

高性能 GeTe 基热电材料的研究进展

邱小小¹, 周细应¹, 王连军², 江莞³

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;
3. 东华大学, 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘要:随着环境相容性的提出, 热电材料除具有优异的性能外, 还需要由环境友好型元素构成。GeTe 具有无毒无害的特点, 因而被作为理想的 PbTe 替代物广泛研究。近年来, 研究者主要以掺杂方式对其进行改善, 由于单掺存在局限性, 双掺便成了主导, 且 Pb 元素逐渐被 Sb、Bi 等代替。本文从 GeTe 的晶体结构及能带结构特点出发, 总结了载流子调控、能带调控和结构调控 3 种优化手段。目前的 GeTe 热电器件主要以 p 型单臂为主, n 型 GeTe 热电材料还需要深入研究, 同时, 解决相变引起的界面断裂问题也是该材料的发展方向之一。

关键词: GeTe; 热电材料; 优化

中图分类号: TB34; O472 + .7

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2020)05-0920-10

Research Progress on High-performance GeTe-based Thermoelectric Materials

QIU Xiaoxiao¹, ZHOU Xiying¹, WANG Lianjun², JIANG Wan³

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: With the development of environmental compatibility, thermoelectric materials are required high performance coupled with environmental friendly elements. Therefore, GeTe materials have been widely studied as an ideal alternative to PbTe alloys owing to their non-toxic characteristics. In recent years, the doping method is considered to be the main way. Due to the limitations of single element doping, double elements doping have become the leading ways. Meanwhile, the Pb elements have gradually replaced by Sb, Bi and etc. This paper has introduced the crystal structures as well as band structures. Moreover, the optimization methods have been summarized as well, including carrier concentration optimization, energy band engineering and structure control. Nowadays, the GeTe thermoelectric devices are mainly p-type legs, while the n-type of GeTe-based alloys are required for further research. Furthermore, the fracture of the interface in thermoelectric devices caused by phase transition should be solved in the near future.

Key words: GeTe; thermoelectric material; optimization

0 引 言

热电材料利用固体内部载流子的输运实现热能和电能的相互转化^[1-4], 制成的热电器件具有无噪音、无废弃物、体积小、易携带等优点^[5], 因而广泛应用于温差发电和热电制冷^[6]。然而, 热电器件的转换效率由卡诺循环决定, 远低于传统材料, 且主要由无量纲参数 ZT ^[7-8] ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S 、 σ 、 T 和 κ 分别代表塞贝克系数、电导率、绝对温度和热导率) 决定。在此之前, 热电材料经历了漫长的发展。

19 世纪初期, 三大热电效应相继问世, 开启了研究热电材料的大门。20 世纪中叶, Ioffe 运用固体物理、半导体物理等理论创建了电子及声子输运的模型, 促进了 Bi_2Te_3 、PbTe、SiGe 等半导体热电材料的发展。20

基金项目: 国家自然科学基金(51871053)

作者简介: 邱小小(1994-), 男, 重庆市人, 硕士研究生。E-mail: 1511921567@qq.com

通讯作者: 周细应, 博士, 教授。E-mail: xiyingzhou@yahoo.com; 王连军, 博士, 教授。E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

世纪后期,美国科学家 Slack 提出了一种理想化的热电材料设计理念:“声子玻璃-电子晶体”(PGEC)^[9],随后涌现了方钴矿、笼合物、Zintl 相和 Half-Heusler 合金等大批高性能热电材料^[10]。

热电材料根据温度区间的不同分为低温(300~600 K)、中温(600~900 K)和高温(>900 K)热电材料。 Bi_2Te_3 及其合金是低温热电材料的典型代表,已实现部分商业化应用,主要用于热电制冷;中温热电材料主要以 PbTe 基热电材料为主,主要用于温差发电;SiGe 基热电材料是高温区的典型代表,主要用于空间站发电^[11]。然而,PbTe 热电材料中含有 Pb 元素,使其广泛应用受到了阻碍^[12]。GeTe 作为一种与 PbTe 具有相似结构、性质的材料^[13],引起了科研工作者的广泛关注。

GeTe 合金具有较低的 Ge 空位形成能,极易产生大量的 Ge 空位,同时每个 Ge 空位产生 2 个自由空穴,形成了高达 10^{21} cm^{-3} 的载流子浓度(n)^[14]。Pb 是一种能够显著降低 n 的元素^[15],同时 Pb 还能引入各种晶体缺陷,从而降低晶格热导率(κ_L)^[16]。但是,Pb 并不是一种环境友好型元素,会带来环境问题。为了减少 Pb 元素的使用,一些具有和 Pb 相似作用的 Bi^[17-18]、Sb^[14,19] 等元素引起了研究者的关注。与此同时,共振能级在 PbTe 中的成功实践^[20],启发了以 In 为主的第 III 主族元素在 GeTe 热电材料中的研究^[21]。然而,一种元素的作用有限,同时受到固溶度的影响,单掺效果很难继续提升。研究人员对两种及其以上元素进行研究时,发现彼此之间能够产生协同乃至促进作用,从而进一步提升 GeTe 的热电性能,Chen 等^[22] 分别利用 In 和 Sb 元素的作用,在引入共振能级的同时降低了 n ,掺杂还能够形成晶格缺陷,降低 κ ,获得 2.3 的 ZT 值。他们还发现了该过程会降低相变温度。相变对于 GeTe 热电材料是极其不利的,因为不同晶体结构的热膨胀系数存在差异^[23],相变时易造成体积变化,从而引起材料界面间的断裂^[24],Tong 等^[24] 通过 Sb 和 Mg 共掺,有效降低了两种晶体结构的热膨胀系数的差异,从而消除了相变造成的不利影响。Mn 是一种能够降低 GeTe 相变温度的元素^[25],Su 等^[23] 在 Mn 元素作用的基础上,结合了 Sb 降低 n 的特点,于 823 K 获得 1.61 的 ZT 值。Liu 等^[26] 利用 Mn 和 Bi 元素将相变温度降至室温,提升了 GeTe 的热电性能,同时扩大了使用温区。

表 1 近年来 GeTe 基热电材料的研究现状

Table 1 Research progress on GeTe-based thermoelectric materials in recent years

Author	Year	Elements	Melt	Anneal	Sinter	ZT _{max}	ZT _{ave} (T/K)
Yaniv Gelbstein ^[16]	2013	Pb	1 000 °C/1 h	600 °C/96 h	550 °C/60 min/25 MPa	2.2	/
Kanishka Biswas ^[19]	2015	Sb	950 °C/6 h	/	testing ingots	1.85	0.85 ($\Delta T = 400$)
Yanzhong Pei ^[27]	2016	Bi	800 °C/6 h	600 °C/72 h	HP-580 °C/80 MPa/40 min	1.8	/
J Q Li ^[28]	2016	Se	1 000 °C/24 h	700 °C/26 h	SPS-550 °C/50 MPa/5 min	1.17	/
Lihua Wu ^[21]	2017	In	1 050 °C/24 h	500 °C/70 h	SPS-45 MPa	1.3	0.7 (300-773)
Oliver Oeckler ^[29]	2013	Sb/Li	700 °C/1 h	550 °C/12 h	700 °C/10 min	1.0	/
Yanzhong Pei ^[30]	2016	Sb/Se	800 °C/6 h	650 °C/72 h	HP-630 °C/80 MPa/40 min	2	/
Suresh Perumal ^[31]	2017	Sb/Bi	950 °C/6 h	/	HP-600 °C/45 MPa/7 min	1.8	1.24 (300-725)
Ho Seong Lee ^[32]	2018	Sb/Si	950 °C/3 h	550 °C/10 h	/	0.67	/
Jin Zou ^[22]	2018	Sb/In	950 °C/6 h	650 °C/72 h	SPS-500 °C/55 MPa/5 min	2.3	1.6 (300-780)
Qingyu Yan ^[33]	2018	Sb/Pb	1 050 °C/6 h	600 °C/48 h	SPS-600 °C/40 MPa/10 min	1.38	1.04 (300-773)
Bhuvanesh ^[34]	2018	Sb/Ga	950 °C/12 h	/	SPS-450 °C/85 MPa/5 min	1.95	1.85 (600-773)
Xianli Su ^[23]	2018	Sb/Mn	1 100 °C/24 h	500 °C/72 h	SPS-500 °C/50 MPa/5 min	1.61	1.09 (400-800)
Sankar Raman ^[35]	2018	Sb/P	600 °C/12 h	590 °C/24 h	HP-500 °C/45 MPa/30 min	1.72	/
Luo Yue ^[12]	2019	Sb/Cu	1 000 °C/6 h	/72 h	SPS-500 °C/5 min	1.62	0.85 (300-773)
Tong Xing ^[24]	2019	Sb/Mg	1 100 °C/12 h	600 °C/120 h	SPS-550 °C/60 MPa/10 min	1.84	1.2 (300-800)
Eden Hazan ^[36]	2015	Bi/Cu	1 000 °C/15 min	/	HP-550 °C/25 MPa/30 min	1.65	/
Zihang Liu ^[26]	2018	Bi/Mn	Ball milling 5 h	/	HP-500 °C/90 MPa/2 min	1.5	1.1 (300-773)
Jin Zou ^[37]	2018	Bi/Cd	950 °C/6 h	650 °C/72 h	SPS-550 °C/55 MPa/5 min	2.2	/
Yanzhong Pei ^[38]	2018	Bi/Pb	850 °C/6 h	700 °C/72 h	HP-600 °C/80 MPa/40min	2.4	1.5 (300-600)
J. Q. Li ^[39]	2014	Pb/Yb	1 050 °C/20 h	600 °C/10 h	SPS-500 °C/50 MPa/5 min	1.4	/
Yanzhong Pei ^[40]	2017	Pb/Se	950 °C/6 h	600 °C/72 h	HP-580 °C/80 MPa/40 min	2.2	>1.2
Chaohua Zhang ^[41]	2018	Pb/Se/Sm	1 050 °C/20 h	/	SPS-500 °C/50 MPa/5 min	1.03	/

表 1 为近几年 GeTe 热电材料的研究现状。为了便于比较不同掺杂元素的工艺差异,将工艺参数也进行了整理,从表中可以看出,熔炼温度主要分布在 800 ~ 1 100 °C 之间,退火温度分布在 500 ~ 700 °C 之间,烧结温度分布在 500 ~ 630 °C。不同元素掺杂需要不同的制备工艺,但是总体上工艺参数相近。同时,Pb 元素逐步被 Bi、Sb 等元素代替,这符合环境相容性的发展趋势。ZT 峰值集中在 1.8 左右,而 ZT 平均值在 300 ~ 773 K 之间为 1.2 左右。

本文总结了 GeTe 晶体结构及能带结构的特点,并归纳了载流子调控、能带调控和结构调控 3 种提升 GeTe 热电性能的方法,同时概述了 GeTe 材料的热电器件的发展状况。最后,对高性能 GeTe 基热电材料未来发展方向进行了展望。

1 GeTe 的结构特点

1.1 晶体结构

GeTe 是一种 IV-VI 族硫属化合物,具有窄带隙的特点,由于 GeTe 中 Ge 空位的形成能较低^[14],极易产生大量的 Ge 空位,从而形成高达 10^{21} cm^{-3} 的载流子浓度^[42],因而热导率也较高。GeTe 具有两种晶体结构,一种是低温菱方结构(Rhombohedral, $R3m$, r-GeTe),其晶格常数为 $a = b = 0.4156 \text{ nm}$, $c = 1.0663 \text{ nm}$;另一种是高温立方盐岩结构(Cubic, $Fm\bar{3}m$, c-GeTe)^[43-45],其晶格常数为 $a = b = c = 0.5996 \text{ nm}$ 。为了便于 r-GeTe 和 c-GeTe 之间的比较,选取了如图 1(a)所示的晶体结构,此时 r-GeTe 的晶格常数 $\alpha < 90^\circ$,因为该结构中 Ge 偏离了八面体间隙中心位置^[23,46],当温度高于 700 K 时,Ge 原子又回到了中心位置,从而转变成 c-GeTe 结构。图 1(b)为不同晶体结构中 Ge 和 Te 的成键方式,在 c-GeTe 中,每个 Ge 原子位于被 6 个 Te 原子包围的八面体间隙中,且形成 6 个键长相等的 Ge-Te 共价键;而在 r-GeTe 中,Ge 原子则是以 3 个长键(0.3156 nm)和 3 个短键(0.2844 nm)分别与 Te 原子相连^[23]。由于两种结构的点阵常数以及化学键的差异,不同结构就拥有不同的性质,r-GeTe 对称性较差,因而热导率较低,c-GeTe 对称性较高(拥有高的能带简并性),因而电学性能较好。同时,两种晶体结构的热膨胀系数也存在差异,立方结构的热膨胀系数($23.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)约为菱方结构($11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的 2 倍^[24],这是造成体积变化的主要原因。因此,需要通过晶体结构的调控来提升 GeTe 的热电性能。

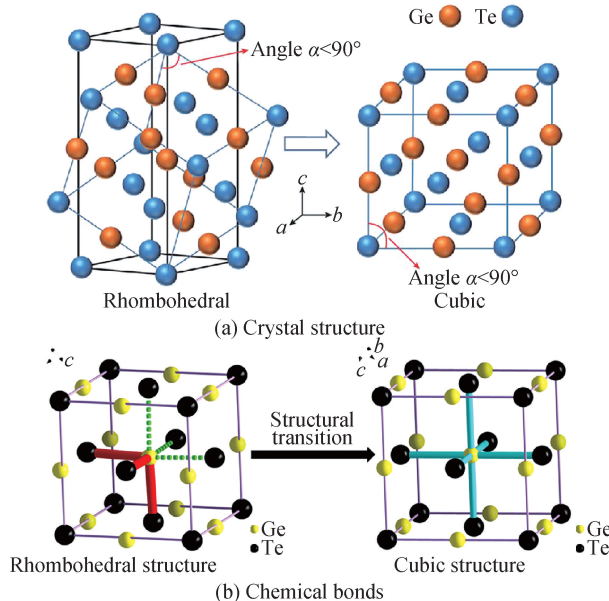


图 1 GeTe 的晶体结构^[24] (a) 及化学键^[23] (b)

Fig. 1 The crystal structure^[24] (a) and chemical bonds^[23] (b) of GeTe

1.2 能带结构

不同晶体结构之间具有差异,为了更加深入研究微观结构,对 GeTe 能带结构进行了理论计算,如图 2 所

示,其中图 2(a)、2(c)分别代表了 c-GeTe 结构的能态密度分布 (DOS) 和第一布里渊区,图 2(b)、2(d)分别为 r-GeTe 结构的能态密度分布和第一布里渊区。从能态分布可以看出,c-GeTe 为直接带隙半导体,在布里渊边界处具有轻带(L)和重带(Σ);而 r-GeTe 为间接带隙半导体,在 Σ, L, Z, Ω 布里渊边界处分别具有不同的价带,r-GeTe 通常沿着[111]方向发生晶格畸变,从而降低了晶体结构的对称性^[38]。当 c-GeTe 结构转变为 r-GeTe 时,第一布里渊区表现为 c-GeTe 结构中的 12 Σ 转变为 r-GeTe 中的 6 Σ 和 6 Ω ^[47];同时 c-GeTe 结构中的 8L(4 个半价带)转变为 r-GeTe 中的 2Z 和 6L(均为半价带)^[38]。这种转变在能带分布中,由 Σ 边界的 VB₂ 价带转变为 r-GeTe 中 Σ 边界处的 VB₁ 价带和 Ω 边界处的 VB₄ 价带,由 c-GeTe 中的 L 边界处的 VB₁ 价带转变成 r-GeTe 中 L 和 Z 边界处的 VB₂ 和 VB₃ 价带。从价带的变化可以获悉,c-GeTe 比 r-GeTe 具有更高的能带简并性,表明其具有更高的电学性能,这为能带工程提供了依据。

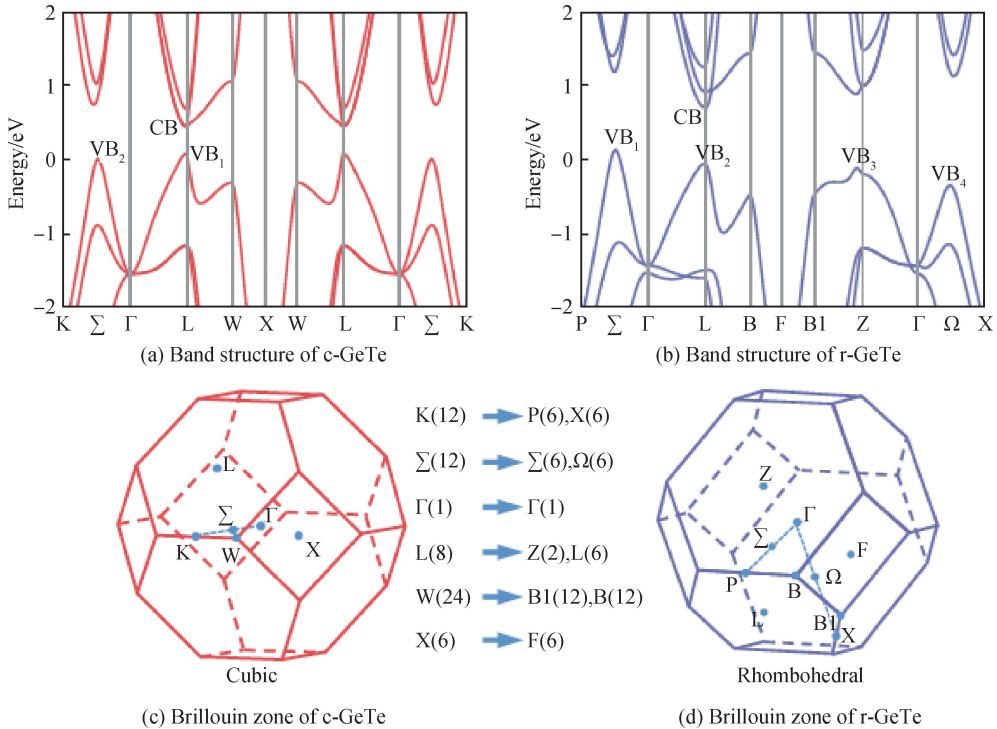


图 2 GeTe 的能带结构及第一布里渊区^[46]

Fig. 2 Band structure and first Brillouin zone of GeTe^[46]

2 GeTe 基热电材料的优化手段

从 GeTe 的特点出发,可以进行不同层面的调控:首先,GeTe 内部具有载流子浓度较高,虽然能够保证 σ 在室温下具有较大值,但是 S 仅为 34 $\mu\text{V}/\text{K}$, κ 却高达 8 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[48-49],因此,可以通过优化载流子浓度(Ge 空位)进行调控;其次,GeTe 结构中均存在 L 和 Σ 两种价带,当两者都参与导电时,能够确保较高的电学输运性能,即能带工程;最后,不同 GeTe 结构具有不同的优势,r-GeTe 热导率较低,而 c-GeTe 电学性能好,因此,可以通过结构调控进行合理的利用。下面分别从载流子调控、能带调控和结构调控 3 个层面进行阐述。

2.1 载流子调控

在简并半导体中, S 可以表示为^[13,35]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

其中, h, e, k_B, n, m^* 分别表示普朗克常数,电荷量,玻尔兹曼常数,载流子浓度和载流子的有效质量。可以看出, S 与 n 密切相关,因此,通过载流子浓度调控,可以大幅度提升 S 。

2.1.1 优化载流子浓度

GeTe 是一种 p 型半导体材料, n 高达 10^{21}cm^{-3} ,而最佳 n 的区间为 $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ^[3],因此需要 Bi, Sb 等

施主元素进行载流子浓度的优化^[50],这是因为Bi和Sb在形成+3价阳离子的过程中,会产生提供大量的电子,从而有效降低 n ^[14,51]。例如,同时掺杂Sb和Cu到GeTe中,能够有效降低 n 至 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,而且掺杂还会造成晶格畸变,使 κ 低至 $1.59 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,最后于773 K获得1.62的ZT值^[12];Pei等^[40]通过等价态元素替换的思想,在增加阳离子半径的同时降低了阴离子的半径,从而提高阳离子的空位形成能,降低了 n ;Wu等^[52]研究了Bi和I元素共掺对GeTe热电性能的影响,在Bi的基础上,I元素能够进一步降低 n ,将 $\text{Ge}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{Te}_{1.035}$ 的 n 从 $7.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 降到了 $4.3 \sim 5.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$;Deepa等^[53]研究发现,Ga可作为一种施主元素优化 n 。当Ga的掺杂浓度高于0.06时,能够有效降低 n ,但是效果不如Bi、Sb和In等元素。可见,降低 n 主要是通过引入施主元素来实现的。

2.1.2 调整Ge空位浓度

GeTe晶体结构中由于存在本征缺陷而同时具有大量的Ge空位和Ge纳米析出相^[42],这造成了载流子浓度偏高,因此,可以通过控制Ge空位的浓度来实现 n 的优化。例如,Zhang等^[14]将 Sb_2Te_3 固溶到GeTe基体中,能够有效降低Ge空位浓度,这是因为根据电荷守恒原理,每2个 Sb^{3+} 能够替换3个 Ge^{2+} ,只保留下一个Ge空位,从而减少Ge空位的数量,使 κ_L 无限接近非晶的热导率;Dong等^[54]通过优化Ge的析出相,降低了Ge空位浓度,从而降低了 n 并极大提升了 μ 。Sankar等^[55]通过原位调控Ge空位浓度和菱方结构的人鱼骨(herringbone structure)结构,在500℃时保持r-GeTe结构,从而增强 S 并降低了 κ 。这是因为,Ge空位调控的基本原理是掺入施主元素提供额外的电子,从而有效降低阳离子空位,使Ge析出相再次溶入晶体结构中,从而降低 n ,实现 S 和 κ 的同步提升。

2.2 能带调控

2.2.1 引入共振能级

共振能级是一种有效提高功率因子($S^2\sigma$)的手段,因为对于 $S^2\sigma$ 而言,提升 S 比 σ 具有更好的效果,通过Wilson和Mott理论对 S 表示如下^[10]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \left\{ \frac{d[\ln\sigma(E)]}{d(E)} \right\}_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (2)$$

其中, e 为电荷量, k_B 为玻尔兹曼常数, n 为载流子浓度, μ 为迁移率。

从公式(2)可以看出,提高 S 有两种途径:一是可以增加 $\mu(E)$,即通过增强载流子散射作用实现;二是增大 $dn(E)/dE$,即增加态密度曲线斜率,通过提高局域态密度 $g(E)$ 实现^[20]。共振能级最早是在PbTe材料中发现,其原理如图3(a)所示,主要通过引入IIIA族元素(In、Ga、Tl等)造成费米能级附近的畸变,从而提高 S 。图3(b)为In掺入r-GeTe后能态密度(DOS)变化的示意图。Wu等^[21]在GeTe材料中掺入In元素,首次将共振能级的方法引入到GeTe热电材料中,从而增强了 S ,并于355℃时获得1.3的ZT值;Hong等^[22]利用In掺杂引入共振能级,并结合Sb元素优化 n 的作用,同时掺杂过程还能引起晶格缺陷,从而降低 κ_L ,最后获得高达2.3的ZT值;Srinivasan等^[34]研究了Ga和Sb共掺对GeTe的影响,虽然Ga元素也能产生的共振能级,但效果并不理想;Rennes等^[56]对Al掺杂进行了探索,发现Al并不能引入共振能级,同时Al引入GeTe后反而增加了 n 和降低了 μ ,造成了热电性能的恶化。因此,共振能级的主要作用是增加 S ,但是,并不是所有的第IIIA族元素都能引入共振能级,也并不是所有的共振能级都能产生有利的影响。

2.2.2 能带收敛

从公式(1)分析可知,想要获得较大的 S ,需要具有较高的载流子有效质量 m^* ,而 m^* 的表达式为^[1,57]:

$$m^* = N_V^{2/3} m_b^* \quad (3)$$

其中, N_V 是能带的简并度, m_b^* 是能带的有效质量。简并度通常是指半导体能带中导带底的谷的数量或者是价带顶的峰的数量^[58]。由公式(3)可知,提高 S 的手段为:增加能带简并度 N_V 或提高能带的有效质量 m^* 。当能带之间相差一个 $k_B T$ 的能量时,就会发生能带收敛,从而使简并度增加,而且载流子在能谷之间的运动乃至跳跃都不需要跨越能量壁垒,因此 μ 受简并度的影响不大^[58]。Perumal等^[31]通过理论分析加实验的方法证明了Sb和Bi共掺可以实现能带收敛,从而增加 S ;Wu等^[18]发现在 $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ 中额外加入3mol%的 Bi_2Te_3 能够显著降低L和 Σ 之间的能量差,实现能带的收敛。可见,能带收敛主要是通过降低L

和 Σ 之间的能量差,从而使两者均参与导电,这种手段适用于具有窄带隙的半导体材料。

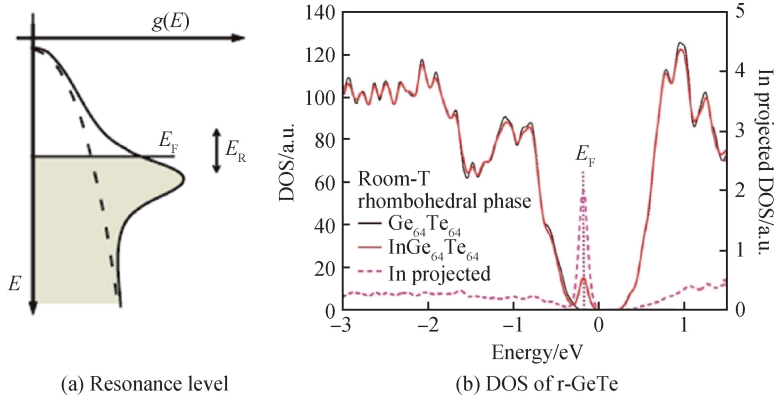


图 3 (a)共振能级原理图^[20]; (b)In 掺杂 r-GeTe 的能态密度图^[21]

Fig. 3 (a)The schematic diagram of resonance level^[20]; (b)density of state (DOS) of In doped r-GeTe^[21]

2.3 结构调控

2.3.1 降低晶体结构的对称性

GeTe 具有两种晶体结构,r-GeTe 的对称性较低,热导率低;而 c-GeTe 的对称性较高,能带简并性大,电学性能高。如果同时具备两种晶体结构的优点,那么 GeTe 的热电性能就能得到大幅度的提升。Pei 等^[38]降低了 $Ge_{1-x-y}Pb_xBi_yTe$ 晶体结构的对称性,如图 4(a)所示,在 r-GeTe 中(灰色区域)获得了兼备两种晶体结构特点的材料,使 GeTe 的热电性能提升到 2.4,这证明了 GeTe 合金在中温热电材料中是一种极具发展前景的材料,如图 4(b)所示。Biswas 等^[59]对这种方法的机理进行了详细的描述,并认为这种新手段能够为其他材料提供参考。此外,在一篇关于 GeTe 材料的综述的文章中^[46],将这种结构调控方式总结为一种优化能带结构的手段,此描述同样能够阐述这种方法的机理。降低晶体结构对称性的优势在于,同时利用了 c-GeTe 高简并性和 r-GeTe 低热导率的作用。

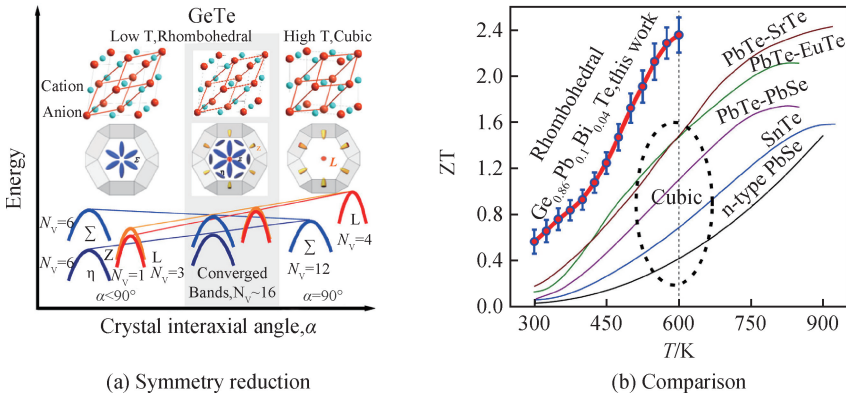


图 4 降低晶体结构的对称性策略及与同类型热电材料的比较^[38]

Fig. 4 The strategy of crystal structure symmetry reduction and comparison among other thermoelectric materials^[38]

2.3.2 降低相变温度

c-GeTe 具有高的能带简并性,因而具有比 r-GeTe 更高的电学性能。这是因为高简并性的结构可以通过能带收敛使重带参与到载流子的输运中,从而提高 m^* ,增加 S ^[60]。同时,热电器件在温度较高时使用,难以避免相变,这会造成器件的界面断裂^[24],从而造成器件失效。Mn 是一种能够有效降低相变温度的元素^[23],随着 Mn 含量的增加,相变温度从 700 K 逐渐移向室温。正是因为 Mn 能够降低相变温度,Liu 等^[26]将其与 Bi 优化载流子浓度的作用相结合,在 300 ~ 700 K 之间获得了 c-GeTe 的同时,有效增加了 m^* 和散射了声子,从而提高了 GeTe 的热电性能。Sb 和 In 共掺同样在室温下获得了 c-GeTe 结构,这能够有效避免相变,并扩大了 GeTe 的使用温度区间^[22]。因此,在具有相变的热电材料中,降低相变温度是一种有效提升热电性能的

方法,同时,这种方法还能够扩大材料的使用温度区间。

2.3.3 引入二维缺陷

晶体中的缺陷(点缺陷、位错、晶界、堆垛层错)能够有效降低晶格热导率(κ_L),从而提升 GeTe 热电材料的性能。堆垛层错(Stacking Faults)是一种二维缺陷,关于它的理论研究可以追溯到上世纪 60 年代,但鉴于当时的技术有限,机理的研究并不深入,Li 等^[61]在 GeTe 中复合 Bi_2Te_3 的过程中引入了堆垛层错,并用深层次的理论进行探讨,这种结构能够将 κ_L 降低到 $0.39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;以相同的原理在 $\text{Ge}_{0.89}\text{Cu}_{0.06}\text{Sb}_{0.08}\text{Te}$ 合金中引入堆垛层错,这种结构不仅能够降低 κ_L ,还能够增加 μ ,从而获得 2.0 的 ZT 值^[62]。平面缺陷(Planar Vacancies)是一种具有堆垛层错的二维缺陷,如图 5(a~b)所示,分别为堆垛层错在高角环形暗场像的扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)分布情况和 5(a)中矩形选区的线扫描情况^[37],从图中可以看出,两个绿色(浅色)箭头间缺失了一排 Ge 原子,这种结构能够提供声子的散射中心,从而降低 κ_L 。因此,通过在 GeTe 结构中引入二维缺陷(堆垛层错、平面缺陷),能够有效降低 κ_L 。

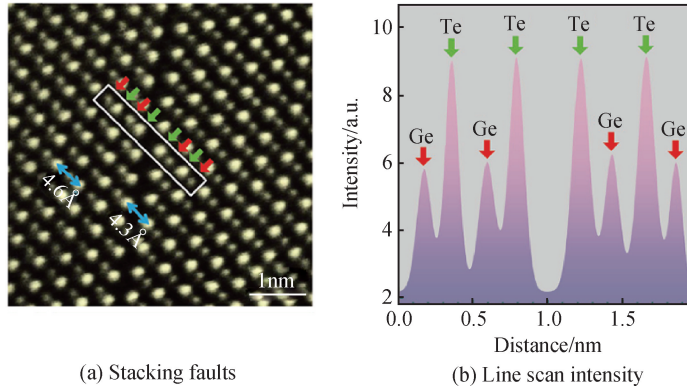


图 5 (a)堆垛层错 HAADF-STEM 放大图;(b)图(a)中矩形区域的线扫描强度^[37]

Fig. 5 (a) Magnified HAADF-STEM image of stacking faults; (b) the line scan intensity of the rectangle area in (a)^[37]

3 GeTe 材料热电器件

GeTe 基热电材料具有较好的热电性能,且显微硬度(206 HV)较之于其他中温热电材料偏高^[19],因而是一种极具潜力的热电器件制备材料。 $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ 具有较高热电性能,文献[16]将其作为 p 型材料,同时以 $(\text{PbSn}_{0.05}\text{Te})_{0.92}(\text{PbS})_{0.08}$ 作为 n 型材料,理论计算热电转换效率为 11.5%;在相同的 p、n 型材料中,用设备测得 50~500 °C 的温差下热电转换效率为 14%,低于理论计算值 20%^[63]。淬火处理后的 $\text{Ge}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{Te}_{1.005}\text{I}_{0.03}$ 的样品具有 1.23 的 ZT 平均值,将这种材料制备成单臂器件(p 型),并进行热电转换效率的理论计算,在 298~773 K 的温差下为 11.2%^[52]。为了避免相变带来的负面影响,Tong 等^[24]研究了以 Ni、Ti 为接触电极, $\text{Ge}_{0.85}\text{Mg}_{0.05}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}$ 为单臂的 p 型热电器件,将其在 473~800 K 之间经过 450 次热循环后,仍能保持较高的性能。如图 6 所示,同时掺入 In 和 Bi 元素的 GeTe 合金中,在 723 K 能够获得 2.1 的 ZT 值,将这种材料进行单臂器件的热电转换效率的研究,发现当温差为 445 K 时能够获得 12.3% 的热电转换效率^[51]。以上单臂器件均为 p 型材料,这是因为 GeTe 具有极高的空穴载流子浓度,n 型材料难以实现。Biswas 等^[64]在 GeTe 中掺入 AgBiSe_2 首次制备出 n 型 GeTe 合金,成功攻克了 n 型 GeTe 热电材料难以制备的难题,这为后续探索 n 型 GeTe 热电材料提供了参考。

对于 GeTe 热电器件的探索,还停留在以 p 型单臂材料和理论计算为主的阶段,关于 n 型 GeTe 热电材料

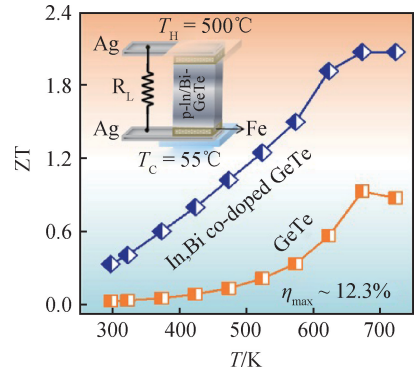


图 6 高性能 GeTe 共掺 In 和 Bi 的 ZT 值及其转换效率^[51]

Fig. 6 High ZT value and high TE conversion efficiency of codoping In and Bi in GeTe^[51]

的研究还有待深入。同时,避免相变也是 GeTe 热电器件需要考虑的问题。

4 结 语

GeTe 作为一种 PbTe 的中温热电材料的替代物而被广泛研究。GeTe 晶体结构中,菱方结构的对称性较低,热导率低,而立方结构对称性高,电学性能好。对于 GeTe 基热电材料的性能提升,主要通过 3 种渠道进行:一是有效降低载流子浓度或者 Ge 空位浓度,从而提升塞贝克系数;二是通过引入共振能级或者能带收敛来调整能带结构,从而增加电学运输性能,增大塞贝克系数;三是通过结构调控,即降低晶体结构的对称性实现热学性能和电学性能的同步优化、降低相变温度扩大立方结构的使用区间、引入二维缺陷(堆垛层错、平面缺陷)降低材料的晶格热导率。目前,GeTe 热电器件主要以 p 型单臂器件为主,其转换效率可以通过理论计算获得,对于 n 型 GeTe 基热电材料还有待深入研究。同时,相变易造成器件界面断裂,降低相变温度也是该材料的发展方向之一。

参 考 文 献

- [1] Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12123-12149.
- [2] Zhang X, Zhao L. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity[J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(2): 92-105.
- [3] Zhu T, Liu Y, Fu C, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1605884.
- [4] 周振兴, 陆晓芳, 陈 鹏, 等. AgNWs/Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ 纳米复合热电材料的制备及热电性能的研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(10): 6-11.
- [5] 朱铁军. 热电材料与器件研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(3): 233-235.
- [6] Fitriani, Ovik R, Long B D, et al. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 635-659.
- [7] Mao J, Liu Z, Zhou J, et al. Advances in thermoelectrics[J]. *Advances in Physics*, 2018, 67(2): 69-147.
- [8] Snyder G J, Snyder A H. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(11): 2280-2283.
- [9] Ren P, Liu Y, He J, et al. Recent advances in inorganic material thermoelectrics[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(10): 2380-2398.
- [10] Shi X, Chen L, Uher C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials[J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(6): 379-415.
- [11] Yang L, Chen Z G, Dargusch M S, et al. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(6): 1701797.
- [12] Yue L, Fang T, Zheng S, et al. Cu/Sb codoping for tuning carrier concentration and thermoelectric performance of GeTe-based alloys with ultralow lattice thermal conductivity[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2596-2603.
- [13] Roychowdhury S, Samanta M, Perumal S, et al. Germanium chalcogenide thermoelectrics: electronic structure modulation and low lattice thermal conductivity[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(17): 5799-5813.
- [14] Zhang X, Li J, Wang X, et al. Vacancy manipulation for thermoelectric enhancements in GeTe alloys[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(46): 15883-15888.
- [15] Gelbstein Y, Davidow J. Highly efficient functional Ge_xPb_{1-x}Te based thermoelectric alloys[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(37): 20120-20126.
- [16] Gelbstein Y, Davidow J, Girard S N, et al. Controlling metallurgical phase separation reactions of the Ge_{0.87}Pb_{0.13}Te alloy for high thermoelectric performance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(6): 815-820.
- [17] Perumal S, Roychowdhury S, Biswas K. Reduction of thermal conductivity through nanostructuring enhances the thermoelectric figure of merit in Ge_{1-x}Bi_xTe[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(1): 125-132.
- [18] Wu D, Zhao L D, Hao S, et al. Origin of the high performance in gete-based thermoelectric materials upon Bi₂Te₃ doping[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11412-11419.
- [19] Perumal S, Roychowdhury S, Negi D S, et al. High thermoelectric performance and enhanced mechanical stability of p-type Ge_{1-x}Sb_xTe[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(20): 7171-7178.
- [20] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states [J]. *Science*, 2008, 321(5888): 554-557.
- [21] Wu L H, Li X, Wang S Y, et al. Resonant level-induced high thermoelectric response in indium-doped GeTe[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(1): e343.

- [22] Hong M, Chen Z G, Yang L, et al. Realizing ZT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping[J]. *Advanced Materials*,2018,30(11):1705942.
- [23] Zheng Z, Su X, Deng R, et al. Rhombohedral to cubic conversion of GeTe via MnTe alloying leads to ultralow thermal conductivity, electronic band convergence, and high thermoelectric performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2018,140(7):2673-2686.
- [24] Tong X, Qingfeng S, Pengfei Q, et al. Superior performance and high service stability for GeTe-based thermoelectric compounds[J]. *National Science Review*,2019,6(5):944-954.
- [25] Kriener M, Nakajima T, Kaneko Y, et al. Heat-treatment-induced switching of magnetic states in the doped polar semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [J]. *Science Report*,2016,6:25748.
- [26] Liu Z, Sun J, Mao J, et al. Phase-transition temperature suppression to achieve cubic GeTe and high thermoelectric performance by Bi and Mn codoping[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*,2018,115(21):5332-5337.
- [27] Li J, Chen Z, Zhang X, et al. Electronic origin of the high thermoelectric performance of GeTe among the p-type group IV monote tellurides[J]. *NPG Asia Materials*,2017,9(3):e353-e353.
- [28] Yang L, Li J Q, Chen R, et al. Influence of Se substitution in GeTe on phase and thermoelectric properties[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016,45(11):5533-5539.
- [29] Schroder T, Schwarzmueller S, Stiewe C, et al. The solid solution series $(\text{GeTe})_x(\text{LiSbTe}_2)_2$ ($1 \leq x \leq 11$) and the thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_x(\text{LiSbTe}_2)_2$ [J]. *Inorganic chemistry*,2013,52(19):11288-11294.
- [30] Li J, Zhang X, Lin S, et al. Realizing the high thermoelectric performance of GeTe by Sb-doping and Se-alloying[J]. *Chemistry of Materials*, 2016,29(2):605-611.
- [31] Suresh P, Bellare P, Shenoy U S, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric performance in Sb and Bi codoped GeTe: Complementary effect of band convergence and nanostructuring[J]. *Chemistry of Materials*,2017,29(24):10426-10435.
- [32] Kim S, Lee H S. Effects of addition of Si and Sb on the microstructure and thermoelectric properties of GeTe [J]. *Metals and Materials International*,2018,25(2):528-538.
- [33] Luo Z, Zhang X, Hua X, et al. High thermoelectric performance in supersaturated solid solutions and nanostructured n-type PbTe-GeTe [J]. *Advanced Functional Materials*,2018,28(31):1801617.
- [34] Srinivasan B, Gellé A, Gucci F, et al. Realizing a stable high thermoelectric $ZT \sim 2$ over a broad temperature range in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Sb}_y\text{Te}$ via band engineering and hybrid flash-SPS processing[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*,2019,6(1):63-73.
- [35] Rajeev Gandhi J, Nehru R, Chen S M, et al. Influence of GeP precipitates on the thermoelectric properties of p-type GeTe and $\text{Ge}_{0.9-x}\text{P}_x\text{Sb}_{0.1}\text{Te}$ compounds[J]. *CrystEngComm*,2018,20(41):6449-6457.
- [36] Hazan E, Madar N, Parag M, et al. Effective electronic mechanisms for optimizing the thermoelectric properties of GeTe-rich alloys [J]. *Advanced Electronic Materials*,2015,1(11):1500228.
- [37] Hong M, Wang Y, Liu W, et al. Arrays of planar vacancies in superior thermoelectric $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Bi}_y\text{Te}$ with band convergence [J]. *Advanced Energy Materials*,2018,8(30):1801837.
- [38] Li J, Zhang X, Chen Z, et al. Low-symmetry rhombohedral GeTe thermoelectrics [J]. *Joule*,2018,2(5):976-987.
- [39] Deng J F, Li J Q, Ye R F, et al. Enhanced thermoelectric properties of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te})_{0.15}(\text{GeTe})_{0.85}$ composites due to phase separation and Yb doping [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2014,585:173-177.
- [40] Li J, Chen Z, Zhang X, et al. Simultaneous optimization of carrier concentration and alloy scattering for ultrahigh performance GeTe thermoelectrics [J]. *Advanced Science*,2017,4(12):1700341.
- [41] Zhang C, Wang C, Xie Y, et al. Se-Sm co-doping strategy for tuning the structural and thermoelectric properties of GeTe-PbTe based alloys [J]. *Materials & Design*,2018,157:394-401.
- [42] Bu Z, Li W, Li J, et al. Dilute Cu_2Te -alloying enables extraordinary performance of r-GeTe thermoelectrics [J]. *Materials Today Physics*,2019, 9:100096.
- [43] Srinivasan B, Gautier R, Gucci F, et al. Impact of coinage metal insertion on the thermoelectric properties of GeTe solid-state solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2017,122(1):227-235.
- [44] Samanta M, Biswas K. Low thermal conductivity and high thermoelectric performance in $(\text{GeTe})_{1-2x}(\text{GeSe})_x(\text{GeS})_x$: Competition between solid solution and phase separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2017,139(27):9382-9391.
- [45] Okamoto H. Ge-Te (germanium-tellurium) [J]. *Journal of Phase Equilibria*,2000,21(5):496-496.
- [46] Hong M, Zou J, Chen Z G. Thermoelectric GeTe with diverse degrees of freedom having secured superhigh performance [J]. *Advanced Materials*, 2019,31(14):e1807071.
- [47] Liu H, Zhang X, Li J, et al. Band and phonon engineering for thermoelectric enhancements of rhombohedral GeTe [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11(34):30756-30762.
- [48] Levin E M, Besser M F, Hanus R. Electronic and thermal transport in GeTe: A versatile base for thermoelectric materials [J]. *Journal of Applied Physics*,2013,114(8):083713.

- [49] Perumal S, Roychowdhury S, Biswas K. High performance thermoelectric materials and devices based on GeTe[J]. *Journal of Materials Chemistry C*,2016,4(32):7520-7536.
- [50] Li J Q, Zhang C X, Feng Y M, et al. Effects on phase transition and thermoelectric properties in the pb-doped GeTe-Bi₂Te₃ alloys with thermal annealing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2019,808:151747.
- [51] Perumal S, Samanta M, Ghosh T, et al. Realization of high thermoelectric figure of merit in GeTe by complementary co-doping of Bi and In[J]. *Joule*,2019,3(10):2565-2580.
- [52] Wu D, Xie L, Chao X, et al. Step-up thermoelectric performance realized in Bi₂Te₃ alloyed GeTe via carrier concentration and microstructure modulations[J]. *ACS Applied Energy Materials*,2019,2(3):1616-1622.
- [53] Narang D S, Jana M K, Gupta U. The effect of substitution of gallium on the transport properties of polycrystalline GeTe[J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*,2018,255(4):1700412.
- [54] Dong J F, Sun F H, Tang H C, et al. Medium-temperature thermoelectric GeTe;vacancy suppression and band structure engineering leading to high performance[J]. *Energy & Environmental Science*,2019,12(4):1396-1403.
- [55] Bayikadi K S, Raman S, Wu C T, et al. Enhanced thermoelectric performance of GeTe through in situ micro domain and Ge vacancy control[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2019,7(25):15181-15189.
- [56] Srinivasan B, Gelle A, Halet J F, et al. Detrimental effects of doping Al and Ba on the thermoelectric performance of GeTe[J]. *Materials (Basel)*,2018,11(11):2237.
- [57] Zeier W G, Zevalkink A, Gibbs Z M, et al. Thinking like a chemist;Intuition in thermoelectric materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2016,55(24):6826-6841.
- [58] 肖 翀,李 周,谢 毅. 硫属化合物半导体热电材料的电热输运协同调控[J]. *无机化学学报*,2014,30(1):10-19.
- [59] Roychowdhury S, Biswas K. Slight symmetry reduction in thermoelectrics[J]. *Chem*,2018,4(5):939-942.
- [60] Xing G, Sun J, Li Y, et al. Thermoelectric properties of p-type cubic and rhombohedral GeTe[J]. *Journal of Applied Physics*,2018,123(19):195105.
- [61] Li J, Xie Y, Zhang C, et al. Stacking fault-induced minimized lattice thermal conductivity in the high-performance GeTe-based thermoelectric materials upon Bi₂Te₃ alloying[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11(22):20064-20072.
- [62] Xie L, Chen Y, Liu R, et al. Stacking faults modulation for scattering optimization in GeTe-based thermoelectric materials[J]. *Nano Energy*,2020,68:104347.
- [63] Hazan E, Ben-Yehuda O, Madar N, et al. Functional graded germanium-lead chalcogenide-based thermoelectric module for renewable energy applications[J]. *Advanced Energy Materials*,2015,5(11):1500272.
- [64] Samanta M, Ghosh T, Arora R, et al. Realization of both n- and p-type GeTe thermoelectrics;Electronic structure modulation by AgBiSe₂ alloying [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2019,141(49):19505-19512.