

热分析仪器

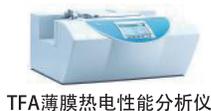
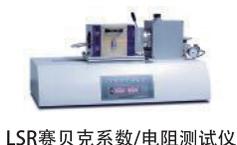
专业制造商

德国LINSEIS

德国LINSEIS创建于1956年,总部位于德国巴伐利亚泽尔布
专业的热分析仪器制造商,产品与服务覆盖全球三十多个国家/地区

THE THERMAL ANALYSIS PRODUCT

热分析产品



德国LINSEIS公司是专业的热分析仪器制造商,成立至今,德国LINSEIS一直致力于研发生产热分析及热物性设备,为全球广大用户提供热分析领域解决方案。

林赛斯(上海)科学仪器有限公司是LINSEIS所设中国分公司,主要服务于广大中国区用户,提供LINSEIS热分析仪器售前、销售及售后全方面服务。为更好的响应客户需求,目前在北京、上海、香港均设有服务机构,已形成了立足京沪、横跨南北、覆盖全国的服务体系。位于北京的应用实验室,及与高校研究院成立的联合实验室均能更进一步与广大用户共同探讨热分析应用方面的解决方案。

LINSEIS除了提供全线热分析标准设备(差示扫描量热仪、热天平、同步热分析仪、热膨胀仪、热膨胀相变仪、热机械分析仪、导热测试仪、激光导热仪、热电材料测试仪、赛贝克/电阻分析仪、热界面材料测量系统、热质联用仪等),还提供为客户量身定制的热分析测量设备。

LINSEIS宽广的测量响应条件(-263至2800°C,最高350bar)可广泛应用于聚合物、化工、金属/合金、陶瓷/玻璃/建材、热电材料、核工业、航空航天等领域。

应用材料及行业

- 汽车/航空/航天
- 陶瓷/玻璃/建筑材料
- 电力/能源
- 金属/合金工业
- 化妆品/制药/食品工业
- 聚合物
- 电子工业
- 核工业
- 研究/学术交流
- 薄膜技术



塞贝克效应 测量系统



- * 测量塞贝克系数（热电系数）
- * 可测量薄膜或块体材料
- * 电压分辨率达50nV
- * 腔体仅19mm厚，可插入磁场中做测量
- * 多种温度范围可选 80-580K 80-730K、300-730K、常温
- * 可抽真空，也可充入气体

霍尔效应 测量系统



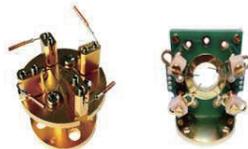
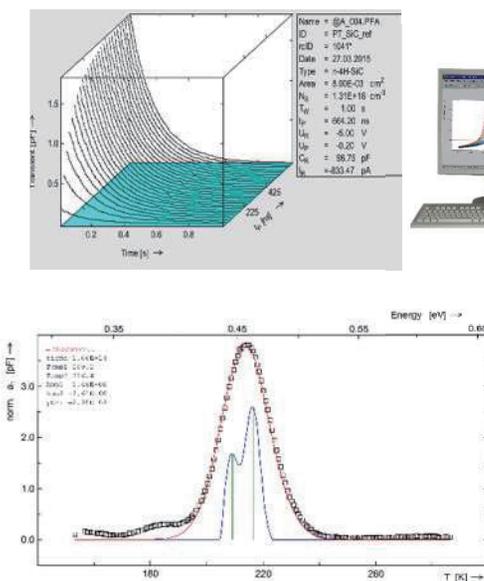
- * 测量载流子浓度、迁移率、电阻率、磁致电阻、霍尔系数判断PN结等
- * 可选电磁场或永磁场
- * 多种温度范围可选 80-580K、80-730K、300-730K，常温
- * 带玻璃窗口和密闭窗口
- * 可做光敏实验
- * 可抽真空或充入气体

液氮机



- * 方便快捷，随时随地获取液氮
- * 产量6-8L/天
- * 液氮纯度达99.9%
- * 免维护，无消耗品
- * 体积小、噪声小，可直接放实验室

深能级瞬态谱仪 DLTS



- * 通过对样品的温度扫描，给出表征半导体禁带范围内的杂质、缺陷深能级及界面态随温度（即能量）分布的DLTS谱
- * 测试模式：C-DLTS、CC-DLTS、I-DLTS、DD-DLTS、Zerbst-DLTS、O-DLTS、FET-Analysis、MOS-Analysis、ITS（等温瞬态光谱仪）、缺陷分析、俘获截面测量、I/V, I/V(T)理查森标绘图、C/V, C/V(T)、TSC/TSCAP、PITS（光子诱导瞬态谱）、DLOS(特殊系统)



热管理领域的创新者

INNOVATOR IN THE THERMOELECTRIC INDUSTRY OF JIANJU SCIENCE

专注

满树的花朵，只源于一粒小小的种子，每一次选择都是超前的勇气，每一点努力都在积攒。

见炬科技主创团队已经在各自领域中小有成就，但卸下岁月所赋予的荣光，重新启航。涅槃重生，只为实现国产替代的梦想。

进化

进化是见炬科技稳步前进的核心，Micro-TEC、高维散热技术的突破便是雨露甘霖，5G新基建便是时机，我们不断钻研热管理领域及周边相关技术，将产品打磨，一次次对自己提出新的要求，抓住时机，奋力成长，冲破桎梏，发芽生根。

创新

未来，我们会依靠领先的科学技术和雄厚的资本支持，在热管理领域不断耕耘，使温控、新能源方面做出变革，不仅要在商业方面取得成就，还要成为对社会有贡献的企业。不忘初心，砥砺前行。见炬科技，引领行业创新。

深圳见炬科技有限公司

SHENZHEN JIANJU SCIENCE AND TECHNOLOGY LTD.

公司地址：中国广东深圳市福田区荣超经贸中心1010室
公司邮箱：jianju@jianjutec.com

公司网址：www.jianjutec.com
联系电话：(+86) 028 8150 5599
(+86) 0755 8228 0767

欢迎辞

10月的溧阳，秋高气爽。在这美好的时节，我们在美丽的天目湖畔共同迎来了第十二次中国热电材料及应用学术大会。我谨代表会议组委会和中国科学院物理研究所长三角物理研究中心，热诚欢迎来自国内外从事热电学理论、材料与应用研究的专家学者、在校学生，以及相关产业界同行莅临参会，大家相聚涵田，分享和交流最新科研成果，讨论领域前沿与热点，展望我国热电事业未来发展的机遇与挑战。特别是在目前中美科技交流与合作受到严峻挑战的国际环境下，中国从事热电研究和产业界的人士，更应该思考如何从本领域出发，为解决我国科技发展所面临的关键“卡脖子”问题贡献智慧与力量！

中国热电材料及应用会议是我国热电材料及应用领域最重要的全国性年度会议。自2009年创办以来，作为中国材料大会的分会场已连续成功举办了11次，为促进我国热电材料的发展及应用发挥了重要作用。本次大会由中国材料研究学会热电材料及应用分会主办，中国科学院物理研究所长三角物理中心承办。会议期间将召开中国材料研究学会热电材料及应用分会第三届理事会第三次会议。本次会议参会人员逾500人，接收报告340多篇，会议还邀请了5位国内外的著名学者作精彩的大会报告。会议共设3个分会场，主题包括：热电输运理论与新物理机制；高性能热电材料及其制备与表征；低维与纳米复合热电材料的微结构及性能调控；氧化物、聚合物等新型热电材料；薄膜、柔性及微型热电器件的构筑及应用；宏观热电器件及系统的设计、开发与应用六个方面。

相信本次会议一定能够成为展示热电研究前沿和最新成果的窗口，成为学术交流和业界应用交叉的交流平台，也能成为不同学术领域相互碰撞、共谱华章的舞台！物理所长三角物理研究中心作为本次会议协办单位，将努力为大家提供便利与服务，并期待通过这次会议，深化与各兄弟单位和企业的合作，共谋发展。最后预祝大会圆满成功！！



刘怀周

2020年10月



目 录

大会报告安排.....	4
分会场报告程序表.....	5
大会报告摘要（K01-K05）.....	20
A 分会场报告摘要（A01-A57）.....	23
B 分会场报告摘要（B01-B57）.....	49
C 分会场报告摘要（C01-C56）.....	72
墙报交流.....	95

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

主办单位: 中国材料研究学会

承办单位: 中国材料研究学会热电材料及应用分会
中国科学院物理研究所

协办单位: 中国科学院物理研究所长三角研究中心
中国科学院物理研究所学术服务部

会议主席: 赵怀周

会议组织委员会: 韩雅芳, 张增志, 李泓, 李敬锋, 张清杰, 陈立东, 赵新兵, 唐新峰,
张文清, 林元华, 王春雷, 赵怀周, 邓元, 蔡克峰

会议学术委员会: 史迅, 朱铁军, 赵文俞, 赵立东, 何佳清, 裴艳中, 骆军, 周小元,
昂然, 苗蕾, 肖翀, 张勤勇, 李国栋

会议秘书: 郑珊, 李国栋

会议日程安排: 10月11日下午: 报到、领取会议资料

10月12日上午: 开幕式, 大会报告, 合影

10月12日下午至10月14日上午: 分会场报告

10月14日下午: 大会报告, 会议颁奖, 闭幕式

赞助单位: 武汉嘉仪通科技有限公司

Quantum 量子科学仪器贸易有限公司

林赛斯(上海)科学仪器有限公司

北京柯锐欧科技有限公司

合肥科晶材料技术有限公司

湖北赛格瑞新能源科技有限公司

上海涉科光电科技有限公司

上海谱幂精密仪器科技有限公司

深圳见炬科技有限公司

青岛莱普艾克电子有限公司

凯戈纳斯仪器商贸(上海)有限公司

npj Computational Materials

CPL/CPB/《物理学报》/《物理》

第十二次中国热电材料及应用学术会议 大会报告安排（8层，亚东厅）

08:30-10:40, 10月12日, 星期一			
时间	编号	报告人	题目
08:30 - 08:45	开幕式 (主持人: 赵怀周)		
08:45 - 09:15	K-01	赵新兵 (浙江大学)	ZT & Beyond?
09:15 - 09:45	K-02	史迅 (中科院上海硅酸盐研究所)	基于材料基因组方法的热电材料研究
09:45 - 10:15	K-03	任志锋 (University of Houston)	Thermoelectric Cooling vs. Power Generation
10:15 - 10:40	合影加茶歇 25分钟		

13:30-15:30, 10月14日, 星期三			
时间	编号	报告人	题目
13:30 - 14:00	K-04	陈仙辉 (中国科学技术大学)	Magnetic-field-enhanced Thermoelectric Performance in the Topological Material Cd_3As_2
14:00 - 14:30	K-05	邓元 (北京航空航天大学杭州创新研究院)	压电 / 热电二元触觉传感电子皮肤
14:30 - 15:00	颁奖, 闭幕式		
15:00 - 15:30	茶歇		

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

第十二次中国热电材料及应用学术会议 A会场日程（8层，亚东厅）

A会场日程

10:40-18:00, 10月12日, 星期一			
时间	编号	报告人	题目
会场主席：陈克求			
10:40-11:05	A-01	金敏 (上海电机学院)	几种新型热电半导体单晶生长技术创新研究
11:05-11:20	A-02	胡利鹏 (深圳大学)	n型和p型 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 热电材料的性能优化
11:20-11:35	A-03	李周 (中国科学技术大学)	高效层间电荷释放实现层状热电材料性能优化
11:35-11:50	A-04	卜中林 (同济大学)	近室温菱方 $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ 热电材料
11:50-12:05	A-05	彭湃 (安徽工业大学)	SiO_2 掺杂 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 压敏瓷的闪烧制备及电学性能探究
10:05-13:20 午餐			
会场主席：金敏 / 周小元			
13:20-13:45	A-06	杨炯 (上海大学)	电声相互作用与电热输运性质
13:45-14:00	A-07	奚晋扬 (上海大学)	电声重整化对热电方钴矿体系 CoSb_3 电子结构影响的理论研究
14:00-14:15	A-08	于晓霞 (北京理工大学)	层状材料中异常热输运行为的第一性原理研究
14:15-14:30	A-09	张雨谦 (西安交通大学)	热电材料第一性原理计算方法及适应性
14:30-14:55	A-10	王保田 (中科院高能物理研究所)	MgAgSb 等热电材料的第一性原理计算和中子散射研究
14:55-15:10	A-11	贾甜甜 (北京计算科学研究中心)	ZnSe_2 中非金属二聚体导致的强非简谐效应和低晶格热导率

15:10-15:25	A-12	杨伟帆 (深圳大学)	单层 α -BiX (X=P,As,Sb) 热电性能的第一性原理研究
15:25-15:40 茶歇			
会场主席: 杨炯 / 王保田			
15:40-16:05	A-13	周小元 (重庆大学)	High Thermoelectric Performance in Sulfide-Type Argyrodites Compound $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Enabled by Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Extended Cubic Phase Regime
16:05-16:20	A-14	陈佳丽 (深圳大学)	AgIn_5S_8 的成分调控研究
16:20-16:35	A-15	李志亮 (河北大学)	量子点弥散相复合优化高锰硅材料热电性能
16:35-16:50	A-16	王晴 (河北大学)	钙钛矿结构 CsPbBr_3 量子点复合增强高锰硅材料热电性能
16:50-17:15	A-17	张东波 (北京师范大学)	固体热导率计算: 声子准粒子方法原理、应用及优缺点
17:15-17:30	A-18	刘璐 (河南大学)	对比两种方法下的合金化对单层 V-V 族化合物晶格热导率的影响
17:30-17:45	A-19	张馨月 (同济大学)	基于 SPB 近似发展的电学品质因子 B_E
17:45-18:00	A-20	陈志炜 (同济大学)	无拟合参数的晶格热导率模型
晚餐			
08:30-18:00, 10月13日, 星期二			
时间	编号	报告人	题目
会场主席: 张文清			
08:30-08:55	A-21	孙培杰 (中科院物理研究所)	拓扑半金属中的横向热电效应

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

08:55-09:10	A-22	马世方 (武汉理工大学)	BiTeSe 基热电磁复合材料高压制备及其超顺磁诱发的热电转换性能和制冷温差显著提升
09:10-09:25	A-23	李存成 (武汉理工大学)	超顺磁诱导 BiSbTe 基热电磁复合材料热电性能和制冷温差的巨大提升
09:25-09:50	A-24	刘恩克 (中科院物理研究所)	磁性拓扑与横向热电
09:50-10:05	A-25	柯少秋 (武汉理工大学)	超顺磁 Fe 粒子诱导 BiSbTe 基热电磁薄膜电输运性能的巨大提升
10:05-10:20 茶歇			
会场主席：孙培杰 / 张倩			
10:20-10:45	A-26	丁发柱 (中科院电工研究所)	提高 N 型 Mg₃Sb_{2-x}Bi_x 基热电材料稳定性的研究
10:45-11:00	A-27	陈艳群 (河南大学)	通过掺杂 Er、Tb 元素提高 n 型 Mg ₃ Sb ₂ 的热电性能
11:00-11:15	A-28	梁继升 (广西大学)	Optimizing Electrical Transport Properties and Strengthening Phonon Scattering via Y doping in N-Type Mg ₃ Sb ₂ -Based Zintl Compounds for High Thermoelectric Performance
11:15-11:40	A-29	刘惠军 (武汉大学)	High-throughput prediction of the thermoelectric transport coefficients via data-driven descriptor
11:40-11:55	A-30	姚磊 (武汉理工大学)	Bi 单质墨水制备及高通量筛选
11:55-12:10	A-31	王东洋 (北京航空航天大学)	Extremely low thermal conductivity from bismuth selenohalides with 1D soft crystal structure
12:10-13:20 午餐			
会场主席：丁发柱 / 刘惠军			
13:20-13:45	A-32	朱航天 (中科院物理研究所)	新型半 Heusler 热电材料探索与展望
13:45-14:00	A-33	任清勇 (中科院高能物理研究所 中国散裂中子源)	ZrNiSn Half Heusler 热电材料中的极化光学声子散射与屏蔽效应

14:00-14:15	A-34	韩世豪 (武汉大学)	High thermoelectric performance of half-Heusler compound BiBaK with intrinsically low lattice thermal conductivity
14:15-14:40	A-35	张永胜 (中科院固体物理研究所)	Half-Heusler 热电材料筛选和性能调控
14:40-14:55	A-36	石贝贝 (河南大学)	Heusler 合金 CoFeCrGa 和 CoFeCrAl 中不同传输行为和电子结构的研究
14:55-15:10	A-37	吴江涛 (上海交通大学)	Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn-based half-Heusler thermoelectric materials
15:10-15:25	A-38	徐东 (安徽工业大学)	Processing and characterizations of flash sintered ZnO-Bi ₂ O ₃ -MnO ₂ varistor ceramics under different electric fields
15:25-15:40 茶歇			
会场主席：张永胜 / 朱航天			
15:40-16:05	A-39	顾辉 (上海大学)	Skutterudite vs Perovskite ——intrinsic filler and extrinsic vacancy in ternary structures
16:05-16:20	A-40	李家良 (武汉理工大学)	能带平坦化和化学键软化调控 S 掺杂方钴矿的热电性能
16:20-16:35	A-41	阎立夫 (东南大学)	应力对无机钙钛矿合金热电性能提升的影响研究
16:35-16:50	A-42	明辰 (中科院上海硅酸盐研究所)	硫族钙钛矿材料热电性能的理论实验研究
16:50-17:15	A-43	卢旭 (重庆大学)	新型 VI-VI 族化合物 -I-V-VI 族化合物固溶体热电性能研究
17:15-17:30	A-44	蔡博文 (清华大学)	纳米复合相尺寸对 p 型 (Bi,Sb) ₂ Te ₃ 材料热电性能的影响
17:30-17:45	A-45	冉永鹏 (武汉理工大学)	纳米孪晶对 InSb 材料晶格热导率影响的研究
17:45-18:00	A-46	李维 (武汉理工大学)	纳米孪晶对 Mg ₂ Si 热电材料力学性能影响的分子动力学研究
会议晚宴 (清水平台) 18:30-20:30			

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

08:30-12:10, 10月14日, 星期三			
时间	编号	报告人	题目
会场主席: 李均钦			
08:30-08:55	A-47	徐凌 (华中科技大学)	基于垂直结构的薄膜热电器件性能研究
08:55-09:10	A-48	周志方 (清华大学)	基于三明治结构设计及缺陷工程协同优化氧化锌薄膜的热电性能
09:10-09:25	A-49	张建 (中科院合肥物质科学研究院)	CuGaTe ₂ 材料体系中畴结构设计实现及其对热电输运的调控
09:25-09:50	A-50	陈克求 (湖南大学)	纳米尺度材料与器件热、电输运理论研究
09:50-10:05	A-51	胡海华 (清华大学)	通过引入玻璃状异质结构提升黝铜矿材料热电性能
10:05-10:20 茶歇			
会场主席: 徐凌 / 张忻			
10:20-10:45	A-52	蒋庆林 (华南理工大学)	高结晶性花酰亚胺薄膜中 Soret 效应诱导的热电性能研究
10:45-11:00	A-53	徐庆 (中科院上海硅酸盐研究所)	具有共形结构的有机 / 无机复合柔性薄膜热电材料
11:00-11:15	A-54	高琪 (同济大学)	Ag/Ag ₂ Se 复合柔性热电薄膜的制备及其性能
11:15-11:40	A-55	邵凯平 (中科院金属研究所)	飞秒激光微纳加工及微型热电器件
11:40-11:55	A-56	郑壮豪 (深圳大学)	高功率激光器用热电薄膜式激光功率计的研发
11:55-12:10	A-57	冯凯 (华中科技大学)	用于太阳能热能转换 PEDOT: PSS-Ni 基热电发电机
12:10-13:30 午餐			
14日下午, 全体大会			

第十二次中国热电材料及应用学术会议 B会场日程（7层，国际厅）

B会场日程

10:40-18:00, 10月12日, 星期一			
时间	编号	报告人	题目
会场主席：赵文俞			
10:40-11:05	B-01	朱铁军 (浙江大学)	热电材料中的载流子晶界散射
11:05-11:20	B-02	马浩钦 (武汉理工大学)	关于 Zintl 相热电材料 Eu_2ZnSb_2 本征点缺陷的第一性原理研究
11:20-11:35	B-03	曹宇 (武汉理工大学)	黄铜矿化合物 ABTe_2 (A=Cu, Ag; B=Ga, In) 电热输运性能差异的起源
11:35-11:50	B-04	刘承姗 (武汉理工大学)	铁电纳米粒子增强热电性能的碲化铋基复合材料
11:50-12:05	B-05	李硕 (中国计量科学研究院)	热电材料塞贝克系数标准物质的研制
12:05-13:20 午餐			
会场主席：朱铁军 / 王洪超			
13:20-13:45	B-06	李敬锋 (清华大学)	通过循环 SPS 工艺提升碲化铋基热电材料的性能
13:45-14:00	B-07	赵鹏 (燕山大学)	具有优异热电性能和机械性能的多孔 BiSbTe 合金
14:00-14:15	B-08	石樊帆 (中科院宁波材料技术与工程研究所)	Enhanced thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ composite
14:15-14:30	B-09	裴俊 (清华大学)	高压力下 SPS 烧结 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 的热电性能
14:30-14:55	B-10	裴艳中 (同济大学)	热电性能无损测试技术与服务
14:55-15:10	B-11	杨晓凤 (河北大学)	不同溶剂湿取球磨颗粒对 P 型碲化铋基热电性能的影响
15:10-15:25	B-12	闫健 (合肥工业大学)	局域纳米化 PbTe 热电性能研究

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

15:25-15:40 茶歇			
会场主席：裴艳中 / 唐国栋			
15:40-16:05	B-13	杨君友 (华中科技大学)	固相反应调控 SnTe 基材料微结构及其热电性能研究
16:05-16:20	B-14	郭旭明 (四川大学)	铋掺杂的碲化锡和硒化锡合金的热电输运性质
16:20-16:35	B-15	陈志禹 (四川大学)	协同调控输运性质提升 SnTe 合金热电性能
16:35-17:00	B-16	王超 (河南大学)	能带结构和声子散射调控提升 SnTe 基热电材料的性能
17:00-17:15	B-17	李爽 (南京理工大学)	SnTe 热电材料的能带调控及微结构设计
17:15-17:30	B-18	郭逢凯 (哈尔滨工业大学)	In-Li 共掺杂协同提高 SnTe 输出功率密度和转化效率
17:30-17:45	B-19	张强 (中科院宁波材料技术与工程研究所)	AgBiSe ₂ 对 SnTe 热电性能的多重协同调控
17:45-18:00	B-20	李煜 (深圳大学)	二维热电材料的调控方法与机理研究
晚餐			

08:30-18:00, 10月13日, 星期二			
时间	编号	报告人	题目
会场主席：骆军			
08:30-08:55	B-21	唐新峰 (武汉理工大学)	Cu₂Se/BiCuSeO 复合材料化学稳定性与热电性能的协同优化
08:55-09:10	B-22	王韬 (中科院上海硅酸盐研究所)	新型铜基碲化物 Cu ₃ RTe ₃ (R=Y, Sm, Dy, Er) 的制备与热电性能研究
09:10-09:25	B-23	王博诣 (中国石油大学)	Cu ₃ SbSe ₄ 基热电材料的能带工程及缺陷工程

09:25-09:50	B-24	唐国栋 (南京理工大学)	纳米锡基硫族化合物设计与热电性能优化
09:50-10:05	B-25	李地 (中科院合肥物质科学研究院)	对 Cu_3SbSe_4 热电性能的调控
10:05-10:20 茶歇			
会场主席: 徐桂英 / 赵立东			
10:20-10:45	B-26	何佳清 (南方科技大学)	Ultralow Lattice Thermal Conductivity in Quasi-2D “Liquid-like” AgCrSe_2 Thermoelectric Materials
10:45-11:00	B-27	赵云山 (南京师范大学)	Low-symmetry PdSe_2 for High Performance Thermoelectric Applications
11:00-11:15	B-28	何文科 (北京航空航天大学)	High thermoelectric performance in low-cost SnS crystals
11:15-11:40	B-29	昂然 (四川大学)	SnTe 材料热电性能增强策略
11:40-11:55	B-30	秦炳超 (北京航空航天大学)	Ultrahigh Average ZT Realized in p-type SnSe Crystalline Thermoelectrics through Producing Extrinsic Vacancies
11:55-12:10	B-31	蔡剑锋 (中科院宁波材料技术与工程研究所)	Investigating the thermoelectric performance of n-type SnSe : the synergistic effect of NbCl_5 doping and dislocation engineering
12:10-13:20 午餐			
会场主席: 昂然 / 姚琴			
13:20-13:45	B-32	隋解和 (哈尔滨工业大学)	电子晶体 - 声子玻璃: 方钴矿和 Zintl 相
13:45-14:00	B-33	夏盛清 (山东大学)	单层结构的锑基 Zintl 相热电材料
14:00-14:15	B-34	谢亮军 (哈尔滨工业大学)	Mg 掺杂 Sb_2Te_3 基半导体的热电性能
14:15-14:30	B-35	姚洪浩 (哈尔滨工业大学(深圳))	空位有序排列引起 Eu_2ZnSb_2 基 Zintl 相热电材料的电子结构转变

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

14:30-14:55	B-36	吴立明 (北京师范大学)	一些特殊化学结构对热电材料性能的影响
14:55-15:10	B-37	陈杰 (四川大学)	开发具有多级结构的多孔 n 型 β -Ag ₂ Se 作为室温热电材料
15:10-15:25	B-38	高春梅 (深圳大学)	高性能有机小分子 / 碳纳米管复合热电材料的制备与表征
15:25-15:40 茶歇			
会场主席: 周敏 / 李慧			
15:40-16:05	B-39	赵立东 (北京航空航天大学)	Carrier mobility does matter to enhance thermoelectric performance
16:05-16:20	B-40	张朝华 (深圳大学)	Ge 空位调控提升 GeTe 基合金的热电性能
16:20-16:35	B-41	陈硕 (武汉理工大学)	通过空位基缺陷调控在 Ge ₉ Sb ₂ Te _{12-x} 中实现高热电性能
16:35-16:50	B-42	王德壮 (南京工业大学)	Se 掺杂 Ge _{0.99} Bi _{0.05} Te 热电材料热电性能研究
16:50-17:15	B-43	谭刚健 (武汉理工大学)	PbSe 材料的能带结构及热电性能优化
17:15-17:30	B-44	陈钟 (云南师范大学)	Pb 熔剂法制备单晶 PbTe 及载流子调制对其电传输性能的影响
17:30-17:45	B-45	张雪梅 (中科院固体物理研究所)	PbTe 基化合物中缺陷行为对热电性质的影响
17:45-18:00	B-46	吴怡萱 (同济大学)	晶格应变调控提高 PbTe 热电性能
会议晚宴 (清水平台) 18:30-20:30			
08:30-12:10, 10月14日, 星期三			
时间	编号	报告人	题目
会场主席: 谭刚健			
08:30-08:55	B-47	葛振华 (昆明理工大学)	硫化铋基热电材料的微观结构调控与性能优化

08:55-09:10	B-48	肖钰 (北京航空航天大学)	Strategies to enhance thermoelectric performance in n-type lead chalcogenides through optimizing carrier mobility
09:10-09:25	B-49	侯正浩 (北京航空航天大学)	Boosting thermoelectric performance of n-type PbS through synergistically integrating in resonant level and Cu dynamic doping
09:25-09:50	B-50	李慧 (中科院上海硅酸盐研究所)	通过功能基元共聚调控化学掺杂和热电性能
09:50-10:05	B-51	陈婷婷 (山东大学)	微波水热法快速制备 n 型碲化铅合金及其性能的研究
10:05-10:20 茶歇			
会场主席：隋解和 / 葛振华			
10:20-10:45	B-52	周敏 (中科院理化技术研究所)	高熵热电材料研究
10:45-11:00	B-53	罗裕波 (华中科技大学)	High Thermoelectric Performance in the New Cubic Semiconductor AgSnSbSe_3 by High Entropy Engineering
11:00-11:15	B-54	刘志愿 (安徽工业大学)	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液对 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料电和热输运性能的协同优化
11:15-11:40	B-55	刘国强 (中科院宁波材料技术与工程研究所)	自旋热力学熵在 GeMnTe_2 中诱导的反常热电输运特性
11:40-11:55	B-56	罗鹏飞 (上海大学)	$\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ 的球磨制备和电热输运性能研究
11:55-12:10	B-57	张敏 (武汉理工大学)	MBE 生长 Bi_2Te_3 单晶薄膜点缺陷结构及电输运性能研究
12:10-13:30 午餐			
14 日下午, 全体大会			

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

第十二次中国热电材料及应用学术会议 C会场日程（7层，巴黎厅）

10:40-18:00, 10月12日, 星期一			
时间	编号	报告人	题目
会场主席: 张挺			
10:40-11:05	C-01	刘玮书 (南方科技大学)	离子热电凝胶材料
11:05-11:20	C-02	兰金叻 (北京化工大学)	聚3,4-乙烯二氧噻吩/碳纳米管/细菌纤维素热电材料的制备与性能研究
11:20-11:35	C-03	张鉴炜 (国防科技大学)	透明可拉伸聚合物离子热电薄膜
11:35-11:50	C-04	季飞飞 (北京航空航天大学)	高取向因子的碲化铋基薄膜的制备以及性能表征
11:50-13:20 午餐			
会场主席: 王淑芳 / 刘玮书			
13:20-13:45	C-05	李国栋 (中科院物理研究所)	热电器件应用介绍, 从芯片集成构筑到宏观系统研发
13:45-14:00	C-06	王雪 (山东大学)	高功率多层片式热电转换器件
14:00-14:15	C-07	朱康 (南方科技大学)	热电转换技术系统层面的性能评价及设计方法
14:15-14:40	C-08	徐桂英 (北京科技大学)	垂直于梯度温场的PNP突变异质结的热电性能
14:40-14:55	C-09	孙宜阳 (中科院上海硅酸盐研究所)	Thermodynamics, kinetics and electronic properties of point defects in β -FeSi ₂
14:55-15:10	C-10	吴波 (东华大学)	基于无机薄膜材料的高性能低温差发电柔性热电器件
15:10-15:25	C-11	李均钦 (深圳大学)	国产带手套箱全自动放电等离子烧结系统简介

15:25-15:40 茶歇			
会场主席：蔡克峰 / 李国栋			
15:40-16:05	C-12	张挺 (中科院工程热物理研究所)	柔性热电纤维
16:05-16:20	C-13	魏天然 (上海交通大学)	二维结构 InSe 单晶半导体的超常塑性与热电性能
16:20-16:35	C-14	王亚龙 (北京航空航天大学)	有机热电材料构筑三维结构温度 / 压力二元传感器
16:35-16:50	C-15	管鑫 (国防科技大学)	高塞贝克系数和功率因子的热电高分子薄膜
16:50-17:15	C-16	陈少平 (太原理工大学)	镁基温差发电器件界面物质运输和性能优化
17:15-17:30	C-17	尹力 (哈尔滨工业大学 (深圳))	适用于 N 型 Mg_3Sb_2 基热电材料的可靠连接设计
17:30-17:45	C-18	杨佳伟 (中科院物理研究所)	关于铋化镁基制冷器件的探索与研究
17:45-18:00	C-19	邵和助 (温州大学)	二维材料 GeP_3 的声子输运研究
晚餐			
08:30-18:00, 10月13日, 星期二			
时间	编号	报告人	题目
会场主席：王瑶			
08:30-08:55	C-20	蔡克峰 (同济大学)	高性能 Ag_2Se 基柔性热电薄膜的研究进展
08:55-09:10	C-21	梁佳晟 (中科院上海硅酸盐研究所)	Ag_2S 基室温塑性材料的热电性能优化及器件制备
09:10-09:25	C-22	虞珂 (西安交通大学)	低热导率 Ag_2Se 基热电材料的制备

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

09:25-09:50	C-23	梁子骐 (复旦大学)	n-型热电纳米复合材料及柔性元件的研究
09:50-10:05	C-24	秦晓英 (中科院固体物理所)	N型 Bi ₂ Te ₃ 基纳米复合体系热电性能研究
10:05-10:20 茶歇			
会场主席: 姜鹏 / 马红安			
10:20-10:45	C-25	祝薇 (北京航空航天大学)	基于快速脉冲激光刻蚀图案化成型的面外型薄膜热电发电器件
10:45-11:00	C-26	唐昊 (武汉理工大学)	一种可穿戴式微型 Bi ₂ Te ₃ 基热电发电器件的制备与表征
11:00-11:15	C-27	侯成义 (东华大学)	面向服装应用的热电原理可穿戴器件
11:15-11:40	C-28	葛炳辉 (安徽大学)	长程有序和短程有序在缺陷的 19 电子半赫斯勒合金中的共存
11:40-11:55	C-29	宁岁婷 (武汉大学)	静水压下拓扑半赫斯勒化合物 LaPtBi 的高热电性能
11:55-12:10	C-30	黄辉 (中科院上海硅酸盐研究所)	ZrCoSn 基 Heusler 化合物的制备与热电性能研究
12:10-13:20 午餐			
会场主席: 柏胜强 / 张勤勇			
13:20-13:45	C-31	姜鹏 (中科院大连化学物理研究所)	SrTiO ₃ 热电性能的深度学习
13:45-14:00	C-32	张萍 (西北工业大学)	钛酸锶基热电材料的还原退火机理研究
14:00-14:15	C-33	吴昊 (南京工业大学)	Pr 位掺杂 Sr 对于 Pr ₂ CoFeO ₆ 热电性能的调控
14:15-14:30	C-34	赵洋 (中科院金属研究所)	Decoupling phonon and carrier scattering at carbon nanotube/BiTe interfaces for improved thermoelectric performance
14:30-14:55	C-35	桑夏晗 (武汉理工大学)	原子尺度精细结构表征方法在热电 / 热电磁材料研究中的应用

14:55-15:10	C-36	孙彦东 (清华大学)	使用能量密度谱 (SED) 方法研究材料的非谐性对位错 - 声子散射的影响
15:10-15:25	C-37	程睿 (武汉理工大学)	PbS 的 IIIA 族元素掺杂机理及其热电性能影响规律研究
15:25-15:40 茶歇			
会场主席: 樊希安 / 张东波			
15:40-16:05	C-38	柏胜强 (中科院上海硅酸盐研究所)	热电器件的设计优化
16:05-16:20	C-39	梁森浩 (西安交通大学)	温差发电器件数值建模与仿真方法
16:20-16:35	C-40	耿慧远 (哈尔滨工业大学)	方钴矿材料表面金属化及连接技术
16:35-17:00	C-41	王瑶 (北京航空航天大学)	柔性热电材料及在柔性电子器件中的应用
17:00-17:15	C-42	唐可琛 (武汉理工大学)	基于可穿戴设备的微型热电器件的全参数分析和优化设计
17:15-17:30	C-43	孙婷婷 (东华大学)	面向可穿戴应用的全纤维基热电材料及热电器件
17:30-17:45	C-44	刘一杰 (哈尔滨工业大学 (深圳))	高效柔性可穿戴温差发电模块作为即时能量供给
17:45-18:00	C-45	李效民 (中科院上海硅酸盐研究所)	努力建设国际一流学术期刊
会议晚宴 (清水平台) 18:30-20:30			
08:30-12:10, 10月14日, 星期三			
时间	编号	报告人	题目
会场主席: 徐波			
08:30-08:55	C-46	仇鹏飞 (中科院上海硅酸盐研究所)	类液态热电材料的稳定性研究和器件开发

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

08:55-09:10	C-47	鄢永高 (武汉理工大学)	3D 打印技术在热电材料制备和结构控制中的应用
09:10-09:35	C-48	樊希安 (武汉科技大学)	5G 光模块用 Micro-TEC 器件的开发与全球产业现状
09:35-09:50	C-49	毛俊 (休斯顿大学)	热电制冷技术与新型热电制冷材料探索
09:50-10:05	C-50	苏贤礼 (武汉理工大学)	Zn 掺杂 BiSbTe 合金缺陷结构和热电性能研究
10:05-10:20 茶歇			
会场主席：仇鹏飞 / 梁子骐			
10:20-10:45	C-51	马红安 (吉林大学)	氧化物热电材料的高温高压制备与性能优化
10:45-11:00	C-52	韩广 (重庆大学)	硫族化物 / 低维碳纳米复合材料的可控构筑与热电性能调控
11:00-11:15	C-53	陶振华 (武汉理工大学)	BiSbTe 基热电磁复合材料的异质界面反应及其影响
11:15-11:40	C-54	蒋丰兴 (江西科技师范大学)	新型 PEDOT 基柔性材料的热电性能
11:40-11:55	C-55	范曾 (大连理工大学)	高电导率、超柔性 PEDOT : PSS 热电纤维的连续制备及可穿戴应用
11:55-12:10	C-56	王雷 (深圳大学)	新型 P 型聚合热电材料的研究
12:10-13:30 午餐			
14 日下午, 全体大会			



大会报告摘要

K-01

ZT & Beyond?

赵新兵
浙江大学

两个世纪以来，围绕提高热电材料的优值 zT ，众多先驱进行了长期探索和研究，并获得了以“半导体热电材料”为代表的重大突破。近二十年来，本领域研究发展迅速，特别是在学术论文的增长和跨学科交流方面表现突出。

“ZT & Beyond?”是本领域同行交流的重要微信群之一。其中 zT 是表征材料热电性能的指标，提高 zT 值也是本领域研究工作的最重要的一个目标。但是，一方面， zT 的提高必然是建立在关键科学问题突破的基础上的；另一方面，提高 zT 的最终目的显然是为了使热电材料获得更有效的应用。为此，本报告将就围绕科学问题的“超越性”基础研究和围绕增量市场的“超越性”应用研究展开讨论。重点介绍以缺陷工程为代表的超越热电性能导向的一些基础研究工作，和以小温差环境能量收集技术为代表的超越转换效率面向新增应用技术领域的研究工作。

K-02

基于材料基因组方法的热电材料研究

史迅¹，陈立东¹，魏天然²
¹中国上海硅酸盐研究所；²上海交通大学

加快推进新型高性能热电能量转换材料研发、高效热电器件研制和应用研究，对于优化我国能源结构、提高能源利用率具有重要意义。“材料基因工程”以变革传统“试错法”材料研究模式为主要目标，融合材料计算、实验和数据科学，为热电材料研究提供了理性化、高通量研发新模式。开展基于材料基因工程的热电材料高通量研究和应用示范，提高热电材料的筛选和设计效率，缩短从材料到器件的全链条研发周期，具有重要的科学意义和社会经济价值。在国家重点研发计划的资助下，经过两年的努力，我们聚焦热电能量转换材料的高通量设计与应用示范，开发兼具速度与精度的电热输运高通量算法和软件系统，发展热电材料高通量制备与多参数快速表征技术，进行新型热电材料的高通量筛选，构建电热输运构效关系“基因谱图”，开展热电材料的结构调控与性能优化，研制高效热电器件并开展应用示范研究。本报告简略说明国内基于材料基因组方法的热电材料研究现状，重点介绍在热电材料的高通量计算、高通量制备与功能基元导向的性能优化等方面取得的系列创新性成果。

K-03

Thermoelectric Cooling vs. Power Generation

Zhifeng Ren

Department of Physics and Texas Center for Superconductivity (TcSUH), University of Houston, Houston, TX 77204, USA

Bi_2Te_3 -based p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_3$ have been the only materials used for thermoelectric cooling for more than five decades. Even though the progress on advancing the thermoelectric figure-of-merit (ZT) has been significant since 2008 especially the materials with peak ZT at high temperatures, materials with high ZT around room temperature are very rare. Nanostructure approach has played the most important role for enhancing the ZT of all the materials including Bi_2Te_3 -based p- and n-type, but applications using them is yet to come due to a variety of reasons. Up to now,

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

besides Bi_2Te_3 -based ones, the only reported other promising materials at near room temperature are p-type MgAgSb with ZT of ~ 0.8 and n-type Mg_3Bi_2 with ZT of ~ 0.7 . In this talk, I will present an overview of the materials at near room temperature and their applications for both cooling and power generation.

Zhifeng Ren is the M. D. Anderson Chair Professor of Physics and the Director of the Texas Center for Superconductivity at the University of Houston (TcSUH). He received his BS in 1984 from Xihua University (formerly Sichuan Institute of Technology), MS in 1987 from Huazhong University of Science and Technology, and PhD in 1990 from the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences. His research has been on thermoelectrics, BAs for high thermal conductivity, enhanced oil recovery, water splitting for H_2 generation, heated filters for catching and killing SARS-CoV-2 causing COVID-19 pandemic, carbon nanotubes, solar absorbers, flexible transparent conductors, superconductors, etc.



K-04 Magnetic-field-enhanced Thermoelectric Performance in the Topological Material Cd_3As_2

Xianhui Chen

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Department of Physics, and Key Laboratory of Strongly-coupled Quantum Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Thermoelectric performance is usually improved by energy band engineering and phonon engineering in the semiconductors with narrow energy gap. However, the improvement of thermoelectric performance brought by energy band engineering and phonon engineering seems to be close to stagnation. As a consequence, new concepts and methods are urgently needed to bring new change in the field of thermoelectrics. Here, we use strong magnetic field to greatly improve the thermoelectric performance in the topological Dirac semi-metal of Cd_3As_2 . The highest figure of merit ZT reaches 1.24 around 450 K, enhanced by external magnetic field of 9 Tesla in Cd_3As_2 single crystals. The dramatic enhancement of ZT can be attributed to the large increment of the Seebeck coefficient and the rapid suppression of Lorenz number by the magnetic field, which is related to the linear energy band dispersion and high mobility in Cd_3As_2 . Magnetic-field enhanced thermoelectric performance in topological materials attracts attention in the thermoelectric research. Our results will open up a new direction for searching new thermoelectric materials and provide new ideas to improve thermoelectric properties. In addition, we also find that bipolar effect and Dirac fluid behavior caused by Dirac gap characteristics of Cd_3As_2 hinder the further increment of ZT at high temperature, which is needed to be overcome for searching excellent thermoelectric performance in topological quantum systems. By increasing the carrier concentration, the bipolar effect and Dirac liquid behavior are effectively suppressed. Our work indicates that reducing the contributions from the bipolar effect and Dirac liquid to the thermal conductivity could be crucial to improve the thermoelectric performance of quantum topological materials due to the existence of the gapless feature.

K-05

压电 / 热电二元触觉传感电子皮肤

朱鹏程, 王亚玲, 王瑶, 祝薇, 邓元
北京航空航天大学杭州创新研究院, 杭州

如何构筑基于热电材料的面外型器件, 并集成到柔性多功能电子器件中, 成为一大挑战; 同时, 实现

电子皮肤对外界多种刺激信号的独立响应依然是当前柔性传感器发展所面临的难点。论文报道了一种三维垂直结构的压力/温度二元触觉传感阵列电子皮肤，器件的全新结构设计和所基于的压-电/热-电能源转化原理，赋予了电子皮肤压力和温度独立响应、互无干扰及主动传感的特点，且温度响应迅速（0.37 s）、灵敏度高（109.4 $\mu\text{V/K}$ ）、在宽压力范围内（100 Pa-20 kPa）都保持高灵敏度；在高湿度环境、一定的拉伸/弯曲应变状态下均能保持传感功能，稳定性、可靠性高。该电子皮肤基于全有机压电 P(VDF-TrFE) 薄膜和热电 PANI 基复合材料。为实现器件三维结构构筑，首先发展了基于 PANI 复合薄膜的三维体材料，再结合激光对压电聚合物图案化加工与丝网印刷电极工艺，实现了二元触觉传感阵列电子皮肤。通过巧妙的电极连接设计，不但实现了器件集成，更实现了基于压-电/热-电能量转化原理产生的电压独立输出，有限元计算模拟了传感器中温场和电势分布。该电子皮肤在实际应用场景中展现出优异的触觉主动传感功能，对压力和温度信号能准确辨别、互无干扰，且功能的实现均无需外加电源。

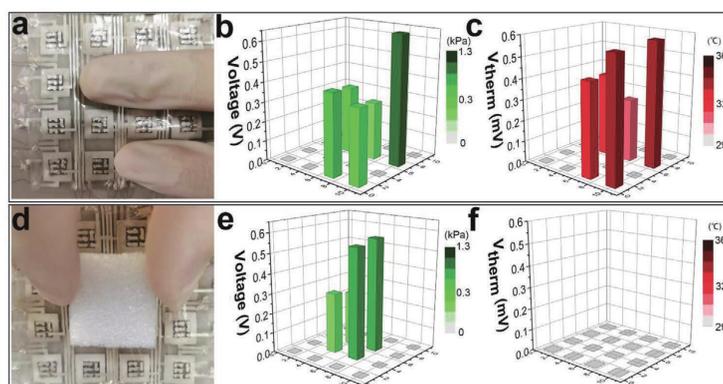


图 1. 传感阵列对外界微小刺激的准确响应及空间分辨

I A 分会场报告摘要 (A01-A57) I

A-01

几种新型热电半导体单晶生长技术创新研究

金敏¹, 蒋俊², 裴艳中³, 史迅⁴

¹上海电机学院, 材料学院, 上海 201306; ²中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;

³同济大学, 材料科学与工程学院, 上海 201804; ⁴中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

热电半导体单晶因在揭示材料本征性能、结构特征及各向异性等方面具有非常重要的研究价值而逐渐成为人们广泛关注的对象。本工作将从材料制备角度出发, 简要介绍几种新型热电单晶的生长研究, 包括 SnSe、InSe、GeTe、Ag₈SnSe₆ 及 Mg₃Sb₂ 等单晶。热电材料的基本特征之一是通常具有非常低的热导率, 而正是这个人们所极致追求的低热导率却为单晶生长带来了巨大障碍。为有效获得高质量大尺寸单晶材料, 需针对不同体系材料的物理化学特性, 优选合适的晶体生长方法, 并进行工艺参数调控, 为单晶制备创造良好结晶条件。比如, 开发的水平法、液相法和液封法等技术有效抑制了晶体生长过程中的热应力和机械应力, 克服了 SnSe 易解理解裂的难点, 成功获得了迄今最大尺寸的 SnSe 单晶材料。再比如, 为制备准化学计量比的 InSe 单晶, 依据相图特点, 通过设计偏化学剂量比原始组分, 并依托坩埚下降技术, 成功完成包晶转换, 制备出了摩尔比为 In:Se= 1:1 的大尺寸单晶。还有, 针对 Ag 基硫银锗矿材料金属离子高温下剧烈迁移的难点, 通过设计合适的温度梯度, 利用坩埚下降法生长出了包含大单晶颗粒的 Ag₈SnSe₆ 材料。总体而言, 本报告介绍的几种晶体生长方法及相关技术创新手段对日后本领域研究人员制备热电半导体单晶具有切实可行的参考价值。

A-02

n 型和 p 型 Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 热电材料的性能优化

胡利鹏

深圳大学材料学院, 518060

历史上, Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 一直是室温附近性能最好的 p 型热电材料。然而, 窄带隙导致的双极扩散效应, 不利于其获得高的平均 zT_{ave} 值。在窄带隙半导体中, 深能级一般不利于载流子传输。我们研究发现, In 掺杂诱导的深能级在 p 型 Bi_{1.5}Sb_{1.5}Te₃ 中可以有效调控少子。我们在伪三元 Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-In₂Te₃ 相图中, 研究了两个成分系列: Bi_{0.475-x}Sb_{1.525}In_xTe₃ (x 系列) 和 Bi_{0.475}Sb_{1.525-y}In_yTe₃ (y 系列)。在 x 系列中, In 掺杂诱导的施主和受主深能级、增加的带隙及导带有效质量, 弱化了 Seebeck 系数和温度的依赖关系, 并大幅降低了双极扩散热导率。进一步掺杂微量的 Cu 作为受主浅能级, 实现多数载流子浓度的优化。通过深浅能级的交互作用, p 型 Bi_{0.396}Sb_{1.525}In_{0.075}Cu_{0.004}Te₃ 的最高 zT 值在 390 K 达到了 1.61, 平均 zT_{ave} 值在 300 K 和 500 K 之间达到了 1.47。这些结果证实了深能级在窄带隙半导体中对少子的调控作用。

长期以来, 限制 V₂VI₃ 基器件发展的主要因素是 n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x 的 zT 值远低于 p 型 Bi_{2-x}Sb_xTe₃。我们发展了高性能 n 型 Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 代替主流的 n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x。实现高热电性能的原因如下: (i) 通过调控 Sb 含量, 多余反位缺陷产生的空穴可以部分补偿类施主缺陷产生的电子, 实现电子浓度的优化; (ii) 导带简并度由 Bi₂Te₃ 和 Bi₂Te_{3-x}Se_x 合金的 2 增加到了 Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 合金的 6, 有利于获得高的 Seebeck 系数; (iii) Bi-Sb 之间大的原子质量差以及小的原子尺寸差, 在获得低晶格热导率的同时, 可保持得体的载流子迁移率。最终, n 型 Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te₃ 的最大 zT 值在 330 K 达到了 1.0, 高于商业化的 n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x 和流行的 Mg₃Sb₂。技术上, 基于 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 和 n 型 Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te₃ 组成的热电器件具有更匹配的热膨胀系数和机械强度, 有利于器件的长期服役。这些成果均证明 n 型 Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 可以作为主流 n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x 的替代物。



A-03

高效层间电荷释放实现层状热电材料性能优化

朱豪, 李周, 赵晨曦, 肖翀

安徽省合肥市金寨路 96 号, 中国科学技术大学, 230026

超晶格材料通常具有本征高 Seebeck 系数和低晶格热导率, 因而引起了极大的研究兴趣。然而其本征低电导率限制了这类材料的热电性能。这种本征低电导率主要受制于层内电荷受限和层间电荷输运受阻等原因造成的本征低载流子浓度, 因而如何改善上述弊端实现层间电荷高效输运、显著提升载流子浓度也就成了优化其热电性能的关键问题。我们提出了一种“高效层间电荷释放”的实验策略, 通过引入高浓度非本征电荷和构筑层间电荷传输通道促进受限电荷的充分释放, 以期有效提升该类材料的载流子浓度。与此同时, 显著提升的载流子浓度还会引发费米能级下移, 激活多重简并价带, 提高有效质量和 Seebeck 系数。以层状超晶格 BiCuSeO 为例, 通过结合 Bi-Cu 阳离子双空位与 Pb 掺杂, 实现了该体系高效的层间电荷释放和热电性能的优化。Bi-Cu 双空位为层间电荷转移提供了通道, 在此基础上, Pb 掺杂又引入了大量的非本征电荷, 提高了 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层的电荷密度, 协同实现了电荷密度差导向的高效层间电荷输运。这使得材料的载流子浓度提高了两个数量级, 并显著提升了材料在整个工作温区的电导率。与此同时, 增大的载流子浓度使得材料的费米能级朝价带移动, 激活了多重费米口袋, 进而增大了材料在相同载流子浓度下的 Seebeck 系数。在热学性能方面, 共掺杂缺陷产生的强烈声子散射, 大幅降低了晶格热导率。综和电、热输运性能, 材料的热电优值得到了显著的提高, Bi-Cu 双空位与 Pb 共掺杂 $\text{Bi}_{0.90}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.96}\text{SeO}$ 材料的热电优值得达近 1.4。这种基于多缺陷共掺杂推动的高效层间电荷释放策略为设计、调控热电材料的电学输运性能提供了新的启发。

A-04

近室温菱方 $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ 热电材料

卜中林, 裴艳中

同济大学, 上海市嘉定区曹安公路 4800 号, 201804

热电 GeTe 合金由于其非凡的热电性能, 重新燃起研究者对其研究乐趣。GeTe 沿立方结构 [111] 方向的位移相变, 使其晶体结构从高温的立方高对称结构变化为低温的菱方低对称结构, 这种晶体结构对称性的降低导致 GeTe 价带发生劈裂。这为调控不同价带之间的能量差实现价带重组, 优化能带简并度实现高热电性能提供可操作性。由于不同程度的 [111] 位移相变对价带能量的影响不同, 通过控制 GeTe 晶体结构轴间夹角为调控 GeTe 热电性能提供新的自由度。本工作揭示了这一概念并认识到其在实现近室温高热电性能具有至关重要的作用。近室温对于热电发电 / 制冷应用是一个极其重要的温区, 目前除了传统商业 Bi_2Te_3 以外, 很少有其他材料可供选择。在本工作中, 通过从 $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ 固溶体高温单相区淬火, 得到轴间夹角连续变化的材料, 并且 PbTe 固溶同时优化了电性能和热性能, 在电性能方面由于 Ge 空位形成能的增加实现载流子浓度的优化, 同时热性能由于引入大量点缺陷增强声子散射实现晶格热导率的降低。最终, 在 200-350 K 温区范围实现了与商业 Bi_2Te_3 合金具有竞争力的热电性能, 且高于其他已知的 p 型热电材料。

A-05

SiO_2 掺杂 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 压敏瓷的闪烧制备及电学性能探究

彭湃、梅运柱、牛敬朋、徐东

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山, 243002)

Email: frank@shu.edu.cn

在传统的陶瓷烧结工艺中, 较高的烧结温度会造成挥发性元素 (如 Bi 元素) 的损失, 并且由于烧结时间长可能会引起晶粒异常生长。因此, 如何在短时间内且低温下制备出高性能的 ZnO 基压敏陶瓷是一项

很有价值的工作。本文利用恒温闪烧技术在 850 °C 恒温条件下, 2 min 内制备了致密度超过 97% 的 ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-xSiO₂ (x= 0, 1, 2, 3 wt.%) 压敏瓷, 并探究了不同 SiO₂ 掺杂量对陶瓷样品的微观结构和电学性能的影响。通过黑体辐射模型估测闪烧过程中实际样品温度。由于 SiO₂ 的掺杂, X 射线衍射 (XRD) 图谱显示有许多二次相的生成。SEM 图显示, 样品的平均晶粒尺寸随着 SiO₂ 掺杂含量的增加而减小, 且结构更加均匀。SiO₂ 掺杂对压敏瓷电性能的提升主要是因为 SiO₂ 可与 Bi₂O₃ 作用形成玻璃相, 增强了液相对晶粒边界的润湿作用, 促进了晶界势垒的形成并提高了势垒高度。此外, 在冷凝过程形成的尖晶石相钉扎于晶界处, 减少了晶粒尺寸, 均为压敏瓷电学性能的提升做出了贡献。SiO₂ 掺杂含量为 2 wt.% 的 ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-xSiO₂ 压敏陶瓷表现出优异的综合电性能, 其非线性系数为 24.5, 阈值电压为 385Vmm⁻¹, 漏电流为 11.8 μA。

关键词: 闪烧, SiO₂ 掺杂, ZnO 基压敏瓷, 电性能

参考文献

- 【1】Wong J, Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics, J. Appl. Phys. 1980, (51), 4453-4459.
- 【2】Szwagierczak D, Kulawik J, Skwarek A, Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors, J. Adv. Ceram. 2019. (8), 408-417.
- 【3】傅正义, 季伟, 王为民. 陶瓷材料闪烧技术研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9), 12111-12119.
- 【4】Xu D, Shi LY, Wu ZH, et al., Microstructure and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics by different sintering processes, J. Eur. Ceram. Soc. 2009, (29), 1789-1794.
- 【5】Liu FH, Xu GJ, Duan L, et al., Influence of B₂O₃ additives on microstructure and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-based varistors, J. Alloy. Compd. 2011, (509), 56-58.
- 【6】段雷, 许高杰, 王永晔, 等. SiO₂ 掺杂量对氧化锌压敏电阻性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2009(s1), 215-218.
- 【7】Ott A, Lorenz A, Harrer M, et al., The Influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ on the Electrical Properties of ZnO-Based Varistors, J. Electroceram. 2001, (6), 135-146.
- 【8】Kim ED, Kim CH, Oh MH, Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistor, J. Appl. Phys. 1985, (58), 3231-3235.
- 【9】Ezhilvalavan S, Kutty TRN, Dependence of non-linearity coefficients on transition metal oxide concentration in simplified compositions of ZnO+Bi₂O₃+MO varistor ceramics (M= Co or Mn), J. Mater. Sci-Mater. El. 1996, (7), 137-148.
- 【10】Xu D, Cheng XN, Zhao GP, et al., Microstructure and electrical properties of Sc₂O₃-doped ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics, Ceram. Int. 2011, (37), 701-706.
- 【11】朱思宇, 熊政伟, 曹林洪, 等. 氧化锌压敏陶瓷的微波烧结工艺研究 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38(1), 49-55.
- 【12】Jiang F, Peng ZJ, Zang YX, et al., Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials, J. Adv. Ceram. 2013, (2), 201-212.
- 【13】Kanai H, Imai M, Effects of SiO₂ and Cr₂O₃ on the formation process of ZnO varistors, J. Mater. Sci. 1988, (23), 4379-4382.
- 【14】Kim YH, Kawamura H, Nawata M, The effect of Cr₂O₃ additive on the electrical properties of ZnO varistor, J. Mater. Sci. 1997, (32), 1665-1670.
- 【15】Bernik S, Daneu N, ReNik A, Inversion boundary induced grain growth in TiO₂ or Sb₂O₃ doped ZnO-based varistor ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 2004, (24), 3703-3708.
- 【16】Khafagy AMH, El-Rabaie SM, Dawoud MT, et al., Microhardness, microstructure and electrical

properties of ZVM ceramics, J. Adv. Ceram. 2014, (3), 287-296.

【 17 】 Szwagierczak D, Kulawik J, Skwarek A, Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors, J. Adv. Ceram. 2019, (8), 408-417.

【 18 】 Cologna M, Rashkova B, Raj R, Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C , J. Am. Ceram. Soc. 2010, (93), 3556-3559.

【 19 】 Jha SK, Terauds K, Lebrun J, Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia, J. Am. Ceram. Soc. Jap. 2016, (124), 283-288.

【 20 】 Qin W, Yun J, Thron AM, et al., Temperature Gradient and Microstructure Evolution in AC Flash Sintering of 3 mol% Yttria-Stabilized Zirconia, Mater. Manuf. Process. 2016, (32), 549-556.

【 21 】 Zhang J, Wang ZH, Jiang TZ, et al., Densification of 8 mol% yttria-stabilized zirconia at low temperature by flash sintering technique for solid oxide fuel cells, Ceram. Int. 2017, (43), 14037-14043.

【 22 】 Guan LL, Li J, Song XW, et al., Graphite assisted flash sintering of Sm₂O₃ doped CeO₂ ceramics at the onset temperature of 25 °C , Scripta. Mater. 2019, (159), 72-75.

A-06

电声相互作用与电热输运性质

杨炯, 奚晋扬, 丁锦程, 刘长东, 张一鸣, 王子雨

上海大学材料基因组工程研究院, 上海, 200444, 中国

电声相互作用是材料的本征属性之一。对于热电材料来说, 电声相互作用在材料的电、热等输运性质方面都有重要的影响。在本次报告中, 将在几个体系中分别介绍电声相互作用的多个不同方面的效应。在电声对电输运的影响, 我们以模型体系 ZnS 和 ZnSe 为例。精确电声相互作用计算表明, 对于这两个极性材料的 p 型电输运性质, 极性光学支的散射作用很大, 其对于弛豫时间的影响强于声学声子。另外, 这两个体系价带的三重简并态, 大大增加了价带的谷间散射作用, 不利于高的电输运性质。在电声对热输运方面, ZnS 和 ZnSe 在高载流子浓度下电声相互作用对于晶格热导率有一定的降低作用, 并且降幅随着温度的上升而下降。在二维材料 MoS₂ 和 PtSSe 中, 电声对热导率的降幅相对更大, 在室温和 $6.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的载流子浓度下, p 型的晶格热导率可分别达到 39% 和 78%。PtSSe 大的电声对热的作用来自于其水平对称性破缺带来的大的电声耦合矩阵元, 以及相对高的电子态密度。除了输运性质, 电声相互作用还对材料的电子结构有一定的修正作用, 即电声重整化作用。我们研究了几类简单半导体, 如 Si, C, SiC, 以及热电材料 CoSb₃ 的电声重整化作用, 发现电声相互作用均使这些体系的带隙减小。

A-07

电声重整化对热电方钴矿体系 CoSb₃ 电子结构影响的理论研究

奚晋扬, 王子雨, 杨炯

上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444

半导体材料电子结构的温度相关性对其性质有较大影响, 例如热电性质。我们发展了一套电子 - 声子重整化 (Electron-Phonon Renormalization, EPR) 方法, 同时考虑了温度导致的晶格膨胀和声子引起的原子振动 (包括热振动和零点振动), 并应用在一种热电半导体——方钴矿材料 CoSb₃ 的电子结构温度相关性研究中。这套 EPR 方法, 之前已在如硅、氯化钠等材料上得到了应用, 并通过与其他实验和理论计算对比, 证明了理论模型的合理性。对于方钴矿 CoSb₃, 我们计算发现, 由于价带顶 (Valance Band Maximum, VBM) 随着温度升高而上移, 在 Γ 点的直接带隙随着温度的升高而减小 (在 PBE 泛函水平下, 从 0 K 时的 0.161 eV 到 800 K 时的 0.027 eV)。这一结论被我们光吸收实验所证实。同时, 我们发现第二导带 CB2 (Conduction Band 2, CB2) 与第一导带 CB1 (即导带底, Conduction Band Minimum, CBM) 在约 600

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

K处出现能带的简并汇聚现象，并且通过n型的Yb掺杂能够使该现象发生的温度更低，表明了CoSb₃在高温下具有良好n型热电性质的潜质。进一步通过将EPR效应分解到各个声子模式贡献上，发现CoSb₃中Sb₄环伸缩振动对应的声子Ag模式对带隙变小贡献最大。通过带边电荷密度和能带投影的晶体轨道哈密顿布居分析，发现Sb-Sb反键是VBM主要成分，因此VBM的能级对Sb₄环的变形非常敏感。这导致随温度升高VBM迅速上升，从而带隙减小、电子结构具有强烈的温度相关性。我们的工作揭示了化学键与声子振动影响的电子结构之间的关系，能够加深理解热电材料中的电子结构重整化现象。

A-08

层状材料中异常热输运行行为的第一性原理研究

于晓霞，洪家旺

北京理工大学宇航学院，北京 100081

层状材料中的超低热导率以及热输运的各项异性行为，近期吸引了人们极大的关注。本报告结合第一性原理计算方法和玻尔兹曼输运理论，揭示层状材中镧系收缩效应导致的异常热输运行为和层状材料面内热导率的强各向异性行为。在MNCI(M = Zr, Hf)体系中，发现重元素体系HfNCI在室温下的晶格热导率约为轻元素体系ZrNCI的4倍($4\kappa_{\text{Zr}} \approx \kappa_{\text{Hf}}$)。这种重质量体系热导率大、轻质量体系热导率小的异常导热行为主要是由于HfNCI中镧系收缩效应和质量效应的竞争导致了该体系中声子带隙的增加以及声子散射过程的大幅度减弱。同时我们发现层状材料TiS₃沿层内表现出强的热导率各向异性行为(面内不同方向热导率相差2倍)。第一性原理计算表明，这是其特殊的晶体结构导致了强的原子间作用力以及沿该方向光学声子支陡峭程度的增加。此外，计算结果表明，光学声子对热导率的贡献达到约2/3，远超常见材料中光学声子对热导率的贡献。相关研究增进了我们对层状材料异常热输运行行为的理解，为低热导功能材料性能的调控提供了一定的指导。

A-09

热电材料第一性原理计算方法及适应性

张雨谦，何海龙，纽春萍，吴翊

西安交通大学电气工程学院，西安 710049

多年来，研究者在不断寻找具有更优异性能的新型材料来实现热电器件更高的转换效率，仿真计算作为深入研究的辅助手段，能够提高研究的效率。近年来，随着高水平计算的发展，基于第一性原理的热电材料的电、热输运参数的仿真计算越来越精确化，在大量文献中被证明与实验非常吻合，足以验证其正确性，但目前尚无统一的计算原则，需要根据实际情况选择合适的计算方法。本次报告围绕在第一性原理密度泛函理论的框架下，结合玻尔兹曼输运理论，如何实现热电材料特征参数(塞贝克系数、电导率、电子热导率、晶格热导率)的全面计算展开，讲述计算过程中需要的集成软件类型(DFT计算软件、电学参数求解软件、晶格热导率求解软件)，集成软件实现的输运理论公式，以及计算的大致流程，同时比较不同计算方法的优劣和适用情况，对目前计算过程中的不足和关键之处进行总结。这对于分析热电材料内在输运机理、预测其优化方向、寻找新型高性能热电材料有重要意义。

A-10

MgAgSb等热电材料的第一性原理计算和中子散射研究

王保田¹，张平²，刘鹏飞¹，李西阳³，张俊荣¹，赵怀周³，王芳卫^{1,3}

¹中国散裂中子源，中国科学院高能物理研究所，东莞 523803；²北京应用物理与计算数学研究所，北京 100088；

³北京凝聚态国家实验室，中国科学院物理研究所，北京 100080

热电材料是一种应用前景广阔的新型清洁能源材料，基于热电效应原理能够实现热能和电能的相互转



换, 兼其具有体积小、无噪音、寿命长、不排放污染物质、适用温度范围广等优点, 在能源利用方面具有独特的优势。近年来, 得益于超级计算机的迅猛发展, 越来越多的科研工作者开始在计算机上进行材料的模拟研究。基于密度泛函理论的第一性原理计算在研究热电材料的结构、晶格膨胀、声子谱、声子谱态密度、动力学结构因子、非谐效应等方面可以充分跟中子弹性及非弹性实验结合。

我们采用第一性原理计算结合中国散裂中子源通用粉末衍射谱仪 GPPD、J-PARC 非弹谱仪 AMATERAS、ISIS 非弹谱仪 MARI 对近年来实验合成的具有高热品质因子 ($ZT \sim 1$) 的 $MgAgSb$ 合金进行了研究。我们发现该材料的超低晶格热导主要是由于晶格的局域畸变和声子非谐导致的, 变形的岩盐晶格几乎把横向声学声子散射掉了, 热量主要由径向声学声子来输运, 再加上该材料非常大的光-声子比例, 我们很好地解释了该材料为何具有如此低的热导。另外, 基于第一性原理计算结合玻尔兹曼输运方程, 我们通过元素替换实验合成的层状 Ge_4Se_3Te 晶体研究了六角结构二维材料 $GeSe$ 、 $SnSe$ 和 $PbSe$ 的晶格热导, $PbSe$ 的热导非常低, 在室温条件下约为 $0.26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; 我们研究了层状半导体材料 Bi_2O_2Se 的热输运, 通过对比单层、双层及体材料三种形态, 发现单层 Bi_2O_2Se 由于层内声子振动方向相反会有明显的热耗散, 晶格热导比三维体结构低很多; 我们研究了一种二维半导体材料 SnP_3 , 由于它价带非常平、声子振动无序度高、大的光-声子比例、声学声子很平等特征, p 型掺杂后会具有非常大的 ZT 值 ($ZT \sim 3$); 我们研究了单层 $KAgSe$ 和 $KAgS$, 发现它们具有较大的格林艾森参数、较低的声子群速度和较短的声子散射寿命, 这些特征导致它们具有 0.26 和 $0.33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的超低晶格热导。

A-11 $ZnSe_2$ 中非金属二聚体导致的强非简谐效应和低晶格热导率

贾甜甜^{1,3}, Jesús Carre², 冯真真¹, 郭淑萍¹, 张永胜¹, Georg K.H. Madsen²

¹Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; ²Institute of Materials Chemistry, TU Wien, A-1060 Vienna, Austria; ³Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China

热电材料是可以实现热能与电能直接相互转换的功能材料, 其在解决能源与环境问题方面具有广阔的应用前景。在本研究中, 我们通过求解线性声子玻尔兹曼输运方程, 分别计算了 $ZnSe_2$ 在 0 和 10 GPa 下的晶格热导率。计算结果表明 $ZnSe_2$ 的晶格热导率非常低 (室温下, 其在 0 压下的晶格热导率为 0.69 W/mK), 可以与目前已知的最好热电材料相比拟。通过计算 $ZnSe_2$ 的声子谱, 我们发现它的光学支主要是由两部分组成的: 只由两个 Se 原子组成的 Se-Se 二聚体的拉伸振动贡献的局域高频光学声子和由具有类 rattler 原子性质的 Zn 原子 (特别是 Zn 原子绕 Se-Se 二聚体的旋转振动) 贡献的具有强非简谐效应的低频光学声子。此外, 我们还发现 $ZnSe_2$ 的声学声子中存在一种奇特的现象: 具有相同波矢和相似频率的两条不同横波声学声子支具有明显不同的非简谐效应强度。通过分析它们上的原子振动情况, 我们发现只有当所有原子都沿垂直于 Se-Se 二聚体的成键方向振动时, 相应的横波声学声子支才能具有强的非简谐效应。我们的计算结果表明, 非金属二聚体 (Se-Se) 的存在可以导致 $ZnSe_2$ 材料具有强的非简谐效应和低的晶格热导率。之后, 为了研究 $ZnSe_2$ 的热电性质, 我们还分析计算了它的电学输运性质。我们计算结果表明, $ZnSe_2$ 在价带顶 (VBM) 和导带低 (CBM) 都具有大的费米面复杂因子, 这导致其在 p 型和 n 型掺杂下都具有良好的电学输运性质。低的晶格热导率和良好的电学输运性质, 共同导致了 $ZnSe_2$ 在不同压强下都具有良好的热电性质。我们的工作提出并阐明了 Se-Se 二聚体的存在可以导致 $ZnSe_2$ 具有强非简谐效应和低晶格热导率的物理机制, 该机制可以被用来寻找其它含有类似二聚体或三聚体局域结构的新型高性能热电材料。

A-12

单层 α -BiX (X=P,As,Sb) 热电性能的第一性原理研究

杨伟帆, 李煜

深圳大学材料学院, 深圳市南山区深圳大学丽湖校区 B2-408, 518060

近年来, 热电材料因其能直接将热能和电能相互转换而受到人们的广泛关注。二维 V-V 二元材料是 VA 族元素的内部组合, 可以视为将一个 VA 元素掺杂到另一种 VA 半导体中, 既保留了单元素材料独特的晶体结构, 还能进一步调节电子特性和热电性能。通过理论计算, 许多二维 V-V 二元材料表现出比相应的单元素材料更好的热电性能。结合声子谱计算和分子动力学模拟, 共发现了 20 种 α 或 β 相的二维 V-V 二元材料可以作为独立的二维晶体稳定存在。Kocabas 等人预测了 α 相二维 V-V 二元材料的热导率, 发现 α -BiX (X = P, As, Sb) 具有相对较低的晶格热导率。众所周知, 低导热系数对于高性能热电材料至关重要。同时, 通过先前的工作我们了解到单层 α -BiX 系统具有合适的带隙和复杂的电子能带结构。然而, 对于单层 α -BiX (X = P, As, Sb) 的电输运性质, 仍然缺乏系统的定性研究。为了填补这一空白, 有必要对系统中电子传输的性质进行深入的理论研究。

在本工作中, 我们首先系统研究了单层 α -BiX (X = P, As, Sb) 的晶体结构和电子性能。分子动力学模拟表明 700 K 下三种结构均能稳定存在, 且 BiX 保持了 α 相 Bi 烯的类黑磷结构, 具有高度的各向异性。三种材料均为直接带隙半导体, 带隙值随引入的 VA 族原子半径的增大而减小。然后通过形变势理论和玻尔兹曼输运理论, 计算了单层 α -BiX (X = P, As, Sb) 的载流子弛豫时间 (τ) 和电输运性能 (S 、 σ/τ 、 κ_e/τ)。功率因子 $S^2\sigma$ 在 n 型中表现出较强的优势, 且沿 zigzag 方向的优势更为明显, 在高温段获得了更高的功率因子。最后, 我们结合前人计算的晶格热导率得到了总热导率, 进而获得了单层 α -BiX 的 ZT 值。其中最佳 ZT 出现在 α -BiSb 的 zigzag 方向上, 700 K 下, p 型 α -BiSb 的 $ZT=0.78$ ($n=1.87 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), n 型 α -BiSb 的 $ZT=0.85$ ($n=7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)。这项工作揭示和讨论了单层 α -BiX (X = P, As, Sb) 的晶体结构、电子结构和热电性能, 将为热电材料家族增加新成员。

A-13

High Thermoelectric Performance in Sulfide-Type Argyrodites Compound $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Enabled by Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Extended Cubic Phase Regime

Xingchen Shen, Guoyu Wang, Jian He, Xiaoyuan Zhou

重庆大学物理学院

银锗矿材料的高温高对称相具有高的能带简并度及阳离子动态无序的行为, 造成的超低晶格热导率, 所以更有利于实现高的热电性能。因此, 需要更大幅度地利用高温相的温区来进一步优化热电性能。以硫基银锗矿 Ag_8SnS_6 化合物作为研究对象, 实验上采用 Se 掺杂 S 位置的策略来延长高温立方结构的温区。通过高温热容的测试发现 Se 掺杂能系统性地使相变温度移向低温, 从而扩展了高温相的温区。利用高低温晶格热导率测试证实了 Ag_8SnS_6 材料拥有从低温 32 K 到高温 773 K 本征极低的晶格热导率, 其数值在 $0.61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ - $0.31 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 之间变化。结合粉末 XRD 结构精修参数、低温比热容及 DFT 声子谱理论计算结果, 表明了材料无序的局域晶体结构、相对弱的化学键、rattler-like 的银原子、低频的光学声子振动模式及在高温相动态无序的 Ag 原子行为是产生超低晶格热导率的原因。通过理论计算的声子谱、ELF 及 COHP 的结果, 证实了材料 rattler-like 振动、低频光学声子模式及 Ag 原子与晶格较弱键合的存在。通过对 Ag_8SnS_6 材料的 Se 固溶手段, 材料体系的高温立方结构温区扩展到了低温区域, 当温度为 773 K 时, $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ($x = 0.03$) 样品拥有 0.80 的最高 zT 值, 这一数值也是所有硫系银锗矿材料中的最高值。扩展相变温区的方法为其他银锗矿的高温相热电性能优化提供思路。



A-14

AgIn₅S₈ 的成分调控研究

陈佳丽, 李均钦

深圳大学材料学院, 深圳市南山区深圳大学丽湖校区 B2-410, 518060

随着能源问题的日益突出, 热电材料因能将热能转换成电能广受研究者的关注。热电材料的热电转换效率可由热电优值 ZT 来评估, $ZT = \frac{S^2 \sigma}{k}$, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, k 为热导系数。转换效率高的热电材料同时需要高的功率因数 $S^2 \sigma$ 和低导热系数。三元金属硫化物 AgIn₅S₈ 为立方尖晶石结构, 具有较高的 Seebeck 系数, 晶格中的 Ag 原子和周围的近邻原子间的结合较弱, 易于在面心立方格子中振动, 产生响尾蛇效应, 可以有效地散射声子, 降低热导, 而对载流子输运影响不大, 为一种有潜力的热电材料, 但是较低的电导率及功率因子限制了该化合物的热电性能, 因此本文通过元素掺杂调节载流子浓度, 提高功率因子以提高 ZT。

实验采用 In₂S₃ 和 Ag₂S 作为原材料, 高温熔炼和 SPS 烧结成功制备了硫化物 n 型半导体 AgIn₅S₈, 并分别按化学式 Ag_{1+x}In_{5-x}S_{8-x}、Ag_{1+x}In₅S₈、AgIn_{5+x}S₈、AgIn₅S₈(In₂S₃)_x、AgIn₅S₈Te_x、AgIn₅S₈Se_x 制备 6 个系列元素掺杂样品进行成分调控, 通过成分调控优化载流子浓度及功率因子, 从而提高 ZT 值。XRD 物相分析表明, 所有样品都为 AgIn₅S₈ 相, 无其他杂相; 热电性能变化:

1、以 Ag 单质添加的 Ag_{1+x}In₅S₈ 或以 Ag₂S 掺杂的 Ag_{1+x}In_{5-x}S_{8-x} 保持 n 型半导体特性, 过量的 Ag 降低了载流子浓度, 并随着掺杂量的增加, 电导率降低, Seebeck 系数升高, 相比添加 Ag 单质, 添加过量的 Ag₂S 能获得更高的功率因子, Ag_{1+x}In_{5-x}S_{8-x} 在 873K 时 X=0.01 的样品的功率因子。Ag_{1+x}In_{5-x}S_{8-x} 在 873K 时 X=0.01 的样品的 ZT 值为 0.35 (相应 PF=383.6 μ V/mK²), 比理想配比 AgIn₅S₈ 纯相的最高 ZT = 0.25 (相应 PF=305.5 μ V/mK²) 提高了 40%。

2、以 In 单质添加的 AgIn_{5+x}S₈ 或 In₂S₃ 添加的 AgIn₅S₈(In₂S₃)_x 也为 n 型半导体, 添加 In 增加了样品的性能变化规律类似, 当 X \leq 0.09 加了载流子浓度并随着掺杂量的增加而增加, 其 Seebeck 降低。AgIn₅S₈(In₂S₃)_x 在 873K 时 X=0.03 的样品的 ZT=0.33 (相应 PF=369.3 μ V/mK²), 比理想配比 AgIn₅S₈ 纯相的 ZT 提高了 32%。

3、据文献计算结果显示, 因 P 型的 AgIn₅S₈ 比 N 型 AgIn₅S₈ 有更高的功率因子, 因此能获得更好的 ZT。所以按分子式 AgIn₅S₈Te_x 和 AgIn₅S₈Se_x 分别制备了 Te 过量和 Se 过量的样品, 来获得 P 型 AgIn₅S₈。Se 或者 Te 能占据硫的位置, 将硫以 S 单质的形式挤出。使样品的电导大幅度降低, Seebeck 升高, 值得注意的是, 即使样品中有过量的 S 析出, 样品一直保持 N 型, 无法向 P 型转变。

A-15

量子点弥散相复合优化高锰硅材料热电性能

王晴, 宋诗雨, 杨晓凤, 王江龙, 张旦, 王淑芳, 李志亮

河北大学, 物理科学与技术学院, 量子场论高精度计算与应用河北省重点实验室, 河北省保定市, 071002

元素掺杂和纳米弥散相复合分别是提高材料电导率和降低晶格热导率的有效方法。本研究通过将 Ag/Pt 合金量子点 (QDs) 嵌入至高锰硅基体中, 利用 Ag/Pt 合金量子点容易分解的特性, 同步实现 Ag 掺杂和 Pt 量子点复合效果, 该方法避免了传统单掺杂策略的局限性。Ag 掺杂效应使载流子浓度增加了约 18%, 功率因子提高约 16%。同时, 残留 Pt QDs 弥散相所产生的宽频声子散射效应使晶格热导率下降到约 28%。823 K 时最佳 ZT 值从 0.42 增加到 0.64, 增加了约 52%。通过加入亚稳态合金量子点获得元素掺杂和纳米弥散相复合效应是提高 HMS 材料 ZT 值的一种新的可行性方法。该方法也可能适用于其它合金 QD/TE 复合材料。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

A-16 钙钛矿结构 CsPbBr₃ 量子点复合增强高锰硅材料热电性能研究

王晴, 宋诗雨, 杨晓凤, 李志亮, 王淑芳

河北大学, 物理科学与技术学院, 能量转换材料与器件实验室, 保定 071002

高锰硅 (HMS) 是一类机械性能好, 化学、热稳定性优良且功率因子 (PF) 较高的中温热电材料, 其组成元素环境友好、产量丰富、廉价无毒, 应用前景可观。但其热导率较高, 导致其热电优值较低, 故降低热导率是提高其热电性能的关键。在基体材料中引入纳米尺度的弥散相是目前提高热电性能最有效的方法之一。纳米弥散相不仅可以增强声子散射效应, 基于势垒过滤效应还能在一定程度上提高塞贝克系数。本研究先通过液相反应法获得均相钙钛矿结构 CsPbBr₃ 量子点, 然后采用“外混”法将其弥散至 P 型高锰硅基体中, 研究 CsPbBr₃ 量子点对其热、电传输性能的影响规律。结果表明: 当弥散相的尺寸 (约 15-22 nm) 小于 HMS 的声子平均自由程时 (约 30 nm), 声子散射效应明显增强, “CsPbBr₃ 量子点/HMS 基体”复合结构的晶格热导率明显降低, 热电优值 ZT 得到提高。其 ZT 值在 823K 为 0.49 (较纯相 HMS 提高约 19%)。本研究表明, 引入钙钛矿结构 CsPbBr₃ 量子点可以有效地提高高锰硅材料的 ZT 值。

A-17 固体热导率计算: 声子准粒子方法原理、应用及优缺点

张东波¹, 鲁勇², 张桢³, 孙涛⁴

¹北京师范大学核科学与技术学院, 100875; ²北京化工大学数理学院, 100029;

³ Department of Applied Physics and Applied Mathematics, Columbia University, New York, NY 10027, USA; ⁴ 中国科学院大学地球科学学院, 100049

热导率是描述固体热输运特性的一个基本参数, 它的精确计算对了解固体材料热输运的机制非常关键。原子层面上, 热导率的理论计算 (特别是在半导体和绝缘体材料的晶格热导率计算方面) 已经取得了长足的进展, 然而, 现有的计算方法还不能满足各类固体材料在不同条件下 (如高温) 的热导率的精确量化的要求。玻尔兹曼输运方程为阐述电、热输运现象的形成机制和过程提供了简洁的物理图像。以此为基础, 微扰方法在实际的材料模拟计算中应用十分广泛, 其中包括热电材料理论研究。从物理原理的角度看, 微扰方法一般包含最低阶的非谐作用, 适用于非谐效应较弱的体系。然而, 多数热电材料由于其原理上的要求即低热导率, 一般具有较显著的非谐效应。这可能就超出了微扰方法的适用范围。而从热导率定量估算的角度看, 微扰方法的有效性也常常引起人们的质疑。基于第一性原理计算的声子准粒子方法能够描述包含无限高阶的非谐作用, 因此没有微扰方法在适用体系上的限制。在这个报告中, 一方面, 我们通过几个例子来阐述这个方法的有效性; 另一方面, 我们指出该方法的局限性, 并简要介绍未来相关理论发展的可能方向。

A-18 对比两种方法下的合金化对单层 V-V 族化合物晶格热导率的影响

刘璐, 彭成晓*

河南大学物理与电子学院计算材料科学研究所, 河南开封, 475004

Email: 104753180687@vip.henu.edu.cn

摘要: 合金化是一种被许多实验和理论证实了的可以有效降低材料晶格热导率的方法。以二元 V-VA 单层化合物 α 相砷锑合金 (SbAs) 和磷锑合金 (SbP) 为例, 先后使用弹性常数和 Slack 模型 (经验方法)、第一性原理及声子玻尔兹曼输运方程 (声子计算方法) 两种方法系统地计算比较了它们以及对应单质锑烯 (Sb), 砷烯 (As), 黑磷 (P) 的晶格热导率。由前一个方法得到的结果证实了合金化方法降低晶格热导率的有效性, 无论是 SbAs 还是 SbP, 它们的晶格热导率都比对应单质的要低。然而, 该方法得到的部分材料的热导率, 比如 P, 与相关文献中的晶格热导率差别很大。故而使用声子计算方法再次计算它们的热导率。



这一方法的结果与前一个的截然不同：由于中和了的声子群速度和声子寿命，SbAs (SbP) 的晶格热导率处于 Sb 和 As (P) 之间。它们的热导率可以近似认为是质量的函数， $k \sim C_1 + \frac{C_2}{m^2}$ 。相对于前一个方法，我们认为后一个方法更为准确可靠，这是因为：1) Slack 模型仅考虑了声学声子对晶格热导率的贡献，没有考虑光学声子；2) 在计算弹性常数 C_{ij} 时，这里的 i 和 j 仅与选取的坐标轴 x 和 y 方向相关，不一定包含布里渊区高对称路径上的所有点，这有可能会错过一些重要的声学声子；3) 格林艾森常数并不是由整个的声子谱求得的，而是仅仅考虑了长波极限；4) 而后一个方法仅仅使用了基础的化学结构信息，无其他经验参数，相对来说误差较小。因此，当对合金化对热导率的影响进行测定时，尽管声子计算需要大量的机时，进行声子计算仍然是必要的。

关键词：声子输运，晶格热导率，合金化，二元化合物

参考文献

【1】Wang, S., W. Wang, and G. Zhao, Thermal transport properties of antimonene: an ab initio study. *Phys Chem Chem Phys*, 2016. 18(45): p. 31217-31222.

【2】Tian, Z., et al., Phonon conduction in PbSe, PbTe, and PbTe_{1-x}Sex from first-principles calculations. *Physical Review B*, 2012. 85(18): p. 7.

【3】Sun, Y., et al., Lattice thermal conductivity of monolayer AsP from first-principles molecular dynamics. *Phys Chem Chem Phys*, 2018. 20(20): p. 14024-14030.

【4】Jia, T., et al., Lattice thermal conductivity evaluated using elastic properties. *Physical Review B*, 2017. 95(15).

【5】Guo, S.D. and J.T. Liu, Lower lattice thermal conductivity in SbAs than As or Sb monolayers: a first-principles study. *Phys Chem Chem Phys*, 2017. 19(47): p. 31982-31988.

【6】Guo, S., et al., 2D V - V Binary Materials: Status and Challenges. *Advanced Materials*, 2019. 31(39): p. 1902352.

Kocabas, T., et al., A distinct correlation between the vibrational and thermal transport properties of group VA monolayer crystals. *Nanoscale*, 2018. 10(16): p. 7803-7812.

A-19 基于 SPB 近似发展的电学品质因子 B_E

张馨月，裴艳中

同济大学，上海市嘉定区曹安公路 4800 号，201804

功率因子是衡量热电材料发电时输出功率大小的关键性能指标。从物理层面上来说，功率因子是材料能带结构、散射机制和费米能级的映射；而从数学层面上来说，功率因子是一系列参量的集合，包含了能带简并度、能带有效质量、载流子散射因子、简约费米能级及弹性常数等，使得这些参量成为衡量某材料功率因子高低或调控功率因子的指标。然而，单一的某参量并不足以直接判断功率因子的高低，并且实验上这些参量需要通过 Hall 测试以及大量复杂的运算才能获得，用来作为指导材料开发或优化的效率较低。此外，传统的热电材料研究往往需要进行大量的实验及试错，例如，载流子浓度的优化通常需要合成不同掺杂浓度的样品并测试输运性质以确定其优化载流子浓度及对应最优化 zT 。

为了更高效的进行热电材料研究，本工作从数十种热电材料中收集了上千个实验数据，并基于单抛物带 - 声学声子散射 (SPB-APS) 假设定义了电学品质因子 B_E 。该电学品质因子包含了以上决定功率因子参量中的与能带结构相关的所有参量，可以作为直接作为判断热电材料功率因子高低的指标。基于这样的大数据，我们发现将功率因子对 B_E 进行归一化处理——所有材料的“ $S^2\sigma/B_E$ ”总是符合一条随着 Seebeck 系数变化的曲线。因此，热电材料间不同的功率因子可被简单的归结于材料的电学品质因子 B_E 以及费米能级（由 Seebeck 系数来衡量）的不同。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

本工作提出的电学品质因子 B_E 可以通过非常简便的方法得到。对于一个给定的样品（无需优化），我们只需要获得该样品在任意温度下的任意一组 Seebeck 系数和电阻率即可获得该材料的电学品质因子 B_E 。由于 B_E 是基于 SPB-APS 假设而定义，对于输运行为严格符合该假设的热电材料而言，电学品质因子 B_E 是与温度无关的参量，也就是说，如果 B_E 随着温度或成分的改变而发生变化，意味着此时材料中存在着其他的物理现象，例如能带汇聚、额外的电子散射以及双极扩散效应。这使得 B_E 成为一种对指导热电材料的优化及提升有着实际应用意义。

A-20

无拟合参数的晶格热导率模型

陈志炜，裴艳中

同济大学，上海市嘉定区曹安公路 4800 号

晶格热导率是固体材料最基本的性质之一，而晶格热导率的定量化描述是研究声子微观输运过程的重要手段之一。现有定量描述晶格热导率的模型部分依赖于人为拟合参数，是一种“以结果反推起因”的思想方法。这种逻辑方法适用于物理起因唯一的情况，然而，当起因并非唯一（多种机制共存）时，该方法容易忽略主导晶格热传导的真实物理机制。因此，本工作提出一种基于各项实验表征数据且无需拟合参数的晶格热导率模型，主要过程有：1、通过表征晶体学参数与声速描述动态应变场（声子-声子相互作用）对声子散射的贡献；2、通过表征微观应变（如 TEM）或宏观应变（如 XRD）描述静态应变场（缺陷）对声子散射的贡献；3、通过表征化学组成（如 EDS）描述质量涨落对声子散射的贡献。本工作将晶格的周期性边界条件纳入考虑，统一了各种缺陷的应变场 / 质量涨落对晶格热导率影响的作用机制，发展出一套无需任何拟合参数的晶格热导率模型，为揭示声子微观输运与材料缺陷 / 组成 / 结构之间的关联提供了一种高效的研究手段。

A-21

拓扑半金属中的横向热电效应

孙培杰

中国科学院物理研究所，北京 100190

当前热电材料的热电优值在很大程度上受限于几个基础物理原理，比如描述电导率和热导率关系的 Wiedemann-Franz 定率，以及电子和空穴输运的补偿特性等。对横向热电（能斯特）效应而言，以上限制在原则上可以被避开。虽然传统半金属材料（比如铋）已经具有很大的能斯特效应，但是近期对拓扑半金属的研究为横向热电效应提供了更加理想的基础。本报告将以 Cd_3As_2 为例，说明拓扑半金属如何满足巨大能斯特效应的所有条件。该材料的横向热电 zT 在室温可以达到 0.5，并且随温度仍在上升。和传统半金属相比，拓扑半金属拥有起源于贝利曲率的反常能使特信号以及受拓扑保护的高电子迁移率。因此，很小的外部磁场，甚至是永磁体都可能提供产生巨大能斯特信号的外部环境。如果考虑磁性拓扑半金属的话，横向热电信号原则上可以在零磁场下产生。横向热电效应在同一材料中同时利用电子和空穴，构建器件时并不需要 n 和 p 的两种材料。此外，因为电流和热流方向相互垂直，考虑各向异性材料后，高电导率和低热导率很容易在横向热电材料中实现，从而避开了 Wiedemann-Franz 定率的限制。

A-22

BiTeSe 基热电磁复合材料高压制备及其超顺磁诱发的热电转换性能和制冷温差显著提升

马世方，李存成，朱婉婷，聂晓蕾，魏平，桑夏晗，张清杰，赵文俞

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070

Bi_2Te_3 基合金是目前唯一商业化应用的热电材料，但与其 p 型材料相比，n 型材料的热电性能偏低一直



是制造 Bi_2Te_3 基热电器件的技术难题。利用热电磁耦合新效应协同调控电热输运性能是近年发展的一种在纳米 - 介观尺度上同时调控电子 / 声子输运性能的新方法, 本文拟探索这种新方法是否可以大幅度提高 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 材料 (BiTeSe) 的热电性能。为此, 我们发展了一种低温高压放电等离子体快速烧结方法, 成功制备了一系列 Ni/BiTeSe 热电磁复合材料。磁学性能分析表明, Ni 纳米粒子铁磁 - 超顺磁转变温度为 290 K, 随着烧结温度升高复合材料的磁性随烧结温度升高而从超顺磁性逐渐转变为抗磁性, Ni 与 BiTeSe 界面反应先形成弱铁磁性 NiTe 尔后形成抗磁性 NiTe_2 可以合理解释这一现象。采用增大烧结压力同时降低烧结温度新工艺, 成功将超顺磁性 Ni 纳米粒子引入 BiTeSe 基体中, 制备出 Ni/BiTeSe 热电磁复合材料; 输运性能测量发现, 复合材料的电导率增大源于超顺磁 Ni 纳米粒子向基体的电荷转移, Seebeck 系数增加源于超顺磁 Ni 纳米粒子产生的电子多重散射效应, 晶格热导率降低归因于异质界面对声子的增强散射作用。 Ni/BiTeSe 磁性纳米复合材料的 ZT 值在 360 K 时达到 1.1, 与 BiTeSe 基体相比提高了 32%, 该材料制成的单臂器件室温附近的制冷温差达到 4.2K, 与 BiTeSe 基体材料制成的单臂器件相比提高了 61%。

A-23 超顺磁诱导 BiSbTe 基热电磁复合材料热电性能和制冷温差的巨大提升

李存成, 马世方, 朱婉婷, 聂晓蕾, 魏平, 桑夏晗, 张清杰, 赵文俞
武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070

Bi_2Te_3 基合金是目前唯一商业化应用的热电材料, 提高其热电性能是该材料一直追求的研究目标, 采用热电磁耦合效应协同调控中温热电材料的电子和声子输运已实现综合热电性能显著提高。为了探索该方法是否可以提高 Bi_2Te_3 基低温热电材料的综合热电性能, 本文选择 Fe_3O_4 磁性纳米粒子作为第二相、p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 低温热电材料 (BiSbTe) 作为基体, 采用超声分散结合放电等离子体烧结工艺制备了一系列 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiSbTe}$ 热电磁复合材料。研究发现, 随机分布于基体晶界附近的 Fe_3O_4 纳米粒子铁磁 - 超顺磁转变温度的实验测量值为 210 K, 其铁磁 - 顺磁转变温度即居里温度的理论计算值为 750 K, 表明复合材料中 Fe_3O_4 纳米粒子在 300-500 K 范围即复合材料工作温区内一直处于超顺磁状态; 复合材料电输运性能测量表明, 超顺磁 Fe_3O_4 纳米粒子产生的载流子多重散射效应和能量过滤效应可以大幅度提高 Seebeck 系数, 这可以合理解释该复合材料为电导率降低但仍能保持高功率因子现象; 超顺磁 Fe_3O_4 纳米粒子磁畴随机转动和纳米尺度异质界面对声子的强烈散射作用, 可以有效降低晶格热导率。 Fe_3O_4 掺量为 0.15wt% 的复合材料最大 ZT 值达到 1.5@340 K, 与基体相比提升了 32%, 该复合材料制成的单臂器件室温附近的制冷温差达到 5.4K, 与基体材料制成的单臂器件相比提高了 2 倍。

A-24 磁性拓扑与横向热电

刘恩克
中国科学院物理研究所

拓扑物理与磁有序的结合为凝聚态物理领域带来了丰富可调的物态和物性。磁性外尔半金属的新近实现为大反常能斯特效应带来了新的希望, 也为基于拓扑物理的横向热电效应开拓了新的方向。本报告将基于磁性外尔半金属等具有拓扑能带特征的代表性体系, 阐述其大反常能斯特效应产生的物理机制, 展示这些体系所具有的反常能斯特相关的物性, 为横向热电行为的设计和调控提供理解和依据。希望本报告为拓扑热电的研究提供一些思考和借鉴。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

A-25 超顺磁 Fe 粒子诱导 BiSbTe 基热电薄膜电输运性能的巨大提升

柯少秋, 聂晓蕾, 陈一帆, 赵耀, 张清杰, 赵文俞

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

具有优异电输运性能的柔性热电薄膜是发展高效热电制冷面内散热技术的核心材料, 但电输运性能太低是柔性热电薄膜研制中的卡脖子难题。利用热电磁耦合新效应可以协同调控块体热电材料的电子输运和声子输运, 大幅度提高电热输运性能, 是近年发明的一种优化块体热电材料综合热电性能的新方法。为了探索热电磁耦合新效应是否也能提高热电薄膜的电输运性能, 我们发展了球磨分散-丝网印刷-环氧热压固化一体化成型新方法, 成功制备了一系列 Fe 纳米粒子作为第二相的 $x\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 柔性热电磁薄膜。研究发现, Fe 纳米粒子掺杂量为 0.1 wt% 的柔性热电磁薄膜在 300K 时电导率和功率因子分别达到 $3.72 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $1.56 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$, 与基体相比分别提升了 45% 和 90%; 不同温度下磁学性能的演变规律显示该柔性热电磁薄膜中 Fe 纳米粒子的铁磁-超顺磁转变温度为 345K, 其优异电输运性能可能源于超顺磁 Fe 纳米粒子产生的热电磁耦合新效应, 但准确的物理机制尚需进一步研究。

A-26 提高 N 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 基热电材料稳定性的研究

丁发柱¹, 商红静¹, 毛俊², 古宏伟¹, 任志锋²

¹中国科学院电工研究所, 北京海淀中关村北二条 6 号, 100190;

² Department of Physics and TcSUH, University of Houston, Houston, TX 77204, USA

近年来新兴的 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料不含有毒元素、比较环保, 并且 Mg、Bi 金属价格比较低廉、成本低, 更为重要的是具有高的平均热电优值 (300~773 K 的平均 zT 值为 1.2), 其在 773 K 下热电优值能达到 1.6, 具有非常好的应用前景。尽管 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料在中温区有很好的热电性能, 但是其在中高温下的稳定性、工作循环次数将直接影响着能否真正商业化应用。目前针对 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料的热稳定性缺少系统的研究。为此, 我们系统研究了三种不同组分的 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料在不同温度、不同冷热循环次数下的热电性能及其微观结构的变化。这三种热电材料的热电性能在工作温度为 673 K 以上下降比较明显, 主要原因是 Mg 元素大量挥发、成分发生变化所导致。我们创新性地 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料上沉积氮化硼涂层, 大大提高了样品的热稳定性。我们还对沉积过氮化硼涂层的 $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ 热电材料效率进行了测试, 其在 673 K 下的热电转换效率为 10% 左右, 并且连续测试 1200 分钟仍然基本保持不变。

A-27 通过掺杂 Er、Tb 元素提高 n 型 Mg_3Sb_2 的热电性能

陈艳群, 王超, 李岚伟, 李淑瑶, 王建立

河南大学物理与电子学院计算材料科学研究所, 475000

作为绿色能源材料, 热电材料由于能将废热直接转化为电能的特性而受到越来越多的关注。随着人们的深入研究, 越来越多的热电材料被合成。近几年人们更多的集中于对 Mg 基热电材料的研究, 尤其是 n 型 Mg_3Sb_2 合金。由于它具有高简并度、低晶格热导等优点, 使得它彰显出了优异的热电性能。但是, 大部分研究者主要集中于研究在 n 型 Mg_3Sb_2 合金的阴离子位置掺杂硫族元素 (S、Se、Te) 来优化其热电性能。相反, 我们从另一个角度出发, 在其阳离子位置掺杂高价元素来提其热电性能。通过在 Mg 的位置掺杂稀有金属 Er 或 Tb, 材料的载流子浓度由 $0.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。因此, 材料的电导率得到了大幅度的提升, 在 750 K 时功率因子达到了 $15 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。同时, 由于 Er 或 Tb 元素的掺杂引入了点缺陷和晶格位错, 增强了声子散射, 降低了晶格热导。最终, 在 750K 时掺杂 Er 或 Tb 元素样品的最高 ZT 值达到了 1.65。掺杂 Er 或 Tb 样品的热电性能完全可以与掺杂硫族元素相媲美, 彰显出了优异的热电性能。我们

的研究工作为优化 n 型 Mg_3Sb_2 合金的热电性能提出了新的思路。

A-28 Optimizing Electrical Transport Properties and Strengthening Phonon Scattering via Y doping in N-Type Mg_3Sb_2 -Based Zintl Compounds for High Thermoelectric Performance

Jisheng Liang¹, Chengyan Liu², Lei Miao^{1,2}, Junliang Chen³, Biaolin Peng^{1,4}

¹ School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

² Guangxi Key Laboratory of Information Material, Guangxi Collaborative Innovation Center of Structure and Property for New Energy and Materials, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China; ³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China; ⁴ Center on Nanoenergy Research, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi Key Laboratory for Relativity Astrophysics, Nanning 530004, P. R. China

Environmental friendly and low-cost n-type Mg_3Sb_2 -based Zintl compounds have been attracting a great attention in the thermoelectric field for its reasonably low thermal conductivity and remarkably outstanding thermoelectric properties. In our previous study, the multi-element co-alloying/-doping strategy could significantly improve the thermoelectric performance of n-type Mg_3Sb_2 -based Zintl compounds. In this work, Y was doped on the Mg site of $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Se}_{0.01}$, where the carrier concentration is significantly increased from 1.05 to $9.43 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, thus leading to a notably enhanced power factor of $\sim 1360 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ from $\sim 720 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. A simultaneous reduction in lattice thermal conductivity is also achieved. Scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) was employed investigating its microstructure, including disordered layer structure, nanoscale grains and SbY precipitates, which give a benefit to the phonon scattering. These results lead to a highest ZT value of 1.8 at 723 K and an average ZT value up to 1.2 were obtained in the temperature range of 323-723 K in the $\text{Mg}_{3.18}\text{Y}_{0.02}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Se}_{0.01}$ sample. The electronic structure of transport properties of these is studied using density functional theory and the results obtained are agreed well with experimental results. Thus, Y doped Mg_3Sb_2 -based Zintl compounds a high thermoelectric performance, is a promising candidate for intermediate-temperature power generation.

A-29 High-throughput prediction of the thermoelectric transport coefficients via data-driven descriptor

Zizhen Zhou, Jianghui Liu, Guohua Cao, Huijun Liu

School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Benefited from recent advances in big-data analytics, the machine learning method was proposed to accelerate discovery of materials with desired properties. In this talk, we apply the data-driven SISO (Sure Independence Screening and Sparsifying Operator) approach to propose efficient and physically interpretable descriptors to rapidly evaluate several transport coefficients of tetradymites and half-Heusler compounds. Without any input from first-principles calculations, the descriptors contain only several elemental properties of the constituent atoms, and could be utilized to quickly and reliably predict the transport properties of a substantial number of systems drastically beyond the training data.

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

A-30

Bi 单质墨水制备及高通量筛选

姚磊, 张健, 邱俊豪, 苏贤礼, 鄢永高, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

半导体热电材料由于可以实现电能和热能的直接转化受到全世界材料科学家的广泛关注, 半导体热电材料的研究范围逐渐向多组元、多元素掺杂延伸。随着热电材料系统越来越复杂, 根据材料基因工程的思想, 采用高通量计算、高通量实验、材料数据库进行热电材料的快速筛选和优化已成为重要的研究手段。喷墨打印 (Ink-jet Printing, IJP) 结合选区激光熔融 (Selective laser melting, SLM) 技术是一种制备薄层高通量样品库的可行方案, 其中合成多种高性能的单质元素喷墨墨水是实现 IJP-SLM 技术的基础。稳定性和打印适性是单质元素喷墨墨水能否应用的关键性能参数。本研究以粉末密度较高的 Bi 单质喷墨墨水为例, 选用 1000 目左右的单质 Bi 粉、醇系溶剂 (乙醇 - 乙二醇)、触变性流变助剂, 以混合 - 搅拌 - 静置法得到了一系列不同固含量、溶剂比例、助剂含量的触变性 Bi 墨水。我们采用非接触喷墨式点胶机制备了不同固含量和溶剂比例的 Bi 墨水喷墨单点的高通量样品库, 通过单点形貌分析得到了具有良好稳定性和打印适性的 Bi 墨水固含量、溶剂比例范围。最后, 通过高级旋转流变仪、表面张力仪、沉降测试设备对该范围内墨水的稳定性和打印适性进行表征, 验证了触变性墨水高通量筛选的有效性。

A-31

Extremely low thermal conductivity from bismuth selenohalides with 1D soft crystal structure

Dongyang Wang, Li-Dong Zhao

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Materials with intrinsically low thermal conductivity are of fundamental interests. Here we report a new sort of simple one-dimensional (1D) crystal structured bismuth selenohalides (BiSeX , $X = \text{Br, I}$) with extremely low thermal conductivity of $\sim 0.27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 573 K. The mechanism of the extremely low thermal conductivity in 1D BiSeX is elucidated systematically using first-principles calculations, neutron powder-diffraction measurements and temperature tunable aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. Results reveal that the 1D structure of BiSeX enable to possess unique soft bonding character, low phonon velocity, strong anharmonicity of both acoustic and optical phonon modes, and large off-center displacement of Bi and halogen atoms. Cooperatively, all these features contribute to the minimal phonon transport. These findings provide a novel selection rule to search low thermal conductivity materials with potential applications in thermoelectrics and thermal barrier coatings.

A-32

新型半 Heusler 热电材料探索与展望

朱航天, 赵怀周, Shashank Priya, 任志峰

中国科学院物理研究所

半 Heusler 材料具有优秀的机械性能、热稳定性和良好的热电性能, 在中高温能量回收应用上潜力较大。这些优点很大程度上源自于半 Heusler 材料特殊的晶体结构。然而半 Heusler 材料家族成员众多, 基于半 Heusler 结构探寻高性能热电材料的工作繁重且复杂。本报告首先总结近期在新型半 Heusler 材料理论预测和实验探索方面上的进展。随后在前人工作的基础上汇报报告人在高挥发性元素 Bi 基与高熔点元素 Ta 基等半 Heusler 材料体系上的研究工作, 分享在探索新材料方面上的一些经验。最后在现有实验结果的基础上尝试探讨未来半 Heusler 热电材料与器件可能的发展方向。



A-33 ZrNiSn Half Heusler 热电材料中的极化光学声子散射与屏蔽效应

任清勇, 付晨光, 杨炯, David J. Singh, 朱铁军, 童欣, 马杰
上海交通大学物理与天文学院, 中国上海市东川路 800 号, 200240

Half-Heusler 基合金化合物具有优异的机械性能, 良好的热稳定性, 相对廉价的组成元素, 是一组优异的且具有大规模商业化应用前景的热电材料。得益于该系列化合物具有优异的电学性能和较大的功率因子, 在过去十多年间, N 型和 P 型 half-Heusler 热电材料均取得了很大的进展, 热电优值已超过 1。在电输运性质的微观散射机制方面, 目前的研究主要集中在声学声子散射、合金散射和晶界散射三种机制。由于多种散射机制的同时存在和相互叠加, 限制了微观散射机制的进一步研究。

在本研究中, 我们利用非弹性中子散射技术测量了 $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ 材料中声子态密度随载流子浓度 (或 Sb 掺杂浓度) 的变化。结合第一性原理计算, 我们发现该材料中存在明显的极化电场, 其表现为纵光学支与横光学支之间的劈裂, 即 LO-TO splitting。根据固体物理理论, 该极化电场是由离子晶体中的 LO 振动引起的, 其会对载流子的传输带来很强的散射作用, 即极化光学声子散射。同时, 我们观察到 LO-TO splitting 随着载流子浓度的增加而逐渐减小。这是由载流子对极化电场的屏蔽效应造成的。通过对 LO-TO splitting 及其屏蔽现象的观察, 我们可以得出 ZrNiSn 热电材料中存在很强的极化光学声子散射, 并且这种极化散射可以通过改变载流子浓度而进行调控。宏观输运性质的测量验证了这一结论, 即载流子迁移率表现出随载流子浓度先增加后减小的非线性行为。该研究结果有望为热电性能的优化提供新的思路。

A-34 High thermoelectric performance of half-Heusler compound BiBaK with intrinsically low lattice thermal conductivity

S. H. Han, Z. Z. Zhou, C. Y. Sheng, J. H. Liu, L. Wang, H. M. Yuan, H. J. Liu
School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Half-Heusler compounds usually exhibit relatively higher lattice thermal conductivity that is undesirable for thermoelectric applications. Here we demonstrate by first-principles calculations and Boltzmann transport theory that the BiBaK system is an exception, which has rather low thermal conductivity as evidenced by very small phonon group velocity and relaxation time. Detailed analysis indicates that the heavy Bi and Ba atoms form a cage-like structure, inside which the light K atom rattles with larger atomic displacement parameters. In combination with its good electronic transport properties, the BiBaK shows a maximum n-type ZT value of 1.9 at 900 K, which outperforms most half-Heusler thermoelectric materials.

A-35 Half-Heusler 热电材料筛选和性能调控

张永胜
中国科学院固体物理研究所, 计算物理与量子材料研究部, 安徽省合肥市, 230031

具有立方结构的 half-Heusler (HH) 材料因其优良的电子性质、热力学稳定性、价格低廉等特点在热电材料领域受到广泛关注, 但是它的高热导率也限制了其热电性能的进一步提升。为了得到高效的 HH 热电材料, 我们通过对 70 余种热力学稳定 HH 材料的电学和热学性能进行详细的计算, 从中筛选出多种新型的 n- 和 p- 型的高效 HH 热电材料, 例如 BLiSi。通过进一步分析 HH 材料中原子间的成键和频率等物理量, 我们建立了材料热导率和原子间键强之间的关系。此外针对 HH 体系中理论预测 (立方相) 和实验观测 (低对称结构) 的不同晶体结构相不符的问题, 我们对 HH 材料中不同相的热力学稳定性进行了详细的计算, 发现振

动熵有助于理解相的结构稳定性，并能在高温下稳定具有低对称性的结构。为此我们提出了稳定立方相的方案。最后，通过混合具有 17 电子和 19 电子的不含 Co 的 HH 材料，我们理论预测出了具有 18 电子的新型 HH 材料，可以用于取代 18 电子的 Co 基 HH 体系。并且结果显示有序体系的热电性能要优于无序体系的。这不但可以得到新型的 HH 热电材料，而且可以在同种元素的框架内得到 n- 和 p- 型的热电材料。

A-36 Heusler 合金 CoFeCrGa 和 CoFeCrAl 中不同的传输行为和电子结构

石贝贝¹，李静玉¹，金超¹，杨金峰¹，张弛²，闫玉丽¹，张光彪^{1*}

¹ 河南大学河南新能源材料与器件国际联合研究实验室，物理与电子学院计算材料科学研究所，475004；

² 河南工业大学电气工程学院，450000

Heusler 合金 CoFeCrGa 作为理想的自旋无间隙半导体之一，是半导体自旋电子学应用的潜在候选者。但是，对其运输性质的研究缺乏，为我们的理论研究拓展了一条可行的道路。在这项研究中，我们利用从头算密度函数理论和玻尔兹曼输运计算报告了四元 Heusler 合金 CoFeCrGa 和 CoFeCrAl 的自旋塞贝克系数。有趣的是，CoFeCrGa 是自旋无间隙半导体，而 CoFeCrAl 是半金属亚铁磁体。这两种材料在室温下产生的自旋塞贝克系数分别为 $6.76 \mu\text{V/K}$ 和 $-0.57 \mu\text{V/K}$ 。通过调节化学势和温度，CoFeCrGa 的自旋塞贝克系数在 $\mu=-0.15\text{eV}$ 下提高到 $-11.7\mu\text{V/K}$ ，对于 CoFeCrAl，自旋塞贝克系数在 $\mu=0.13\text{eV}$ 时可以提高到 $-16.2\mu\text{V/K}$ 。它们的最大值比其相应的室温值大 0.73 和 27.5 倍。以 CoFeCrGa 和 CoFeCrAl 为例，我们从键长，电子结构，磁性能和传输系数等方面探究了这两种不同类型材料自旋塞贝克系数随化学势和温度变化的机理。另外，我们证明了掺杂和改变温度是调整传输特性的一种可行及有效的策略。CoFeCrGa 作为自旋无间隙半导体不仅是室温半导体自旋电子器件的合适材料，而且它强大自旋极化特性使它成为非常有希望的自旋电子器件材料。

A-37 Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn-based half-Heusler thermoelectric materials

Jiangtao Wu, Qingyong Ren, Jie Ma

Shanghai Jiao Tong University

Chemical doping is one of the most important strategies for tuning electrical properties of semiconductors, particularly thermoelectric materials. Generally, the main role of chemical doping lies in optimizing the carrier concentration, but there can potentially be other important effects. Here, we show that chemical doping plays multiple roles for both electron and phonon transport properties in half-Heusler thermoelectric materials. With ZrNiSn-based half-Heusler materials as an example, we use high-quality single and polycrystalline crystals, various probes, including electrical transport measurements, inelastic neutron scattering measurement, and first-principles calculations, to investigate the underlying electron-phonon interaction. We find that chemical doping brings strong screening effects to ionized impurities, grain boundary, and polar optical phonon scattering, but has negligible influence on lattice thermal conductivity. Furthermore, it is possible to establish a carrier scattering phase diagram, which can be used to select reasonable strategies for optimization of the thermoelectric performance.



A-38 Processing and characterizations of flash sintered ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistor ceramics under different electric fields

Jingrong Xu, Ming Jiang, Zhiyaun Liu, Dong Xu

Anhui Key Laboratory of Metal Materials and Processing, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

The dense ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ (ZBM) varistors were prepared by flash sintering under electric fields ranging from 200 V/cm to 400 V/cm at constant heating rate (CHR) and constant furnace temperature (CFT), respectively. The structure and electrical properties of the ZBM varistors were studied via the XRD, SEM and a DC parameter instrument. The onset temperature and incubation time of flash sintering decrease with increasing electric field. The effects of the maximum limiting current on the density of the samples were also investigated. The results showed that the density of samples increase with the increasing current values. The improved electrical characteristics were obtained during constant furnace temperature flash sintering. The ZBM varistor ceramics exhibited superior comprehensive electrical characteristics under a field of 250 V/cm, in which the nonlinear coefficient is 26.4, the threshold voltage and the leakage current is 466 V/mm and 12.32 μ A, respectively.

A-39 Skutterudite vs Perovskite —intrinsic filler and extrinsic vacancy in ternary structures

顾辉

上海大学

在热电边缘游走，掐指一算已满十年。对起点处的 Yb 填充方钴矿材料，我至今仍无奈，既不能用“预氧化”来掩盖微纳协同的矛盾，又无法重构“氧原子”扩散的应力。借热电这一养牛场，我再探热电“三元结构”的“初心”：作为 ABO₃ 结构之特种“变体”，方钴矿如何与钙钛矿结合，通过填充与点缺陷牵手于热电之“结构-性能”关系。

简而言之，从 CoSb₃ 单胞结构由八重 Co-Sb₆ 分子集约式扭转构成：Yb 在 A 位从“零”开始填充，既减小扭转度、同时也将局域高度对称性向整体高对称性的钙钛矿结构转变，直至扭转度归零，大单胞简约至小原胞。在到达不可及之“终点”前，氧的作用及分布足以制约、调控各种微结构的形成与演变。热电 SrTiO₃ 陶瓷则需借助施主掺杂产生足够载流子，还原气氛下增加氧空位可降低热导，在 A 位产生额外空位则有利于同时调控电导、热导。在 A 位 /B 位施主掺杂，可引发各种相互“纠缠”的微结构效应，而 A/O 空位协同作用是调控热电行为的“本征”抓手，不管是对粉体“预还原”，还是借助石墨烯来抑制第二相。

三元 ABO₃ 复杂立方体系，给热电本构关系的理解、跨尺度微结构的协同调控提供了广大空间。众热电牛人可发展 / 发掘全谱性电声作用及与微结构的实质性关联，在这一广阔天地生产出更鲜嫩、更美好的牛副产品，那就可时常进入我这陶瓷看门老卒的白日梦了。

A-40 能带平坦化和化学键软化调控 S 掺杂方钴矿的热电性能

李家良, 张小炼, 马浩钦, 段波, 李国栋, 翟鹏程

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070

在方钴矿空位填充电负性元素 S 能有效降低晶格热导率，提升热电性能。但是，采用常规的平衡制备法难以将 S 单独引入 CoSb₃ 晶格中。本研究选用高温高压工艺成功合成了 P 型 S 掺杂方钴矿材料，形成焓

的计算结果表明基于电荷自补偿的 S 双位占据 ($S_yCo_4Sb_{12-2y}S_{2y}$) 是最稳定的占位形式。XRD 图谱和背散射图显示高压合成的样品物相纯。S 掺杂对样品的电导率影响不明显,但提升了塞贝克系数。能带结构计算发现, S 掺杂 $CoSb_3$ 的能带平坦,载流子有效质量相对较高,有利于提升塞贝克系数。相比 $CoSb_3$, $S_yCo_4Sb_{12-2y}S_{2y}$ 化合物的声速明显降低,弹性模量和弹性常数减小。S 掺杂软化了 $CoSb_3$ 的化学键,降低了德拜温度。样品 $S_yCo_4Sb_{12-2y}S_{2y}$ 的热导率随着 S 含量增加逐渐减小,这为优化方钴矿的热电性能,尤其是 P 型方钴矿,提供了一种新的途径。

A-41 应力对无机钙钛矿合金热电性能提升的影响研究

林尚超, 阎立夫, 赵伶俐, 蔡庄立

东南大学 四牌楼二号, 210096

无机钙钛矿材料由于集较高的电子输运性质和较低的热导率于一身而受到研究者的广泛关注。本文利用第一性原理和玻尔兹曼输运理论系统探究了应力作用下 $CsPb(I_{1-x}Br_x)_3$ 合金的电子输运性质和热电性能,为进一步提升热电转换效率,提供理论指导。研究发现, $CsPb(I_{1-x}Br_x)_3$ 合金共 21 种合金结构中,电子能带结构均为直接带隙,导带底 (CBM) 主要由 Pb-6p 轨道构成;价带顶 (VBM) 主要由 Br/I-p 轨道和 Pb-6s 轨道构成。其中, CBM 由于合金结构中 I/Br 原子的范德华半径不同而造成晶格内存在残余应力,产生电子轨道能级的分裂现象,破坏原有的三重简并态。

为定量探究外部应力及残余应力与电子能带结构及输运性质的关联性,本文以 21 种合金结构为对象,对其 X、Y、Z 三个方向分别施加应力作用。研究发现, VBM 由于 Pb-6s 轨道和 Br/I-p 轨道的交互程度在应力的作用下发生变化,因此随着拉应力的增加而逐渐下降,随着压应力的增加而逐渐上升。CBM 轨道能级由于 Pb-p 轨道的能级分裂现象而随着拉/压应力的增加逐渐下降。进一步地,针对导带底部,随着应力的作用,轨道能级分裂移动,有效质量及能带简并度发生变化,对输运性质产生较大影响。其中,塞贝克系数主要与 CBM 处能级的简并程度相关,应力作用造成轨道能级分裂,简并度降低/增大,相应方向塞贝克系数减小/增大。轨道能级下/上移,相应方向电导率逐渐增大/减小。综合输运性质各参数的变化情况,在合金结构原子置换及应力共同作用下,特定结构合金钙钛矿在特定方向上 2% 应力作用下热电优值可提升近一倍,最大值可达 1.9 左右。表明了应力及原子置换作用的有效性,为提升热电优值提供潜在实现途径,为提升热电性能提供理论指导。

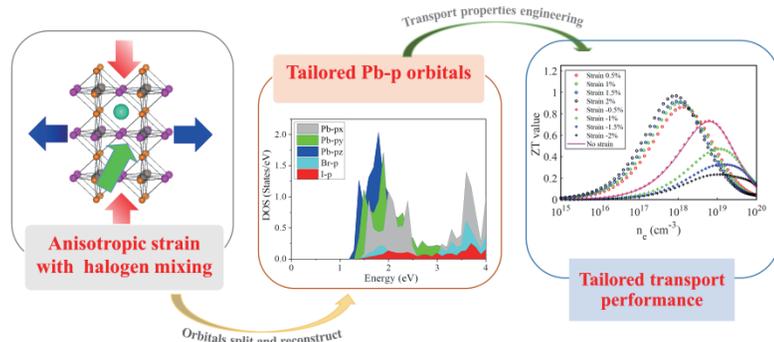


图 1. 一种特定合金结构在应力作用下的电子结构及热电优值。

A-42 硫族钙钛矿材料热电性能的理论实验研究

明辰, 谢力, 刘睿恒, 柏胜强, 孙宜阳

高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 201899

钙钛矿结构材料是无机材料中最为庞大的家族之一。其中, 氧化物钙钛矿材料, 如 $SrTiO_3$ 等因具有较



高的功率因子和较好的稳定性受到热电研究的关注，然而其较大的热导率阻碍了其应用；以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为代表的卤化物钙钛矿材料具有极低的晶格热导率，然而其稳定性较差。结合上述两类材料的特点，本研究提出硫族钙钛矿材料作为一类新型热电材料的可能性。

硫族钙钛矿材料是一类新兴半导体功能材料，其不含贵重元素且具有合适的带隙，作为新型的光伏材料在近期引起了人们关注。本研究结合第一性原理计算和实验验证，探索了典型硫族钙钛矿材料的热电性能。基于第一原理计算系统研究了 12 种硫族钙钛矿材料 ABX_3 (其中 $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}=\text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 的热电输运性能。计算表明，硫族钙钛矿材料相比氧化物，内部成键较弱，具有更低的弹性模量，因而其晶格热导率普遍较低，如典型材料 BaZrS_3 室温热导率预测值为 $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，将 S 原子换为 Se 原子，热导率进一步降低。为验证理论预测结果，实验合成了 BaZrS_3 块体，室温热导率测量值约为 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，与理论预测吻合较好。进一步电子结构分析和电输运计算预测其具有较高的电输运性能。我们注意到，近期发表工作已经在 BaZrS_3 薄膜中实现了高达 600 S/cm 的电导率。上述结果表明，硫族钙钛矿材料具有潜在较高的热电性能，值得实验工作者关注。

A-43 新型 VI-VI 族化合物 -I-V-VI 族化合物固溶体热电性能研究

卢旭, 朱华星, 李南海, 赵婷, 张梦珂, 周小元

重庆大学物理学院, 重庆市高新区重庆大学虎溪校区, 401331

以 TAGS, LAST 为代表的 VI-VI 族化合物 ($\text{PbTe}, \text{GeTe}, \text{SnTe}$) 与 I-V-VI 族化合物 ($\text{I}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Na}$; $\text{V}=\text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{VI}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 中 AgSbTe_2 形成的固溶体做为高性能热电材料体现出低晶格热导率和高功率因子，在过去二十年取得了巨大的成功。目前，研究者把更多的关注投向了 VI-VI 族化合物与 I-V-VI 族化合物中其他合金形成的固溶体，着重研究固溶对热电输运性能的影响以及对固溶物母体 VI-VI 族化合物热电性能的提升。本研究的主要内容分为两部分：

第一部分以 n 型 AgBiSe_2 为研究对象。 AgBiSe_2 是 VI-VI 族化合物中不多见的 n 型半导体，具有低晶格热导率和较好的热电优值，然而 AgBiSe_2 晶体结构并不稳定，经过两次结构相变后在高温进入立方相。我们采用固溶 PbSe 和在 Bi 位置固溶 Sb 的办法，利用固溶带来的结构熵增加在整个温区实现立方相的稳定，并详细研究了熵增和固溶体迁移率之间的定量关系，最终筛选出合适组分，实现了具有稳定立方结构的 n 型 AgBiSe_2 热电优值在 800 K 接近 0.9。

第二部分系统研究了 GeTe, SnTe 与 $\text{Na}(\text{Cu})\text{Sb}(\text{Bi})\text{Te}_2$ 固溶体热电输运特性，我们发现在这些固溶体中 I-V-VI 族化合物都起到了同时降低母体载流子浓度和晶格热导率的作用，实现了热电优值的提升。通过进一步分析数据，我们发现含 Na 的 I-V-VI 族化合物显著降低了固溶体迁移率，并将其归因于 Na 和 Cu 与 Ge 之间的电负性差异。通过分析电输运数据，我们证实了上述猜想，并提出把电负性差异作为设计相关固溶体的重要指标。

A-44 纳米复合相尺寸对 p 型 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 材料热电性能的影响

蔡博文¹, 曹茜², 李敬锋¹

¹ 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 材料学院, 清华大学, 100084;

² 华北制冷设备有限公司, 廊坊, 065400

Bi_2Te_3 合金是一类经典的近室温区热电材料，也是目前商用最为成熟的热电材料，进一步提升其热电性能具有重要意义。诸多报道表明，采用纳米粒子复合可以有效提高 Bi_2Te_3 材料的热电性能，但其热电性能与纳米粒子尺寸之间的关系尚不明确。这里我们以纳米 SiC 粒子为例，将其复合量固定为最优的 0.4 vol%，研究不同粒度的纳米 SiC 对 p 型 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 热电材料的影响。结果表明，纳米 SiC 的复合增加

了 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的电导率和塞贝克系数，在一定程度上实现了这两个参数的解耦，且小尺寸的纳米 SiC 对 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 电输运性能的提高更为显著；对于热输运性能，大尺寸的纳米 SiC 对 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的影响更多的表现为一种复合（平均）效应，而当纳米 SiC 尺寸减小至 100 nm 或更小时，纳米相对声子的散射效应逐渐显著，进而降低复合材料的晶格热导率，最终在 30 nm 的 SiC 复合的 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 中 ZT 值达到了 1.12。这一研究为如何选取合适尺寸的纳米粒子以优化 Bi_2Te_3 材料的热电性能提供指导，即细粉纳米粒子更有利于增强 Bi_2Te_3 材料的热电性能，该研究结果也有望推广到其他热电材料体系中。

A-45 纳米孪晶对 InSb 材料晶格热导率影响的研究

冉永鹏，陆忠涛，张小炼，李国栋，翟鹏程

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室，武汉理工大学，武汉，430070

碲化铟 (InSb) 热电材料是一种有潜力的中温区热电材料，该材料具有较高的热导率和电导率，降低其晶格热导率是提升该材料热电性能的重要方法。纳米孪晶 (Nano twin) 是晶体结构中一种面缺陷。纳米孪晶会导致材料局部结构改变，有关纳米孪晶对于碲化铟材料晶格热导率影响的研究工作相对较少。本工作向单晶碲化铟热电材料中引入纳米孪晶结构缺陷，采用分子动力学模拟的方法，对具有不同孪晶密度的碲化铟材料进行热导率模拟计算。为获得有效数据，建立沿 (1 0 0) 方向尺寸远大于 (0 1 0) 和 (0 0 1) 方向尺寸的不同超胞模型，不同模型沿 (1 0 0) 方向具有不同孪晶密度，尺寸为 129.56 nm × 2.59 nm × 2.59 nm。设置其 (0 0 1) 方向两端为冷端，中央为热源。采取 Muller-Plathe 提出的非平衡法来模拟晶格热导率，最后和无缺陷单晶碲化铟材料晶格热导率进行对比。结果显示，向碲化铟材料中引入纳米孪晶可以显著影响该材料的热导率。本工作定量研究了纳米孪晶对碲化铟热电材料热导率的影响规律，希望对其他热电材料关于纳米孪晶影响热导率的研究提供参考。

A-46 纳米孪晶对 Mg_2Si 热电材料力学性能影响的分子动力学研究

李维，李国栋，翟鹏程

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室，理学院，武汉理工大学，武汉 430070

热电材料优良的热电和机械性能是其工业应用的重要保证。孪晶界的引入能够降低材料的晶格热导率，是提高热电材料热电性能的有效途径。然而，我们之前的工作表明，孪晶界的引入会削弱 Mg_2Si 的力学性能，但是孪晶尺寸对力学性能的影响至今仍未深入研究。为了确定纳米孪晶尺寸对 Mg_2Si 力学性能的影响，我们用分子动力学的方法模拟研究了不同尺寸纳米孪晶 Mg_2Si 在剪切载荷作用下沿其最可能的滑移体系 (1 -1 -1)/< 1 1 -2> 的剪切应力响应。结果表明，纳米孪晶 Mg_2Si 的剪切模量和模型尺寸随着孪晶尺寸的增大而增大，并接近于单晶 Mg_2Si 的值。而孪晶尺寸变化并不明显影响孪晶 Mg_2Si 极限强度。在纯剪切载荷作用下，孪晶界处 Mg-Si 键断裂，导致纳米孪晶 Mg_2Si 结构失效。孪晶尺寸的增加，不会改变孪晶 Mg_2Si 的失效机制。此外，我们还讨论了温度升高对材料的弱化作用。结果表明，温度升高会细微的降低材料的剪切模量和极限强度。我们的工作表明，要开发具有高机械性能的纳米孪晶 Mg_2Si 热电器件，需要进行更深入的晶界工程研究。

A-47 基于垂直结构的薄膜热电器件的性能研究

徐凌¹，胡斌²

¹ 武汉光电国家研究中心，华中科技大学，武汉 430074；

² 材料科学与工程系，美国田纳西大学，诺克斯维尔，田纳西州

相比水平结构的热电器件，垂直结构的热电器件对热能的转换和利用更加便利。它可以方便的与平面



热源直接接触，充分的利用温差，提高热电器件对热的吸收与转换；另一方面，垂直结构的热电器件又非常便利的与太阳能电池等光电子器件直接结合起来，协助光伏器件的能量转换进一步增加，为人类节约和开发利用新型绿色能源提供一个重要的辅助；但是由于种种原因它的效率不高。

这里，我们首先研究了垂直结构热电器件中几个关键参数：塞贝克系数、电导率、热导之间的耦合问题。其次，利用界面筛选效应去耦合金属高电导，有机导电高分子聚合物低热导的特点，制备出金属 / 有机 / 金属结构的薄膜热电器件，去增加该垂直结构热电器件的电导率同时降低热导。再次，利用光激发手段去同时提高薄膜热电器件的电导率和塞贝克系数。最后，由于薄膜热电器件比较薄，温差不易拉大的制约，因此传统靠温差驱动的载流子扩散运动太弱。这里我们拟利用一种极化的手段，利用表面依赖的温度极化效应：高温端产生强极化，低温端产生弱极化的极化差作为一种新的驱动力，去驱动更多的载流子由高温端往低温端运动，从而提升垂直结构薄膜热电器件的热电转换性能。

A-48 基于三明治结构设计及缺陷工程协同优化氧化锌薄膜的热电性能

周志方，林元华

清华大学，材料学院，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084

氧化锌 (ZnO) 基热电材料因其具备原料储量丰富，制备工艺简单，无毒无害以及优异的高温热稳定性和化学稳定性等优点而受到广泛的关注与研究。但是，低的电导率和高热导率限制了氧化锌的热电应用。镓元素 (Ga) 掺杂的氧化锌 (GZO) 热电薄膜由于其载流子浓度的提升以及低维度下声子传输的受限，可以同时实现电导率的提升以及热导率的下降。尽管如此，塞贝克系数在载流子浓度提升的同时会有一定的降低，使得 GZO 薄膜的热电性能仍低于其它高性能的热电材料。本文通过三明治结构 (GZO-ZnO-GZO) 的设计并结合氧空位的制造，同时优化了 GZO 薄膜的塞贝克系数和电导率。由于 GZO 和 ZnO 层界面处的能量过滤效应以及真空退火获得的较高的氧空位浓度，三明治结构薄膜的态密度有效质量和载流子浓度同时增加。其中，GZO-3nm ZnO-GZO 薄膜的功率因子在 623 K 时达到了 $434 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，优于目前报道的 ZnO 基薄膜的最高值。因此，本文提出的三明治结构设计结合缺陷工程的方法是一种有效且具有潜力的优化氧化锌以及其它氧化物薄膜热电性能的手段。

A-49 CuGaTe₂ 材料体系中畴结构设计实现及其对热电运输的调控

张建，黄露露，朱晨，李地，秦晓英等

中国科学院合肥物质科学研究院，安徽 合肥 230031

黄铜矿结构的化合物 CuGaTe₂ 由于其高功率因子而引起热电研究的兴趣。但是，其固有的高晶格热导率严重阻碍了其热电性能的提高。我们的研究表明，通过 Ag、In 的引入可以引起元素的非均匀分布，进而形成的成分涨落及其对应的 CuGaTe₂，AgGaTe₂，CuInTe₂，AgInTe₂ 多重成分的畴区。特别是即使在同一晶粒内部也存在不同元素富集的成分畴分布，如此众多的畴界面可以强烈散射声子降低热导率，如图 2(h) 所示，样品的晶格热导率得到了极大的降低，室温附近从 $6.13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $1.51 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，降幅达 75%；特别是在 873K 时，样品 Cu_{0.7}Ag_{0.3}Ga_{0.4}In_{0.6}Te₂ 的晶格热导率更是降低到了 $0.27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。进一步的分析表明：如此极低的晶格热导率主要是得益于众多成分畴之间的应变区对声子的强烈散射，纳米尺度的应变畴强化了对载热声子的散射，同时应变畴区对电运输的影响较弱，载流子迁移率变化不大，特别是在室温 -600K 温区，Cu_{1-x}Ag_xGa_{0.4}In_{0.6}Te₂ (0 ≤ x ≤ 0.4) 的迁移率相比于纯 CuGaTe₂ 还有明显提高。因而，在我们制备的 CuGaTe₂ 基固溶体中获得了较高的热电性能，ZT=1.6 (873K)。

A-50

纳米尺度材料与器件热、电输运理论研究

陈克求

湖南大学物理与微电子科学学院, 410082

纳米尺度功能材料、结构和器件的广泛应用, 依赖于对其物理、化学性质的理解、掌握和调控的完整度、精细度和精确度。从输运性质来看主要由几个基本载流子, 如声子、电荷、自旋等及其它们之间的相互作用影响着器件以及材料的物理性质。在分子尺度材料与器件物理性质的理论计算中, 如何处理引入外场之后电子-声子、声子-声子、自旋-轨道、自旋-声子的相互作用仍是目前学术界一个具有挑战性的难题。

近年来, 我们系统地探索了纳米尺度材料与器件热、电输运理论与热电转换机理: (一) 系统研究了电子-声子相互作用及范德瓦尔斯相互作用对纳米器件中电学性能的影响 [JMC A 7, 21976(2019); Phys. Rev. Applied 13, 014064 (2020); JMCC 8, 3758 (2020)]; 发现通过调控自旋与量子干涉效应可实现纯自旋流电子器件 [JMCA 7, 19037(2019)]; 与实验合作, 发现 Polyporphyrin-based 分子器件具有电子共振电子输运特性 [JA CS 138, 11140 (2016)] 和优异的负微分电阻特性 [JA CS 140, 570 (2018)]; 与实验合作研究了研究了二维材料的应变机制, 通过理论计算验证了该二维材料高度各向异性 [Nat. Commun. 11, 1151 (2020)]。(二) 在纳米尺度器件热输运机理方面做了一系列探索 [Adv. Funct. Mater. 30, 1903829 (2020); Acs Appl. Materials & Interfaces 12, 15517 (2020)]; 发现了两种重要的热整流机理—声子驻波和声子局域共振 [APL 2018, 113: 121906]; 通过采用电极掺杂结合电化学门控方法实现了对弱耦合分子结热导的有效调控 [Sci. China-Phys. Mech. Astron. 63, 276811 (2020)]。(三) 系统探索了有机功能分子器件热电转换机制与热电性能调控 [Adv. Funct. Mater. 30, 1903873 (2020)]; 通过在居间耦合分子结中引入新的转动自由度可实现连续可调谐声子干涉效应, 能够对分子器件的热电性能进行更为精确的调控 [JMCA 8, 11884 (2020)]。

A-51

通过引入玻璃状异质结构提升黝铜矿材料热电性能

胡海华, 李敬锋

清华大学, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

黝铜矿 ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) 是一种地球含量丰富、环境友好的天然矿石材料, 由于其低廉的成本和较低的晶格热导, 因此被认为是一种非常有潜力的热电材料。目前, 黝铜矿基热电材料的研究主要集中于掺杂的方式调控电、热性能, 鲜有报道通过材料复合的方式优化其热电性能, 尤其是在黝铜矿材料中引入异质结构来调控电子/声子输运行为。异质结构界面在声子散射中发挥重要作用, 是降低材料热导率的重要手段。在本实验中, 我们利用机械合金化结合放电等离子烧结的方法将少量 ($\leq 1.0 \text{ vol}\%$) 碘化铋复合到经结构优化的 $\text{Cu}_{11.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (CNAS) 中, 成功制备出了 CNAS-BiI₃ 异质结构。实验结果表明黝铜矿和碘化铋之间的异质结构对材料的载流子浓度和塞贝克系数的影响微乎其微。在 723 K 时, CNAS-0.7%BiI₃ 材料的电导率下降 9.6%, 但其晶格热导率降低至 $0.20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (下降约 63%), 这可以归因于熔融玻璃状界面的强烈声子散射作用。最终, 在 723 K 时 CNAS-0.7%BiI₃ 材料 PF 为 $13.3 \mu\text{W/cm K}^2$, 且 ZT 值高达 1.11, 表明异质结构界面有望提高黝铜矿材料的热电性能。

A-52

高结晶性花酰亚胺薄膜中 Soret 效应诱导的热电性能研究

蒋庆林, 胡德华, 马於光

发光材料与器件国家重点实验室, 华南理工大学材料科学与工程学院, 510641

理想的有机半导体应具备性能高、成本低及易大面积器件制备等特点。然而, 满足这些特性的材料非



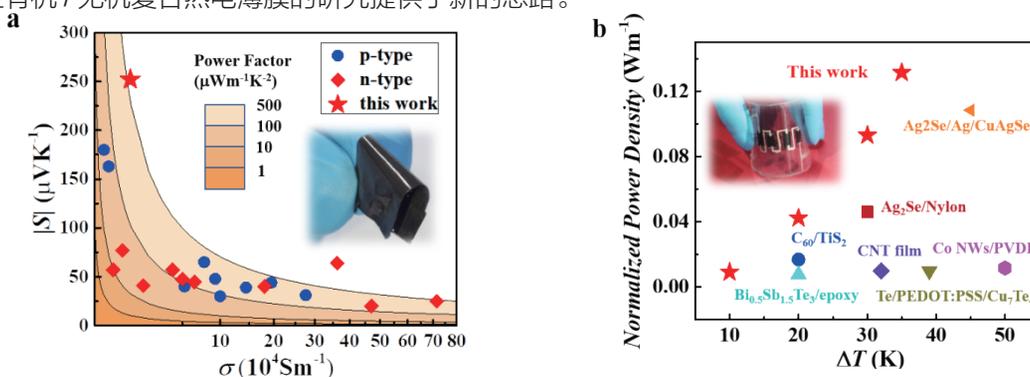
常少。本工作中，我们选择了一种商业化的颜料花酰亚胺，通过水合肼作为还原剂，在高温高压下实现其溶液加工，制备了分子紧密堆积的薄膜，并探索其在热电转换中的应用。与无机热电材料相比，有机热电材料的性能普遍偏低，主要是由于其较低的 Seebeck 系数。在温差存在下，Soret 效应可以诱导产生巨离子热电势，但是离子热电势不能实现稳定的外电路输出功率。因此，如何实现离子热电势的稳定存在是电子—离子混合热电材料中重要的科学问题。我们构建了一种基于高结晶和还原花酰亚胺的有机混合离子—电子 n 型混合导体。“准冻结”离子 Seebeck 系数达 $-3021 \mu\text{V/K}$ ，而电导率以电子载流子为主，在 60% RH 下可达 0.18 S/cm 。薄膜功率因子高达 $165 \mu\text{W/mK}^2$ ，室温下 ZT 值达 0.23，并实现稳定输出功率，是目前报道的溶液加工 n 型有机热电材料最高值。我们通过合理控制电子和离子在薄膜中的迁移率，为设计和开发高性能有机热电材料提供了新策略。

A-53 具有共形结构的有机 / 无机复合柔性薄膜热电材料

徐庆, 瞿三寅, 明辰, 仇鹏飞, 史迅, 陈立东

中国科学院上海硅酸盐研究所, 201899

柔性热电能量转换技术可将环境或人体温差转化成电能实现电子设备的自供电，在可穿戴等领域具有广阔的应用前景。有机 / 无机复合热电材料可综合无机材料的高热电性能和有机材料的良好弯曲性能，成为近年来该领域的研究热点。其中一维结构的碳纳米管或金属纳米线常被用于有机 / 无机复合热电材料的研究。但是，具有金属传输特性的碳纳米管或金属纳米线泽贝克系数极低，导致复合材料的泽贝克系数难以提高。而无机热电材料虽然具有高泽贝克系数，但是其形状通常为片状或颗粒状，导致复合材料电输运性能通常不高。因此，如何选择匹配的有机 / 无机材料从而获得良好的电输运性能成为有机 / 无机复合热电材料研究的关键科学问题。本文提出了一种维度匹配的热电复合材料设计新策略，即利用具有一维结构的无机半导体材料 Ta_4SiTe_4 ，与链状结构的聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合，制备具有共形结构的高性能 PVDF/ Ta_4SiTe_4 有机 / 无机柔性热电复合薄膜，室温下泽贝克系数达到 $-247 \mu\text{V/K}$ ，功率因子为 $576 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^2$ ，其原型器件在 35.5 K 温差下归一化最大功率密度为 0.13 Wm^{-1} ，是目前已报道的柔性热电器件中的最高值。这种复合材料设计策略为柔性有机 / 无机复合热电薄膜的研究提供了新的思路。



a) PVDF/ Ta_4SiTe_4 复合薄膜与已报道一维有机 / 无机复合薄膜热电性能对比。

b) PVDF/ Ta_4SiTe_4 基原型热电器件与已报道的柔性热电器件的归一化最大功率密度对比

A-54 Ag/Ag₂Se 复合柔性热电薄膜的制备及其性能

高琪, 蔡克峰

同济大学材料学院, 上海市嘉定区安亭镇曹安公路 4800 号同济大学, 201804

近些年来，可穿戴式电子设备和传感器受到越来越多的关注，并呈现出爆炸式的增长，然而目前大部

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

分的穿戴式设备仍然是由电池供电，并且其受制于电池频繁的充电以及更换。通常这些设备需要自主延长服务时间而无需用户干预的能量，例如用于监测患者生理参数的穿戴式医疗传感器。这类医疗传感器需要能够在穿戴者的日常活动中长期使用且不需要频繁维护或者医生的直接帮助。

通过利用人体与环境的温差，采用热电发电机进行发电是为无电池穿戴式设备供电的一个可能的解决方案。此类热电发电机往往需要材料具有一定的柔性。本文以模板法合成的硒化银纳米线作为提供热电性能的无机相，尼龙滤膜作为柔性基底，以真空抽滤的方式得到复合薄膜具有较优的柔性。通过冷压、热压等方式对复合薄膜的热电性能以及柔性进行后处理优化，制备得到的硒化银/尼龙柔性复合薄膜室温下的塞贝克系数约为 $-69 \mu\text{V K}^{-1}$ ，功率因子约为 $1860.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。样品薄膜中存在银单质颗粒，大大提升了样品薄膜的电导率至 3958 S cm^{-1} 。以弯曲半径为 4mm 的圆柱体，对薄膜进行弯曲测试。弯曲 100 次后，电导率降低为原有 σ 值的 93% ， 500 次后仍能保持原有 σ 值的 85% 。利用该膜构建了简易的柔性热电器件，采用金电极来减小接触电阻，制备的 8 个热电臂组成的电串联、热并联的柔性器件。由于薄膜的电导率高，使得器件的内阻很小，制得的器件在 27K 的温差下的输出功率为 $7.14 \mu\text{W}$ ，功率密度达到 8.79 W m^{-2} 。本文涉及的制备工艺简单易行，成本低廉，为制备高效能的柔性可穿戴设备提供了新的思路。

A-55

飞秒激光微纳加工及微型热电器件

邵凯平，乔吉祥，赵洋

中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心，联合研究部，110016

随着热电技术应用的拓展，如应用于可穿戴电子设备、物联网传感器供电、微系统热管理等，热电器件结构的微型化和高集成化已成为本领域的重要发展方向。与传统块体热电器件相比，微型热电器件具有更小的尺寸、更高的输出电压和功率密度、更快的制冷控温响应速度和更大的制冷功率密度。然而，传统热电合金通常表现出脆性，难以采用机械切割、研磨等“自上而下”的减材加工方法来实现热电材料和小尺寸器件的精确加工和高密度集成等。近年来快速发展的飞秒激光技术是目前人们在实验室条件下能够获得的最短脉冲，具有非常高的瞬时功率。飞秒激光制备样品具有精确的定位特性，聚焦处理束斑直径最小可达到 $\sim 700 \text{ nm}$ 。单脉冲能量远远超出材料的离位阈值，在飞秒激光的作用下，被照射部分瞬间会变成等离子态而被移出样品。激光脉冲持续时间远小于材料中受激电子的能量释放时间，被处理材料在气化过程中的热量来不及热传导到材料周边。因此，不同于普通连续激光加工，飞秒激光处理的热影响区可控制在 $1 \mu\text{m}$ 以内，非常适合于厘米、毫米尺度至微米尺度的连续尺度高精度定点定位样品制备。本项工作基于自主设计研发的飞秒激光微纳加工平台实现了高密度微型热电器件的制备。器件性能可根据集成密度和尺寸进行调节，以面内尺寸 $1 \times 2 \text{ mm}$ 的超微型热电器件为例，在 10 度温差下，可以获得 0.14 毫瓦的最大发电功率，发电功率密度约为 7 毫瓦/平方厘米；在室温空气中（相对湿度 75% ），最大制冷功率 0.25 瓦，制冷功率密度 12.7 瓦/平方厘米，最大制冷温差 45 度，真空中最大制冷温差 75 度。

A-56

高功率激光器用热电薄膜式激光功率计的研发

郑壮豪，陈天宝，陈跃星，李甫，梁广兴，罗景庭，范平

深圳大学物理与光电工程学院，深圳，广东，中国，518060；

深圳市彩煌热电科技有限公司，深圳，广东，中国，518060

热电薄膜材料及器件在微型半导体器件、可穿戴设备等领域具有广阔的应用前景，备受研究者的关注。然而目前大部分薄膜材料的热电性能仍较低，且器件化构建技术不完善，致使热电薄膜器件仍难以实现在发电、制冷等领域的大规模应用。温度传感是热电技术的另一重要应用领域，其中，基于光-热-电转换技术的热电薄膜式激光功率测量技术，是探测高功率激光器输出功率的主要途径。近年来，随着激光产业的高速



发展,对激光器输出功率进行精确测量以实现精细加工的激光参数调制需求,已成为该领域急需解决的关键技术之一,因此对于高精度、快速响应的激光功率计的技术需求逐步提高。鉴于此,我们基于磁控溅射技术,通过对激光功率计关键材料膜层:热电薄膜层、光吸收层和保护层的可控化制备技术的深入探索,成功的研制了具有自主知识产权的传统型激光功率计;随后通过器件结构的优化设计,开发了具有高响应、且体积小的新型激光功率计和可集成于激光智能设备的测量组件模块,最终实现了热电薄膜式激光功率计的产业化应用。

A-57 用于太阳能热能转换 PEDOT: PSS-Ni 基热电发电机

冯凯, 徐凌*

华中科技大学武汉光电国家研究中心 430074

Email: 992193217@qq.com; xuling@mail.hust.edu.cn

摘要: 寻找一种廉价有效的方法来改善有机材料的热电性能,可以大大扩展热电薄膜在实际中的应用。在此,我们采用在 PEDOT:PSS 中掺杂乙二醇 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、混合乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 以及 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 去掺杂 PSS 的三重处理方式调整 PEDOT: PSS 的微堆积结构。¹⁻³ 由于有机分子较弱的结晶性,特别是 PEDOT:PSS 分子较弱的结晶性不利于 PEDOT 和 PSS 共混薄膜的晶区纯度和相分离,需要额外化学处理改善有机半导体材料 PEDOT:PSS 分子排布的有序性。该工作利用羟基诱导分子间氢键形成作用,分别使用一个羟基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和两个羟基 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 去调节 PEDOT:PSS 分子排列和结晶度。这些分子间氢键延长了分子共轭平面,并进一步通过 π - π 相互作用导致了长距离有序结构的形成。⁴ 此外,将上述热电薄膜进一步浸泡在 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 中去除多余的 PSS 仍能增强其结晶性。¹ 最终得到的 PEDOT: PSS 热电薄膜材料的功率因数 (PF) 最高可达 330.597 mWm^{-1} , 其中 Seebeck 系数为 $S=47.16 \text{ uVK}^{-1}$, 电导率为 $\sigma=1478.577 \text{ S cm}^{-1}$ 。此外,我们还将改性的 PEDOT 与 Ni 结合制作了一台热电发电机探讨太阳能的光热转换过程,以太阳能为热源的模组装置 (6 对 P-N 结) 最大功率输出达到 9.8 nW , 并且在空气中表现出极好的稳定的热电输出特性。

关键词: PEDOT:PSS, 结晶性, 有机薄膜热电

参考文献

- 【1】 G. H. Kim, et al, Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency, Nat. Mater., 2013, 12(8), 719.
- 【2】 Q. Wei, et al, Morphological change and mobility enhancement in PEDOT: PSS by adding co-solvents, Adv. Mater., 2013, 25(20), 2831-2836.
- 【3】 J. Luo, et al, Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT: PSS thin films by post-treatment, J. Mater. Chem.A, 2013, 1(26), 7576-7583.
- 【4】 Z. Fan, et al, Significantly Enhanced Thermoelectric Properties of PEDOT: PSS Films through Sequential Post-Treatments with Common Acids and Bases, Adv. Energy Mater., 2017, 7(8), 1602116.

I B 分会场报告摘要 (B01-B57) I

B-01

热电材料中的载流子晶界散射

朱铁军, 胡超亮, 夏凯阳, 赵新兵

浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027

晶粒细化可以降低材料晶格热导率, 常常被用来优化热电性能。然而, 当晶粒尺寸逐渐减小时, 载流子的晶界散射也会逐渐增强, 甚至导致材料的整体性能恶化, 在低温时尤为显著。在近来的研究中, 多种重掺杂热电材料在室温附近呈现出电导率随温度增加的现象, 分析表明是晶界散射主导的电输运而非离子杂质散射。因此, 对晶界散射进行深入理解有利于进一步调控载流子的输运机制, 从而优化材料的热电性能。本报告首先回溯晶界散射的产生原因, 通过俘获态模型和两相模型描述晶界散射主导下的载流子输运过程, 研究电学性能的温度依赖关系和能量依赖关系, 指出了两种模型的局限性。晶界散射的强度可以通过改变晶粒尺寸, 载流子浓度和介电常数实现。我们提出了区分晶界散射和电离杂质散射的判别依据。这些研究有利于深入理解载流子晶界散射, 为优化热电性能提供理论指导。

B-02

关于 Zintl 相热电材料 Eu_2ZnSb_2 本征点缺陷的第一性原理研究

马浩钦, 李国栋, 张小炼, 段波, 翟鹏程

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 理学院, 武汉理工大学, 武汉 430070

Zintl 相化合物 Eu_2ZnSb_2 是一种具有低热导率的中温 p 型热电材料, 其结构具有本征 50%Zn 空位。对材料本征点缺陷的研究可以对材料热电性能的优化策略产生帮助, 但是目前还没有关于 Eu_2ZnSb_2 点缺陷的研究。在本工作中, 使用基于密度泛函理论的第一性原理对 Eu_2ZnSb_2 的本征点缺陷展开研究。相图结果表明, EuZn_{11} , $\text{Eu}_{11}\text{Zn}_6\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Eu}_{16}\text{Sb}_{11}$ 会以第二相的形式在 Eu_2ZnSb_2 中存在。在 Eu_2ZnSb_2 所有的带电点缺陷中, Zn 空位是主要缺陷, -2 电荷态的 Zn 空位在导带底具有最低的形成能: $\sim 0.14\text{eV}$ 。对带有 Zn 空位的结构进行进一步研究发现, Zn 空位只会轻微地改变缺陷附近的原子结构而不破坏整体的晶体结构, 同时, 电子局域函数的计算结果表明引入的 Zn 空位只会改变缺陷附近的电子分布。这些结果说明 Zn 空位在 Eu_2ZnSb_2 中是一个孤立的点缺陷。这样的孤立点缺陷性质使 Zn 空位容易呈现出 -2 的电荷态, 与缺陷形成能的计算结果一致。关于 Eu_2ZnSb_2 的点缺陷研究对进一步优化该材料的热电性能提供了帮助。

B-03

黄铜矿化合物 ABTe_2 (A=Cu, Ag; B=Ga, In) 电热输运性能差异的起源

曹宇, 苏贤礼, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

具有黄铜矿结构的 ABTe_2 (A=Cu, Ag; B=Ga, In) 化合物尽管具有相同的晶体结构以及相近的元素组成, 但是它们的电、热输运性能之间却存在巨大的差异。本研究通过实验结合理论计算揭示了四个化合物电、热输运性能之间显著差异的起源及其内在机制。变温霍尔系数、吸收光谱以及电输运性能等测试表征结果表明, 样品中本征存在的 Ag 或 Cu 空位, 会在样品的禁带中引入深能级, 从而导致在样品电导率随温度的变化关系中, 表现出非简并半导体向简并半导体的转变。这四个化合物迥异的电性能也主要源于它们深能级杂质物性参数之间的差异。此外, 在热性能方面, 低温热容测试以及声子谱计算结果表明 AgGaTe_2 和 AgInTe_2 样品中的声学支以及低频光学支主要源于 Ag-Te 原子簇的振动, 而在 CuGaTe_2 和 CuInTe_2 样品中则主要



为 Te 原子的振动,同时这四种化合物中低频光学支与声学支之间的耦合程度也存在显著的差异。AgGaTe₂ 和 AgInTe₂ 样品相对较低的截止频率和声速以及更强的声学声子散射过程,导致了其相对于 CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 样品具有更低的热导率。本研究为理解黄铜矿型热电化合物的电热输运过程以及进一步优化其热电性能提供了指导和借鉴。

B-04 铁电纳米粒子增强热电性能的碲化铋基复合材料

刘承姗, 张振刚, 朱婉婷, 桑夏哈, 张清杰, 赵文俞
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

碲化铋合金是室温附近唯一商业化的热电材料,其传统热电性能优化方法主要包括通过能带工程方法提高电输运性能和声子工程方法提高热输运性能。铁电材料具有非中心对称晶体结构,在外场下会发生自发极化,同时在温度变化时还可以发生铁电-顺电转变,与热电材料纳米复合有望产生新的界面耦合效应,实现电热输运协同调控。本文采用湿化学方法合成了顺电相 SrTiO₃、具有铁电-顺电转变的 BaTiO₃ 和铁电相 BiFeO₃ 等 3 种铁电纳米粒子,并选择 p 型碲化铋作为基体,采用超声分散和放电等离子体烧结方法制备出 3 种以铁电纳米粒子作为第二相的碲化铋基复合材料。发现 n 型传导的 SrTiO₃、BaTiO₃ 和 BiFeO₃ 铁电材料与 p 型碲化铋热电材料纳米复合,均会导致复合材料的载流子浓度、迁移率和电导率降低,但同时导致 Seebeck 系数显著增大和晶格热导率大幅度降低,结果 3 种复合材料的最大 ZT 值分别提高 16%、20% 和 11%,但铁电纳米粒子影响电热输运性能的物理机制尚不清楚。

B-05 热电材料塞贝克系数标准物质的研制

李硕¹, 郭涛^{1,2}, 姚雅萱¹, 任玲玲¹

¹ 中国计量科学研究院前沿计量科学中心,北京市朝阳区北三环东路 18 号, 100029

² 北京科技大学材料科学与工程学院,北京市海淀区学院路 30 号, 100083

Email: lishuo@nim.ac.cn

摘要: 塞贝克系数是评价热电材料性能的关键参数,由于测量仪器和方法的差异,塞贝克系数的测量结果相差较大,准确性难以保证。国内热电材料和器件产业年产值超 10 亿元,并且呈快速发展趋势,其中碲化铋材料占热电器件原材料比重超 90%,对塞贝克系数的准确测量需求巨大,国内尚无此类标准物质。针对此现状,本文介绍了塞贝克系数测量装置的搭建,溯源性建立,碲化铋塞贝克系数标准物质的均匀性和稳定性检验,准确测量方法(定值方法)的研究和不确定度评定。研究表明,塞贝克系数溯源至温度、电流和电阻国家基准/标准装置,成功建立溯源路径。标准物质通过了均匀性和稳定性检验。通过对热电偶接触方式、“冷指效应”、热梯度模式、数据采集和处理等因素的研究,建立了一种快速准确的塞贝克系数测量方法(准静态法),并验证了定值方法的准确性和可靠性。标准物质的相对扩展不确定度 2.38%~3.46%(包含因子 k = 2)。研制的碲化铋塞贝克系数标准物质,填补了国内空白,可用于仪器校准、产品质量控制等,为国内热电材料和器件产业提供了有效支撑。

关键词: 热电材料, 塞贝克系数, 标准物质

参考文献

- [1] 高敏, 张景韶, Row D M. 温差电转换及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 1996
- [2] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件. 北京: 科学出版社, 2018
- [3] Lowhorn N D, Wong-Ng W, Lu Z Q, et al., Development of a seebeck coefficient standard reference materialTM, Journal of Materials Research, 2011, 26(15), 1983
- [4] Lenz E, Edler F, Ziolkowski P. Traceable, Thermoelectric Measurements of Seebeck

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

Coefficients in the Temperature Range from 300 K to 900 K, International Journal of Thermophysics, 2013, 34, 1975

【5】GB/T 16839.1-2018 热电偶 第1部分：电动势规范和允差

【6】GB/T 4993-2010 镍铬-铜镍(康铜)热电偶丝

【7】Moore J P, Graves R S. Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 K and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400 K, Journal of Applied Physics, 1973, 44(3), 1174

B-06 通过循环 SPS 工艺提升碲化铋基热电材料的性能

庄华鹭, 李敬锋

新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 材料学院, 清华大学, 北京, 100084, 中国

碲化铋是获得规模化应用的代表性热电材料, 主要用于制冷和控温技术, 长期以来其热电性能提升不仅是研究热点, 也是热电转换技术相关工业界的高度关注点。在这项工作中, 我们开发了一种简便的方法以显著提高 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的热电性能, 这种方法基于机械合金化结合放电等离子体烧结 (MA-SPS) 的方法, 在原料中加入过量 Te 单质, 并令烧结时的温度在 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 与 Te 的共晶温度之上反复升降, 由此实现了从微米级晶粒尺寸、纳米级异质结构到原子级点缺陷范围内的微观结构调控。最终, 增大的晶粒增加了载流子迁移率, 由循环液相烧结过程中的塑性变形以及富 Sb 纳米析出物的钉扎效应引入的大量位错有效降低了晶格热导率, 从而使 ZT 值提高至 1.46, 比常规 SPS 制备的 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 高出 50%。本研究以 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金为代表验证了循环液相 SPS 对提升热电性能的有效性, 该简便的烧结工艺也可适用于其他热电材料。

B-07 具有优异热电性能和机械性能的多孔 BiSbTe 合金

赵鹏, 于凤荣, 王滨浩, 赵海东, 陈晨, 王丹, 徐波*

高压科学中心 (CHiPS), 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学, 秦皇岛, 河北 066004

Bi_2Te_3 基合金是如今商业化应用最成功的室温热电材料, 但其较差的机械性能影响着由其构成的热电器件的实用性。这是由于工业生产多采用熔炼法制备样品, 此类样品易沿着垂直于晶体 c 轴, 由较弱的范德瓦耳兹力结合的面发生解理。本文利用高压合成法、球磨以及放电等离子体烧结技术成功制备了多孔 BiSbTe 合金块材。材料中孔隙的存在往往会对其机械性能造成消极的影响, 而本文合成的多孔 BiSbTe 块材的机械性能优于熔融样品, 甚至相对于其他致密样品也并未明显降低, 这得益于多孔块材的微观结构, 表现为相互紧密连接的微米大小的准等轴晶粒, 且在晶粒间均匀分布着几十纳米至亚微米的孔隙, 多孔块材的孔隙率大约为 15%。等轴晶内存在的孪晶和位错以及大量的晶界均可有效地散射了声子降低热导率, 此外, 孔隙的存在进一步降低了热导率。与此同时, 块材的电学性能略有下降, 最终获得了优异的热电性能。 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3$ 样品在 350 K 左右取得最大 ZT 值 1.27, 并在 298–463 K 的测试区间内获得最大平均 ZT 值 1.15。多孔 BiSbTe 合金具备优异的热电性能和机械性能, 同时由于孔隙的存在节约了成本, 这对商业化应用具有积极的意义。目前对于多孔材料微观结构的设计可以有效促进多孔热电材料的发展, 特别是对具有相似各向异性晶体结构的热电体系。



B-08 Enhanced thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ composite

Fanfan Shi^{1,2}, Chang Tan¹, Hongxiang Wang^{1,3}, Xiaojian Tan^{1,3}, Yinong Yin¹, Jianfeng Cai¹, Chenglong Xiong^{1,3}, Guo-Qiang Liu^{1,3}, Jun Jiang^{1,3}

¹ Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

² Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China;

³ Ningbo College of Materials Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Constructing nano composite to introduce coherent interface is an effective strategy to improve the performance of thermoelectric materials. Here, a series of $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.8,$ and 1.0 wt%) composites were synthesized, where the hydrothermal prepared Sb_2Te_3 nanosheets were intimately wrapped in the solid-state-reacted $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ matrix. The formation of coherent interface was observed and confirmed by the scanning electron microscopy characterization. As the Sb_2Te_3 content was over 0.5 wt%, the carrier mobility could increase by 26% while the carrier concentration decreased by 9% compared to those of the pure matrix at room temperature, resulting in an improved power factor of $40.1 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Moreover, the $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_{3-0.5}$ wt% sample exhibited a reduced lattice thermal conductivity of $0.83 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 300 K , owing to the strengthen phonon scattering of interfaces. Combined with the optimization of electronic and thermal transport by constructing coherent interface, a maximum ZT of 1.05 was obtained in $x = 0.5$ wt% composite at 300 K , which was 20% higher than that of the $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ matrix.

B-09 高压下 SPS 烧结 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 的热电性能

裴俊, 李敬锋

新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 材料学院, 清华大学

Bi_2Te_3 基合金是目前唯一商用化的热电材料, 一直以来都是热电材料的研究热点, 进一步提升其热电性能具有重要意义。近年来, p 型多晶 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 材料通过新工艺引入大量的位错、点缺陷有效提升了 ZT 值, 然而, n 型多晶 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的研究还没有明显的进展。因此, 探索新方法、新工艺对 n 型多晶 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料热电性能的提高具有重要意义。本工作设计了新型硬质合金模具, 能够承受比常规石墨模具更大的烧结压力, 通过大的 SPS 烧结压力、长时间保温有效提升了 n 型多晶 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的 ZT 值。研究表明, 大的 SPS 烧结压力可以增强 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的类施主效应, 抑制声学声子散射, 同时提高载流子浓度和迁移率。但是, 大的烧结压力并不能取代烧结温度的作用, 当烧结温度在 573 K 以下时, 材料的迁移率和载流子浓度迅速降低, 电学性能迅速恶化。反之, 进一步提高烧结温度并延长保温时间可以有效提升 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的功率因子, 同时维持较低的热导率。在 200 MPa 烧结压力, 748 K 保温 30min 的烧结条件下, n 型多晶 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的 ZT 值在 500 K 达到了 0.96 。

B-10 热电性能无损测试技术与服务

裴艳中

上海市嘉定区曹安公路 4800 号, 同济大学

热电材料的性能评估通常需要加工特定形状在不同材料部位上分别测量材料的电、热输运性质, 而基于同一试样相同部位的多参量同步测量是精准的评估材料实时性能关键。鉴于测试技术差异、精度差异, 无

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

损测量技术是进行性能交叉比对的前提。为此，我们历时多年开发了一整套多参量电输运（塞贝克系数、电阻率、霍尔系数）性质、热输运（热导率）性质的无损测量技术和装备。该装备适用于常规尺寸与形状热电材料及常规测试温度范围，且测试样品无需切割加工，提高测试效率的同时保持后续可重复性验证以及与其他测试技术的结果比照。具有类似功能特征的拓展性室温以下性能测试平台正趋于完善中。多年来从热电领域学者们身上汲取养分而令自己蹒跚成长，现为感兴趣的热电领域同仁无偿提供相关测试服务，对相关科研成果无归属诉求，只图绵薄奉献。

B-11 不同溶剂湿取球磨颗粒对 P 型碲化铋基热电性能的影响

杨晓凤, 王晴, 宋诗雨, 李志亮, 王淑芳

河北大学, 物理科学与技术学院, 能量转换材料与器件实验室, 保定 071002

碲化铋基材料是目前市面上近室温区商业化最好的热电材料，进一步提高其热电性能有一定的产业价值。现有商业热电材料中 p 型碲化铋基材料的性能通常优于 n 型碲化铋基材料。相比于传统的区熔制备方法，机械合金化（MA）结合放电等离子烧结（SPS）工艺可以更好地调控材料的微观结构，其中，湿取溶剂的种类和干燥温度对球磨颗粒产生的效果不同。该研究利用机械合金化（MA）和放电等离子烧结（SPS）制备 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 基材料。本文通过调控湿取球磨颗粒的溶剂种类（无水乙醇、正己烷、丙酮和去离子水等）和干燥温度来控制样品微观形貌，进而研究其热电性能。研究结果表明：用无水乙醇湿取球磨颗粒，323 K 干燥溶剂球磨颗粒，得到的碲化铋基材料样品造孔效果明显，热电性能最优，其 ZT 值达到 1.25（375 K）。

B-12 局域纳米化 PbTe 热电性能研究

向波, 李佳勇, 闫健, 刘家琴, 吴玉程

合肥工业大学, 安徽省合肥市屯溪路 193 号

热电材料性能的优化主要围绕电热输运协同调控展开。我们在材料内引入局域性的纳米结构实现或部分实现电输运和热输运性能的独立调控，从而有效提高材料的热电性能。我们以 PbTe 为例，在构筑的局域纳米结构框架内，结合银动态掺杂效应，得到了高 ZT 的 n 型 PbTe 局域纳米结构热电材料。具体来说，局域纳米结构是通过对化学法合成的 PbTe 立方纳米晶，将晶粒尺寸控制在 100 nm，再进行部分碳包覆，这样 PbTe@C 结构会在 SPS 烧结过程中保持原有的纳米结构形貌和尺寸，同时形成孔隙；未包覆碳层的 PbTe 会在烧结过程中长大，形成微米 PbTe 框架。这种局域纳米微结构通过多种缺陷显著散射中低频声子，大幅降低低温热导率，同时，由于大部分的微米 PbTe 晶粒形成微米框架，迁移率能够较好的保持。再结合银动态掺杂向微米 PbTe 晶粒引入的银间隙原子，高温载流子浓度得以优化，从而提高了功率因子和抑制了双极效应，也是因为间隙 Ag 原子与基体有着较大的质量和应力起伏，高频声子得到有效的散射，从而使得高温晶格热导率大幅降低接近理论极限值。最终这种局域化纳米结构 PbTe 的 ZT 在 450 度达到了 1.65。我们的方法能够相对独立的调节热导率，为精确控制热电材料中纳米和微米结构提供了一种较为普适的策略。

B-13 固相反应调控 SnTe 基材料微结构及其热电性能研究

杨君友

华中科技大学 武汉市洪山区珞喻路 1037 号, 430074

SnTe 和 PbTe 晶体结构相同，是一种潜在的环保型中温半导体热电材料。当前其主要问题是材料中存在过量的 Sn 空位，从而导致载流子浓度过高，综合热电性能不佳。要提高其热电性能，必须将其空穴载流子降低到合适的浓度范围，通过成分掺杂调控其载流子浓度，实现热电性能的提升，这方面研究者已经



做了大量的工作，也取得了较好的进展和结果。本课题组近年来在 SnTe 基材料的热电性能调控方面做了一系列的研究工作，其中通过固相反应调控 SnTe 热电性能是一种新的尝试。通过向 SnTe 基体中添加适量的 MnO_2 、 Zn_4Sb_3 等第二相化合物半导体，在 SnTe 材料的制备和成形过程中，添加的第二相和 SnTe 基体之间发生固相化学反应。一方面，反应过程中，反应物之间实现成分交换，对 SnTe 产生掺杂效应，可以调控其电输运性能；另一方面，还会在 SnTe 基体中产生纳米尺度或具有特殊微结构的固相反应产物，这些特殊微结构的反应产物可以有效散射声子，降低材料的热导率，从而大幅度提高了 SnTe 材料的综合热电性能。

B-14 铋掺杂的碲化锡和硒化锡合金的热电输运性质

郭旭明¹，陈志禹¹，唐婧²，张富界¹，钟艳¹，刘航天¹，昂然^{1,3}

¹ 四川大学原子核科学技术研究所，辐射物理及技术教育部重点实验室，成都 610064；

² 同济大学材料科学与工程学院，跨学科材料研究中心，上海 201804；

³ 四川大学新能源与低碳技术研究所，成都 610065

随着可再生能源及能源转换技术的快速发展，热电材料在发电及制冷领域的应用前景受到越来越广泛的关注。目前已有很多调控策略说明了 SnTe 材料的潜在应用价值，其中有效的方法主要集中在对其输运性质的调控，包括能带收敛、共振能级和点缺陷工程。已经有报道指出，通过掺杂 Bi 元素在 SnTe 基体中或者掺杂 Se 元素形成 SnTe-SnSe 合金都可以提高碲化锡的热电性能。然而，将 Bi、Se 元素共同掺杂在 SnTe 基体中，其价带的输运机制目前尚不清晰。此外，因为权重迁移率决定了材料的电学性能，所以对于设计优异的热电材料，全面评估能带收敛对权重迁移率的影响至关重要。本工作发现了 Bi 掺杂在 SnTe-SnSe 合金中会引起能带收敛，减小轻重价带的能量差，且在轻微减弱迁移率的情况下提高态密度有效质量 (m^*)。同时，引入理论模型揭示了在优化载流子浓度的情况下，能带收敛会显著提高权重迁移率，从而得到优异的电学性能。热学上，通过 Debye-Callaway 模型解释了其晶格热导的降低。本文进一步证实了调控输运工程在提高热电性能方面的潜力。

B-15 协同调控输运性质提升 SnTe 合金热电性能

陈志禹，昂然

四川大学原子核科学技术研究所，成都 610064

SnTe 由于具有与 PbTe 类似的晶体结构及价带结构，使其成为了无铅环保的高性能热电材料的理想选择之一。然而，由于 SnTe 晶体中过高的载流子浓度、较大的轻 - 重价带能量差、及较高的晶格热导，使得 SnTe 的热电性能相较于 p-型 PbTe 偏低。能带收敛效应为提高 SnTe 热电性能开辟了有效的途径。其中，用 5%GeTe 合金化 SnTe 可使 CdTe/MnTe 的溶解度提高到 20% 左右，极大的降低了轻 - 重价带能量差，从而实现了 SnTe 热电性能的改善。然而，在低溶解度 SnTe-CdTe/MnTe 合金中额外进行其它元素的掺杂能在多大程度上提高其热电性能仍未可知。此处，一个不同的策略表明，通过在含低浓度 CdTe/MnTe 的 SnTe 合金中掺杂 Bi 元素，可显著提高无量纲热电优值 zT 。结合实验证据和第一性原理计算，我们证明了 Bi 掺杂诱发的能带收敛和载流子浓度优化显著提高了电学性能。Debye-Callaway 模型证实了晶格热导率的降低主要归因于 Bi 元素的替位缺陷引起的质量及应力场的波动。此外，与高固溶度的 SnTe-CdTe/MnTe 热电材料相比，Bi 掺杂的样品显示出更高的平均 zT_{avg} 。研究结果揭示了 Bi 在协同调控输运性质并提升热电性能方面的重要意义。

B-16 能带结构和声子散射调控提升 SnTe 基热电材料的性能

王超, 马征, 陈艳群, 李岚伟

河南大学物理与电子学院, 计算材料研究所

SnTe 由于与高热电性能的 PbTe 具有相似的晶格和能带结构, 近年来作为一种无铅热电材料引起了人们的极大兴趣。然而, 本征 SnTe 具有很高的载流子浓度, 带隙过窄, 轻重价带能量分离较大, 因此 Seebeck 系数比较低, 并且双极化现象会过早出现, 重价带难以参与热电运输。所以整体上 SnTe 的热电性能较差。针对 SnTe 的缺点, 我们通过掺杂单质元素与纳米合金的方式来调控能带结构与声子散射以此提升 SnTe 基热电材料的性能。首先研究了 PdIn 元素的共掺杂对 SnTe 基热电材料性能的影响。在共掺杂实验中我们还借助于中子衍射和同步辐射 X 射线衍射实验揭示了局域相变对材料热导率的影响。此外, 研究了 MgAgSb 纳米合金与 In 元素的共同掺杂对 SnTe 基热电材料性能的影响。在随 SnTe 基底一起烧制的过程中 MgAgSb 扩散出来的 Mg、Ag、Sb 原子能够填充 Sn 空位降低载流子浓度, 同时在 SnTe 中引入价带汇聚效应, 再与 In 的结合能够在 SnTe 中引入完整的能带工程来调整带结构。未完全分解的 MgAgSb 纳米合金尺寸在几纳米到几微米之间, 能够引入全尺度的声子散射来降低晶格热导率。最终, SnTe 的 ZT 值得到大幅提升。另外, 我们在 SnTe 中掺入 BiCuSeO 纳米合金, 研究结果表明形成了 BiCuSeO@SnO₂ 核壳纳米结构, 导致了大量的异质界面, 从而可以引入多个势垒来增强能量过滤效果。核壳纳米结构对声子还起到了散射中心的作用。总之, 我们采用调整能带、优化载流子浓度与增强声子散射等手段对 SnTe 基热电材料进行了优化, 最终使得其热电性能有了大幅的提升。

B-17 SnTe 热电材料的能带调控及微结构设计

李爽, 李小桐, 陆文齐, 唐国栋

南京理工大学, 江苏省南京市, 210094

SnTe 的原料来源广, 安全无毒, 且其结构与热电性能优良的 PbTe 材料极为相似, 作为 PbTe 的无铅替代物, 是一类极具应用潜力的环保型热电材料。我们采用简单的、利于工业生产的制备工艺, 结合多种调控手段, 对 SnTe 进行热电性能的优化提升。使用一步法和放电等离子烧结工艺, 通过对 SnTe 进行 Ge 和 Sb 元素掺杂, 有利地改变其能带结构、诱导了能带收敛, 从而导致塞贝克系数明显提高; 在此基础上, 进一步利用相分离策略, 将共格纳米相 Cu₂Te 成功引入 Ge 和 Sb 共掺杂的 SnTe 中。相比先前报道的 Cu 间隙缺陷, 共格纳米相 Cu₂Te 在 SnTe 中增强散射声子和降低热导率的效果更为显著。利用能带收敛和共格纳米相方法共同作用, 协同优化了 SnTe 的电学和热学传输性质。此外, 我们还开发出一种安全环保简易的 SnTe 水热合成路径, 并使用 Pb、In 元素掺杂来提升水热法制备的纯 SnTe 材料的热电性能。Pb 元素的引入使得费米能级附近的轻重空穴带收敛, 同时 In 元素掺杂在费米能级附近引入了共振能级, 使得其塞贝克系数和功率因子提高。同时 Pb/In 掺杂引入了大量双原子点缺陷, 可以有效抑制晶粒的生长, 产生了大量纳米晶, 降低了晶格热导率。最终, 能带结构调控和纳米晶散射声子的共同作用下, 样品热电优值相比于纯相提高了 67%, 显示出这种水热合成方法对于制备热电材料的应用潜力。

B-18 In-Li 共掺杂协同提高 SnTe 输出功率密度和转化效率

郭逢凯, 隋解和

哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001

SnTe 合金与 PbTe 合金具有相同的晶体结构和类似的可调节双价带结构, 不含有毒元素且机械性能较好, 是目前最有希望替代 PbTe 的中温热电材料之一。其本征的高空穴浓度导致较低的 Seebeck 系数和较



高的电子热导率，目前制备的纯 SnTe 合金的最大 ZT 值低于 0.8，与 PbTe 合金差距较大。近年来，关于提高 SnTe 合金热电性能的研究多在降低载流子浓度的基础上开展，而本工作创新地采用 Li 受主掺杂，进一步提高 SnTe 合金的载流子浓度，使其 300 K 到 873 K 的平均功率因子提高 67%，同时在基体中弥散析出高密度的 LiTe₃ 纳米第二相，且与基体呈共格关系，强烈散射声子而对载流子传输的影响较小，将 873 K 时的 ZT 值由 0.65 提高至约 0.9。将 Li 元素的受主掺杂作用与 In₂Te₃ 合金化诱发的共能级共振作用相结合，使合金在 300 K 到 873 K 之间的平均功率因子增大至迄今最高的 28 uWcm⁻¹K⁻²，在冷端温度 300 K，热端温度 873 K，臂长 4 mm 的条件下获得了 5.53 Wcm⁻² 的输出功率密度。此外，In-Li 共掺杂合金的自相容性因子几乎不随温度变化，在较大温差下，材料不同部分均发挥最优性能，在平均 ZT 值只有 0.57 的条件下获得了 9.6% 的高转化效率。

B-19

AgBiSe₂ 对 SnTe 热电性能的多重协同调控

张强，郭哲，谈小建，毛丽莎，刘国强，蒋俊

中国科学院宁波材料技术与工程研究所，宁波 315201

SnTe 是一种新兴的无铅 IV-VI 热电化合物，但是高空穴浓度，低塞贝克系数和高导热率限制了其热电性能的提升。最近几年来，人们通过巧妙地调整电子和声子的传输来优化 SnTe 的热电性能。为了克服能带结构的弊端，能带工程策略包括：（1）In 掺杂引入共振能级，（2）Mg, Ca, Sr, Cd, Mn 或 Hg 掺杂的带来轻重价带收敛。对于热传输，引入多尺度的散射中心（3）：点缺陷，位错，纳米沉淀，孔隙，晶界等，也是抑制晶格热导率和提高 SnTe 的 ZT 值的有效途径。尽管在增强 SnTe 的 TE 性能方面已经取得了巨大的进步，但是目前通常是通过复杂的制备或多种连续的方法来调节电子和声子的传输性能。在这项工作中，我们研究了以前从未探索过的 n 型 AgBiSe₂ 合金化对 SnTe 的电子和热传递的影响，并发现 n-type AgBiSe₂ 的引入显著降低了空穴浓度，并在较宽的温度范围内提高了塞贝克系数。密度泛函理论计算进一步证实，AgBiSe₂ 合金化产生了适度的能带收敛也进一步增加了态密度有效质量。此外由于点缺陷和纳米级析出物增强了声子散射，AgBiSe₂ 合金化也有效降低了晶格热导率。因此，这些多重效应协同作用在 860 K 时产生的最大 ZT 为 1.02，使 SnTe-AgBiSe₂ 成为有希望的中温区热电材料。

B-20

二维热电材料的调控方法与机理研究

李煜，吴梦男，丁腾，马款，李均钦，刘福生

深圳大学

以 SnSe 为代表的类黑磷二维热电材料已被报道具有优异的热电性能。此类结构是否有新的成员呢？这些二维材料的性能还可以被如何调控和优化，是否有区别于块体材料的独特属性与调控机理？本文以几种类黑磷结构的二维材料为例，研究了量子尺寸效应、异质结效应与应变作用对二维热电性能的调控效果，为进一步的实验研究提供了理论依据。

B-21

Cu₂Se/BiCuSeO 复合材料化学稳定性与热电性能的协同优化

唐新峰，杨东旺，苏贤礼

武汉理工大学，材料复合新技术国家重点实验室，湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号，430070

Cu₂Se 热电材料体系具有潜在的高热电性能，一直以来是国际上高度关注的重要热电材料体系。由于该材料晶体结构的特殊性，铜离子（Cu⁺）在温差或电流条件下极易迁移，使得该材料在制备和服役条件下并不稳定。在本研究中，采用自蔓延高温合成原位复合技术可快速制备得到具有特殊界面结构的 Cu₂Se/

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

BiCuSeO 复合材料。BiCuSeO 的复合大幅度提高了 Cu_2Se 材料的稳定性，同时材料的热电性能优值 ZT 在 973 K 时达到 2.7。通过原位电镜观测和理论计算，进一步揭示了 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{BiCuSeO}$ 复合体系中“离子-电子-声子”相互作用关系和规律，阐明了 BiCuSeO 复合提高 Cu_2Se 稳定性和热电性能的物理机制。一方面， Cu^+ 修饰的 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{BiCuSeO}$ 肖特基异质界面具有离子电容特性，在服役环境的直流电作用下， Cu^+ 将在异质结处累积，从而调节空间电荷区形成双电层结构，阻碍 Cu^+ 的长程迁移，极大地降低材料的离子电导率。异质界面同时将阻碍电子从 BiCuSeO 向 Cu_2Se 基体中转移，从而抑制 Cu_2Se 基体中 Cu^+ 被还原成 Cu 金属单质而析出。另一方面，在复合材料的原位制备过程中，Cu 空位会在 Cu_2Se 基体及 BiCuSeO 第二相中发生内扩散，进而调节基体材料中的载流子浓度，使其在很宽的温度及成分范围内均处于最优载流子浓度区间。这种特殊的相界面特征和 Cu 空位内扩散行为，显著提高了材料的化学稳定性和热电性能，这为快离子导体热电材料的性能与化学稳定性协同优化提供了重要指导，同时为其它快离子导体材料离子迁移行为的研究提供了重要借鉴。

B-22 新型铜基碲化物 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er) 的制备与热电性能研究

王韬^{1,2,3}, 熊逸飞^{1,2}, 仇鹏飞^{1,2}, 杨炯^{1,4}, 史迅¹, 陈立东^{1,2}

¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; ²中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; ³上海科技大学, 物质科学与技术学院, 上海 200120; ⁴上海大学, 材料基因工程研究院, 上海 200444

重元素组成的化合物通常具有本征低的声速和较低的晶格热导率。本研究以平均原子质量与带隙宽度作为性能指证因子开展了新热电化合物的高通量筛选工作，筛选出 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er, Tm) 和 $\text{Cu}_3\text{R}_7\text{Te}_{12}$ (R=Y, Tb-Yb) 等一系列具有潜在热电应用的高性能新型热电材料。进一步地以 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er) 为实验对象进行合成与表征。实验结果表明， Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy) 为三方结构，而 Cu_3ErTe_3 为正交结构，晶体结构的差异是由稀土元素离子半径的不同所导致。 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er) 都具有本征低的晶格热导率，所有样品室温的晶格热导率仅为 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右。声子谱的计算结果显示， Cu_3YTe_3 和 Cu_3ErTe_3 具有低的声学声子截止频率（约为 1 THz），表明材料内部存在弱的化学键作用力。光学带隙测试结果表明 Cu_3ErTe_3 的带隙约为 0.4 eV，与第一性原理计算结果接近； Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy) 的第一性原理计算结果显示带隙在 0.69-0.82 eV 之间，所有 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er) 都为窄带半导体。 Cu_3RTe_3 (R=Y, Sm, Dy, Er) 在高温区都具有适中的电学性能，其中 Cu_3DyTe_3 在 900 K 功率因子达到 $6 \text{ mWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。这一类化合物中 Cu_3DyTe_3 的热电性能最佳，样品在 900 K 获得接近 1 的 ZT 值。

B-23 Cu_3SbSe_4 基热电材料的能带工程及缺陷工程

王博诣, 郑树启

中国石油大学（北京），北京市昌平区府学路 18 号，102249

Cu_3SbSe_4 由于其环境友好且元素储量丰富的特性使之成为中温区热电材料的有力竞争者，尽管利用传统的 p 型掺杂能有效调控载流子浓度，但该材料的热电转换效率并没有达到产业化应用的要求，如何在优化载流子浓度后进一步实现其热电性能解耦是实现其应用的关键。本课题组在目前良掺杂剂 Sn 元素掺杂优化 Cu_3SbSe_4 载流子浓度的基础上，首先针对 Cu_3SbSe_4 中多轻重带的特性，引入能带工程，通过第一性原理剖析 La 元素掺杂对其能带结构的影响，调节各高对称点上能带的关系，利用能带平坦化进一步增强功率因子；另外，针对 Sn 掺杂 Cu_3SbSe_4 热导率增大的现象，详细调查了 IIIB (Sc, Y) 及 IVB (Ti, Zr, Hf) 族元素掺杂对 Cu_3SbSe_4 热电性能的影响，通过缺陷工程引入大量点缺陷，结合本课题组先前通过微波协助水热法合成的自组装 Cu_3SbSe_4 微球，共筑多尺度声子散射结构，在最大程度上降低晶格热导率。最后，揭示该体



系下能带工程与缺陷工程的共同作用机理，实现材料内部热电性能的协同解耦，为该材料的产业化及应用提供理论基础。

B-24 纳米锡基硫族化合物设计与热电性能优化

唐国栋

南京理工大学

锡基硫族化合物具有元素无毒、来源丰富、低成本等优势，是极具发展前景的一类环境友好型热电材料，近年来受到广泛关注。然而受限于低功率因子和高热导率，其热电性能相对较低。我们新近提出了利用相分离获得高电导率纳米析出相，结合微结构协同调控热电材料电声输运思路，有效提升了其热电性能；提出了利用磁场辅助微结构调控提升热电材料性能，实现了磁场对材料微结构的有效调控，导致能量过滤效应和态密度增强，显著提升了热电性能，将磁场调控热电材料性能发展成为热电材料设计的重要方法；利用空位工程调控锡基硫族化合物热电性能，不依赖合金化并大幅度提高热电性能；进一步利用能带工程和共格纳米析出协同优化热电材料性能思想，借助能带工程提升材料塞贝克系数和功率因子，结合共格纳米析出相有效抑制晶格热导率，构筑了高性能 SnTe 基热电材料。这些研究为进一步提升锡基硫族化合物热电性能提供有价值的参考和新思路。

B-25 对 Cu_3SbSe_4 热电性能的调控

李地，秦晓英

中国科学院合肥物质科学研究院，固体物理研究所，光伏与节能材料重点实验室，230031

Cu_3SbSe_4 是一种具有闪锌矿结构的典型 p 型铜基硫系化合物，作为一种有前途的热电材料受到了广泛关注。以前的研究主要集中在通过掺杂锡、Ge、Ga 和 In 来替代 Sb 来调整载流子密度而提高功率因子，但因为材料的热导较大，ZT 值一直在 1 左右徘徊。如何协同调控 Cu_3SbSe_4 材料热和电性能，使其 ZT 大幅提高很有必要。

本文以 Cu_3SbSe_4 为研究对象，采用熔融 - 退火 - 放电等离子烧结工艺，制备了 Sn 掺杂的 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ 的块体样品，获得了 $ZT \sim 0.64$ 的 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}\text{Se}_4$ 。在此基础上，复合 $\text{AgSb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}_2$ ，由于导热系数的降低和载流子迁移率的增强， $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}\text{Se}_4 / 5 \text{ wt}\% \text{AgSb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}_2$ 样品的 ZT 值达到了创纪录的 1.17。热导率降低是由于多尺度第二相 $\text{AgSb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}_2$ 增强声子散射，功率因子提高起源于载体浓度降低导致的迁移率增加，本研究结果表明，嵌入 $\text{AgSb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}_2$ 颗粒的 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}\text{Se}_4$ 基体可以实现热和电的良好调控。

B-26 Ultralow Lattice Thermal Conductivity in Quasi-2D “Liquid-like” AgCrSe_2 Thermoelectric Materials

Jiaqing He (何佳清)

Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

“Phonon-Liquid Electron-Crystal (PLEC)” materials are attractive thermoelectric systems due to their emergent liquid-like behavior, which potentially leads to ultralow lattice thermal conductivity and moderate thermoelectric performance at high temperature. In this paper, the “liquid-like” state’s atomic structure of the quasi-2D PLEC AgCrSe_2 is directly studied by in situ scanning transmission electron microscopy and ab initio molecular dynamics. It is revealed by experiments that the diffusing Ag atoms in

the liquid-like state prefer to occupy lattice sites as in a disordered solid, a feature very distinct from that of real liquids, and theoretical calculations predict that the characteristic time for Ag^+ diffusion is too slow to disrupt vibrations. A simple slow diffusion model is proposed to elucidate the “liquid-like” behavior, and the ultralow lattice thermal conductivity can be explained within the framework of disorder solids.

B-27 Low-symmetry PdSe_2 for High Performance Thermoelectric Applications

Yunshan Zhao^{1,3}, Jing Wu², John T. L. Thong³

¹ 南京师范大学; ² A*STAR, 新加坡; ³ 新加坡国立大学

As an emerging member in the 2D family, pentagonal PdSe_2 has interesting ambipolar charge transport behaviour with high air stability and shows promising potential in nano-electronics and optoelectronics. Moreover, the puckered pentagon structure in PdSe_2 results in an intrinsic low lattice thermal conductivity, which makes PdSe_2 a superior material prospect for thermoelectric (TE) applications. However, the promising TE properties have yet to be experimentally demonstrated. Here, we probe the TE transport in 2D PdSe_2 with a low-symmetry pentagonal lattice for the first time. By thickness-engineering, we demonstrate that the TE property of PdSe_2 can be effectively manipulated due to its sensitive dependence on the interlayer coupling originating from the special lattice structure. The TE performance can be largely enhanced benefiting from the high band convergence and quantum confinement in thinner PdSe_2 flakes. A power factor as high as $1.5 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^2$ can be achieved for a PdSe_2 flake with a thickness of 5 nm. Our work provides the first TE study on a pentagonal lattice structure as opposed to hexagonal lattices that dominate the 2D layered material family. The unique lattice structure with special interlayer interaction in PdSe_2 opens up new pathways for TE applications, low dimensional electronics and quantum devices.

B-28 High thermoelectric performance in low-cost SnS crystals

Wenke He, Li-Dong Zhao

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Thermoelectric technology allows conversion between heat and electricity. Many good thermoelectric materials contain rare or toxic elements, so developing low-cost and high-performance thermoelectric materials is warranted. Herein, we report a much more advantaged tin sulfide (SnS) crystal with promising thermoelectric performance as an alternative for tin selenide (SnSe). Through utilizing the strong anisotropic property, we successfully synthesized SnS crystals and obtained in-plane 10-15 times higher mobility than that of polycrystals, which improves the electrical conductivity. In addition, SnS possesses multi-valence-band transport feature, which can be activated by hole doping to produce enhanced Seebeck coefficients and power factors. Furthermore, we find the temperature-dependent interplay of three separate electronic bands in hole-doped (SnS) crystals. This behavior leads to synergistic optimization between effective mass (m^*) and carrier mobility (μ) and can be boosted through introducing selenium (Se). This enhanced the power factor from ~ 30 to $\sim 53 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^2$ at 300 K, while lowering the thermal conductivity after Se alloying. As a result, we obtained a maximum figure of merit ZT (ZT_{max}) of ~ 1.6 at 873 K and an average ZT (ZT_{ave}) of ~ 1.25 at 300 to 873 K in $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. Our strategy for band manipulation offers a different route for optimizing thermoelectric performance. The high-performance SnS crystals represent an important step toward low-cost, Earth-abundant, and environmentally friendly



thermoelectrics.

B-29

SnTe 材料热电性能增强策略

昂然

四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室 & 原子核科学技术研究所, 成都, 610064;

四川大学新能源与低碳技术研究院, 成都, 610064

传统 PbTe 材料由于电子和声子协同调控的优势, 长期以来在热电领域备受关注。然而, 该类材料铅的毒性等环境问题需要热电研究逐步走向无铅化路线。SnTe 材料作为 PbTe 的替代物, 近年来受到广泛关注。与 p 型 PbTe 相比, 增强 p 型 SnTe 热电性能的方法包括降低其载流子浓度、轻价带和重价带之间的能量差以及晶格热导率。本次报告阐述了 SnTe 材料的最新研究进展, 并基于其非化学计量比、电子和声子输运性质等, 详细讨论了提升 SnTe 材料热电性能的有效策略。在功率因子提升方面: 可有效增加能谷简并、调控共振能级 (包括共振能级与能带收敛的复合效应)、能量过滤效应、构筑拓扑绝缘体等方法策略。在降低晶格热导率方面: 可通过调控点缺陷、纳米沉积相、位错、晶界、多尺度微结构、软声子模式、声速等方法策略。另一方面, 可通过调控权重迁移率和质量因子等方式有效增强 SnTe 材料的热电性能。最后, 本次报告总结了 SnTe 材料未来面临的挑战 (诸如多重自由度耦合调控、局域原子精细结构分析、突破 n 型 SnTe 材料的工艺制备等), 以期进一步推动该类环保型热电材料的发展。

B-30 Ultrahigh Average ZT Realized in p-type SnSe Crystalline Thermoelectrics through Producing Extrinsic Vacancies

Bingchao Qin, Li-Dong Zhao

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Crystalline SnSe has been revealed as an efficient thermoelectric candidate with outstanding performance. Herein, record-high thermoelectric performance is achieved among SnSe crystals via simply introducing small amount of SnSe₂, as a kind of extrinsic defect dopant. This excellent performance mainly arises from the largely enhanced power factor by increasing the carrier concentration high as $6.55 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, which was surprisingly promoted by introducing extrinsic SnSe₂ even though pristine SnSe₂ is n-type conductor. The optimized carrier concentration promotes Fermi level deeper and activates more valence bands, leading to an extraordinary room-temperature power factor $\sim 54 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ through enlarging band effective mass and Seebeck coefficient. Resultantly, based on simultaneously depressed thermal conductivity induced from both Sn vacancies and SnSe₂ microdomains, maximum ZT values $\sim 0.9 - 2.2$ and excellent average ZT > 1.7 among the working temperature range are achieved in Na doped SnSe crystals with 2% extrinsic SnSe₂. Our investigation illustrates new approaches on improving thermoelectric performance through introducing defect dopants, which might be well implemented in other thermoelectric systems.

B-31 Investigating the thermoelectric performance of n-type SnSe: the synergistic effect of NbCl₅ doping and dislocation engineering

Jianfeng Cai^{1,2}, Yan Zhang², Yinong Yin², Xiaojian Tan^{2,3}, Sichen Duan²,
Guo-Qiang Liu^{2,3}, Haoyang Hu², Yukun Xiao², Zhenhua Ge¹, Jun Jiang^{2,3},

¹ Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

² Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Tin selenide (SnSe) is a promising thermoelectric material because of its advantageous electronic structures and low thermal conductivity. In this work, n-type polycrystalline SnSe_{0.95} doped by a new dopant NbCl₅ were prepared by the melting and hot press (HP), which rendered textured microstructure and anisotropic thermoelectric performance. Several state-of-the-art characterizations by XRD, SEM, and XPS were conducted to analyze the crystal phase, microstructure, and composition of samples. The TEM observation showed large amount of dislocations and nanocrystalline grains existed in our polycrystalline SnSe_{0.95}, which resulted in lower thermal conductivity and better mechanical performance compared to previous reports. The electrical transport measurements along parallel and perpendicular directions to the HP pressure revealed that the scattering behaviors of charge carriers were complex and posed a profound effect on the overall thermoelectric properties. Finally, a maximum ZT value of 1.22 at 790 K was attained in the 0.5% NbCl₅-doped SnSe_{0.95} sample, which exceeds most of the n-type polycrystalline SnSe systems doped by other halides.

B-32 电子晶体 - 声子玻璃: 方钴矿和 Zintl 相

隋解和

材料科学与工程学院, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150001

Slack 等人提出“声子玻璃 - 电子晶体”概念后, 具有笼式结构的填充方钴矿及 Zintl 相材料便受到了研究者的青睐。对于经典的 Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ 材料, 其晶格热导率仍远高于理论极限。原位析出纳米粒子是一种有效降低晶格热导率的方式。现目前, 仅局限于 Yb 或 Sb 位参与作用析出。经相图分析, 采用非平衡方法, 可以原位构建高熔点的钴化物纳米第二相, 加强对声子的散射作用, 从而降低材料的晶格热导率。因此, 本工作首次在 Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ 材料中采用熔体旋甩的方式原位析出多尺度的 CoSi 或 CoAl 纳米粒子, 有效降低晶格热导率至多填充水平。同时, 界面势垒有效屏蔽了一部分的低能载流子, 使得功率因子得到一定程度的提升。进而最大 ZT 值在 873 K 下达到 1.5。另外, 硬质相纳米粒子的引入增大了裂纹扩展的阻力, 明显地提高了材料的机械性能。作为 Zintl 相化合物的一类, 具有 CaAl₂Si₂ 结构的 1-2-2 型化合物在热电领域受到越来越多的关注。它们的结构是由二维的 [Al₂Si₂]²⁻ 层和分布在层之间的阳离子 Ca²⁺ 组成。该类化合物得益于较高的载流子迁移率, 同时经过掺杂优化可以实现优异的热电性能。首次通过 Zn 元素取代 CaMg₂Bi_{1.98} 的 Mg 位, 在不影响能带结构以及功率因子的情况下大幅降低了材料的晶格热导率, 同时进一步利用碱金属元素去优化载流子浓度, 提高材料的功率因子和 ZT 值。在此基础上, 利用 BaMg₂Bi₂ 合金化, 在维持 CaMg₂Bi₂ 本征的高迁移率的情况下降低了材料的晶格热导率, 进一步提高了材料的质量因子。最终, (Ca_{0.75}Ba_{0.25})_{0.995}Na_{0.005}Mg_{1.95}Zn_{0.05}Bi_{1.98} 化合物在 873 K 下的 ZT 值为 1.25, 在 300~873 K 温度区间的 ZT_{ave} 达到了 0.85, 是 CaMg₂Bi₂ 基化合物中最高值。



B-33

单层结构的铋基 Zintl 相热电材料

刘倩, 刘克凤, 张建, 夏盛清

山东大学晶体材料研究所, 济南市山大南路 27 号 250100

具有层状晶体结构的化合物常表现出优异的热电性能, 受到了特别的关注。层状化合物往往具有导电性较好的导电层, 通过元素掺杂等手段可以进一步对材料的载流子浓度和能带结构进行调控, 获得优异的电输运性能; 并且, 导电层和间隙层之间的相互作用可以使晶格中的原子具有复杂的配位环境, 增强了声子的散射, 从而减弱了声子传输, 使材料具有较低的晶格热导率, 因此层状化合物晶体结构被认为具有“声子玻璃——电子晶体”的特性。层状 Zintl 相化合物作为热电材料优势更为突出, 尤其是一些铋基化合物, 已发展为众所周知的热电材料体系, 如具有 CaAl_2Si_2 层状结构的 CaZn_2Sb_2 , CaMg_2Sb_2 , CaMg_2Bi_2 和 Mg_3Sb_2 等。

铋基 Zintl 相化合物具有特征的层状结构并包含类似的 [MSb] 结构单元, 其中 M 为各种 d0, d5 或 d10 金属, 包括 Mg, Zn, Mn, Ag 等等; M 原子位可以满占据, 也可以部分占据; 可以是单种原子, 也可以多种原子混位, 典型的化合物如 $\text{EuZn}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{CaZn}_{0.4}\text{Ag}_{0.2}\text{Sb}$ 和 $\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ag}_{0.9}\text{Sb}$ 等。进一步研究发现, 具有单层 [MSb] 结构单元的 Zintl 相化合物具有宽温区高 ZT 特性, 这与其结构的高度灵活性与可调性密切相关, 借助 Zintl 相化合物特有的尺寸和电子效应, 可以精细调控 [MSb] 结构单元的对称性和空间堆积方式, 并进行多位点结构调控, 这对 Zintl 相热电材料结构与性能优化具有重要的理论价值。

B-34

Mg 掺杂 Sb_2Te_3 基半导体的热电性能

谢亮军¹、秦海旭¹、朱建博¹、尹力²、秦丹丹¹、郭逢凯¹、蔡伟¹、张倩²、隋解和^{1*}

¹ 金属精密热处理国家重点实验室, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001;

² 材料科学与工程系, 哈尔滨工业大学, 深圳 518055

单一热电材料的最佳热电优值只能维持在较小的温度区间, 因此仅仅通过提升材料热电性能对器件的转化效率与输出功率提升较为有限。将在不同温度区间具有优异性能的热电材料连接起来制备成分段器件, 使得每段材料都在性能最佳的温度区间服役, 发挥出各自最佳的效率, 从而可以实现高的转换效率与输出功率。碲化铋基热电材料及其与碲化铋的固溶体, 在室温到 400°C 温度区间具有较好的热电性能, 而且其制备工艺相同, 热膨胀系数相近, 阻挡层工艺成熟。通过 Mg 掺杂较低温度的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和较高温度区间的 $\text{In}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_3$, 通过载流子浓度的优化增大了功率因子, 抑制了本征激发从而降低双极热导率, 而点缺陷的存在又进一步降低了晶格热导率, 最终热电性能在各自温度区间均得以提升, 在 300~520 K 温度区间 $\text{Mg}_{0.01}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.49}\text{Te}_3$ 的 ZT_{ave} 达到了 1.16, 在 500-680 K 温度区间 $\text{Mg}_{0.02}\text{In}_{0.1}\text{Sb}_{1.88}\text{Te}_3$ 的 ZT_{ave} 达到了 0.84。以 Ni 作为阻挡层通过一步烧结成功制备了分段器件, 由有限元分析计算得到的分段器件的转换效率在 300-680 K 区间达到了 12.7%。这为以后的分段器件研究工作提供了参考。

B-35

空位有序排列引起 Eu_2ZnSb_2 基 Zintl 相热电材料的电子结构转变

姚洪浩¹, 薛文华², 王玉梅², 林熹¹, David Singh³, 张倩¹

¹ 哈尔滨工业大学(深圳), 材料科学与工程学院, 材料基因组与大数据研究所, 深圳 518055; ² 中国科学院物理研究所, 北京 100190; ³ Department of Physics and Astronomy and Department of Chemistry, University of

Missouri, Columbia, MO 65211, USA

在许多一维纳米带材料中, 尤其是对于蜂窝状的六方晶格结构, 可以观察到随着边缘手性从“之字形”到“扶手椅形”的改变, 体系呈现出金属-半导体过渡现象。我们发现这类现象能够被扩展到一种六方晶体结构 (P63/mmc) 的 Zintl 相热电材料 Eu_2ZnSb_2 中。 Eu_2ZnSb_2 具有 ZrBeSi 形结构, Zn-Sb 交替排列于蜂窝

状平面点阵中，化学计量比平衡导致在 Zn 位具有 50% 的空位，其中空位排序对其热电性能起着至关重要的作用。通过透射电子显微镜成像的指导，依据带状 Zn-Sb 结构的带边手性，我们提出了五种 Eu_2ZnSb_2 结构模型。第一性原理计算显示：两种“之”字形的空位排序模型显示出明显的金属性；而三种扶手椅模型则是具有间接带隙的半导体，并且带隙值随相邻 ZnSb_2 链之间的相对距离而单调增加。因为在这类材料中的阳离子通常可以移动，基于 Zintl 相化合物中阳离子有序空位带来的拓扑电子结构变化，展示出了一种可调节和可切转的拓扑行为。空位的顺序通常可以通过温度，掺杂以及其他方法进行调整。该工作展现了一种有趣的热电化合物的电子结构，并指出了 Zintl 化合物中新型拓扑电子结构转变的途径。

B-36

一些特殊化学结构对热电材料性能的影响

吴立明, 陈玲, 贾斐, 马妮, 王芮, 刘静远

北京师范大学化学学院, 北京市新外大街 19 号, 100875

热电材料能通过材料内部载流子运动来实现热能和电能直接相互转换，其主要特点是对环境无污染和能源利用多样性。通过特殊的结构设计，实现热电材料的性能提升是我们一直关注的问题，在该思想指导下，我们取得了一些研究进展：1) 通过 DFT 方法对 $[\text{Bi}_2]_m[\text{Bi}_2\text{Q}_3]_n$ 家族的能带结构研究发现该类结构中 Bi^0 （双铋层中零价态的 Bi 原子）和 Bi^{3+} （ Bi_2Se_3 层中的三价 Bi 离子）的 p_x , p_y 轨道可在层间形成离域 π 键，从而增加了该方向上载流子的迁移率，并且可以用经验参数 F 来评估这种层间离域 π 键的强度。同时通过单抛物线带模型预测， $\text{Bi}_{5.6}\text{Sb}_{2.4}\text{Se}_5\text{Te}_2$ 的 ZT 在 425 K 时可达到 ~ 1.2 ，表明 Bi_5Se_7 基热电材料是一种潜在的室温 n 型热电材料；2) 利用硼硫化法近期发现了一种新的四方相 $\alpha\text{-CsCu}_5\text{Se}_3$ ，该化合物具有独特晶体结构：由类中国结形状的 Cu_8Se_8 结构单元构筑成三维无限扩展结构，其中镶嵌 Cs^+ 离子。与我们之前发现的热电材料 CsAg_5Te_3 相比， $\alpha\text{-CsCu}_5\text{Se}_3$ 单胞体积减小了 30%，导致材料具有更强的原子间 d 轨道重叠作用，显著降低了有效质量 (m^*)，这使得 $\alpha\text{-CsCu}_5\text{Se}_3$ 相比于 CsAg_5Te_3 实现了功率因子 200% 的增长，达到 $8.17 \mu\text{W}/\text{cm}/\text{K}^2$ ，是目前报道的碱金属富铜硫属化合物中最高值；理论研究表明，该结构中的 $\text{Cu}^- \text{Se}$ 软化学键和 Cs^+ 离子扰动作用使得该材料具有很低的热导率。进一步利用 Sb^{3+} 的孤对电子，通过 Sb 掺杂可继续降低材料的晶格热导率，热电优值 ZT_{max} 提升到 1.30；3) 我们还发现了一例含多价态锗 (Ge^{3+} , Ge^{2+}) 的新型硒化物 $\text{Cs}_2\text{Ge}_3\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ 。结构分析表明，化合物中包含不同价态锗，其分别采用 $(\text{Ge}^{3+})_2\text{Se}_6$ 二聚体或 $(\text{Ge}^{2+})\text{Se}_6$ 八面体的配位模式，323–773 K 范围内，其热导率测试值为 $0.57\text{--}0.48 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，是目前已知含锗固体材料中的最低值，并接近玻璃态极限值。理论分析发现由于不同价态锗离子振动模式之间存在弱耦合性，使得热振动能量无法在两种结构单元之间有效传递，因此降低了化合物热导率。这种机制在材料热导率研究领域尚属首次发现。

B-37

开发具有多级结构的多孔 n 型 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 作为室温热电材料

陈杰, 杨磊

四川大学, 四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, 610064

近年来，物联网行业的快速发展催生了对高性能温度传感器，自供电设备，小型化制冷器件的需求，因此，开发具有低毒性，高元素丰度，高性能的室温热电材料吸引了研究者广泛的关注。 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 是一种 n 型半导体，在近室温区具有本征优异的电性能和较低晶格热导率，因此受到人们的关注。本研究采用节能高效的湿法球磨工艺辅以放电等离子体烧结制备了多孔 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 块体，此多孔块体具有复杂的显微结构，包括：气孔，亚稳相，纳米晶粒，半共格晶界，高密度位错等，这样的多级结构导致了样品在室温下具有极低的晶格热导率 ($0.3\text{--}0.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)。我们发现，气孔的大小、分布对界面的完整性有很关键的作用，通过调节烧结温度，我们可以调节样品中气孔的尺寸和分布从而优化载流子迁移率。结果表明，473 K 烧结温度下 (平均气孔尺



寸约为 260 nm) 载流子迁移率最高, 达到了 $1598 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。最终, 此 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 样品在 300 K 的 zT 达到了 0.7, 在 390 K 的 zT 达到了 0.9。不仅如此, 通过单抛物带模型预测可知, 如果能将此多孔 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 的载流子浓度降低到约 $-1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 我们将在 300 K 时获得 1.1 的高 zT 。本研究表明 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 是一种非常具有潜力的 n 型室温热电材料。

B-38 高性能有机小分子 / 碳纳米管复合热电材料的制备与表征

高春梅¹, 周燕², 刘仪嘉¹, 毛先华¹, 王雷²

¹ 深圳大学化学与环境工程学院; ² 深圳大学材料学院

热电材料是一类基于固体内部载流子运动实现热能与电能直接相互转换的能源材料, 不仅有利于解决能源危机和环保问题, 还将大大改善人类的生活质量。无机材料由于具有大的 Seebeck 系数和导电性, 近年来发展迅速, 但无机热电材料存在资源少、成本高、加工困难、有毒、热导高等缺点, 阻碍了其商业化发展。与无机热电材料相比, 有机热电材料具有资源丰富, 价格低廉, 易合成, 易加工且热导率低等突出优点, 在热电材料领域展现出很好的发展潜力, 近年来也取得了较大的进展, 但目前有机热电材料特别是有机小分子热电材料的研究却较少, 且其结构与热电性能的关系还不清楚。我们在文献调研及前期研究基础上, 设计合成了一系列吡啶类、卟啉类化合物, 并将其和碳纳米管掺杂, 获得了一系列具有较好热电性能的共轭小分子 / 碳纳米管复合热电材料, 其中 n 型复合材料吡啶酮 / 碳纳米管在 430 K 时功率因子达到 $289.4 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^2$, p 型复合材料卟啉 / 碳纳米管在室温时功率因子达到 $279.3 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^2$

B-39 Carrier mobility does matter to enhance thermoelectric performance

Li-Dong Zhao

Beihang University

Excellent thermoelectric materials need high electrical properties and low thermal transport properties. It is well known that the most of thermoelectric parameters are highly interdependent on carrier concentration, which makes it challengeable to enhance thermoelectric performance. Therefore, advance strategies to enhance thermoelectric performance can be simplified to improve carrier mobility to lower lattice thermal conductivity. In this talk, several recent progresses of realizing high carrier mobility will be introduced, such as sub-nanostructuring, sharpening electronic band structures, manipulating symmetry and asymmetry, band alignment, compensating intrinsic defects, etc.

B-40 Ge 空位调控提升 GeTe 基合金的热电性能

张朝华, 李均钦, 谢煜程, 李培根, 汪龙泉, 冯亚梅

深圳大学材料学院, 深圳市南山区深圳大学丽湖校区 B2-410

GeTe 基热电材料具有较高的能带简并度和较低的晶格热导率, 是一类出色的中温热电材料。Ge 空位是影响 GeTe 基合金热电性能的重要因素之一。由于经常观察到的 Ge 空位导致高空穴载流子浓度, 并造成较低的热电性能; 因而, 许多对 GeTe 基合金的研究都将 Ge 空位作为改善 ZT 的负面效应, 并提出了抑制 Ge 空位的各种策略。然而在本报告中, 我们的结果表明, 当载流子浓度能得到优化时, Ge 空位在提升 GeTe 基合金的热电性能方面具有积极的正面效应。例如, 引入 Ge 空位构成的堆叠层错能大幅降低晶格热导率; Ge 空位能促进能带简并并抑制双极性效应; Ge 空位形成的微观结构可能提升 GeTe 基合金在低温区间的热电性能。

B-41 通过空位基缺陷调控在 $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{12-x}$ 中实现高热电性能

陈硕, 苏贤礼, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号, 430070

GeTe 作为一种窄禁带半导体, 由于高浓度的 Ge 空位, 其本征空穴浓度高达 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 因此本征 GeTe 样品的热电性能不高。在本研究工作中, 采用熔融、淬火、退火结合 SPS 工艺成功制备 $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0 - 0.1$) 和 $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{12-x}$ ($x = 0 - 0.15$) 化合物。系统研究了 Sb_2Te_3 固溶及 Te 含量缺失对 Ge-Sb-Te 三元化合物中的结构及电热输运性能的影响规律。正电子湮没测试结合理论计算结果表明, 将 Sb_2Te_3 固溶到 GeTe 中可以显著提升 $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 化合物中的阳离子空位的浓度, Te 缺失显著降低了 $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{12-x}$ 化合物中的阳离子空位浓度。载流子浓度测试表明样品中空位浓度的变化可以显著降低样品中的载流子浓度, $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{11.85}$ 化合物室温下的载流子浓度为 $2.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 相比于本征 GeTe 化合物 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度明显降低。Cs-TEM 观测结果表明 $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{11.91}$ 化合物中存在高浓度的阳离子空位, 这些空位聚集形成了大量的平面缺陷。这种周期性的平面缺陷、样品中的多种晶界和点缺陷有效的散射宽频声子, 降低材料的晶格热导率, $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{12}$ 化合物在 775 K 的晶格热导率为 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。最终, $\text{Ge}_9\text{Sb}_2\text{Te}_{11.91}$ 化合物在 775 K 可以获得 2.1 的 ZT 值。

B-42 Se 掺杂 $\text{Ge}_{0.99}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ 热电材料热电性能研究

王德壮, 刘伟迪, 刘庆丰, 陈志刚

南京工业大学、南昆士兰大学, 江苏省南京市江北新区浦珠南路30号, 211816

GeTe 基热电材料作为传统 PbTe 热电材料的替代品, 以其低毒性和高热电性能引起了研究者广泛的兴趣。作为一种窄带 P 型半导体, GeTe 基热电材料可以通过掺杂或合金化大幅度提高热电优值 (ZT), 使其具有良好的应用前景。GeTe 基热电材料热电性能提高的有效手段之一是降低其晶格热导率 (k_L)。 k_L 作为一个相对独立的热电参数, 可以通过引入包括点缺陷、堆积层错、密集晶界、纳米析出物等不同声子散射源以分别对高、中、低不同频率声子进行散射来实现。本研究采用熔融-淬火-退火并结合放电等离子体烧结的方法制备了一系列 $\text{Ge}_{0.99}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 样品, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、激光导热仪和热电性能分析系统, 对其微观结构和热电性能进行了系统研究。结果表明, Se 掺杂可以有效降低 GeTe 基热电材料的 k_L , 随着 Se 含量的增加到 0.3, $\text{Ge}_{0.99}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 在 $\sim 700 \text{ K}$ 时获得的最低 k_L 为 $0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其相应最大 ZT 值为 1.4。这项工作证明了阴离子位掺杂可有效降低降低 GeTe 基热电材料的 k_L 。

B-43 PbSe 材料的能带结构及热电性能优化

谭刚健

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号, 430070

PbSe 是一种重要的中温热电材料, 其独特的双价带结构为其性能优化提供了关键基础。然而, 在室温下其双价带之间的能量间隔 (ΔE) 较高, 为 $\sim 0.35 - 0.40 \text{ eV}$ 。随温度增加 ΔE 逐渐降低, 在 $\sim 1000 \text{ K}$ 时达到能量上的收敛, 这远超过 PbSe 的适宜工作温度。本工作通过在 PbSe 材料中固溶适量 PbTe, 利用 PbTe 双价带之间收敛速率远高于 PbSe 这一特点, 显著降低了 PbSe 材料的价带收敛温度。在此基础上, 通过一定摩尔分数 Cd 的化学掺杂, 可进一步增强能带收敛效应。此外, 过量 Cd 元素以 $\text{CdSe}_{1-y}\text{Te}_y$ 相析出, 与 $\text{PbSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$ 基体的价带顶能量接近, 能够在不劣化电子运输的情况下降低材料的晶格热导率。 $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.03}\text{Na}_{0.02}\text{Se}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$ 化合物在 900 K 时的 ZT 值达到 1.7, 400-900 K 温度区间的平均 ZT 接近 1, 相比于参比样品 $\text{Pb}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 分别提高了 $\sim 70\%$ 和 $\sim 50\%$ 。



B-44 Pb 熔剂法制备单晶 PbTe 及载流子调制对其电传输性能的影响

陈钟, 徐明祥, 邓书康

云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500

在 PbTe 体系的理论研究中, 富 Pb 环境下优先形成 Te 空位 (V_{Te})。为了解 V_{Te} 对 PbTe 热电材料电传输性能的影响, 我们通过第一原理计算分析 V_{Te} 对 PbTe 电子结构的影响。计算结果表明, V_{Te} 在带隙中引入共振能级, 这可以增加费米能级附近的载流子源, 进而有效调制晶体内部载流子浓度。此外, 共振能级的引入能够有效的提高载流子有效质量。根据理论计算结果指导, 本研究设计采用 Pb 熔剂法根据 $Pb_{1+x}Te$ ($x = 1.5, 2.0, 2.5$ 和 3.0) 的化学计量比成功制备出单晶 PbTe 热电材料。通过测试其电导率、Seebeck 系数等研究材料的电传输性能。实验结果表明, 富铅的环境使制备出的样品均呈 n 型导电。EPMA 结果显示所有样品中 Pb 的原子比例高于 Te, 表明样品中已引入 V_{Te} 。样品载流子浓度的数量级提升到 10^{19} 。Pb 含量 $x = 2.5$ 的样品在 300 K 时取得最大电导率 $3.8 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ 。有效质量的提高有效改善了样品的 Seebeck 系数, $x = 1.5$ 的样品在 570 K 处获得最大值 $-386 \mu\text{V/K}$, 与 Ga 掺杂制备的 PbTe 样品接近。最终, $x = 1.5$ 的样品在 420 K 时取得最大功率因子 $2.07 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

B-45 PbTe 基化合物中缺陷行为对热电性质的影响

张雪梅, 冯真真, 郭淑萍, 贾甜甜, 杨玉明, 题璋洋, 张永胜

中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号, 230031

将等电子和等结构的 XTe ($X = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) 等化合物嵌入有 Na 掺杂的 PbTe 体系, 可以显著地提高其热电性能。因此, 研究缺陷的性质 (包括本征缺陷和 Na 掺杂的非本征缺陷) 对改善材料的热电性能起着至关重要的作用。考虑到 PbTe, PbXTe 固溶体, 以及 XTe 各个体系内部费米能级的对齐, 我们研究了 PbTe/PbXTe/XTe 界面体系中本征缺陷和 Na 掺杂非本征缺陷的形成能。我们发现在 PbXTe 固溶体中有一个低能缺陷 Na_{Te}^{3+} , 其形成能明显低于 PbTe/PbXTe/XTe 界面体系中的其他缺陷。这就说明掺杂的 Na 更容易在界面上聚集, 这与实验观察吻合的很好。在 PbTe 和 XTe 体系中, 低能缺陷对电子结构和热电性能的影响很小。然而, 在 PbXTe 固溶体中, 低能缺陷显著地改变了电子结构, 增加了费米能级附近的态密度, 从而提高了热电势。另外, 掺杂的 Na 会增加载流子浓度以及电导率, PbXTe 固溶体和界面作为声子散射中心会降低晶格热导率。因此, 固溶的 PbXTe 界面对改善 PbTe 基材料的热电性能起着不可忽视的作用。我们的工作不仅研究了 PbTe/PbXTe/XTe 界面体系中缺陷的物理机理, 而且为设计其他高性能的热电材料奠定了基础。

B-46 晶格应变调控提高 PbTe 热电性能

吴怡萱, 裴艳中

同济大学, 上海市嘉定区曹安公路 4800 号, 201804

随着能源危机与环境污染问题的加剧, 寻找清洁、可持续利用的能源成为当前社会发展的主题之一, 热电材料因能实现热能与电能直接转换受到了研究者的广泛关注。高效的热电材料需具有电子晶体 - 声子玻璃 (PGEC) 的性质, 由于影响热电性能的电学参量强烈耦合, 难以独立调控, 晶格热导率作为唯一可独立调控的参量, 对提升热电性能具有重要作用。晶格热导率由声子色散关系决定, 基于声子色散关系调节力常数 F 和原子质量 M 诱导应变涨落, 有望增强声子散射, 降低晶格热导率。本工作以 PbTe 为研究对象, 通过引入缺陷调节晶格应变, 研究发现位错能引入显著的晶格应变, 导致原子间相互作用力的强烈波动, 声子频谱展宽, 晶格热导率大幅下降, 在 800 K 达到 $\sim 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 接近理论晶格热导率的最低值; 同时, 材料的载流子浓度、载流子迁移率、Seebeck 系数、电阻率等电学输运性能基本不变。研究表明调控晶格应

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

变能独立降低晶格热导率而不影响电输运性能，协同能带简并策略实现了 PbTe 材料热电性能的显著提升。

B-47

硫化铋基热电材料的微观结构调控与性能优化

葛振华, 郭俊

昆明理工大学材料科学与工程学院

硫化铋 (Bi_2S_3) 基热电材料因组成、结构与碲化铋类似而受到关注，并且由于硫元素比碲元素更低毒，更廉价而具有广泛的应用前景。硫化铋作为热电材料的主要问题是电导率低，因此如何通过载流子浓度的优化和微观结构的调控提升电导率成为硫化铋材料热电性能优化的关键。研究者们通过调整制备工艺、控制织构以及元素掺杂的方法将硫化铋的 ZT 值从 0.09 提升至 0.6 (673 K)。本课题组基于硫化铋单晶纳米棒的制备技术和表面化学还原技术，通过微观结构调控的方法，制备了具有“快速电子通道”的硫化铋多晶材料，大幅提升了硫化铋的电导率，而热导率得到有效抑制，大幅提升了硫化铋基热电材料的热电性能。此外，还通过引入晶界界面层抑制掺杂元素扩散，增强调制掺杂的效果，提升载流子浓度的同时，缓解载流子迁移率的下降，优化硫化铋基热电材料的电传输性能。与此同时，发现 LaCl_3 和 PbBr_2 掺杂能够有效的调整硫化铋的载流子浓度，并且引入多级纳米结构，实现电传输性能和热传输性能的协同优化，最终获得最高的 ZT 值 0.8 (673K)，为硫化铋材料的商业化应用奠定基础。

B-48 Strategies to enhance thermoelectric performance in n-type lead chalcogenides through optimizing carrier mobility

Yu Xiao, Li-Dong Zhao

Beihang University

Lead chalcogenides are promising intermediate-temperature thermoelectric materials and undergo continuing developments with understanding the concept of “phonon-glass and electron-crystal” (PGEC). However, the competing relationship between phonon and carrier transport properties makes it challenging to improve the thermoelectric performance. Compared to p-type lead chalcogenides, the approaches of enhancing thermoelectric performance in n-type ones are few due to simple electronic band structures. Therefore, to achieve high thermoelectric performance in n-type lead chalcogenides, it is of great importance to optimize carrier mobility. Here, we introduce several effective strategies to maintain high carrier mobility and power factor in n-type lead chalcogenides: 1) compensating intrinsic defects to increase carrier mobility in n-type PbTe- Cu_2Te system; 2) band sharpening in n-type Sn-alloyed PbQ (Q=Te, Se, S) to balance the relation between effective mass and carrier mobility to obtain high power factor; 3) conduction band alignment in n-type PbS-PbTe system to maintain high carrier mobility and power factor.

B-49 Boosting thermoelectric performance of n-type PbS through synergistically integrating In resonant level and Cu dynamic doping

Zhenghao Hou, Li-Dong Zhao

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

PbS has attracted much attention as an excellent thermoelectric material with high development space at middle temperature scope. The thermoelectric performance for n-type PbS was boosted by the cooperative effects of resonance level and Cu dynamic doping in our research. In the first place, In



doping improved the electrical transport performance of n-type PbS effectively on account of optimal carrier concentration and resonant level effects, and reduced the lattice thermal conductivity by reason of heightened phonon scattering through impurity atoms scattering simultaneously. Secondly, Cu dynamic doping further increased average power factor to $\sim 18.8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at 423 K- 823 K of $\text{Pb}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{S}+3\%\text{Cu}$ owing to higher Seebeck coefficients and suppressed electronic thermal transports at vast temperature span. In result, the best thermoelectric figure of merit (ZT) of $\text{Pb}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{S}+3\%\text{Cu}$ at 723 K reached ~ 1.1 and a record large average ZT (ZT_{ave}) of $\text{Pb}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{S}+3\%\text{Cu}$ was achieved ~ 0.8 at 423 K-823 K, which is vital in the implementation of thermoelectric technology.

B-50 通过功能基元共聚调控化学掺杂和热电性能

李慧, 陈立东

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海市嘉定区和硕路 585 号, 201899

能源和环境问题的日益突出使新能源转换技术成为学术界和工业界关注的重要课题。热电材料可以通过泽贝克效应或帕尔贴效应实现热能和电能之间的直接转换, 成为重要的能源材料之一。导电高分子作为新型热电材料体系, 在柔性、低成本自供电器件方面具有广阔的应用前景。然而, 相比于成熟的无机热电材料体系, 有机聚合物热电材料的基本机制以及构效关系研究相对滞后, 严重限制了该领域的快速发展。

化学掺杂是提高有机热电材料载流子浓度的有效方法, 但是已有的材料体系中普遍存在掺杂浓度较高时载流子迁移率显著下降的现象, 导致薄膜的电导不能有效提升。为了克服掺杂浓度和迁移率之间的制约关系, 我们从分子结构设计出发, 提出了随机聚合物中构筑单元选择性掺杂的策略, 以三元共聚方法为入手点, 一方面引入结晶性良好的给受体型构筑单元, 以利于聚合物结晶形成有效的电荷传输通道, 另一方面引入电离能较小的全噻吩单元, 从而提高电荷转移效率。实验结果表明, 随机聚合物表现出良好的结晶性, 并且在高掺杂浓度下迁移率依然保持在 $1\sim 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。此外, 相较于给受体交替型聚合物和全噻吩聚合物, 这类随机聚合物链段中构筑单元的不规整性有效提高了薄膜的泽贝克系数, 最终器件的功率因子分别提高了 3 倍和一个数量级。我们从实验上证明功能基元的随机共聚可以有目的的调控热电参数, 是一种新型的聚合物热电材料设计策略。

B-51 微波水热法快速制备 n 型碲化铅合金及其性能的研究

陈婷婷, 王洪超, 王春雷

山东大学物理学院, 山东省济南市历城区山大南路 27 号, 250100

碲化铅 (PbTe) 是传统的中温区热电材料, 在移动热源余热回收等方面具有广阔的应用前景。但是 PbTe 合金制备工艺复杂, n、p 型材料性能不匹配, 这极大程度的限制了 PbTe 合金的商业化应用。本项工作采用微波水热法快速制备了大小约 70 nm 的 n 型 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) 纳米粉末, 并利用真空热压烧结技术对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ 粉末进行烧结。结果表明, Bi 在 PbTe 中的固溶度极限在 $x = 0.02$ 和 0.03 之间, 在到达固溶度极限之前, 载流子浓度随着 Bi 含量的增加而增加。通过优化载流子浓度, 显著提高了高温区的功率因子, 其中 $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金样品在 623 K 时获得较高的功率因子 $\text{PF} = 8.5 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。此外, 随着 Bi 的引入, PbTe 合金的热导率也随之降。一方面, 通过引入缺陷, 位错和不同尺度的晶界, 增强了声子散射; 另一方面, Bi 的掺杂抑制双极热导率。因此, $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金在 673 K 下获得最低晶格热导率 $\kappa_L = 0.68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。最终, $\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金在 673 K 下获得最高的热电优值 $zT = 0.62$, 与固相法的得到样品的 zT 值相当。因此, 在正确实验条件下微波水热法可以快速制备出性能优异的热电材料。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

B-52

高熵热电材料研究

周敏, 苏浩建, 李来凤

中国科学院理化技术研究所, 中国科学院低温工程重点实验室, 北京市海淀区中关村东路29号, 100190

自1996年高熵合金的概念提出以来, 人们对高熵合金的研究日益增多。在高熵合金中, 由于热力学上的高熵效应, 多种组成元素没有形成复杂的金属间化合物, 反而更容易形成简单固溶体结构、纳米晶结构, 甚至非晶结构。高熵合金中多种元素的协同作用使高熵合金具有许多优异的性能。如(1)热力学上的高熵效应。(2)动力学上的迟滞扩散效应。(3)晶格畸变效应。(4)“鸡尾酒”效应。“四大效应”的综合作用使高熵合金具有一些传统合金无法比拟的优异性能。近几年, 高熵合金的概念被引入热电材料研究中, 基于高熵效应, 提高晶体结构对称性、调控热电材料相变温度; 基于高熵合金的晶格畸变和迟滞扩散效应, 在热电材料基体中引入大量纳米结构和晶格缺陷, 抑制晶格热传导, 优化热电性能。我们基于高熵合金相形成理论, 结合混合熵 ΔS_{mix} 、晶格畸变能 δ 和混合焓 ΔH_{mix} 判据, 计算预测了IV-VI族热电材料完全固溶体相形成范围, 为高熵热电材料设计给出指导, 为优化热电性能指出新的方向。

B-53

High Thermoelectric Performance in the New Cubic Semiconductor AgSnSbSe_3 by High Entropy Engineering

罗裕波¹, 郝世强, 蔡松婷, Tyler J. Slade, 罗中箴, Vinayak P. Dravid, Chris Wolverton, 颜清宇², Mercuri G. Kanatzidis³

¹ 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; ² School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Avenue, Singapore 639798, Singapore;

³ Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA

We investigate the structural and physical properties of the $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_{m+2}$ system with $m=1-20$ (SnSe matrix and $\sim 4-50\%$ AgSbSe_2) from length scales ranging from atomic, nano and macro. We find the 50:50 composition, with $m=1$ (i.e. AgSnSbSe_3), forms a stable cation disordered cubic rock-salt p-type semiconductor with a complex multipeak electronic valence band structure. AgSnSbSe_3 has an intrinsically low lattice thermal conductivity of $\sim 0.47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 673 K owing to the synergy of cation disorder, phonon anharmonicity, low phonon velocity, and low-frequency optical modes. Furthermore, Te alloying on the Se sites creates a quinary high entropy NaCl-type solid solution $\text{AgSnSbSe}_{3-x}\text{Te}_x$ with randomly disordered cations and anions. The extra point defects and lattice dislocations lead to glass-like lattice thermal conductivities of $\sim 0.32 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 723 K and higher hole carrier concentration. Moreover, the Te alloying promotes greater convergence of the multiple valence band maxima in $\text{AgSnSbSe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$, the composition with the highest configurational entropy. Facilitated by these favorable modifications, we achieve a high average power factor of $\sim 9.54 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (400-773 K), a peak thermoelectric figure of merit ZT of 1.14 at 723 K and a high average ZT of ~ 1.0 over a wide temperature range of 400-773 K in $\text{AgSnSbSe}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$.

B-54

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液对 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料电和热输运性能的协同优化

朱江龙¹, 刘志愿¹, 童鑫¹, 夏爱林¹, 徐东¹, 赵文俞²

¹ 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽工业大学, 马鞍山 243002;

² 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

热电材料的电和热输运参数通过能带结构和散射机制彼此紧密相关。因此, 如何实现电和热输运性能



的协同优化仍是一个关键的挑战。采用 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液作为掺杂剂为解决这一挑战提供了一个有效的方法。本文将 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液和 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电基体材料通过超声混合以及放电离子体烧结的组合工艺，制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 Te 纳米颗粒均匀分散的纳米复合热电材料 $x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 。输运测试结果表明，电性能和热性能可以被有效地解耦，从而实现了电和热输运性能的协同优化。 Te 纳米颗粒和基体之间的电荷转移导致了载流子浓度和电导率的增加。 Seebeck 系数的增加是由于界面能带弯曲引起的选择性电子散射和散射因子 (r) 的增加。晶格热导率被显著抑制归因于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 Te 纳米粒子引起的中波和长波声子散射以及材料中位错的增加。结果，含 0.1 wt% $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液的纳米复合热电材料在 650 K 下获得最大 ZT 为 1.22。本工作表明，使用 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米悬浮液作为掺杂剂可以实现 $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料的电和热输运性能的协同优化。

B-55 自旋热力学熵在 GeMnTe_2 中诱导的反常热电输运特性

端思晨, 刘国强, 蒋俊

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省宁波市镇海区浙江省宁波市镇海区中官西路 1219 号, 315201

具有立方结构的 GeMnTe_2 是一个窄带隙材料, 其带隙小于 0.05 eV, 研究发现其赛贝克系数比根据 Goldsmid-Sharp 关系估计的理论值高了一个数量级。由于 GeMnTe_2 在低温时具有长程磁有序结构, 我们推测其反常赛贝克系数与高温下自旋结构的无序化相关, 这里称之为自旋热力学熵。采用海森堡模型我们对此自旋系统进行了定性分析, 发现有限温度下的自旋热力学熵可以通过改变 Te-p 与 Mn-d 轨道的杂化强度来调控。基于这一认识, 我们选取了一些元素进行掺杂调控。当进行 Se 掺杂时, 可以发现系统的赛贝克系数被明显的增强, 但体系的载流子浓度与能隙几乎保持不变。我们利用磁化率来近似表征材料的自旋结构有序度, 可以发现赛贝克系数的提升总是伴随着磁化率的下降, 这是支持我们理论解释的一个有力证据。通过对自旋热力学熵的调控, 最终该体系的 ZT 值在 840 K 时达到了 1.4。我们的这项工作为如何在热电体系中调控自旋自由度提供了一个范例。

B-56 $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ 的球磨制备和电热输运性能研究

罗鹏飞¹, 王珂², 刘露², 邢娟娟², 姜颖², 顾辉^{1,2}, 骆军^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, 99 Shangda Road, Shanghai 200444, China;

²Materials Genome Institute, Shanghai University, 99 Sshangda Road, Shanghai 200444, China

Half-Heusler 化合物组成元素大多数是金属且元素之间的熔点相差较大, 采用传统的合成方法制备的 half-Heusler 化合物往往出现成分不均匀的现象。机械合金化是一种常见的能够避免成分不均匀的制备方法, 但是在用机械合金化制备样品过程中会出现元素污染和氧化的问题。针对以上问题, 本研究发现在制备 $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ 过程中, 采用高能球磨结合热压烧结方法制得的样品会出现 TiO_2 和富 Sb 的第二相。进一步微结构分析表明, TiO_2 的出现是因为热压过程中 Ti 与氧气反应生成了镶嵌在基体中的纳米结构 TiO_2 , 同时 TiO_2 的析出导致富 Sb 相的生成, 并导致材料热电性能的显著恶化。基于以上研究, 我们证实 TiO_2 和第二相的出现并非由高能球磨所引起, 而是在球磨粉末转移过程中引入空气导致烧结时出现第二相。当采用高能球磨 (BM) 结合放电等离子烧结的方法制备样品, 制得的样品几乎不含第二相, 相比于热压烧结制备的样品, 采用放电等离子烧结制得的样品的热电性能得到明显改善, 在整个测试区间里, 采用放电等离子烧结工艺制得的样品 zT 均高于热压烧结样品, 而且最大无量纲热电优值 提高了 10%。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

B-57

MBE 生长 Bi_2Te_3 单晶薄膜点缺陷结构及电输运性能研究

张敏, 柳伟, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室

湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

Email: w.liu@whut.edu.cn, tangxf@whut.edu.cn

摘要: 本征点缺陷结构的有效调控是 Bi_2Te_3 薄膜电输运性能优化的重要途径。薄膜制备过程中, 组成、衬底温度和膜厚等参数之间的相互作用和影响规律对控制本征点缺陷的种类和浓度以及对电输运性能优化具有重要意义。本研究通过分子束外延技术 (MBE), 在不同衬底温度下制备了不同厚度的 n 型 Bi_2Te_3 单晶薄膜。电子输运性能随厚度变化以及表面电子能带向上弯曲结果表明, 在薄膜生长过程中衬底温度的原位退火效应促使电子型点缺陷 $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ 向具有低缺陷形成能的空穴型点缺陷 $\text{Bi}_{\text{Te}}^{\bullet}$ 的转变; 这引起点缺陷 $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ 的浓度从薄膜表面到内部逐渐降低而点缺陷 $\text{Bi}_{\text{Te}}^{\bullet}$ 浓度相应逐渐提高。因此, 随薄膜厚度增加以及生长温度提高, Bi_2Te_3 单晶薄膜的电子浓度显著降低以及室温附近载流子的本征激发也更明显。在较低生长温度和薄膜厚度较小时, Bi_2Te_3 单晶薄膜获得的最高电子浓度为 $20.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (点缺陷 $\text{Bi}_{\text{Te}}^{\bullet}$ 浓度最低) 以及最高室温功率因子达 $1.6 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。故提高 Te 含量和抑制 $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ 向 $\text{Bi}_{\text{Te}}^{\bullet}$ 的转变是提高 n 型 Bi_2Te_3 薄膜电输运性能的关键。本研究阐明了 n 型 Bi_2Te_3 薄膜中本征点缺陷结构的转变规律和机制, 为优化其电子浓度和电输运性能提供了重要指导。

关键词: Bi_2Te_3 薄膜、分子束外延、本征点缺陷、电子能带向上弯曲、电输运性能

I C 分会场报告摘要 (C01-C56) I

C-01

离子热电凝胶材料

刘玮书, 韩成功, 李其锴

南方科技大学材料科学与工程系, 深圳, 518055

基于 Seebeck 效应的热电转换材料可以实现热能与电能之间直接的相互转换, 可为物联网体系中的小型传感器或电子设备提供可持续工作的电能。目前, 基于传统电子型的热电转换材料在室温环境下捕获的能量可以达到毫瓦级的输出功率, 但是受半导体电声输运行为的限制, 优化的热电势约在 $200 \mu\text{V/K}$ 左右, 获取 1-5V 级需要增加额外升压模块或者成千上万对 n/p 热电对串联。本文报道一种新型的离子热电凝胶材料, 该材料以明胶为基体, 通过离子的扩散熵与氧化还原电对的反应熵的协同效应在准固态离子凝胶中实现了高达 17 mV/K 的巨热电势效应。将 25 个 $5 \times 5 \times 1.8 \text{ mm}$ 的准固态离子型热电单元串联组装成柔性可穿戴器件, 该器件利用人体温差实现高达 2.2 V 的电压和 $5 \mu\text{W}$ 最大输出功率, 为物联网体系中传感器及电子设备实现所需的环境自供能提供了一种新的选择。该工作以离子为能量载体实现热到电的转换, 拓展了现有热电材料的范畴。

C-02

聚 3,4- 乙烯二氧噻吩 / 碳纳米管 / 细菌纤维素热电材料的制备与性能研究

兰金叻

北京化工大学材料学院, 北京, 10029

导电高分子 / 碳纳米管复合热电材料由于其优异的复合性能效果、高柔性等特点成为有机热电材料的研究热点。但目前仍存在问题, 如碳纳米管 (CNTs) 的引入使热导率升高, 材料机械性能低等。针对这些问题, 本文选择细菌纤维素做基体制备具有多种孔结构的 SWCNT/BC 复合材料, PEDOT/SWCNT/BC 和 PEDOT@BC/SWCNT 复合薄膜, 探究多孔结构、SWCNT 含量和复合方式对热电性能性能的影响。

Conductive polymer/carbon nanotube composite thermoelectric materials have become the research hotspot of organic thermoelectric materials due to the excellent thermoelectric performance and high flexibility. However, there are still some problems, such as the introduction of carbon nanotubes (CNTs) increase the thermal conductivity, the mechanical properties of composites are low. In response to these problems, we select bacterial cellulose as a matrix to prepare SWCNT/BC composite materials with porous structures, PEDOT/SWCNT/BC and PEDOT@BC/SWCNT composite films, and the SWCNT contents, composite method, porous structure on the thermoelectric properties of the composites were investigated.

C-03

透明可拉伸聚合物离子热电薄膜

张鉴炜^{1,2}, 雷博文¹, 梁耕源¹, Petra Pötschke², Jürgen Pionteck², Krause Beate²

¹ 国防科技大学, 湖南省长沙市开福区德雅路 109 号, 410073;

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe Strasse 6, D-01069 Dresden, Germany

热电材料可以将热能直接转换为电能, 因此可用于热 - 电转换和温度传感器。这些应用是基于材料的塞贝克效应, 即在具有一定温度梯度的材料两端产生电压。塞贝克系数的大小在不同的材料中是不同的。对于

具有较大能隙的绝缘材料，其塞贝克系数很高，为 $1 \text{ mV} / \text{K}$ 或更高；但是低的电导率使得热电压的测量难以实现。对于通常的无机半导体或有机导电高分子热电材料（如聚（3,4-乙撑二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸盐）（PEDOT: PSS））而言，电导率很高，而塞贝克系数通常很低，在几十 $\mu\text{V} / \text{K}$ 范围内。

最近，另一种类型的热电材料因其超高的塞贝克系数而出现在热电应用中，其塞贝克系数达到了几个 mV / K 。这种特殊的电解质材料，具有高的离子电导率，足以确保可以轻松地进行热电压测量。然而，典型的电解质材料不可拉伸，从而限制了它们未来在可拉伸、可穿戴电子产品中的应用。

在本项工作中，我们将一种高弹性聚合物材料用作聚合物基体，并引入了导电塑化剂；进而研究了聚合物离子热电薄膜样品的热电和机械性能。



图1 透明可拉伸聚合物离子热电薄膜

样品制备：首先将聚合物基体分散在有机溶剂中 $4 \text{ wt}\%$ ，在共混期间，将稀释的聚合物分散体高速搅拌，同时逐滴添加不同量的塑化剂；然后将分散体浇铸在 PTFE 模具中，干燥过夜，以获得均匀、透明的聚合物电解质膜（如图 1 所示）。

热电测试：塞贝克系数是通过自制装置（如图 2 所示）测量的。对于所有测量，将材料一端保持在恒定温度（ T_C ， $\sim 40^\circ\text{C}$ ），而另一端以受控方式以 2 K 的步长从 35°C 加热到 45°C （ T_H ）。材料两端所产生的热电压（ ΔV ）是通过 Keithley Model 2001 万用表（美国 Keithley Instruments Inc.）测量。

塞贝克系数是通过线性拟合从 ΔV 相对于 ΔT 曲线的斜率得出。

机械测试：在材料测试机（9287，Zwick Roell，德国）上以单轴拉伸模式进行拉伸测试，拉伸速度为 $200 \text{ mm} / \text{min}$ 。

测试结果：实验测得重量比为 1: 4（基体：塑化剂）的薄膜的塞贝克系数约为 $-1.5 \text{ mV} / \text{K}$

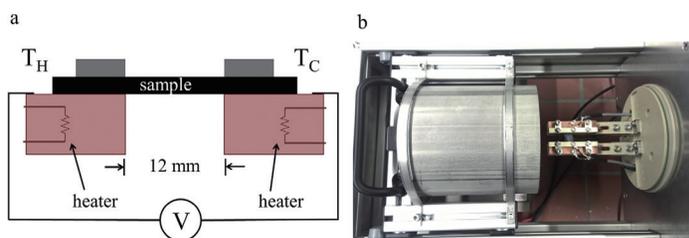


图2 自制热电性能测试设备

和 $-2.0 \text{ mV} / \text{K}$ ，而重量比为 1: 4 的薄膜的塞贝克系数约为 $-2.4 \text{ mV} / \text{K}$ 和 $-4.0 \text{ mV} / \text{K}$ 。纯聚合物基体表现出了典型的弹性行为，极限应变约为 600% 。当加入塑化剂时，聚合物分子链之间的相互作用被削弱，因此复合薄膜的拉伸应变增加到大约 1000% ，而薄膜的强度从 $\sim 34 \text{ MPa}$ 大大降低到 $\sim 18 \text{ MPa}$ 。这对于柔性甚至可拉伸的设备应用来说是有利的。氧化石墨烯（GO）可以促进电荷传输，通过向复合体系中添加 $1\% \text{ GO}$ 发现：GO 的添加会稍微增加体系刚度，同时会降低强度；GO 对热电性质影响的研究正在进行中。

C-04

高取向因子的碲化铋基薄膜的制备以及性能的表征

季飞飞，祝薇，邓元

北京航空航天大学

我们利用磁控溅射之双靶共溅射的技术，制备碲化铋基薄膜，掌握了薄膜在不同生长阶段的特点，通过调整直流靶材 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 与射频 Te 靶材的比例，当直流功率与射频功率之比为 $8 \text{ W} / 24 \text{ W}$ 的时候，制备出热电性能优异的非化学计量比的碲化铋基薄膜，薄膜结构致密，（0 0 l）的取向因子高达 0.96。

空穴载流子浓度和迁移率分别为 $7.07 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 和 $100.2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ，功率因子达到 $31.3 \text{ uW} / \text{cmK}^2$ 。

对不同化学计量比的薄膜样品，利用 rietveld 精修，较为精确地得到了样品的晶胞参数，分数坐标和原子占位的情况。利用第一性原理的计算和 COHP (Crystal Orbital Hamilton Populations) 分析，从原子尺度上揭示了（0 0 l）择优取向热电薄膜具有优异的电输运性能的原因。基于 SPB 模型（单抛物带）理论，计算分析了简约费米能级、禁带宽度，单带有效质量、载流子平均自由程和弛豫时间等微观物理量。



基于玻尔兹曼统计分布,我们提出了一个相对简化的模型,可以定量计算非化学计量 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}$ 的样品中,点缺陷 Sb'_{Te} , Bi'_{Te} 的浓度。利用此模型,结合霍尔测试得到的样品的载流子浓度,可以量化评估薄膜中的位错和晶界充当施主或受主的地位。在没有客体原子的情况下,仅通过调整 Sb/Bi 的元素比例和薄膜的形貌,就可以有效地调节由固有点缺陷导致的载流子浓度,为优化碲化铋基薄膜中的载流子浓度指明了方向。

C-05 热电器件应用介绍,从芯片集成构筑到宏观系统研发

李国栋¹, 刘求林¹, 杨佳伟¹, 阚宗祥², 陈树山², 赵怀周¹

¹中国科学院物理研究所,北京市海淀区中关村南三街8号,北京 100190

² 香河东方电子有限公司,河北省廊坊市香河县永泰路86,河北 065000

Email: gdli@iphy.ac.cn

温差发电器件(TEG)和半导体制冷器件(TEC)是热电材料应用的两种主要形式,其固有的无机械运动部分、无化学反应、无震动、低噪音、安全、稳定、寿命长等特点使其成为制备理想电源和固态制冷器的选择之一。依据应用场景的需求,热电模块单元的加工尺度可从数十微米到数十毫米,每平方厘米的发电输出功率可达数瓦特,每平方厘米的制冷密度也可达百瓦特,其在太空探测、5G光通讯、物联网、可穿戴电子器件等领域有着十分广泛的应用前景。在本报告中,我们将以可芯片集成的微型热电器件^[1]和可大规模应用的地热-热电协同空调系统^[2]为例,具体阐述热电器件在微区温度管理、快速温度调控、地热能源有效利用等方面的特点和优势。

关键词: 热电材料, 微型热电器件, 地热-热电空调。

参考文献

[1] G. Li, et al., *Nature Electronics* 1, 555 (2018).

[2] 赵怀周, et al., “一种地热-热电协同空调系统”, PCT国际申请 PCT/CN2020/111281.

C-06 高功率多层片式热电转换器件

王雪, 王洪超, 王春雷

山东大学物理学院, 山东省济南市历城区山大南路27号, 250100

输出功率是评价热电发电机的热电转换能力的重要指标。本工作首次提出了一种基于 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的新型高功率多层片式热电转换模块。 n 型单臂多层片式热电模块由多个交替堆叠的 n 型热电片和内电极组成。与传统热电模块相比,多层片式热电模块具有独特的热并联、电并联的热电传输方式。在温差为35度时,该模块的内阻和电流分别是同等条件下传统热电模块的0.03和12.7倍,其最大输出功率可达到5.8 mW。除此之外,当体积一定时,优化 n 型和 p 型单臂多层片式热电模块的热电片片数可平衡不同材料间的热流和电流传输,进一步提高该模块的输出功率。结果表明 n 型和 p 型单臂模块均在热电片片数为3时获得最佳输出功率。最终,基于上述最优化的 n 型和 p 型单臂模块以及 π 型连接方式,所设计的 π 型多层片式热电模块在温差为35度时可获得较高的输出电压(3.1 mV),极低的内阻(0.94 m Ω)和极高的电流(3.3 A),其最大输出功率为(10.5 mW)可达到传统模块的输出功率的4.2倍。综上所述,本工作提出的多层片式热电模块相比于传统热电发电模块,具有独特的热并联、电串联的热电传输方式,较小的内阻和较大的工作电流,可在同等条件下实现更高的输出功率,为大功率热电器件的制造和商业化提供了新的思路。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

C-07

热电转换技术系统层面的性能评价及设计方法

朱康, 邓彪, 张澎祥, 刘玮书

南方科技大学材料科学与工程系, 深圳, 518055

输出功率和能量转换效率是衡量热电发电系统性能的两个直接指标。当前得到广泛应用的热电能量转换效率公式是由前苏联科学家 Ioffe 在 20 世纪 50 年代提出, 该计算公式给出了热电发电效率与材料基础物性参数之间的关系。然而理想的外部条件 (零外部热阻) 和内部条件 (材料物性不随温度变化) 限制了该公式在实际热电系统中的应用。为了更为准确地获取真实环境中热电发电系统的效率与功率, 需要对其常物性假设进行修正。本文将进一步对零外部热阻假设进行修正, 首次提出一套考虑外部热阻条件下的热电能量转换系统效率及输出功率理论计算框架, 并给出了热电系统输出性能与材料物性、器件尺寸以及外部换热条件之间的简洁数学关系。基于该理论框架, 分析了冷热端外部热阻的分配对系统性能的影响, 并讨论了实际热环境中系统最佳运行参数的调控策略。最后, 发展了一种面向实际应用场景的热电能量转换系统通用设计方法, 与以有限元计算为代表的黑箱模型相比, 该方法为热电系统的正向设计提供了一个透明且准确快速的通道。

C-08

垂直于梯度温场的 PNP 突变异质结的热电性能

徐桂英, 南博航, 杨全鑫, 郭涛

北京科技大学材料学院, 北京市新能源材料重点实验室, 北京市学院路 30 号, 100083

低维结构是提高材料热电性能的重要途径之一, 但是自 20 世纪 90 年代美国科学家提出低维材料热电性能的理论模型以来, 低维结构的热电性能受测试条件的影响很大, 不容易得到具有理想重现性的研究结果。垂直和平行于梯度温场的二极管结构的热电性能也有相关报道, 但相较理论研究结果, 实验研究结果仍然不是十分理想。为此, 我们提出了垂直于梯度温场的 PNP (NPN 与其类似) 突变结异质结结构, 在其中通过设计其导电回路使其在梯度温度场作用下处于结型晶体管工作状态, 这样可以利于两个 PN 结的不同外加电场的方向 (分别为正偏置和反向偏置), 可实现通过发射极调控其输出电流, 利于集电结调控其输出电压, 在基极厚度为纳米尺度时, 其热电性能大大提高, 实现了热电材料或器件的输出电流和电压分别独立调控、进而大大提高其输出功率的目标, 在假设整体热导率基本等于理想块体材料的热导率, 计算结果显示在该模型条件下, 其 ZT_{max} 可达到块体或薄膜热电材料的 10-100 倍。

C-09 Thermodynamics, kinetics and electronic properties of point defects in β -FeSi₂

Yi-Yang Sun

State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China

β -FeSi₂, a semiconductor material made of two of the most earth-abundant elements, has important applications in thermoelectrics, photovoltaics and optoelectronics owing to its attractive properties such as suitable band gap and air stability over a wide temperature range. While point defects always play a vital role for semiconductor materials, only sporadic studies have been dedicated to the defects in β -FeSi₂. Here, using first-principles calculation we systematically investigate the intrinsic point defects in β -FeSi₂. Our results reveal that the formation energies of intrinsic defects in β -FeSi₂ are high enough to prevent them from forming in a significant concentration under thermal equilibrium growth condition. As a possible kinetic process generating intrinsic defects we study the α -to- β phase transition of FeSi₂. We find that the phase transition is a slow pro-



cess occurring on the time scale of an hour. Incomplete phase transition may lead to kinetically formed intrinsic defects. We further calculate the activation energies of the intrinsic defects and show that experimentally observed conductivity of pure β -FeSi₂ should be a result of unintentional doping. Possible extrinsic impurities that may lead to n-type and p-type conductivity and their activation energies and formation energies are calculated, which are in good agreement with available experiments. Our results provide a guidance for optimizing the doping strategy of β -FeSi₂ for device applications.

C-10 基于无机薄膜材料的高性能低温差发电柔性热电器件

吴波, 郭洋, 侯成义, 李耀刚, 张青红, 王宏志

上海市松江区人民北路 2999 号 东华大学 纤维材料国家重点实验室,

邮编: 201600, Email: 1253646432@qq.com

生活中热能的形式多样且无处不在, 例如太阳每秒向地球辐射的热量相当于 500 万吨煤产生的热量, 人体体表的热输出功率也在 2.4-4.8 W, 但这些低温度的热量很难被捕获。高曲面适应的柔性热电材料或器件可高效转换这部分能量成为电能, 并有望解决可穿戴设备等电子器件的持续供能问题。但若将其应用于随身能源, 仍需解决热电材料柔性差、输出低的问题。

理论表明热电材料的低维化将极大提高其热电性能, 鉴于此, 本研究团队开展了一系列低维热电材料的探索研究。在团队前期的研究中, 研究团队成员制备兼具高热电性能与高柔性的 n 型 rGO/ Bi₂Te₃ 和 p 型 SWCNTs/ Sb₂Te₃ 热电薄膜材料。将 n 型和 p 型薄膜组装得到的温度敏感的热电手环, 其不仅能够作为体征 / 环境温度传感器件, 在低温差 (70 K) 下的相对高输出功率 (23.6 μ W) 也使其成为随身能源装备的有益补充。例如, 研究人员还将此热电器件与柔性光伏电池组装得到全天候持续供能的可穿戴光伏热电一体化器件, 其中热电层可有效俘获光伏电池工作中产生的废热并将其转换成电能, 在 AM 0 的标准光源下输出的热电势可达到 13 mV。同时通过转移光伏电池工作过程产生的热量, 实现对光伏电池降温, 并将光伏电池的能量转换效率提高了约 2%。本工作中, 基于商业化的碳纳米管薄膜, 研究人员制备出 p 型和 n 型热电薄膜的功率因子分别高达 660 和 590 μ W/mK², 并通过折叠热压工艺得到的可扭转、2D-3D 变换的折叠柔性热电器件。在 42 K 温差下, 器件输出的 1.02 V 电压可直接驱动电致变色器件变色, 可在未来作为自供能的变色窗系统。另外, 通过纳米能源管理技术, 折叠器件在 13 K 温差下的 0.35 V 电压可以升高到 3-4 V 并给 LED 和电子体温计供能。

关键词: 无机薄膜, 柔性热电材料, 光伏热电一体化, 折叠热电器件, 商业应用

C-11 国产带手套箱全自动放电等离子烧结系统简介

李均钦, 陈庆泽

深圳大学材料学院

放电等离子烧结技术 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 采用开关脉冲电流通电加热加压方式, 使材料自身放电进行加热烧结, 直流电脉冲作用于粉末粒子层面, 可显著提高对材料的烧结活动, 具有升温快、烧结时间短、密度高、抑制晶粒长大、高效节能、烧结体品位高, 是高性能热电材料制备的必备设备, 由于进口设备昂贵, 本研发团队研制生产了带手套箱全自动放电等离子烧结系统, 由多工位真空烧结室、真空系统、压力系统、厌氧手套箱、手套箱与多工位真空烧结室连接系统、烧结电源、控制电源单元及冷却水系统组成, 能实现大功率、高效及在真空、气氛保护和厌氧不同环境下的样品烧结, 以适应各种热电材料样品的制备需求。

首先采用现代电源及控制技术输出放电等离子烧结系统要求的方波脉冲, 电源脉冲峰值可达 30000 A, 能对脉冲电流、占空比进行自控和程控, 压力及真空度可根据用户要求配置, 多工位系统能容纳多个待烧结

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

样品, 电极压头能依次对样品自动精准对位和烧结, 省去样品冷却取样及重新进样抽真空时间, 实现规模及高通量烧结; 带手套箱设备可以实现全程的粉末冶金(包括球磨及烧结)在无氧状态下进行。设备具有以下特色: 1. 采用双触摸屏、PLC、接触器、温度及压力传感器、人性化触摸屏界面, 实现真空、压力及烧结的智能控制; 2. 具有断电、断水、欠压、超温报警和电气互锁功能; 3. 能在15分钟内能使多工位烧结真空室从大气到真空度 6×10^{-3} Pa, 冷态极限真空度达到 6×10^{-4} Pa; 4. 具有从大气抽到高真空完全自动化的专家控制系统(真空泵、阀的开关自动启停); 5. 能实现电极压头依次对多工位台样品自动精准对位和烧结; 6. 可在真空、保护气氛及厌氧状态下烧结, 从厌氧手套箱向真空烧结室烧结位自动传送及取出样品、实现粉末的球磨、装模及烧结全过程在无氧状态下进行。

C-12

柔性热电纤维

张挺

中国科学院工程热物理研究所, 北京市海淀区北四环西路11号

柔性可穿戴热电纤维与织物可以方便地从体热中收集能量, 利用人体与外界环境的温度差为小功率可穿戴电子设备供电; 也可以用来热电制冷控温, 维护人体温度的舒适性; 甚至可以作为热传感器件, 实时监测人体体温特征。因此, 基于大规模纤维制备的热拉制工艺, 我们首次实现将高性能无机热电材料与器件无缝地集成在柔性纤维中, 并获得大批量的非晶 Cu-As-Te-Se、多晶 Bi_2Te_3 和单晶 SnSe 等多种柔性热电纤维。这种新型柔性热电纤维不但要克服电镀、浸染和纺丝等传统纤维制备工艺所面临的热电性能差、产量低、机械性能差、不能洗涤和长期使用热电材料脱落所导致的稳定性差等缺点; 而且能够与现代的编织工艺相兼容, 并展示出其具有温度监测、温差发电和热电制冷等功能, 实现真正意义上的柔性可穿戴热电织物。

C-13

二维结构 InSe 单晶半导体的超常塑性与热电性能

魏天然^{1,2}, 史迅, 陈立东

¹上海交通大学; ²中国科学院上海硅酸盐研究所

当前, 柔性化和可变形成为热电材料等功能材料的一个重要发展趋势。传统的高性能无机非金属半导体通常表现为脆性, 低维化赋予的有限柔性也难以满足多种形式的大变形要求; 而高分子聚合物半导体材料在电学性能和稳定性等方面存在较多不足。因此, 亟待开发兼具良好电学和力学性能的新型半导体材料以推动柔性电子的快速发展。近日, 我们发现二维结构范德华半导体 InSe 单晶在块体形态下表现出超常塑性。具有相当厚度的单晶片可以进行大幅度弯曲、折叠、扭曲而不发生破裂, 沿面内和面外两个方向的工程压缩应变均高达 80% 左右。精细结构表征和原位微纳压缩实验结果表明, InSe 单晶块体的塑性变形主要来自层间的相对滑动和跨层的位错滑移。进一步研究发现, InSe 具有本征“柔软”的层内化学键与层间多重、非局域的较弱作用力; 这些特殊的作用力一方面促进层间的相对滑移, 另一方面又像“胶水”一样把相邻的层“粘合”起来, 抑制材料发生解理, 同时保证了位错的跨层滑移。我们提出了一个材料变形因子, 为新型塑性和可变形半导体的筛选提供了参考判据。在输运性质方面, InSe 是典型的非简并半导体, 单晶和多晶均表现出较高的塞贝克系数和电阻率、以及较低的热导率, 其热电性能仍有较大的优化空间。

C-14

基于有机热电材料的温度-压力二元传感器件

王亚龙, 李锡滨, 王瑶, 邓元

北京航空航天大学, 材料科学与工程学院, 100191

随着电子技术的快速发展, 可用于实时监测人体健康状况和周围环境变化的智能传感器受到工业界和



学术界的极大关注。其中可穿戴柔性多功能传感器是能紧密贴合人体且拥有多种信号探测功能的柔性电子器件，可以同时对应变、应力和温度等外部刺激进行高灵敏度的感知。然而，在同一个设备上同时完成多个响应信号的监测且信号之间互不干扰仍是一个很大的挑战。本研究通过模板法制备了具有多孔结构的柔性 PDMS 基底，与具有较高热电性能的 PANI/CNTs 填料进行复合，得到以有机 PDMS-PANI/CNTs 为材料的温度 - 压力二元传感器。其中，压力传感器的灵敏度为 0.918 kPa^{-1} ，压力测试范围可高达 130 kPa ，响应时间为 44 ms ，循环 10000 次后仍然表现出很好的稳定性和可重复性。温度传感器的灵敏度为 $17.1 \mu\text{V/K}$ 。研究表明压力与温差两者的响应信号相互独立，互不影响，通过 I-V 曲线可同时分析出压力和温差的改变。此外，使用有限元模拟对该器件的温度和压力传感性能进行了分析。该器件可用于多种场景的压力及温度检测，在人机交互方面也表现出了巨大的潜力。

C-15 高塞贝克系数和功率因子的热电高分子薄膜

管鑫，欧阳建勇

江苏省南京市雨花台区振兴路 55 号，210012

随着人们对能源的需求不断增长，发展环境友好的可再生能源对缓解能源危机具有重要意义。其中，热电材料通常被认为是绿色能源，因为它可以将废热能直接转换为电能。

本文设计了一种具有高塞贝克系数和功率因子的热电高分子薄膜。该薄膜基于能量过滤效应设计，通过两性离子分子层 (Rhodamine 101) 的作用，可将聚合物薄膜 (PEDOT:PSS) 的塞贝克系数提升至 $47.2 \mu\text{VK}^{-1}$ ，从而功率因子可达 $401.2 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，这是目前固态薄膜的功率因子最高值，对未来实际应用具有重要意义。同时，他们提出了表面能量过滤的新机理，对于发展高性能的热电材料有很好的指导意义。

两性离子分子由于其较大的偶极矩，常用来调节电子材料表面的功函数。本文利用两性离子分子在高分子薄膜表面形成了表面偶极矩和界面偶极矩。表面偶极矩是由于两性离子分子在界面的排列形成，而界面偶极矩由于质子在两性离子分子和 PEDOT:PSS 的转移而产生。当高分子薄膜层未涂附两性离子分子时，所有能量较高或在费米能附近的载流子都能传输。当涂附两性离子分子后，表面偶极矩和界面偶极矩通过形成势垒来干扰载流子的传输，只有能量更高的载流子才能通过能量势垒，从而形成能量过滤效应。因此，在冷端累积的载流子将具有更高的平均能量，从而产生更高的塞贝克系数和功率因子。计算结果也表明，两性离子分子改变了载流子在高分子薄膜中的均匀分布，较大的偶极矩使载流子在沿着链的导电和绝缘区之间形成了较大的势垒和陷阱，从而实现了能量过滤效应。

C-16 镁基温差发电器件界面物质输运和性能优化

陈少平，陈彦佐，陈杰，王亚超

太原理工大学材料科学与工程学院，山西，太原，030024

界面性能的优劣直接关系到热电器件的输出功率和与服役期限，选取合适的阻隔层并优化热电材料与导流片的界面结构是该领域的关键技术。镁基热电材料以其绿色元素和优异的热电性能获得了科研工作者的广泛青睐，但是材料本身以及材料与导流片连接界面处存在的点缺陷的动态可逆对器件的稳定性和寿命提出了挑战。

本研究以多元化学势为出发点，以 Mg_2Si 和 Mg_3Sb_2 为研究对象，以含 Mg 的三元化合物为阻隔层，通过调节阻隔材料中 Mg 元素的比例实现抑制界面元素过度扩散、降低界面接触电阻、降低界面残余应力的目的。

研究了电极材料成分变化对接头界面微观结构，宏观力学性能，界面接触电性能的影响；采用加速时效实验对接头样品在高温下的可靠性进行了评估；对不同成分的电极材料的物相组成、电阻率，以及相应热电接头的界面性能进行了对比分析；利用 mini-PEM 对单臂和多臂器件的转换效率进行了表征和寿命预测。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

C-17

适用于 N 型 Mg_3Sb_2 基热电材料的可靠连接设计

尹力, 陈辰, 张倩

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 材料基因组与大数据研究所, 深圳, 518055

Mg_3Sb_2 基热电材料具有较高的热电优值, 并且环境友好、价格低廉, 在 300 K 至 700 K 温度范围内具有巨大的应用前景。在器件制备过程中, 需要获得较理想的界面连接来降低输出功率损耗、实现牢固的连接强度, 并保持长期的热稳定性。但是, 由于 Mg_3Sb_2 材料具有较低的功函数、较高的热膨胀系数以及较高的反应活性, 阻碍了器件的研究。在这项工作中, 我们首先制备并研究了 $Mg_{3.2}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$ / Fe 热电接头。Fe 的功函数以及热膨胀系数与 Mg_3Sb_2 基材料的匹配性均有待提高, 在长时间的时效过程中, 出现较严重的界面扩散反应, 导致接头电性能和机械性能大幅度衰减。通过 Ni 的奥氏体化以及 Cr 的合金化, 304 奥氏体不锈钢相较纯 Fe 材料具有更低的功函数、更高的热膨胀系数以及低扩散系数, 在各方面均表现出与 Mg_3Sb_2 基材料更好的匹配性。最终获得了低接触电阻率 ($\sim 5.36 \mu\Omega$), 高抗剪切强度 (~ 35.74 MPa) 的接头, 并且高温时效测试中元素扩散得到有效抑制。在 523 K 下进行 400 小时的时效处理后, 接触电阻率仅提高到 $\sim 11.64 \mu\Omega \cdot cm^2$, 抗剪切强度仅降低至 ~ 31.58 MPa。为了验证该接头设计的可靠性与 Mg_3Sb_2 基热电材料的应用潜力, 制备了单臂发电器件。在 ΔT 为 370 K ($T_h = 673$ K, $T_c = 303$ K) 时, 实验测得转换效率达到 9%。

C-18

关于铈化镁基制冷器件的探索与研究

杨佳伟, 赵怀周

中国科学院物理研究所

铈化镁作为一种中低温 zT 较高的热电材料之一, 有望实现对 N 型碲化铋的替代, 从而制备出价格便宜、性能良好的新一代制冷模块。首先, 我们在 Mn 掺杂的基础上, 通过调整烧结温度、烧结时间以及提高过量 Mg 的比例等方法, 我们利用高能球磨法与放电等离子烧结系统 (SPS) 成功制备了室温 zT 为 0.7 的 N 型铈化镁材料; 然后通过搭配 N 型铈化镁与商业 P 型碲化铋材料, 初步探索了适用于铈化镁材料的电极材料与 SPS 工艺, 制备出了粘接强度在 5MPa 以上, 且接触电阻良好的制冷模块; 根据热电器件的理想模型, 我们设计了较为实用的热电器件模拟程序, 可以通过调节制冷模块参数, 从而达到优化模块性能的目的。通过模拟计算我们实现了制冷温差为 60K 的 7 对模块, 其中, 50K 以上制冷模块具有较好的重复性, 从实验的角度说明了铈化镁材料替换 N 型碲化铋的可行性。但是, 仍然存在很多需要解决的问题, 比如材料的稳定性还需要优化、电极工艺需要进一步优化, 在同样的工艺条件下制备的制冷模块, 最大温差会存在一定的波动性。

C-19

二维材料 GeP_3 的声子输运研究

邵和助¹, 王聪^{2,3}, 高国营², 张浩⁴

¹温州大学 电气与电子工程学院, 浙江省温州市茶山高教园区温州大学 1A110, 325035;

²华中科技大学 物理学院; ³湖北文理学院 物理与电子工程学院; ⁴复旦大学光科学与工程系

GeP_3 块体材料是金属性的, 但将其剥离至少层时会呈现出奇异的量子限域效应, 即当层数从三层到两层时, 会发生金属绝缘体转变; 单层的 GeP_3 是间接带隙半导体 ($E_g=0.55$ eV), 而双层的 GeP_3 具有更小的带隙 ($E_g=0.43$), 且显示出更高的载流子迁移率; 较小的带隙与高载流子迁移特性使其在热电方面具有潜在应用价值, 加上其量子限域效应可为纳米热电器件结构设计带来便利。本工作中, 我们用第一性原理计算研究了单层 GeP_3 的声子输运特性, 构造了二阶和三阶力常数所需超胞, 用 DFT-PBE 方法对其进行静态计算, 得到力常数, 我们讨论了超胞大小以及截断距离的收敛性。得到二阶和三阶力常数之后, 进一步计算了声子谱与声子热导率。由于 GeP_3 是二维结构, DFT 计算却未能得到二次型 ZA 模式, 我们用拟合方法构造了具



二次型 ZA 模式的声子谱, 进而研究二次型 ZA 模式对其声子输运影响机理, 我们发现二次型 ZA 模式会极大增强特定声子模式间的声子-声子相互作用, 很大程度地限制了最高频率光学声子与中间频率光学声子地平均自由程, 但群速度最大的另两支声学声子基本未受影响, 从计算来看, 二次型 ZA 模式对声子热导率有显著影响, 因此在计算中必须考虑它以得到可靠的结果。

C-20 高性能 Ag_2Se 基柔性热电薄膜的研究进展

蒋聪, 逯瑶, 丁宇飞, 蔡克峰

同济大学材料学院 上海市嘉定区曹安公路 4800 号 201804

近年来, 随着可穿戴设备的快速发展, 对供能方式也有了更多的要求。其中, 柔性热电材料作为能利用人体体温和室温温差实现直接供电的新型材料受到了越来越多的关注。目前, 对于柔性热电材料的研究主要集中于导电聚合物及其与无机半导体的复合物, 但是由于此类材料存在一些不足, 例如性能较低, 空气/热稳定性较差, 难以 N 型掺杂等问题限制其实际的使用, 因此, 采用柔性材料例如聚酰亚胺、纤维等作为基底来支撑无机材料, 从而制备具有高性能和柔性的热电材料受到越来越多的关注。

$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 是一种 n 型窄带隙半导体, 它在室温附近的热电性能可与性能最好的碲化铋材料相媲美。我们课题组近来发展了一种湿化学法合成结合热压后处理的方法制备柔性 $\text{Ag}_2\text{Se}/$ 尼龙复合薄膜。我们首先通过抽滤法在尼龙滤膜上沉积 Ag_2Se 纳米线, 热压处理后它在室温下的功率因子达到了 $987\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。该工作中相对较低的电导率主要是薄膜的致密度太低造成。最近, 我们将 $\text{Ag}_2\text{Se}/$ 纳米线的合成温度提高到 40°C , 合成了多尺度的一维 Ag_2Se 纳米结构, 然后用同样的工艺制备了较致密的柔性 Ag_2Se 薄膜, 室温功率因子高达 $1882\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。此外, 我们采用同样的制备方法研究了添加铜对热电性能的影响, 通过优化组分获得了 n 型 $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}/\text{CuAgSe}$ 复合薄膜, 薄膜的功率因子提高到了 $1593\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 但这一功率因子的提高主要是由于电导率的提高 (含单质 Ag) 所致, 使得热导率也同样提高, 因而, 热电优值并没有提高。最近, 我们在 Cu 掺杂 Ag_2Se 纳米结构时添加 PEDOT: PSS, 得到原位复合的有机无机复合纳米结构。采用同样的工艺, 得到的复合薄膜的功率因子为 $1603\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 且热导率明显降低, 从而热电优值也得以提升。

C-21 Ag_2S 基室温塑性材料的热电性能优化及器件制备

梁佳晟^{1,2}, 杨世琪^{1,2}, 仇鹏飞¹, 史迅^{1,2}, 陈立东^{1,2}

¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海, 200050;

² 中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京, 100049

Ag_2S 在室温下具有类似于金属的良好延展性, 但是其过低的载流子浓度限制了高热电性能的实现。本研究合成了一系列 Se 或 Te 固溶的 Ag_2S 材料, 发现 Se 和 Te 的固溶能显著降低 Ag 间隙离子的缺陷形成能, 导致 Ag 间隙离子浓度增加, 进而显著提高材料载流子浓度, 使电输运性得到明显改善。当 Se 固溶浓度为 0.5 时, 室温功率因子最大可达约 $5\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。同时, 固溶 Se/Te 大幅度降低了材料的能带间隙, 使热电优值的峰值往低温方向移动, 在室温时热电优值最高为 0.44。压缩试验、三点弯曲试验等力学测试结果表明, 当 Se 的含量小于 60% 或 Te 的含量小于 70% 时, 材料的塑性和柔性均得到了维持。因此, 当 Se 或 Te 的成分在 20%-60% 区间时, 材料兼具良好的塑性和热电性能。特别地, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄片在 3mm 的弯曲半径下, 经历 1000 次反复弯曲后, 电导率和塞贝克系数几乎未发生变化, 表明材料的性能受应力影响较小, 可满足柔性可穿戴供电的要求。在获得高性能无机柔性热电材料的基础上, 我们制备了由 6 对 n 型 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 热电臂和 p 型 Pt-Rh 线构成的面内型热电发电器件。在 20 K 温差下, 最大归一化功率密度达到 $0.08\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$, 比目前最好的纯有机热电器件高 1-2 个数量级。

C-22

低热导率 Ag_2Se 基热电材料的制备

虞珂, 何海龙, 吴翊, 纽春萍

西安交通大学电气工程学院, 西安 710049, 中国

热电材料可以将热能转换为电能, 在能源利用领域颇受关注。性能优异的热电材料往往具有高塞贝克系数, 高电导率和低热导率, 然而这三者之间关系复杂, 难以综合调控。 Ag 基硫系化合物由于其本征的低晶格热导率, 是中低温区最有前景的热电材料之一。本文拟采用多组分掺杂结合界面散射效应来制备低热导率 Ag_2Se 基热电材料, 通过高能球磨法结合 SPS 烧结工艺制备含有掺杂组分的 Ag_2Se 基材料, 并适当减少金属阳离子位组分比例来减少其载流子浓度, 使用 ZEM-3 (M8) 测量塞贝克系数和电导率, 使用 LFA467 HyperFlash 测量热扩散系数。最终的结果表明, 适量的阳离子位缺失能够降低载流子浓度, 从而减小电子热导率, 而球磨工艺可制备微纳米级粒度的粉末, 最小的粒度可达到 100 纳米以下, 微纳米级的粉末通过 SPS 烧结工艺可产生丰富的界面, 大大增强对声子的散射, 进一步降低热导率。最终制备的 Ag 基多组分掺杂热电材料在 575 K 时的 ZT 值为 0.54, 热导率仅为 $0.29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。本研究可为降低热电材料热导率, 制备应用于中低温区的高性能热电材料提供思路。

C-23

n-型纳米复合热电材料及柔性元件的研究

梁子骐

复旦大学

热电材料是一种能实现热能和电能之间直接转换的新型清洁能源材料。有机/无机热电纳米复合材料因其集成了无机(高电导率)和有机(低热导率和柔性)组分的各自优点而备受关注。阻碍该领域发展的主要障碍之一就是缺乏 n-型热电材料。为此, 我们通过溶液法制备了绝缘聚合物聚偏二氟乙烯(PVDF)-金属 Ni 纳米线的复合热电材料, 并通过在绝缘聚合物基体中形成三维互穿的金属纳米线导电通路, 电导率可高达 4701 S cm^{-1} , Seebeck 系数达到 $-20.6 \mu\text{V K}^{-1}$, 接近于 Ni 块材的理论值, 功率因子在 380 K 达到 $220 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。同时, 由于有机/无机组分间较大的界面热阻及声子散射, 获得了较低的热导率($0.55 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), 因而实现高 zT 值 $0.15@380 \text{ K}$ 。

这一领域发展面临的另一大阻碍是缺乏对于与热电性能直接相关的材料形貌的精确控制。为此, 我们进一步利用 Co 纳米线的磁性来实现金属纳米线在 PVDF 基体中的取向排列。与未取向的样品相比, 高度取向的 n-型 Co 纳米线/PVDF 复合材料电导率显著提高, 并且, 其电导率和 Seebeck 系数表现出解耦合, 随着 Co 含量增加, Seebeck 系数和电导率同时升高, 最终, 在磁场调控下, 含有 45 vol% Co 纳米线的复合材料在 320 K 下可获得最大的功率因子 ($523 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$), 为目前 n-型 TENC 中最高之一。重要的是, 这些热电复合材料具有高度柔性, 因此在可穿戴器件上具有广阔的应用前景。通过将 n-型纳米复合薄膜与 p-型 PEDOT:PSS 薄膜配对, 我们构建了柔性的平面热电器件, 当温度梯度达到 50 K 时, 它们可产生高达 26.4 mV 和 5.2 μW 的最大输出电压和功率。

最近, 我们采用 n-型导电聚合物 N2200 代替上述热电复合材料中的绝缘 PVDF, 旨在了解有机半导体对电荷载流子输运过程的贡献。与 Co 纳米线/PVDF 中不同的是, Co 纳米线/N2200 薄膜表现出紧密耦合的电导率和 Seebeck 系数, 并且在具有 31 vol% Co 的样品中获得了 $288 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的最高功率因子。尽管相对于 PVDF 基的热电复合材料, 我们预计 Co 纳米线/N2200 复合热电材料中会产生更多额外的导电通路, 但受到薄膜中的多孔微观结构影响, 其电导率提升并不理想, 这可能是由于 N2200 分子链的刚性所致。在前期对单壁碳纳米管(SWCNT)热电材料的研究中, 我们首次利用四丁基溴化铵实现了 SWCNT 的 n-型掺杂, 并探究了不同溶剂对于掺杂机理及掺杂程度的影响, 获得了室温下功率因子达到 $339 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的 n-型 SWCNT 薄膜材料。为增强 Co 纳米线和 N2200 之间的互连性, 将该 n-型 SWCNT 添加到上述二元复合



样品中，随着 SWCNT 含量的增加，三元复合热电材料的电导率先增加后下降，并在 2wt% SWCNT 含量下在获得了高达 $483\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的最佳功率因子。

C-24 N 型 Bi_2Te_3 基纳米复合体系热电性能研究

秦晓英, J.B.Bushra, 李地, 张建, 辛红星

中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 光伏与节能材料重点实验室, 230031

Bi_2Te_3 化合物是目前唯一商用化的室温附近热电制冷材料。通过纳米化、纳米复合及掺杂措施等, 目前 p 型 BiSbTe 热电性能已得到显著改善, 最大 ZT 值已近达到 1.4 -1.6, 甚至有 ZT=1.9 的报道; 而与之对应的 n 型 BiTeSe 热电性能提升遇到非常大的挑战, 目前报道的无明显择优取向的可信的 n 型 BiTeSe 最大 ZT 值在 1.2 左右, 与常规商业化材料性能相比 (ZT \sim 0.9 -1.0) 提升非常有限。n 型 BiTeSe 的热电性能难以提高的重要原因是其电子迁移率非常脆弱, 上述提到的措施往往导致其电子迁移率大幅下降、电阻迅速上升, 从而导致其功率因子显著下降, 最终晶格热导率的降低仅使得其 ZT 值提高很有限。

针对提高 n 型 BiTeSe 热电性能所遇到困难, 我们在制备方法上采用原位析出和外部引入纳米分散相的两种方式, 考察它们对 BiTeSe 热电性质的影响。在选择外部引入的纳米分散相性时我们采用同结构、电子结构相近的纳米粒子, 使得复合后尽可能多的形成共格界面, 减少对迁移率的不利影响。本报告将选择我们最近研究的几个典型例子具体介绍它们对 BiTeSe 热电性质的影响。我们的研究表明, 通过这些措施可以保持甚至提高 PF, 加上纳米分散相粒子对声子的散射, 最大 ZT 值可以到达 1.3 左右, 甚至更高是可能的。我们的研究结果为进一步提高 n 型 BiTeSe 热电性能提供了一定参考价值的实验依据和借鉴。

C-25 原子尺度精细结构表征方法在热电 / 热电磁材料研究中的应用

桑夏哈, 赵文俞, 张清杰

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

界面附近原子尺度精细结构是设计和优化热电 / 热电磁材料特殊功能和新效应的重要依据。传统高分辨透射电子显微镜在表征原子尺度精细结构方面面临两大挑战难题, 本报告介绍的基于多种成像和衍射的定量透射电子显微学方法不仅可以巧妙克服两大挑战难题, 而且在热电 / 热电磁材料界面附近原子尺度精细结构表征中具有重要应用。首先, 传统扫描透射电子显微学 (STEM) 成像由于样品漂移导致图像畸变, 使原子投影位置偏移真实位置, 严重影响实空间未知晶体结构的晶格常数、键长和键角的高精度定量分析。针对这一挑战性难题, 提出通过沿不同扫描方向连续采集多幅 STEM 图像, 建立精确测量样品漂移的数学模型, 发展交互控制电子显微镜和交互图像处理的 RevSTEM 方法, 获得了漂移畸变完全消除的 RevSTEM 图像, 将 STEM 未知晶体结构定量分析的准确度和精度提高到皮米尺度。其次, 传统会聚束电子衍射方法由于不能精确识别成键电子信号, 导致成键电荷密度测量精度较低。针对这一挑战性难题, 提出通过在电子束和样品形成多束条件下采集会聚束电子衍射图像, 显著增加了衍射强度对成键电荷密度的敏感度, 大幅提高了成键电荷密度测量的精度和准确度; 并利用建立的多束条件会聚束电子衍射实验方法和软件分析平台, 系统研究了过渡金属及其金属间化合物中成键原子的电荷密度分布和 d-d 电子间的关联作用。这些定量透射电子显微学新方法已初步应用于表征热电 / 热电磁材料界面精细结构, 在界面原子结构和电子结构研究方面显示出了突出优势。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

C-26 使用能量密度谱 (SED) 方法研究材料的非谐性对位错 - 声子散射的影响

孙彦东¹, 韩健¹, 刘伟¹, Jeff Snyder², 徐贲¹

¹ 材料学院, 清华大学, 北京, 中国, 10084; ² 材料科学与工程学院, 西北大学, 伊利诺伊州, 美国, 60201

位错和声子之间的散射过程一直是科学研究的热点。基于微扰理论的分析模型给出了位错对声子散射强度的半经验公式。相关的实验研究指出位错的应变场和位错核心是导致了声子散射的原因。尽管已有相关的第一性原理计算及分子动力学模拟, 研究了位错和声子的散射过程, 但其详细的散射图景依然模糊。因此我们发展了在含有缺陷材料中适用的能量密度谱方法, 获得了含有位错的结构中声子谱和声子弛豫时间的信息。我们使用上述方法, 研究了在含有位错的模型材料中声子和位错的散射情况, 并且通过调整模型材料的非谐性的大小, 获得了材料非谐性对位错和声子散射的影响。我们的结果推进了位错和声子散射的研究, 为通过位错调控材料的热导率进而提高材料性能提供了理论指导。

C-27 PbS 的 III A 族元素掺杂机理及其热电性能影响规律研究

程睿, 谭刚健, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

在中高温区热电材料中, PbS 因其良好的化学稳定性和低廉的价格受到广泛关注, 但是较高的形变势导致其热电性能较差。本工作系统研究了 IIIA 族元素 (Al、Ga、In) 掺杂 n 型 PbS 的热电性能。结果表明: Al 在 PbS 中掺杂极限较低 (<1 mol%), 而 Ga 和 In 的掺杂极限较高 (>2 mol%)。Ga 在 PbS 中以 +1 和 +3 的混合价态形式存在, 而 In 只有 +3 价态, 这导致了 $Pb_{1-x}Ga_xS$ 和 $Pb_{1-x}In_xS$ 化合物在载流子浓度方面的巨大差异, 进而影响二者的电热输运性质。实验结果和理论计算均表明, Ga 和 In 均会在 PbS 禁带中引入强电子态, 从而提升有效质量和 Seebeck 系数。此外, 单带 Kane 模型计算结果表明, 相比于 In 和 Cl, Ga 掺杂显著降低了 n 型 PbS 的形变势, 使得在相同的掺杂浓度下, 样品具有较高的电导率。由于 PbS 掺杂 Ga 后同时具有大有效质量、高迁移率和低形变势, 这些优异特点导致其在 723 K 有较高 ZT 值 ~0.9, 比掺 In 和掺 Cl 样品分别提高 ~30% 和 ~50%。

C-28 基于快速脉冲激光刻蚀图案化成型的面外型薄膜热电发电器件

祝薇, 于跃东, 邓元

北京航空航天大学前沿科学技术创新研究院, 北京, 100191

面外型薄膜热电器件具备体积小、易于集成等优势, 可通过环境或人体热能采集进行发电, 在微电子芯片与可穿戴器件能源供给领域具有远大的应用前景。为了获得高性能的热电发电器件, 一方面需引入高性能热电薄膜材料, 另外热电臂的高密度阵列集成是必由之路。然而, 传统半导体加工中的高密度图案化集成工艺与高性能热电材料沉积技术难以相互兼容, 传统光刻胶的使用大大限制了薄膜材料的沉积温度, 低温沉积的热电材料性能较差, 大大抑制了器件性能的提升。因此, 我们设计了一种具有“Z”型电连接结构的薄膜热电发电器件。通过快速脉冲激光成型工艺辅助热电臂图案化, 该器件可以在实现高密度集成的同时, 不限制热电材料的沉积条件与方法。此外, 我们深入研究了烧蚀阈值对于激光与材料相互作用的影响, 并据此获得了激光烧蚀制备图案化热电臂的工艺窗口。通过引入高性能热电材料, 最终制备的高密度热电器件在 88 K 温差下发电功率密度可达 1.04 mWcm^{-2} , 该热电器件有望通过系统集成满足微型电子器件供电需求。



C-29 一种可穿戴式微型 Bi_2Te_3 基热电发电器件的制备与表征

唐昊, 杨龙, 鄢永高, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

随着电子技术的不断发展, 可穿戴式设备在人类生活中发挥着越来越重要的作用。目前, 可穿戴式设备依旧采用电池为其供能, 存在续航时间短, 充电次数多, 柔性较差等问题。本研究针对可穿戴式电子设备的供能问题, 制备出一种利用人体体温与环境温差进行供能的柔性微型热电器件。通过材料切割、表面处理、微型粒子切割、点胶、自动摆模和焊接等技术手段, 以双面覆铜的聚酰亚胺 (PI 膜) 作为柔性基板, 制备出包含 39 对热电单偶, 面积 $16 \times 2 \text{ mm}^2$ 的柔性微型 Bi_2Te_3 基热电器件。通过对柔性微型热电器件的发电性能与柔性测试, 研究发现, 单个 $16 \times 2 \text{ mm}^2$ 微型柔性热电器件在 1°C 的温差下, 开路电压 8.79 mV, 最大输出功率 $3 \mu\text{W}$, 在 3°C 的温差下, 开路电压 25.9 mV, 最大输出功率 $26 \mu\text{W}$, 满足一些微瓦级电子设备的供能要求, 在器件不被破坏的情况下, 最小弯曲半径可达 9 mm, 小于人体手腕处的弯曲半径, 满足电子设备的可穿戴要求。本研究为可穿戴电子设备的供能问题提供了一种半永久性的热电供能解决方案, 有望进一步开发出可穿戴电子产品的长效免充电微电源系统, 为大规模商业化应用奠定基础。

C-30 面向服装应用的热电原理可穿戴器件

侯成义

东华大学

E-mail: hcy@dhu.edu.cn

以智能服装为代表的可穿戴装备能够对环境刺激与人体信号产生感知与反馈, 因此也被誉为“第二皮肤”。通过功能仿生, 智能服装不仅可以对身体起到保护与辅助作用, 如应力传感、储热调温、驱动以及生理信号检测等, 而且还能在节能环保、能源替代等方面有所应用。实现上述功能离不开高效的能量转换与灵敏的电学传感, 基于热电原理的电学材料和器件在其中发挥重要的作用。针对本研究方向, 本报告将介绍一系列通过对热响应纳米材料进行有机 / 无机杂化与宏观构筑, 从而制备服装用柔性电学功能器件的工作。

C-31 SrTiO_3 热电性能的深度学习

姜鹏

中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省大连市中山路 457 号, 116023

热电材料可以实现电能和热能的相互转换, 既可以用于温差发电, 还是实现电制冷以及用于光热电探测。通常利用热电优值 ZT 评估热电材料的性能, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, 其中 S 、 σ 、 κ 、 T 分别是塞贝克系数、电导率、热导率和温差。高 ZT 材料一直是热电领域的核心目标, 但是由于 S 、 σ 、 κ 三个参数之间的相互耦合, 高 ZT 材料成为热电研究的关键卡脖子问题。能否选择性地利用某一个特定热电材料的某一个特定参数针对某一个特定应用达到某一个特定功效呢? 我们对热电优值并不高的 SrTiO_3 材料进行了深度学习和重新挖掘。首先研究了 SrTiO_3 材料的光热电探测性能, 光热电探测灵敏度取决于 $S \times \Delta T$, 我们发现, 相比于经典的热电材料 (Seebeck 系数通常小于 $200 \mu\text{V/K}$), SrTiO_3 材料具有较大的 Seebeck 系数 (高达 $1000 \mu\text{V/K}$), 同时借助其在长波红外大气窗口 ($8 \sim 14 \mu\text{m}$) 的声子吸收来增强光热转换效率提升温差, SrTiO_3 在 $10 \mu\text{m}$ 波长附近的光热电响应度可以达到 1 V/W 。另外, 考虑到热电器件的输出功率取决于 $(S \times \Delta T)^2 / 4R$, 我们在体相 SrTiO_3 衬底上生长 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜, 成功构建 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜 / SrTiO_3 异质结, 发现相比于绝缘衬底上的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜以及 SrTiO_3 衬底本身, 其热电输出功率得到 44 倍和 11 倍的提升, 该性能提升来

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

源于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的导电性和 SrTiO_3 的大 Seebeck 系数之间的协同效应。这些研究表明，热电优值 ZT 并不是评估热电材料性能的唯一参数，相信通过深度挖掘热电材料的特定参数和特定功能，热电材料可以发挥更重要的作用。

C-32

钛酸锶基热电材料的还原退火机理研究

张萍¹, 秦梦婕¹, 楼志豪¹, Alex Chinghuan Lee², 高峰

¹西北工业大学, 陕西省西安市碑林区友谊西路 127 号, 710072;

²The Chinese University of Hong Kong Shatin, N.T., Hong Kong SAR (P. R. China)

钛酸锶 (SrTiO_3) 基热电材料具有广阔的高温应用前景, 为了提高其性能, 通常需要进行还原退火处理, 采用石墨粉进行还原退火处理是常用的方法, 但其作用机制尚不明晰。在本研究工作中, 采用红外光谱和气相色谱 (GC) 监测 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 基热电陶瓷 (SLTB/20Ti) 在高温退火热处理条件下的化学环境, 并定量表征退火过程中产生的各种气体, 研究了 SLTB/20Ti 陶瓷的石墨粉还原退火机理。结果表明, 在 SLTB/20Ti 陶瓷的退火过程中检测到含量较高的 H_2O 和 CO_2 气体, 石墨在高温退火热处理过程中发生碳气化反应, 并生成还原介质 H_2 和 CO (浓度峰值为 0.4-0.5%), H_2 和 CO 的共同作用使得 SLTB/20Ti 陶瓷中产生氧空位, 其中 CO 的贡献占到 67%, 而剩余 33% 是 H_2 的贡献。本研究工作表明: 在还原退火过程中可以使用更多的还原剂并辅助相应的分析技术, 通过高温化学环境来控制退火过程, 进一步调控热电性能。

C-33

Pr 位掺杂 Sr 对于 $\text{Pr}_2\text{CoFeO}_6$ 热电性能的调控

吴昊, 史晓磊, 刘庆丰, 陈志刚

南京工业大学, 南京 211816; 南昆士兰大学, 澳大利亚 斯普林菲尔德 4300

双钙钛矿氧化物具有高稳定性, 低本征热导率, 以及由 B 位过渡金属元素主导的导电机理可灵活调控性等显著优点, 因此其作为高温区热电材料具有极大潜力。本文采用了溶胶-凝胶法结合常规烧结法成功制备 $\text{Pr}_2\text{CoFeO}_6$ 及 Pr 位掺杂 Sr 的 $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoFeO}_6$ 陶瓷材料 ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), 并系统地研究了 Sr 掺杂在 Pr 位对于其体系结构以及热电性能的影响。双钙钛矿体系一般遵循小极化子导电传输机制, 过渡金属元素 Co, Fe 的多价态现象表明了体系的小极化子导电机理。由于电中性原则, Sr 掺杂在 Pr 位致使过渡金属元素 Co, Fe 的价态发生变化, 其平均价态由低价态转向高价态, 故可以大幅提升体系的电导率; 而且随着 Sr 掺杂含量的上升, 体系的电导率提升明显。同时, 得益于适中的塞贝克系数, 最终功率因子得以大幅提升 ($\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoFeO}_6$ 在 573K 达到 $46 \mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$, 提升约 50 倍), 高于大多数双钙钛矿氧化物体系。尽管电导率的大幅提升使得电子热导 κ_e 也相应提升, 但极低的扩散系数表明体系具有极低的热导率, 且热扩散系数随着温度的升高下降明显, 这使得 Sr 掺杂 $\text{Pr}_2\text{CoFeO}_6$ 体系可以作为高温区热电材料的候选之一。

C-34

Decoupling phonon and carrier scattering at carbon nanotube/ Bi_2Te_3 interfaces for improved thermoelectric performance

赵洋, 李颖, 乔吉祥, 蒋松, 毛鹏燕, 邱建航, 康斯清, 谭军, 邵凯平, 刘畅

中国科学院金属研究所辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, 110016

Inorganic semiconductor-carbon nanotube (CNT) hybrid is a new type of promising flexible thermoelectric (TE) material for efficient thermal energy recovery and positive cooling. However, the influence of CNTs, that typically have a high thermal conductivity (κ), high electrical conductivity (σ) and low figure-of-merit (ZT) value, on the hybrid properties remains unclear, and this is vital for the rational design



of high-performance CNT-containing TEs. Here, we report a flexible TE material of Bi_2Te_3 nanocrystals attached to a CNT network with tuned κ and σ . By plasma pretreating the CNT scaffold, a high density of defects was generated at the hybrid interface, which introduced strong phonon scattering without much sacrifice of σ , due to the different attenuations of the wavelength spectra of phonons and carriers. Consequently, the hybrid lattice κ was significantly reduced to $\sim 0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, and a ZT value of ~ 0.25 was obtained at room temperature, $\sim 50\%$ higher than that obtained using pristine CNTs. Our results provide a general approach to the decoupling of phonon and carrier transport properties by tailoring the hybrid interface, which is significant for developing high-performance flexible CNT-based TE hybrids.

C-35 长程有序和短程有序在缺陷的 19 电子半赫斯勒合金中的共存

南鹏飞, 葛炳辉

安徽大学, 安徽合肥九龙路 111 号, 230601

结构决定性能, 材料中多种有序度共存能够有效地调控材料的物理和化学性能, 从而展现广泛的应用前景。作为一种名义的 19 电子 (Half Heusler: HH) 合金, NbCoSb 内部存在大量的空位, 通过改变空位浓度就能够实现长程有序和短程有序共存, 从而获得优异的热电转换能力。长程有序和短程有序共存存在选区电子衍射花样 (Selected area electron diffraction, SAED) 中表现为衍射点和漫散带共存, 而由于相位问题, 短程有序结构的揭示一直面临着挑战。目前为止, 短程有序结构的研究主要基于模型搭建, 而长程有序和短程有序共存通常用团簇模型来解释, 对应于组分的短程有序分布。基于原子分辨率的 HAADF (high-angle annular dark field) 成像、DM (Digital Micrograph) 软件和 CalAtom 软件, 以 $\text{Nb}_{0.8}\text{CoSb}$ 材料为例, 我们分析了其 [110] 方向的 HAADF 图像, 研究了其中短程有序的起源。结果表明, 虽然材料中存在大量的空位缺陷, 但是短程有序主要由原子位移 (原子位置的波动) 导致, 而组分 (图像中体现为像强度) 波动并未形成明显的短程有序, 并且原子位置的 [1-10] 方向波动是形成短程有序的主要因素。该研究首次在原子尺度直接揭示了一种以位移为主导的短程有序结构, 并为研究短程有序结构提供了一种新的可行方法。

C-36 静水压下拓扑半赫斯勒化合物 LaPtBi 的高热电性能

宁岁婷, 邓书平, 吴慧娟, 陈志权

武汉大学物理科学与技术学院, 武汉, 430072

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 我们系统地研究了半赫斯勒化合物 LaPtBi 在 0 到 34.6 GPa 静水压作用下的拓扑相变和热电性能。计算结果表明, LaPtBi 的能带结构可以通过施加静水压的方式进行调整。在静水压作用下, 由于该体系的带隙被打开, 这种材料发生了拓扑相变, 从拓扑非平庸半金属转变为平庸半导体。此外, 静水压对拓扑半赫斯勒化合物 LaPtBi 的热电性能也有显著影响, 适当施加静水压会提高 LaPtBi 的热电优值。由于在静水压作用下材料带隙被打开, 其塞贝克系数增大, 体系功率因子大大提高。虽然晶格热导率随着静水压的增大而不断增大, 但该体系仍具有相对较低的晶格热导率。当施加 21.0 GPa 压力时, n 型 LaPtBi 在 1000 K 时的最优 ZT 达到了 1.74, 超过了目前发展优异的半赫斯勒热电材料, 如 ZrNiSn 、 FeNbSb 、 TiCoSb 等。 LaPtBi 在静水压下获得的高热电性能表明拓扑半赫斯勒化合物可能成为一种新型电子晶体 - 声子玻璃材料, 这与其独特的拓扑性相关。在静水压下半赫斯勒化合物 LaPtBi 高热电性能的实现为进一步探索其他拓扑热电材料提供了新的思路。

C-37

ZrCoSn 基 Heusler 化合物的制备与热电性能研究

黄辉^{1,2}, 杨丽霞³, 仇鹏飞^{1,2}, 葛炳辉^{3,4}, 史迅¹, 陈立东^{1,2}

¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; ²中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; ³中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

⁴安徽大学, 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601

近年来, 非化学计量比的 Heusler 基化合物受到了热电领域的广泛关注。本研究合成了一种非化学计量比的 Heusler 基化合物 $ZrCo_{1.5}Sn$ 。实验结果表明总价电子数为 17 的 $ZrCoSn$ 化合物无法以 Heusler 立方相结构稳定存在, 而当引入过量 50% 的 Co 原子时即可以得到稳定的立方相结构化合物 $ZrCo_{1.5}Sn$ 。综合分析透射电镜和 X 射线衍射的实验结果, 我们确认这种化合物的晶体结构由有序的一半赫斯勒亚晶格与两个无序分布在四面体空隙的 Co 原子构成。由于 $ZrCo_{1.5}Sn$ 中存在的本征点缺陷对声子输运造成强烈散射, 其晶格热导率远低于其它典型的 Heusler 基化合物。电子结构计算和实验结果表明它是一种金属性的铁磁体, 最大的泽贝克系数仅为 $-43 \mu V/K$ 。通过 Co 位的 Cu 置换掺杂可以得到 $ZrCo_{1.5-x}Cu_xSn$ ($x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.65$), 掺杂样品的磁性质和电输运性能发生明显转变。随着 Cu 掺杂量的升高, 样品居里温度逐渐降低, 且在居里温度以上的电阻率随温度的升高而降低, 表现出半导体特性, 而泽贝克系数则由负变正。其中 $ZrCo_{0.85}Cu_{0.65}Sn$ 的泽贝克系数最大达到 $95 \mu V/K$, 在 700 K 时达到最高 zT 值 0.15。

C-38

热电器件的设计优化

柏胜强, 刘睿恒, 陈立东

中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050

传统热电材料和器件研究方法是通过材料性能优化获得具有最高热电优值 zT 的热电材料, 再基于该材料开展器件的结构设计, 以期获得最佳的转换效率。这一研究思路将材料优化与器件设计分割成两个独立的阶段, 即: 材料研究追求高 zT 值, 器件研究利用最高 zT 值的材料力求实现最高转换效率。由于最高转换效率和最大功率密度对应的器件结构参数不同, 而无法在同一器件中同时实现。由“器件设计”指导“材料优化”的反向设计策略, 利用“功率因子优先”和“热导率匹配”准则实现了“双高”器件。通过有限仿真模拟提出了双高器件所需的 n 型和 p 型半赫斯勒材料最佳匹配的热导率和功率因子范围。根据这一结果, 通过调节 n 型材料的载流子浓度, 获得了最佳的功率因子以及与 p 型材料匹配的热导率。在未使用最高 zT 值热电材料的条件下, 器件在温差为 680 K 时转换效率和功率密度分别达到 10.5% 和 $3.1 Wcm^{-2}$ 。反向设计策略改变了传统单一追求高 zT 值和高转换效率的热电材料和器件的研究思路, 为可实用化高性能热电器件的设计研发提供了新途径。

电极与热电材料的连接界面是热电器件集成的关键, 直接影响器件的转换效率和服役可靠性。实现电极与热电材料稳定可靠连接的有效方法是在热电材料与电极之间引入阻挡层, 防止长期服役过程中因剧烈扩散造成的性能衰减和失效。利用“反应—扩散”模型开展了热电器件的界面服役行为研究, 提出了电极界面扩散阻挡层材料筛选的定量准则, 即: 以界面反应能作为扩散阻挡层与热电材料发生反应连接的判据, 以界面反应层中活性元素扩散势垒作为界面反应层生长速率的判据。该模型揭示了热电器件电极界面处的化学反应和元素扩散是长期并存且相互竞争, 并由服役初期的化学反应控制逐渐向扩散控制转变的全寿命过程机制。通过筛选判据与动力学模型, 成功得到了 $CoSb_3$ 基填充方钴矿器件的优选扩散阻挡层材料 Nb。实验结果表明, 采用 Nb 的新型器件初始界面电阻率仅为 $\sim 1 \mu \Omega \cdot cm^2$, 且界面电阻的增长速度较现役阻挡层显著降低, 新型器件的最大转换效率达 10.2%。



C-39

温差发电器件数值建模与仿真方法

梁森浩, 何海龙*, 吴翊, 纽春萍

西安交通大学电气工程学院, 西安, 710049, 中国

在热电器件设计过程中, 需要对器件关键结构参数进行优化、评估热电转换性能, 采用器件层面的仿真手段可提高设计效率、降低设计成本。本报告以热电器件的建模与仿真为研究对象, 首先使用 COMSOL 软件建立热-电耦合的三维稳态、瞬态仿真模型, 瞬态模型相比于常见的稳态模型可以对变温和变负载过程进行仿真计算, 适用范围更广。为了减少计算时间, 对三维模型进行简化, 仅针对单对热电臂进行计算, 并对其等效性进行分析。此外, 介绍了一维稳态数值仿真模型的构建方法并利用 MATLAB 编程求解, 该模型相比于已有的数值模型, 考虑了几乎所有的热电效应、材料变物性等的因素以及器件中接触电阻和热阻的影响, 可大幅缩短求解时间。随后建立了一维的瞬态数值仿真模型来进行器件参数的优化设计。仿真结果表明, 三维仿真模型与实际器件测量值的均方根误差在 0.001 以内, 一维仿真模型与三维仿真模型误差在 5% 以内, 验证了模型的准确性。本工作将为器件级的仿真建模提供可靠方法, 成为器件的优化设计的重要手段。

C-40

方钴矿材料表面金属化及连接技术

耿慧远, 冯杭彬

哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室

Sb 基方钴矿合金是中温范围 (室温 -550°C) 最有前途的热电材料之一。然而, 在烧结的块体方钴矿合金上直接实现合适的金属化层及与金属电极的连接是实现真正的热发电应用必不可缺的关键技术。在此, 我们报告高性能多填充 n 型及 p 型方钴矿合金的金属化层的制备方法和随后的低温连接方法。Co-Mo/ 方钴矿界面表现出极低的比接触电阻率, 为 $1.41 \mu\Omega\text{cm}^2$ 。金属化层在 550°C 退火一个月后, 元素间扩散抑制到 50 μm 以下, 表明其具有良好的热稳定性。我们的结果为大规模制造 Sb 基方钴矿热电模块铺平了道路。

C-41

柔性热电材料及在柔性电子器件中的应用

王瑶

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京市海淀区学院路 37 号, 100191

随着柔性电子的兴起, 已发展出基于多种能量转换原理的柔性传感器, 在人体健康监测、物联网、人机交互等领域有重要应用。热电器件可利用环境热能实现对可穿戴电子设备供能及温度传感, 是一种极具应用前景的能源转化技术。针对主流无机半导体热电器件柔性化困难, 开发了基于导电聚合物、碳纳米管的柔性热电材料。通过界面工程协同提升复合材料塞贝克系数与电导率; 通过调控载流子浓度, 在室温到 200°C 较宽温域范围内显著提升功率因子; 通过匹配的 P/N 热电对紧凑器件结构设计, 实现高功率输出。在柔性热电材料基础上, 开发了几种结构的温度/压力二元传感器, 具有灵敏度高、响应迅速, 在高湿度环境、一定的拉伸/弯曲应变状态下均能保持传感功能, 稳定性、可靠性高等优点。在实际应用场景中这些传感器展示出优异的触觉主动传感功能, 并初步验证了人机交互功能。以上研究为实现有机热电材料在柔性电子器件的应用迈进了一步。

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

C-42 基于可穿戴设备的微型热电器件的全参数分析和优化设计

唐可琛, 鄢永高, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号, 430070

作为一种可靠的、环境友好的可再生能源, 热电发电器件 (TEGs) 可完全依靠从人体收集的热量为可穿戴设备供电。在有限元分析的基础上, 本研究建立了热电发电器件的三维仿真模型, 考虑了所有相关的物理效应。同时, 模型也考虑了热电器件内部的三维热传导、界面间的接触电阻和接触热阻的影响, 以及热电材料性能随温度的非线性变化。通过对实际 TEGs 的输出功率进行测量, 我们验证了该模型的准确性。本工作模拟了在固定温差与固定对流换热系数条件下 TEGs 的性能变化, 并对两种情况下的结果进行了比较, 阐明了热环境与内阻的协同影响机制。为了利用从人体获得的能量得到 TEGs 的最大功率, 我们对粒子宽度、粒子高度和填充率进行了全参数几何优化, 在不同的热对流条件下, 均得到了最优的几何参数, 最后实现了几何参数和边界条件的组合优化。本研究得到的全参数优化模型和结论可以帮助预测实际可穿戴电子设备中热电发电器件的性能, 并可用于指导器件设计, 对未来大规模的应用具有深远意义。

C-43 面向可穿戴应用的全纤维基热电材料及热电器件

孙婷婷, 王连军, 江莞

东华大学材料科学与工程学院纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620

随着移动电子产品的迅速普及和更新换代, 可穿戴式供电器件成为当下研究热点。可穿戴热电器件可利用人体和周围环境之间的温差持续发电, 无任何传动部件, 有望为移动电子产品提供永久电源。纤维作为织物的基本结构单元, 具有亲肤、轻薄、柔软、透气、舒适等特点, 使得智能纤维极好地满足可穿戴应用的需求, 在可穿戴热电领域极具应用前景。在此背景下, 本课题组致力于开发面向可穿戴应用的高性能全纤维基热电材料及器件。本次报告详细介绍了近年来课题组在 PEDOT:PSS 基静电纺纳米纤维材料及碳纳米管纤维基三维热电器件方面的研究工作。最终所制备的纳米纤维基热电材料 zT 值可达 3×10^{-3} ; 所构筑的全纤维基三维热电器件拉伸应变可达 80%, 能实现持续供电与人体肢体动作的兼容性, 并且基于热设计优化和结构优化, 在 44 K 温差下, 输出功率密度可达 70 mWm^{-2} , 同时可满足热电臂的紧凑集成及热电模块非可视化的大面积热量收集, 穿戴体验良好, 为柔性热电器件的应用提供了可行的新途径。

C-44 高效柔性可穿戴温差发电模块作为即时能量供给

刘一杰^{1,2}, 尹力³, 陈辰³, 曹峰¹, 刘治国², 张倩³

¹ 哈尔滨工业大学, 理学院, 微纳光电信息系统与工业和信息化部重点实验室, 广东深圳 518055;

² 哈尔滨工业大学, 物理学院, 黑龙江哈尔滨 150001;

³ 哈尔滨工业大学, 材料科学与工程学院, 材料基因与大数据研究所, 广东深圳 518055

热电发电模块 (TEGs) 可以捕获人体热能转化成电能, 具有无工作流体、无活动部件、操作安静、免维护、重量轻和响应时间快等优势, 可以用于可穿戴电子设备供电。发展高输出功率、高灵活性、高可靠性和低成本的热电发电模块是其规模化应用的关键。本课题组采用了球磨、气雾化制粉和柔性电路板印刷等批量化制备技术, 设计制备了一种由 n 型 $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.498}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.002}$ 热电材料和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 热电材料组成的可穿戴式热电发电模块。该器件在环境温度为 289 K 时利用人体体温发电功率密度峰值为 $20.6 \mu\text{W/cm}^2$, 在温差 50 K 时功率密度最高可达 13.8 mW/cm^2 。同时, 该器件具有良好的耐弯折能力和可靠性, 在弯曲上万次后原性能保持几乎不变。最后, 通过该器件收集人体体温驱动 LED 灯进行了实际效果展示, 证明该器件可为电子设备实时供电。



C-45

C-46

类液态热电材料的稳定性研究和器件开发

仇鹏飞, 史迅, 陈立东

中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

类液态热电材料具有极低的晶格热导率和优良热电性能, 但是其中的类液态离子在外场(电场或温差)下容易析出, 导致较低的热力学稳定性, 限制了这类材料的实际应用。本工作系统研究了类液态材料中可移动离子在外场作用下的迁移和析出机理, 发现每种类液态材料存在一个热力学稳定极限(即临界电压), 当材料两端的电压差大于临界电压时, 阳离子将析出形成金属, 材料发生不可逆转的破坏; 但是当材料两端的电压差小于临界电压时, 阳离子在材料中稳定存在而不会析出, 此时类液态材料具有和传统材料一致的良好稳定性。在此基础上, 我们进一步提出了基于类液态材料的热电器件设计新准则, 即通过器件结构尺寸和界面的优化与调整同时实现高能量转换效率和服役稳定性, 并成功将该准则应用于 Cu_2Se 和 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 类液态材料的热电器件研制, 获得了兼具高能量转换效率(9.1%)和高服役稳定性的新型热电器件。本工作将极大地推动类液态热电材料和器件的实际应用。

C-47

3D 打印技术在热电材料制备和结构控制中的应用

鄢永高, 邱俊豪, 梅期才, 苏贤礼, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

近年来, 微型热电器件逐渐被应用在 5G 光通讯模块中精确控温和可穿戴智能终端中体温发电, 热电器件的微型化和长期服役性需要材料具备高热电性能和力学性能, 同时具有强取向性。而通过区域熔炼(ZM)、粉末冶金等传统方法很难制备出同时具有上述三类特性的 Bi_2Te_3 基材料。本研究首次利用选区激光熔化技术(Selective Laser Melting, SLM)逐层打印出了具有强取向的高性能 p-BiSbTe 块材。研究表明, 由于 SLM 具有冷却速率大且热流沿建造方向(Building Direction, BD)的特点, 加上碲化铋晶体结构具有本征各向异性, 致使在热流方向上细长的柱状晶快速生长形成致密块材, 块材致密度高达 95%。X-ray 衍射结果表明 SLM 技术制备的 p-BiSbTe 材料具有(hk0)强织构, 取向因子高达 0.9, 接近于 ZM 单晶材料。最终块材 $ZT_{\max} = 1.07$, 与 ZM 块材相当, 其最大压缩强度 P_{\max} 高达 91 MPa, 是 ZM 材料的 2.5 倍(37 MPa), 同时其机械切割性能大大优于 ZM 材料, 粒子最小切割尺寸可达 0.2 mm, 与 SPS 材料相当。利用本文的 p-BiSbTe 材料与 ZM 和 SPS 方法制备的 n-BiTeSe 材料分别制成了 p/n 粒子尺寸分别为 1.4 mm × 1.4 mm × 1.6 mm 的常规器件和 0.36 mm × 0.36 mm × 0.53 mm 的微型器件, 其中常规器件电输出性能与商业化器件相当, 微型器件制冷性能与 SPS 可比。本文为制备具有强取向和高性能的热电材料提供了一种简单有效的方法, 并为碲化铋基微型热电器件的原位 3D 打印快速制造奠定了坚实的基础。

C-48

5G 光模块用 Micro-TEC 器件的开发与全球产业现状

樊希安, 冯波, 胡晓明, 韩学武, 张城诚

武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉市青山区和平大道 947 号, 430081;

湖北赛格瑞新能源科技有限公司, 湖北省鄂州市梧桐湖新区凤凰大道 9 号, 436000

5G 通讯使用的光器件对温度非常敏感, 超过 0.1°C 的温度波动就足以导致激光波长漂移, 并影响光输出功率, 从而影响光电转换效率和网络通讯信号的稳定。为了实现在狭小空间内光器件的制冷和精确控温,

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

搭载半导体制冷器件是其唯一解决方案。通过 Micro-TEC 器件（微型半导体制冷器件）的主动制冷与控温，可以确保光器件的恒温精度达到 0.1°C 。

我国已掌握常规制冷器件制造技术并占据全球大部分中低端市场。但对于 Micro-TEC 器件（面积小于 3 mm^2 ，元件小于 $0.4 \times 0.4\text{ mm}^2$ ），相关核心热电材料及其封装技术我国皆未掌握和量产，导致我国光通讯企业所用的 Micro-TEC 器件皆从日本、美国和俄罗斯进口。中美贸易战严重影响了我国 5G 通讯行业的发展，随着 5G 通讯的快速发展，全球对 Micro-TEC 器件的需求超过 7000 万只，开展 5G 光模块用 Micro-TEC 器件的开发与产业化，解决我国光芯片热管理卡脖子技术瓶颈，实现国产替代具有重要意义。

本文对 Micro-TEC 器件在 5G 光模块中的使用场景、适用标准、国内外主要厂家、光通讯产业链以及全球市场现状进行了述评，并详细分析了 Micro-TEC 器件全球产业现状和相关核心技术和可能的解决方案。

C-49

热电制冷技术与新型热电制冷材料探索

毛俊, 陈刚, 任志锋

Department of Physics and Texas Center for Superconductivity at the University of Houston (TcSUH), University of Houston, Houston, TX, USA

固态热电器件可以通过 Peltier 效应直接利用电能实现制冷和加热。相比于传统压缩式制冷，热电制冷系统具有尺寸小，响应快，可靠性高，可精确控温等多项特点。在过去的 60 年里， Bi_2Te_3 合金一直是室温附近性能最佳的热电制冷材料，基于 Bi_2Te_3 合金的热电制冷器件已经实现了商业应用。然而，新型热电制冷材料的探索却始终进展缓慢，使得热电制冷技术始终局限于部分特殊领域。直到最近，新发现的 n 型 $\text{Mg}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x$ 材料实现了热电性能媲美于商业 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 。这也表明继续探索高性能热电制冷材料是可能的。可以预期的是，在不远的将来随着更多高性能新型热电制冷材料的发现，制备具有高制冷效率的热电器件以及热电制冷系统会成为可能，从而有望推动热电制冷技术的进一步发展。在此，我们将讨论热电制冷技术以及新型热电制冷材料的探索。首先，我们将对热电制冷与传统压缩式制冷技术进行比较，然后讨论现有的热电制冷材料，最后探讨新型热电材料的探索（包括非对称性能带结构，最优禁带宽度，以及低温散射机制的影响）。

C-50

Zn 掺杂 BiSbTe 合金缺陷结构和热电性能研究

苏贤礼, 唐新峰

武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号, 430070

本工作系统研究 Zn-Sb/Bi-Te 三元系统的相组成，实验与理论计算结果表明，Zn 的引入趋向于形成 $\text{Zn}_{\text{Sb/Bi}}$ 置换型缺陷与 Te 空位同时存在的复合型缺陷。Te 空位的产生促进 Zn 在基体中的固溶，同时也能促进少量的 Sb/Bi 占据 Te 格点，使样品的载流子浓度升高，电性能优化，其中名义 ZnTe 含量 $x = 0.06$ 样品室温功率因子可以达到 $4.45\text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，较本征样品提升了 20%。同时 Zn 可以引起晶格应力场波动，使样品的晶格热导率下降，最终 $x = 0.06$ 样品获得最低晶格热导率 $0.62\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，375 K 时最大 ZT 值可达 1.20。通过熔体旋甩工艺进一步细化基体与第二相晶粒，一方面构建全尺度纳米结构，同时 ZnTe 的尺寸可以降低至其 Kapitza 半径，异质界面同样可以降低晶格热导率。其中名义 ZnTe 含量 $x = 0.06$ 样品的最低晶格热导率可以降低至 $0.35\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，接近非晶极限。名义 ZnTe 含量 $x = 0.015$ 样品 373 K 时取得最大 ZT 值 1.40，该样品重复制备反复测试以及 523 K 热处理之后性能依旧稳定，并且没有取向性。将该材料作为热电单臂的 p 腿与区熔制备材料 n 腿相匹配制作热电器件，当测试温差为 250 K 时，器件的最大输出功率为 3.25 W，最大转化效率为 5.01%，相比于商业区熔器件分别提升了仅 35% 与 40%。



C-51

氧化物热电材料的高温高压制备与性能优化

马红安, 陈启, 李欣健, 常立杰, 刘海强, 冀光耀, 贾晓鹏

吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林物理学院, 长春 130012

高压合成技术提供了独立于温度和化学组分之外的更大范围内调控材料晶体结构、电子结构、化学组分和微观组织并进而优化材料性能的新的手段和途径, 在热电材料的研究中已经显现出其独特的优势。本工作将介绍大腔体高压合成技术在制备块体热电材料方面的应用, 并总结高温高压手段对几种典型热电材料热电传输性能的调制规律和优化机制。

氧化物热电材料具有环境友好、高温下良好的化学稳定性和热稳定性、良好的力学性能、储量丰富、原料廉价等优势。但氧化物热电材料普遍热电性能较低, 其高的电阻率和热导率是制约其热电性能提升的关键因素。高压原位研究已表明, 高压可有效提升半导体氧化物材料的电导率, 而高温高压技术可有效截获材料在高压下的优异性能。我们采用高温高压技术已成功制备了系列非化学计量比氧化钛及其掺杂体系、纳米石墨结构复合氧化钛、氧化锌及其掺杂体系、钛酸锶体系等热电材料。探索了不同合成压力和掺杂等对氧化物热电材料微结构和热电性能的影响, 有效提升了上述氧化物热电材料的电导率。由于高温高压技术的特点, 除提升了氧化物热电材料的电导率外, 通过高温高压淬冷技术, 我们还获得了多尺度微观结构, 有效调制了材料的热导率, 实现了其热电性能的提升。

C-52

硫族化物 / 低维碳纳米复合材料的可控构筑与热电性能调控

韩广¹, 周小元²

¹重庆大学材料科学与工程学院; ²重庆大学物理学院

构筑纳米复合材料是一种能有效降低晶格热导率并提升热电优值 (zT) 的有效策略。低维碳材料, 例如石墨烯与碳纳米管, 具有优异的电导率, 将其引入到热电材料中将有效增加界面浓度, 增强声子散射, 进而实现热电性能提升。在构筑碳复合纳米热电材料方面的典型实例包括 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{CNT}$ (碳纳米管)、 CoSb_3/rGO (还原氧化石墨烯)、 PbTe/rGO 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{graphene}$ 等。因此, 预测通过构筑 $\text{SnSe}/\text{graphene}$ 纳米复合材料将是一种提升 SnSe 热电性能的有效方法。然而, 如何实现低维碳材料在纳米尺度的均匀复合及相应界面的有效控制具有挑战性。为解决该难题, 我们采用“自下而上”溶液法实现了一系列 SnSe/rGO 纳米复合材料的原位制备, 并调控 rGO 的含量在 0.1 wt% 到 0.7 wt% 之间。通过 Raman、XPS 等表征手段, 证明了氧化石墨烯的高度还原状态; 利用电子显微学表征证实了 rGO 纳米片在 SnSe/rGO 复合材料中均匀分布, 并与 SnSe 片紧密接触。通过热电性能测试发现: (1) 源于高密度 SnSe/rGO 界面的声子散射作用, 显著降低了 SnSe 全温区晶格热导率 (在 773 K, 约为 $0.36 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$); (2) 复合适量石墨烯可增加 SnSe 室温载流子浓度和低温区电导率。基于 rGO 复合对 SnSe 电和热输运性能的协同调控, SnSe/rGO -0.3 wt% 纳米复合材料获得了 0.91 的 zT 峰值, 相比于 SnSe 提升约 47%。该原位复合策略被拓展于 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{rGO}$ 等纳米复合材料的可控制备及热电性能优化。

C-53

BiSbTe 基热电磁复合材料的异质界面反应及其影响

陶振华, 李存成, 崔文俊, 桑夏哈, 张清杰, 赵文俞

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

利用热电磁耦合新效应协同调控电热输运性能是最近发展的一种提高热电材料综合热电性能的非传统方法。 Bi_2Te_3 基合金是目前唯一商业化的室温热电材料, 为了利用热电磁耦合新效应提高其综合热电性能,

本文选择 p 型 $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.63}\text{Te}_3$ 热电材料作为基体，采用球磨分散结合放电等离子体烧结方法，制备了一系列磁性纳米粒子 GdCo_2 作为第二相的 $\text{GdCo}_2/\text{BiSbTe}$ 基热电磁复合材料。研究发现， GdCo_2 磁性纳米粒子中 Co 原子与 BiSbTe 基体中 Te 原子极易在界面附近发生化学反应形成纳米级 CoTe_2 合金， BiSbTe 基体的 (0001) 面网间距明显增大可能源自部分 CoTe_2 嵌入到 BiSbTe 基体中范德华力结构层；由于异质界面反应导致 BiSbTe 基体产生 Bi_{Te} 反位缺陷和 Bi 空位，导致复合材料电导率降低，但 Seebeck 系数和功率因子同时增大； GdCo_2 磁性纳米粒子产生的点缺陷和纳米尺度界面结构对声子散射作用增强，导致复合材料的晶格热导率大幅度降低。 GdCo_2 添加量为 0.35 wt % 的复合材料在 350 K 时 ZT 值达到 1.3。

C-54

新型 PEDOT 基柔性材料的热电性能

蒋丰兴，刘聪聪，徐景坤

江西科技师范大学柔性电子创新研究院，江西南昌，330013

PEDOT 被认为是当前最具发展潜力的 p 型有机热电材料。2008 年，本课题组首次系统的报道了关于 PEDOT:PSS 热电优值达到 10^{-3} ；2010 年，报道了 PEDOT:PSS 微米级薄膜的热电优值达到 10^{-2} ；2015 年，通过简单稀释抽滤的方法实现亚微级 PEDOT:PSS 薄膜热电优值达到 10^{-1} 。尽管 PEDOT 和 PEDOT:PSS 薄膜的电导率可以容易的达到 2000 S/cm，然而其 Seebeck 系数低至 $\sim 15 \mu\text{V/K}$ ，最终导致 PEDOT 较低的热电功率因子，严重阻碍了其实际应用和发展。本课题组在近 5 年研究中，重点聚焦于 PEDOT 基导电聚合物薄膜热电性能的调控，基于聚集态调控、分子结构、能带结构以及复合等优化方式，有效改善了 PEDOT 基热电功率因子，为 PEDOT 基热电材料的发展提供了可选择的参考。此外，课题组在可穿戴 PEDOT 基热电纤维及其热电器件组装方面做了大量努力工作，获得了较好的输出功率，为可穿戴能源转换提供了借鉴。为进一步改善和提高 PEDOT 基热电材料的性能，课题组在 PEDOT 基导电聚合物的制备和组装方面取得了一定的进展，更多的努力将集聚在分子和界面结构的精准设计和调控。

C-55

高电导率、超柔性 PEDOT:PSS 热电纤维的连续制备及可穿戴应用

范曾，温柠暄，潘路军

大连理工大学物理学院，辽宁省大连市高新区凌工路 2 号，116024

随着柔性电子器件的快速发展，开发取材广泛、易制备加工的柔性热电材料已逐步成为当前热电研究领域的热点课题之一。近年来，以聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 为代表的导电聚合物由于毒性低、柔性强且热导率低等特点，被认为是极具潜力的柔性热电材料体系。导电聚合物的热电性能很大程度上取决于其分子链构型及分子链排列。本工作旨在调控聚合物分子链的共轭堆积结构并实现分子链排列的高度有序化，采用湿纺法成功制备了具有一维结构的 PEDOT:PSS 纤维。通过优化湿纺过程，可实现近百米的纤维连续纺制。经硫酸处理后，所制备 PEDOT:PSS 纤维电导率达 4029 S/cm，塞贝克系数为 $19.2 \mu\text{VK}^{-1}$ ，对应于常温功率因子 $147.8 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。该功率因子是同条件下二维 PEDOT:PSS 微米级厚膜（滴涂制备）的 15 倍。此外，PEDOT:PSS 纤维还表现出了优越的力学特性（断裂强度 389.5MPa，断裂应变 30.5%）及超高柔性。基于 PEDOT:PSS 纤维特定的一维结构及沿纤维长度方向优异的热电性能，可将纤维缝制于可穿戴衣物上制备纤维型可穿戴热电发生器。利用人体热量与周围环境的温差，所制备的纤维型热电发生器最大输出功率密度达 $0.273 \mu\text{Wcm}^{-2}$ 。本工作从分子链构型 / 排列调控的角度出发，成功制备了高效有机热电纤维；同时，柔性一维热电材料对于推动柔性电子器件、可穿戴电子器件等领域的发展也具有实际意义。

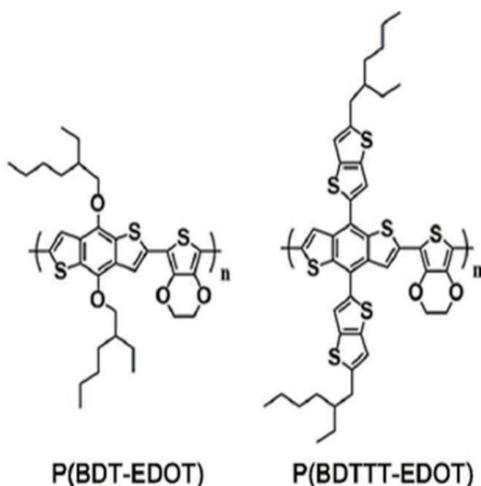
C-56

新型 P 型聚合热电材料的研究

王雷, 潘成军, 周厚博

深圳大学材料学院

热电材料作为一种能够在热能和电能间实现相互转换的新型功能材料, 且具有无传动部件、运行过程中无噪声、工作寿命长、无污染等优点, 受到科学界的广泛关注。由于无机热电材料具有毒性大、可加工性差以及制造成本高等固有缺点, 人们逐渐将目光转向被忽视的有机热电材料。近年来, 有机热电材料的研究主要集中在传统的导电聚合物上, 而新型聚合物热电材料的研究相对较少, 尤其是聚合物结构与热电性能之间的关系目前尚不明确。鉴于此, 我们在设计合成了一系列新型窄带隙 P 型共轭聚合物, 并使用不同浓度的 FeCl_3 溶液对聚合物薄膜进行掺杂, 对掺杂前后的聚合物进行分析, 系统地研究了共轭聚合物的侧链、骨架结构变化对热电性能的影响规律, 其中二维共轭聚合物 P (BDTTT-EDOT) 展现了非常好的热电性能, 在 350K 时, Seebeck 系数达到 $800\mu\text{VK}^{-1}$, 表现了半金属特性, 薄膜的功率因子为 $101.3\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 比聚合物 P (BDT-EDOT) 膜高 100 倍以上。



第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

I 墙报交流 I

- P-01: 王涛**, 曹丽莉*, 张浩, 张锦扬
纳米结构柔性金属 Al 薄膜的制备及其电学性能研究
北京信息科技大学, 光电测试技术及仪器教育部重点实验室, 北京 100192
- P-02: 董源, 徐桂英**
Si 掺杂的 GeTe 热电性能研究
北京科技大学
- P-03: 梁耕源**, 雷博文, 鞠苏, 张鉴炜
梯度功能材料在热电领域的应用
国防科技大学
- P-04: 万雪颖**^{a,b}, 刘正茂^{a,b}, 孙琳^a, 姜鹏^{a*}, 包信和^{a*}
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结的热电协同效应
^a 中国科学院大连化学物理研究所; ^b 中国科学院大学
- P-05: 李静玉**
第一性原理调查 PbTe/SrTe 界面的电子结构和塞贝克系数
中国科学院合肥物质科学研究院
- P-06: 谢琳**, 何佳清
类液态热电材料 AgCrSe₂ 显微结构研究
南方科技大学物理系
- P-07: 张旦**, 王彬, 王淑芳
高性能 N- 型 PbSe-AgSbSe₂ 基热电材料
河北大学
- P-08: 张潇**, 赵立东
Synergistically Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type PbTe with Indium Doping and Sulfur Alloying
北京航空航天大学
- P-09: Xuemei Zhang**, Zhenzhen Feng, Shuping Guo, Tiantian Jia, Yuming Yang, Zhuoyang Ti and Yongsheng Zhang*
Understanding the defect behaviors in the thermoelectric properties of XTe (X=Mg, Ca, Sr, Ba) embedded PbTe compounds
Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences
- P-10: 叶先峰**, 冯真真*, 赵高峰*
高能带简并度和低晶格热导率造就 P 型 CoNbSi 的高热电性能
河南大学物理与电子学院
- P-11: 李玉瓶**, 郭凯, 骆军
Cu 掺杂 Bi₂O₂Se 的热电性能
上海大学宝山校区



- P-12:** R. Hu, Z. Z. Zhou, C. Y. Sheng, L. Wang, J. H. Liu, S. H. Han, and H. J. Liu*
Surprisingly good thermoelectric performance of black phosphorus/blue phosphorus van der Waals heterostructure
School of Physics and Technology, Wuhan University(武汉大学物理科学与技术学院)
- P-13:** 姜许诺, 李爽, 陆文齐, 唐国栋
SnSe 热电材料电声输运的协同调控
南京理工大学
- P-14:** 明洪蔚, 秦晓英*, 张建*, 朱晨
通过能带调整与能量过滤效应协同优化 Cu₂SnSe₃ 热电性能
中国科学院合肥物质科学研究院, 固体物理研究所, 光伏与节能材料重点实验室; 中国科学技术大学
- P-15:** 汪龙泉, 李均钦, 张朝华
一种可与 Bi₂Te₃ 竞争的高性能 GeTe 基低温热伏合金的发现
深圳大学
- P-16:** 李培根, 李均钦, 张朝华
GeTe 基合金中 Ge 空位对提升热电性能的积极效应
深圳大学材料学院
- P-17:** 张敏, 唐桂华*, 李一斐, 赵欣
PbTe 和 PbSe 晶格热导率的反常压力依赖性
西安交通大学, 能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室
- P-18:** 董子睿, 王晨阳, 张继业, 姜颖, 骆军
新型 Ru 基 half-Heusler 热电材料的探索
上海大学
- P-19:** 郭淑萍, 刘紫航, 冯真真, 贾甜甜, Shashwat Anand, G. Jeffrey Snyder, 张永胜
在 Double half-Heusler 材料中有序提升热电性能的理论研究
Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, 230031 Hefei, China
- P-20:** 刘俊艳, 唐刚, 洪家旺
三维卤素钙钛矿中的二维电子性质及其热电性质
北京理工大学
- P-21:** 朱彬, 何佳清
在 N 型 Bi₂Te₃ 热电材料中获得破纪录高性能
南方科技大学
- P-22:** 崔文俊, 桑夏晗, 张清杰, 赵文俞
M/Bi₂Te₃ 热电磁复合界面原子尺度精细结构表征
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070
- P-23:** 黄露露, 孔源, 张建, 秦晓英
Ge 掺杂和 ZnO 纳米相复合协同调控黝铜矿 Cu₁₂Sb₄S₁₃ 的热电性能

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

合肥物质科学研究院固体物理研究所

P-24: 张宗委, 谢国强*, 张倩*

多组元合金化提高 YbCd_2Sb_2 合金热电性能的研究

哈尔滨工业大学(深圳)

P-25: 闫昕, 董子睿, 骆军

新型 Sn 基类 Heusler 结构化合物

上海市宝山区上大路 99 号上海大学材料基因组工程研究院

P-26: 张子佩, 郑树启*

通过 ZnTe 固溶协同调节 CuGaTe_2 的电、热输运性质

中国石油大学(北京)

P-27: 题焯洋, 郭淑萍, 张雪梅, 张永胜*

基于 18 电子规则的 FeNbSb 基 Half-Heusler 材料设计

中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室

P-28: 杨琪子, 贾甜甜, 题焯洋, 冯真真, 郭淑萍, 张雪梅, 杨玉明, 张永胜*

笼状物 $\text{Te}_{16}\text{Si}_{38}$ 热电性质的研究

中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所

P-29: 李静玉, 杨金峰, 石贝贝, **翟文雅**, 张驰, 闫玉丽, 刘鹏飞

三元多组分 Ba/Mg/Si 化合物, 具有固有的键合层次, Ba 原子向低晶格热导率方向振动

中国科学院固体物理研究所

P-30: 杨玉明, 张雪梅, 李永刚, 张永胜*

应变对 GaN/AlN 异质界面中本征点缺陷的影响

中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室

P-31: 黄平¹⁾, 游理¹⁾, 梁星¹⁾, 张继业¹⁾, 骆军¹⁾²⁾

Se 替代 Te 对 BiCuTeO 电热输运性能的影响

¹⁾ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; ²⁾ 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444

P-32: 高远, 曹洪扬, 饶帅, 高丽霞, 刘志强

热变形工艺制备强织构 n 型碲化铋基热电材料的工业化研究

广东省稀有金属研究所

P-33: 柯小利, 况菁, 仪登亮, 江跃珍, 胡孔刚, 段兴凯

球磨细化晶粒对 CrSi_2 热电性能的影响

九江学院; 南昌大学

P-34: 陈欣琦

硫化亚铜复合热电材料结构设计与性能

湖北第二师范学院物理与机电工程学院

P-35: 雷博文, 梁耕源, 鞠苏, 唐俊, 张鉴炜

离子液体 / 聚氨酯聚电解质对用于可拉伸自供电传感器的 PEDOT:PSS / 聚氨酯 / 离子液体共混物的塞贝克系数的影响

国防科技大学

P-36: 龙强, 辛集武, 李思慧, 李苏维, 罗·阿拉坦孙布尔, **许天**, 肖波, 杨君友*, 姜庆辉*, 韩小涛

Tuning the Thermoelectric Performance of SnTe via Dual-Site Electronic Donation and Super-Saturation Solution

华中科技大学材料与模具技术国家重点实验室

P-37: Jiwu Xin, Junyou Yang*, Qinghui Jiang, Sihui Li, Abdul Basit, Huishan Hu, Qiang Long, Suwei Li, Xin Li

Reinforced bond covalency and multiscale hierarchical architecture to high performance eco-friendly MnTe-based thermoelectric materials

华中科技大学材料科学与工程学院材料成型与模具技术国家重点实验室

P-38: **Yongxin Qin**, Li-Dong Zhao

An Approach of Enhancing Thermoelectric Performance for p-Type PbS: Decreasing Electronic Thermal Conductivity

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

P-39: **江峰**, 陈粤, 刘玮书

高熵策略实现多晶 p 型类硒化铋热电材料

南方科技大学

P-40: **江彬彬**, 何佳清

基于低成本 PbS 基热电材料实现高效发电

南方科技大学物理系

P-41: **钱鑫**^{a,b}, 王淑芳^a, 赵立东^b

通过引入少量的金属元素协同优化 n 型 PbSe 的热电性能

^a 河北大学, 物理科学与技术学院, 保定 071002; ^b 北京航空航天大学, 材料科学与工程学院, 北京 100191

P-42: **Sining Wang**, Li-Dong Zhao*

Enhanced thermoelectric performance in Cl-doped BiSbSe₃ with optimal carrier concentration and effective mass

北京航空航天大学

P-43: **Siqi Wang**, Li-Dong Zhao

Enhancing thermoelectric performance of n-type PbTe through separately optimizing phonon and charge transport properties

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 10010, China

P-44: **赵琨鹏**, 仇鹏飞, 陈立东, 史迅

Are Cu₂Te-Based Compounds Excellent Thermoelectric Materials ?

1. 上海交通大学; 2. 上海硅酸盐研究所

P-45: **李善**, 张倩

Pr 掺杂多晶 SnSe 热电材料的制备及热电性能研究

哈尔滨工业大学 (深圳)

P-46: **Zipei Zhang**, Juan Li, Shuqi Zheng*

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

Adjusting the carrier concentration by solid solution to achieve the high thermoelectric performance of CuGaTe_2

中国石油大学（北京）

P-47: 邱玉婷

高性能 GeTe 基热电材料的研究

北京航空航天大学

P-48: 胡金锁, 隋解和

与高性能 n 型热膨胀行为匹配的 p 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ 应用潜力的提高

哈尔滨工业大学

P-49: 朱晨, 秦晓英, 张建, 明洪蔚, 黄露露

Bi 掺杂与纳米 $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ 复合对 n 型 PbTe 热电性能的协同优化

中国科学院合肥物质科学研究院, 固体物理研究所, 光伏与节能材料重点实验室

P-50: 王青梅, 谢小东, 张倩

单元素掺杂实现双 Half-Heusler 合金的 N/P 型热电性能同步优化

哈尔滨工业大学（深圳）

P-51: 黄敏, 李国栋, 翟鹏程

层状热电材料 In_4Se_3 - δ 剪切滑移主导的结构失效机制

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室

P-52: 谢力, 陈永金, 邢通, 刘睿恒, 高翔, 柏胜强, 陈立东

层错调制优化碲化锗材料的电子和声子散射

1、中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2、中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3、北京高压科学研究中心, 北京 100094

P-53: 邓书平, 宁岁婷, 吴慧娟, 陈志权

Bi 掺杂对 Cu_2SnSe_3 的微结构及热电性能的影响

武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072

P-54: 冯亚梅, 张朝华, 李均钦

Pb 掺杂调控 GeTe 基合金的高平均热电性能

深圳大学

P-55: 郭哲, 张强, 王泓翔, 谈小建, 刘国强, 蒋俊

Bi-Zn 共掺协同增强能带收敛和声子散射以获得高性能 GeTe 基热电材料

宁波材料技术与工程研究所

P-56: 孙雨鑫, 隋解和

Mn 掺杂提高 AgSbSe_2 的热电性能

哈尔滨工业大学

P-57: 隗思彤, 郑树启, 王博诣

微波辅助溶剂热法原位合成第二相提高 Cu_3SbSe_4 的热电性能

中国石油大学（北京）



- P-58: 邱贤修**、仇鹏飞、邓婷婷、黄辉、杜小龙、史迅、陈立东
 $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ 化合物的热电输运性质研究
 中国科学院上海硅酸盐研究所
- P-59: 邢通**，宋庆峰，仇鹏飞，史迅，陈立东
 共掺杂 GeTe 材料的热电性能及稳定性研究
 中国科学院上海硅酸盐研究所
- P-60: 刘仕轩^a**，于勇^b，吴笛^{a*}，何佳清^{b*}
 引入共格且具有强烈应力的 Sb/CuTe 核壳纳米结构显著提升 n 型 PbTe 的热电性能
^a 陕西师范大学材料科学与工程学院 ^b 南方科技大学物理系
- P-61: 侯帅**，陈曦，毛天立，阮映枫，罗为*，郑志平
 钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 热电材料的制备和性能研究
 华中科技大学
- P-62: 张保丽**
 Ge 掺杂对 Cu_3SbSe_3 热电性能的影响
 合肥物质科学研究院固体物理研究所
- P-63: 刘航天**，¹ 陈志禹，¹ 唐婧，² 钟艳，¹ 郭旭明，¹ 张富界，¹ 昂然^{1,3}
 通过 Sb 和 Cu₂Te 共掺杂降低固溶度提升 n 型 PbTe 品质因子
¹. 四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室，成都 610064. ². 同济大学材料科学与工程学院，上海 201804. ³. 四川大学新能源与低碳技术研究所，成都 610065
- P-64: 赵兰玲**，苏其文，刘剑，李吉超，王春雷
 SnTe 与 TiNiSn 合金热电材料电子结构和热电性质的研究
 山东大学
- P-65: 郭俊**，葛振华
 通过水热法实现高效卤素掺杂优化硫化铋的热电性能
 昆明理工大学材料科学与工程学院
- P-66: 陈涛**，秦晓英*，李地*
 掺杂 Cd 对 CuSbSe_2 热电性能的调控
 中国科学院合肥物质科学研究院，固体物理研究所
- P-67: 王子渊**，葛振华
 NbCl₅ 掺杂对 Bi_2S_3 热电材料性能的影响
 昆明市昆明理工大学材料科学与工程学院
- P-68: 岳仲谋**，陈弘毅，赵琨鹏，仇鹏飞，史迅，陈立东
 硫固溶硒化亚铜热电材料相变热电性能研究
 1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 200050; 2. 中国科学院大学 100049
- P-69: 李健**，刘睿恒，柏胜强，史迅，陈立东
 $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4/\text{Cu}$ 复合热电材料的制备与热电性能
 中国科学院上海硅酸盐研究所，高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室，上海 200050

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

P-70: 白凤仙^{1,3}、陈晓嘉^{2,3*}、张倩^{1*}

压力诱导电子拓扑转变提高 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的室温热电性能

¹ 哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院 材料基因与大数据研究院, 深圳 518055;

² 哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 深圳 518055; ³ 北京高压科学研究中心, 上海 200120

P-71: 王洪涛、段波、马浩钦、李家良、张小炼、杨厚江、黄鹤鸣、肖晨阳、翟鹏程

高压一步制备 Ag_{2-x}S 的热电性能研究

通讯单位: 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070

P-72: 王心宇, 林熹*, 张倩*

高性能高熵热电材料 $\text{Sn}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Te}$

哈尔滨工业大学(深圳)

P-73: 赵昭, 吴茵, 张瑞, 裴俊, 张波萍*

Mn 掺杂 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 热电材料的制备与性能测试

北京市海淀区学院路 30 号 北京科技大学, 100086

P-74: 赵海东, 赵鹏, 王滨浩, 王丹, 陈晨, 于凤荣, 徐波*

HPS+SPS 方法合成 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体及其热电性能

燕山大学

P-75: 于露, 李娟, 郑树启*

点缺陷调控 Mg_3Sb_2 基 Zintl 相体系热电性能的研究

中国石油大学 北京

P-76: 张益欣, 葛振华, 冯晶

AgCl 纳米复合第二相对 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 材料热电性能的影响研究

昆明理工大学材料科学与工程学院

P-77: 傅赞天

Preparation and Characterization of YbAl_3 Low Temperature Thermoelectric Materials

东华大学

P-78: 王滨浩, 陈晨, 王丹, 赵海东, 赵鹏, 孙浩, 于凤荣, 徐波*

高压方法制备 Al、In 共掺杂 PbTe 热电材料

燕山大学

P-79: 王丹, 于凤荣, 赵鹏, 王滨浩, 赵海东, 陈晨, 徐波

Mg_3Sb_2 基材料的高压合成及热电性能

燕山大学

P-80: 薄琳, 王文莹, 王永鹏, 左敏, 赵德刚*

晶粒尺寸对 $\text{Cu}_{2.98}\text{Co}_{0.02}\text{SbSe}_4$ 热电性能的影响

济南大学材料科学与工程学院

P-81: 李静薇¹, 韩志佳², 刘玮书², 李敬锋^{1*}

Te 掺杂显著提升 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ 材料的热电性能

¹ 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; ² 南方科技大学材料科

学与工程系，深圳 518055

P-82: 刘锋

磁性元素掺杂优化 n 型多晶 Bi_2Te_3 基热电性能
浙江大学材料学院

P-83: 余健, 罗琦, 许欢, 唐平, 曹明

液相反应烧结快速制备单相 p 型填充方钴矿材料
九江学院, 机械与材料工程学院

P-84: 李淑瑶, 王超*, 王建立*, 陈艳群, 李岚伟

对稀土金属元素 Er 掺入 BiSbTe 化合物改善热电性能的研究
河南大学

P-85: 杨东旺, 苏贤礼, 唐新峰

Cu_2Se 基热电材料化学稳定性的优化
武汉理工大学

P-86: 刘雨桐, 祝薇, 邓元

Ni 掺杂 Bi_2Te_3 基热电薄膜的制备和性能调控
北京航空航天大学

P-87: 范人杰, 苏贤礼, 唐新峰

InTe 基化合物的制备及其热电性能优化
武汉理工大学

P-88: 孙进昌, 谭刚健, 唐新峰

PbTe 和 PbS 固溶的 n-type PbSe 材料热电性能研究
武汉理工大学

P-89: 徐文静, 刘呈燕, 苗蕾, 张忠玮, 陈春光, 叶真源

Y/Ag 协同诱导能带优化与声子散射实现 SnTe 基材料的高热电性能
桂林电子科技大学材料科学与工程学院

P-90: 李岚伟, 王超*, 王建立*, 陈艳群, 李淑瑶

研究掺杂对 Ag_2S 的相变行为和热电性能的影响
河南大学物理与电子学院计算材料科学研究所

P-91: 陶奇睿, 苏贤礼, 唐新峰

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 基化合物的结构及热电性能
武汉理工大学

P-92: 武煜天, 苏贤礼, 唐新峰

$\text{AgBi}_3(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{5.08}$ 化合物的构型熵与热电运输性能
武汉理工大学

P-93: 张政楷, 苏贤礼, 唐新峰

Sn、Ge 掺杂对 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 合金热电性能影响规律研究
武汉理工大学

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

- P-94: 姜俊雪**, 赵鹏, 潘文翔, 于凤荣, 徐波
SbI₃ 掺杂对 n 型 Bi₂Te₃ 基材料热电性能的影响
燕山大学
- P-95: 温柠暄**, 范曾, 潘路军
一步湿纺法制备可拉伸的高效超柔性热电纤维
大连理工大学
- P-96: 张敏**
通过 Bi 掺杂及 GeSe 合金化优化碲化锗基材料热电性能
浙江大学 材料科学与工程学院
- P-97: 辛楠**, 李一斐, 唐桂华
多晶 SnSe 热电性能的 K 掺杂优化研究
西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室
- P-98: 张喻**, 张雄
Bi 掺杂优化 YbZn₂Sb₂ 热电性能研究
湖北师范大学
- P-99: 魏孜宸**¹, **王晨阳**¹, 张继业¹, 刘恩科², 骆军¹
磁性原子掺杂对 BiSbTe 合金热电性能的影响
¹ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; ² 量子科学与工程研究所, 南方科技大学, 深圳 518055
- P-100: 潘文翔**, 赵鹏, 姜俊雪, 于凤荣*, 徐波*
Te 掺杂对高压 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3+x} 热电合金的性能优化
燕山大学
- P-101: 赵立军**¹, 杨建^{2*}, 乔冠军^{1,2*}
Enhanced thermoelectric properties of Cu₃SbSe₄ compounds by Bismuth and Silver co-doping
¹ 江苏大学; ² 西安交通大学
- P-102: 杨全鑫**, 徐桂英
高压烧结技术在 SnTe 中诱导低的热导率
北京科技大学材料学院
- P-103: 王颖洁**, **张忻**
Ag/Bi 复合掺杂优化 p 型 Mg₃Sb₂ 基材料热电性能
北京工业大学
- P-104: 许菁荣**, 陈曹宏, 彭湃, 姜明, 崔冰, 徐东
MnO₂ 掺杂 ZnO-Bi₂O₃ 陶瓷的闪烧制备及电学性能的研究
安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山, 243002
- P-105: 张伟明**, 陈辰, 张倩
一种具有潜在热电性能的 Zintl 相化合物 SrAgSb
哈尔滨工业大学(深圳), 材料科学与工程学院, 材料基因与大数据研究院, 深圳 518055
- P-106: Zhiyuan Liu**, Wanting Zhu, Xiaolei Nie, Dong Xu

Effects of sintering temperature on microstructure and thermoelectric properties of Ce filled $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites

安徽工业大学

P-107: Bing Cui, Muwen Chen, Jingpeng Niu, Dong Xu

Flash sintering preparation and electrical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_{3-M}$ ($M = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ or Co_2O_3) varistor ceramics

安徽工业大学

P-108: 邹琪, 丁发柱

硒化铋 /PVDF 复合热电薄膜的合成及其热电性能的研究
中科院电工研究所

P-109: 袁敏, 孙琳, 陆晓伟, 姜鹏, 包信和

碳纳米管复合提高 Cu-Ni 合金的热电性能
中国科学院大连化学物理研究所

P-110: 李一斐, 唐桂华*, 张敏, 赵欣, 聂祎楠

二维 SnSe 与一维 Mn 纳米线复合结构热电性能研究
西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室

P-111: 陶振华, 李存成, 崔文俊, 桑夏晗, 张清杰, 赵文俞

BiSbTe 基热电复合材料的异质界面反应及其影响
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室

P-112: 李志立, 张继业, 骆军

Cu 量子点 /PbTe 立方纳米晶复合体系热电性能优化
上海市上大路 99 号 上海大学材料科学与工程学院 200444

P-113: 黄写格, 黄贲, 张小炼, 李国栋, 翟鹏程

堆垛层错对 Bi_2Te_3 材料剪切性能影响的模拟
新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉理工大学, 武汉

P-114: 陈曦, 毛天立, 侯帅, 罗为*

基于飞秒激光直写技术的 Al-ZnO 纳米线的制备
华中科技大学

P-115: 杨星, 葛振华

水热法制备 $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ 合金的热电性能研究
昆明理工大学材料科学与工程学院

P-116: 赵欣, 唐桂华*, 李一斐, 张敏

双轴应变对 MoS₂/WS₂ 异质结热电性能的影响
西安交通大学能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室

P-117: 王永鹏, 薄琳, 王文莹, 左敏, 赵德刚

$\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{Se}$ 复合热电材料性能研究
济南大学材料科学与工程学院

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

- P-118:** 王文莹, 王永鹏, 薄琳, 王磊, 李福金, 赵德刚
石墨烯/Cu₃SbSe₄ 复合材料的制备及热电传输性能
济南大学材料科学与工程学院
- P-119:** 张雄, 张喻, 刘海强
纳米 InSb 复合对 YbZn₂Sb₂ 的迁移率和热电性能的影响
湖北师范大学
- P-120:** 崔岩^a, 乔吉祥^b, 赵洋^b, 邵凯平^b, 万晔^a
磁控溅射沉积制备 SnSe 薄膜及其热电性能研究
^a 沈阳建筑大学, 材料科学与工程学院, 110168; ^b 中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 110016
- P-121:** 瞿三寅, 汪梦迪, 陈艳玲, 姚琴, 陈立东
碳纳米管直径对有机/无机复合薄膜热电性能影响研究
中国科学院上海硅酸盐研究所
- P-122:** 宋诗雨, 王晴, 杨晓凤, 李志亮*, 王淑芳*
化学法调控空穴浓度增强 SnS 材料热电性能研究
河北大学
- P-123:** 刘婵, 林元华
柔性有机无机复合热电材料和器件
清华大学
- P-124:** 陈晨¹, 孙源慧², 张鉴炜³, 刘东青¹, 祖梅¹, 程海峰¹
掺杂高度有序半晶聚合物中的相分离及其对热电性能的影响
¹ 国防科技大学空天科学学院陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南长沙 410073; ² 西安交通大学理学院化学系, 陕西西安; ³ 国防科技大学空天科学学院材料科学系, 湖南长沙 410073
- P-125:** 王乙涵, 吴思琦, 殷勤俭
酞菁铜二磺酸掺杂聚苯胺及其热电性能
四川大学化学学院
- P-126:** 吴思琦, 王乙涵, 殷勤俭
(聚 3,4- 乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸) / 酞菁铜二磺酸复合薄膜制备及热电性能研究
四川大学化学学院
- P-127:** 刘玮书, 韩成功, 李其锴
离子热电凝胶材料
南方科技大学
- P-128:** 熊焱
Bismuth-doping Induced Stable Seebeck Effect Based on MAPbI₃ Polycrystalline Thin Films
华中科技大学武汉光电国家研究中心
- P-129:** 陈启, 李欣健, 王遥, 常立杰, 马红安, 贾晓鹏
高温高压协同优化 ZnO 基材料的热电性能

吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林物理学院

P-130: 李欣健, 陈启, 常立杰, 马红安, 贾晓鹏

钛酸锶热电材料的高温高压合成

吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林大学物理学院

P-131: 吴丽丽, 李慧, 陈立东

P3HT 基热电材料: 不同阴离子铁盐掺杂热电性能研究

中国科学院上海硅酸盐研究所

P-132: 汪梦迪^{1, 2}, 瞿三寅¹, 姚琴¹, 陈立东¹

半导体型单壁碳纳米管 /rr-P3DDT 复合薄膜的制备与热电性能优化

¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所; ² 上海科技大学

P-133: 蒋庆林, 胡德华, 马於光

高结晶性花酰亚胺薄膜中 Soret 效应诱导的热电性能研究

华南理工大学

P-134: Zongmo Shi, Yi Zhang, Mengjie Qin, Jie Xu, Feng Gao

Significantly enhanced thermoelectric performance and anisotropic behavior in textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics

State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Material Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University

P-135: 赵小蝶

用正电子湮没研究孔隙率对掺铈 SnO_2 陶瓷热电性能的影响

武汉大学

P-136: 陈莉莉

Al-ZnO 孔结构的调控对其热电性能的影响

武汉大学

P-137: 王晓东

高性能 P 型 /N 型 MOF/CNT 纳米复合材料的制备、热电性能优化及器件应用研究

西安交通大学

P-138: 李君, 周清, 刘玮书 *

基于 PEDOT 的树叶型柔性热电薄膜器件

南方科技大学

P-139: 沈紫嫣, 范武升, 赵新兵

Bi_2Te_3 基可穿戴热电器件的制备及性能

浙江大学

P-140: 聂晓蕾, 张清杰, 赵文俞

热电薄膜多级器件结构设计和制冷性能评价的数值模拟

武汉理工大学

P-141: 陆忠涛, 李国栋, 翟鹏程

剪力诱导下 InSb 变形孪晶演变过程

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

新材料力学理论与应用湖北省重点实验室

P-142: 陈跃星, 李若阳, 郑壮豪, 李甫, 范平

高(001)取向 Bi-Sb-Te 基热电薄膜的制备与性能优化

深圳大学

P-143: 侯帅航, 刘兴军, 张倩, 曹峰

热蒸法制备高效择优取向 Ag₂Se 基柔性热电薄膜与器件的性能研究

哈尔滨工业大学(深圳)

P-144: 陈都, 刘玮书

基于机器学习策略搜索可提升铜薄膜可拉升性的 优化剪纸方案

南方科技大学 材料科学与工程系

P-145: 李雅婷

聚吡咯 / Ag₂Se / 尼龙复合薄膜的制备及热电性能的研究

同济大学

P-146: 李响^{1,2}, 蔡克峰¹, 杜永²

高性能 Ag/Ag₂Se 柔性热电复合薄膜

¹同济大学; ²上海应用技术大学

P-147: 吴鑫

静电纺丝制备 PEDOT:PSS 基柔性热电复合材料

东华大学

P-148: 伍苗苗

Ag₂S 热电薄膜的制备

同济大学

P-149: 晋潞潞

碳纳米管(CNT) / Bi₂Te₃ 柔性薄膜热电性能的研究

东华大学

P-150: 周杰, 于跃东, 祝薇, 邓元

激光加工快速制备高密度热电薄膜器件

北京航空航天大学

P-151: 张敏, 柳伟, 唐新峰

MBE 生长 Bi₂Te₃ 单晶薄膜点缺陷结构及电输运性能研究

武汉理工大学

P-152: 郭占鹏, 祝薇, 孔德月, 邓元

基于全无机薄膜材料的柔性热电器件的设计与制备

北京航空航天大学

P-153: 张锦扬, 曹丽莉*, 张浩, 王涛

基于热电制冷器的温度控制系统设计与数据仿真模拟

北京信息科技大学, 光电测试技术及仪器教育部重点实验室, 北京 100192

P-154: 张浩, 曹丽莉*, 张锦扬, 王涛

基于 ANSYS 有限元分析技术的热电制冷系统结构优化与性能分析

北京信息科技大学, 光电测试技术及仪器教育部重点实验室, 北京 100192;

P-155: 刘周晓

基于能量回馈的高效热电控温系统

上海理工大学

P-156: 王春雷

热电模块性能参数测试仪的研制

山东大学

P-157: 田召深^{1, 2}, 徐菊¹

热电制冷式安全帽 / 头盔可行性分析

¹ 中国科学院电工研究所; ² 中国科学院大学

P-158: 何海龙, 方振焯, 吴翊, 荣命哲

温差发电器件热电参数准稳态表征方法

西安交通大学

P-159: 石建磊

(Bi,Sb)₂Te₃/Bi_{0.05}Ge_{0.99}Te-p 型双段热电单臂器件的尺寸优化与制备

北京科技大学



IOP Publishing

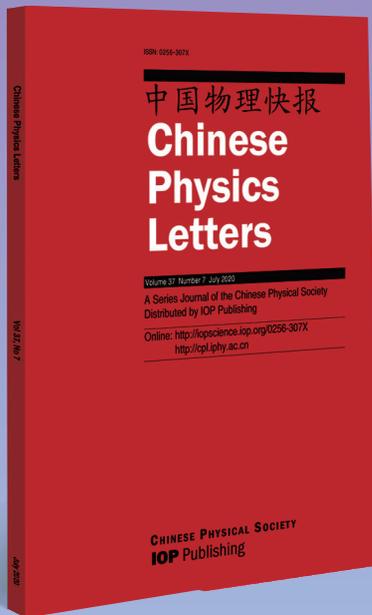
Chinese Physics Letters

About Express Letter

- Rapid publication: ~ 7 days from submission to publication
- High quality: an average of 20 citations per article
- Far reaching multichannel promotion
- No page limitation, no publication charge

How to submit an Express Letter

Please submit the article with a cover letter describing your article's novelty, importance, and urgency via our online submission system or to Dr. Zhen Zhai (zhazai@iphy.ac.cn).



The flagship journal of Chinese Physical Society, a prestigious physics letter journal in China, providing rapid publication of short reports of important research in all fields of physics.



Web: <http://cpl.iphy.ac.cn>
<http://iopscience.iop.org/cpl>
Tel: +86-10-82649378
E-mail: cpl@iphy.ac.cn

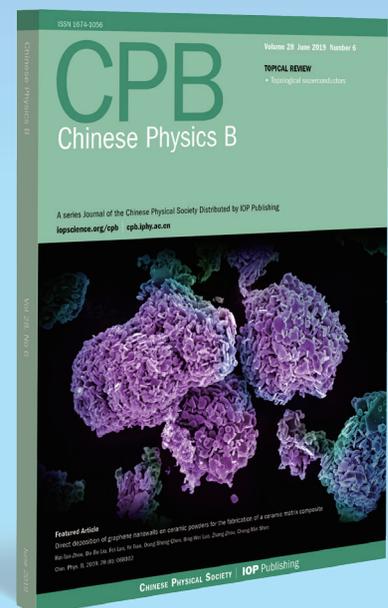
Chinese Physics B

Article Type

- Research Articles
- Rapid Communications
- Topical Reviews
- Invited Reviews

Editorial Features

- "Rapid publication channel" available for excellent papers
- Online pre-publication for timely access of accepted papers
- Highlight papers selected monthly for multichannel promotion
- Best papers awarded annually
- Topical Reviews published on the hottest topics in physics



Web: <http://cpb.iphy.ac.cn>
<http://iopscience.iop.org/1674-1056>
Tel: +86-10-82649026/9519
E-mail: cpb@aphy.iphy.ac.cn

China's largest physics journal in English, with the highest total citation among all Chinese physics journals.



《物理学报》

发文领域

- 凝聚态物理和材料物理 • 原子分子物理和光物理
- 统计物理、非线性物理和软物质 • 等离子体物理
- 粒子物理与核物理 • 物理学交叉学科

栏目设置

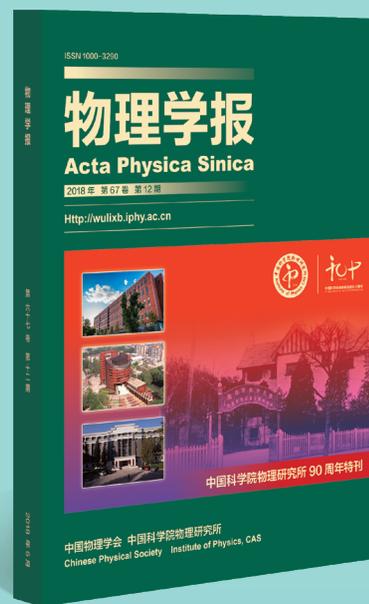
- 原创文章 • 热点专题 • 特邀综述 • 青年科学评述

期刊特色

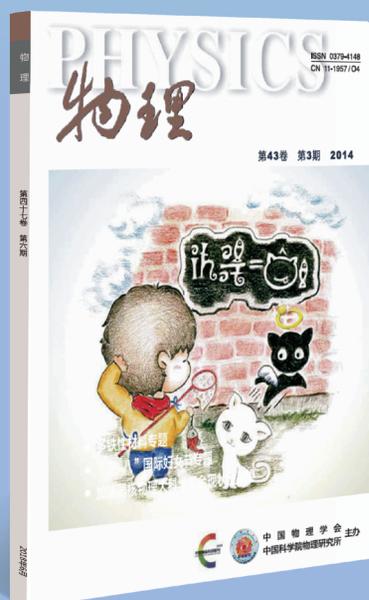
- 评审公正，发表周期短（80天左右网络预发表）
- 快速发表绿色通道（快速审稿、当期发表）
- 评选当期优秀论文和“中国物理学会年度最有影响论文”
- 发表文章精准推送，全方位宣传



网址：<http://wulixb.iphy.ac.cn>
 Email：apsoffice@iphy.ac.cn
 电话：010-82649863/9829



1933年创刊，半月刊，我国唯一被SCI收录的物理类综合性中文学术期刊。



国内权威物理类中文科普期刊，注重学科性与科普性相结合。追踪物理学成果，服务物理学领域，促进学科交叉，让科学变得通俗易懂。



《物理》

栏目设置

- 综述 / 专题 • 研究快讯 • 物理学漫谈
- 物理教育 • 物理学史与物理学家

编辑部特色

- 报道物理界大事，紧跟前沿、可读性强
- 集学术交流、知识传播与信息服务为一体
- 无版面费、发表快、读者群广、让更多人了解您的科研进展

网址：<http://www.wuli.ac.cn>
 Email：physics@iphy.ac.cn
 电话：010-82649029

中国物理学会期刊网

我国最权威的物理学综合信息网站，为物理学习和工作者提供一站式信息服务。

网址：<http://www.cpsjournals.cn>

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

备忘录



第十二次中国热电材料及应用学术会议



备忘录

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳

备忘录



第十二次中国热电材料及应用学术会议



备忘录

第十二次中国热电材料及应用学术会议

2020年10月11-14日 江苏·溧阳



参会证明

_____：您好！

感谢您参加“第十二次中国热电材料及应用学术会议”。

会议时间：2020年10月11-14日

会议地点：江苏·溧阳

主办单位：中国材料研究学会

承办单位：中国材料研究学会热电材料及应用分会
中国科学院物理研究所

协办单位：中国科学院物理研究所长三角研究中心
中国科学院物理研究所学术服务部

会议日程安排

10月11日下午：报到、领取会议资料

10月12日上午：开幕式，大会报告，合影

10月12日下午至10月14日上午：分会场报告

10月14日下午：大会报告，会议颁奖，闭幕式

会议注册费（不含版面费，会议期间食宿自理）

2020年9月20日之前缴费：

在校学生 900元/人

其他代表 1500元/人

2020年9月20日之后缴费：

在校学生 1100元/人

其他代表 1800元/人

中国材料研究学会热电材料及应用分会



Call for submissions

npj Computational Materials is now abstracted and indexed by Science Citation Index-Expanded (SCIE, with the Impact factor 9.341), Scopus (with CiteScore 10.50), and Directory of Open Access Journals (DOAJ).

npj Computational Materials is an online only, fully open access journal dedicated to publishing original results, review articles, and editorials on materials by design and integrated computational and experimental materials research.

Find out more at www.nature.com/npjcompumats

Topics of interest to *npj Computational Materials* include, but not limited to the following:

- Materials by design: design or discovery of materials (with new chemistry, new atomic / electronic structures, new microstructures/heterostructures, new defect structures, or new or dramatically enhanced properties under external constraints) guided by theory, computation, and data mining
- Experimental synthesis, characterization, and applications of materials by design
- Integrated experimental and computational studies of materials
- Computational and data mining tools for materials by design
- Experimental synthesis and characterization tools for generating materials data
- Materials data generation and data mining
- Significantly new or enhanced understanding of a material through theory and computation

The journal will also publish a professionally written Editorial Summary to accompany each Article, which will summarise the key issues being addressed within the full article.

Find out more at www.nature.com/npjcompumats

In partnership with



EDITOR-IN-CHIEF



Professor Long-Qing Chen

The Pennsylvania State University, USA

CO-EDITOR-IN-CHIEF



Professor Lidong Chen

Shanghai Institute of Ceramics, CAS, China

Part of the Nature Partner Journals series

npj nature partner
journals