA Z H, DING L P, CHEN H W. Physics[J], 2015, 44(7): 446–452.
- [54] HE W, WANG D, WU H, *et al.* Science[J], 2019, 365(6460): 1418–1424.
- [55] QIN H, ZHU J, LI N, *et al.* Nano Energy[J], 2020, 78: 105228.