

# Mg 含量对 $Mg_{3(1+z)}Sb_2$ 化合物热电传输性能的影响

逯旭<sup>1,2</sup>, 侯绩舂<sup>1</sup>, 张强<sup>1,2</sup>, 樊建锋<sup>1</sup>, 陈少平<sup>2</sup>, 王晓敏<sup>1,2</sup>

(太原理工大学 1. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘要:**  $Mg_3Sb_2$  化合物具有良好的热电性能和成本优势, 受到研究者的广泛关注。由于 Mg 元素具有很高的饱和蒸气压和化学反应活性, 因此  $Mg_3Sb_2$  在合成过程中含量难以精确控制。本研究利用固相反应/球磨结合放电等离子体烧结制备了不同 Mg 含量的  $Mg_{3(1+z)}Sb_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06$  和  $0.08$ ) 样品, 通过物相结构分析和热电性能测试, 研究了 Mg 含量对  $Mg_3Sb_2$  化合物热电性能的影响规律。结果表明, 随着名义 Mg 含量的增加, 实际 Mg 含量在  $Mg_3Sb_2$  化合物中由缺失状态转变为过量状态,  $Mg_{3(1+z)}Sb_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ ) 样品存在 Mg 空位 ( $V_{Mg}''$ ), 表现为 p 型传导; 而  $Mg_{3(1+z)}Sb_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品中存在间隙 Mg ( $Mg_i''$ ), 表现为 n 型传导。 $Mg_{3(1+0.04)}Sb_2$  样品在较宽温区(室温至 770 K) 内保持最高的热电优值, 该样品最接近本征 p 型  $Mg_3Sb_2$  化合物的组成和热电性能。本研究表明, Mg 含量对  $Mg_{3(1+z)}Sb_2$  化合物载流子类型和浓度以及迁移率具有一定的调控作用。

**关键词:** Mg 含量;  $Mg_3Sb_2$  化合物; 载流子; 热电性能

中图分类号: O472 文献标志码: A

## Effect of Mg Content on Thermoelectric Property of $Mg_{3(1+z)}Sb_2$ Compounds

LU Xu<sup>1,2</sup>, HOU Jichong<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>1,2</sup>, FAN Jianfeng<sup>1</sup>, CHEN Shaoping<sup>2</sup>, WANG Xiaomin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:**  $Mg_3Sb_2$  compound has attracted much attention due to the promising thermoelectric properties and cost advantage. However, it is quite difficult to control Mg content during synthesizing processes because of high saturation vapor pressure and chemical reactivity of Mg element. Herein,  $Mg_{3(1+z)}Sb_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06$  and  $0.08$ ) samples were prepared by combination of solid state reaction, ball milling and spark plasma sintering (SPS). Their effects of Mg content on thermoelectric properties of  $Mg_3Sb_2$  compounds were investigated in this study. Results indicate that actual Mg content rises with nominal Mg content increasing, and their point defect type changes from Mg vacancy ( $V_{Mg}''$ ) to interstitial Mg ( $Mg_i''$ ), leading to transition of transport behavior from p type (hole carriers

收稿日期: 2020-09-15; 收到修改稿日期: 2020-11-04; 网络出版日期: 2020-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(51601123,U1710118); 山西省自然科学基金(201801D221139); 山西省高等学校科技创新计划(2019L0330)

National Natural Science Foundation of China (51601123,U1710118); Natural Science Foundation of Shanxi Province (201801D221139); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (2019L0330).

作者简介: 逯旭(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: lx1486479798@163.com

LU Xu(1995-), male, Master candidate. E-mail: lx1486479798@163.com

通信作者: 张强, 副教授. E-mail: zhangqiang@tyut.edu.cn; 王晓敏, 教授. E-mail: wangxiaomin@tyut.edu.cn

ZHANG Qiang, associate professor. E-mail: zhangqiang@tyut.edu.cn;

WANG Xiaomin, professor. E-mail: wangxiaomin@tyut.edu.cn

predominated) for  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ ) samples to n type (electron carriers predominated) for  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) samples. Besides,  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  sample shows the highest  $ZT$  value from room temperature to 770 K, and achieves maximum  $ZT$  of 0.28 at 800 K. Additionally,  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  sample exhibits intrinsic p-type transport behavior for  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  compound, which could serve as matrix to be extrinsically doped in the future study for further improvements of electrical properties and  $ZT$  value.

**Key words:** Mg content;  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  compound; carriers; thermoelectric property

热电材料是一种能够实现热能与电能之间直接转化的新能源材料<sup>[1]</sup>, 可以对废热进行有效的回收和利用。其性能可由热电优值  $ZT$  来表征( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$ 、 $T$  分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和绝对温度)<sup>[2]</sup>。在众多热电材料体系中, 本征  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物具有较高的 Seebeck 系数、较低的热导率, 且成本低廉、组成元素无毒无污染, 受到了广泛关注<sup>[3-4]</sup>。

由于具有高蒸汽压和高化学反应活性的特点<sup>[5]</sup>, Mg 元素在  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物的制备过程中容易缺失, 获得的  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品倾向于存在 Mg 空位( $V_{\text{Mg}}''$ )<sup>[6]</sup>。

因此, 在本征条件下,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物常表现为 p 型半导体<sup>[7-13]</sup>。p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物的研究主要是利用 Zn、Ag、Na 等掺杂元素对 Mg 位置替换<sup>[13-16]</sup>和利用 Pb、Bi 等元素取代 Sb 位置<sup>[10-11]</sup>, 从而提高载流子浓度和迁移率。Tamaki 等<sup>[17-19]</sup>在 Mg 元素过量的条件下首次合成 n 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物, 并通过 Bi 元素固溶结合 Te/Se 等元素提高其热电性能, 最终获得了远高于 p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  基材料的热电优值。实际上, 两种与 Mg 含量相关的缺陷( $V_{\text{Mg}}''$ 、 $\text{Mg}_i''$ )浓度能够直接影响  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物的电热输运性能, 然而到目前为止, 这种影响规律却未见报道。

本研究考虑到 Mg 单质易挥发和氧化的问题, 首先利用低温固相反应和球磨使材料充分反应, 再进行放电等离子体烧结(SPS), 制备  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )化合物, 通过对 Mg 含量的精确控制, 实现间隙 Mg 原子( $\text{Mg}_i''$ )和 Mg 空位( $V_{\text{Mg}}''$ )含量的调节, 探索实际 Mg 含量对  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  化合物热电性能的影响规律。

## 1 实验方法

以 Mg 粉(纯度 99.5%)、Sb 粉(纯度 99.99%)为起始原料制备不同 Mg 含量的  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )样品。首先, 在氩气保护的手套箱中称量和混合粉末, 然后将粉末装入氮化硼坩埚并真

空密封于石英玻璃管内进行固相反应。将反应后的粉末装入不锈钢球磨罐中进行球磨。球料重量比为 10 : 1, 球磨转速 350 r/min, 球磨时间 24 h。将球磨后的粉末装入内径为 17 mm 的石墨模具中进行放电等离子体烧结(SPS), 在 923 K 和 45 MPa 下保温 5 min, 将烧结后的块体材料切割成合适的尺寸进行物相结构表征和性能测试。

采用日本理学的 X 射线衍射仪(XRD, Ultimal, Japan)进行物相分析。采用场发射扫描电镜(FESEM, SU8020)和能谱仪(EDS, JEOL)观察样品的形貌并测试样品成分。采用 Namicro-3L(Joule Yacht S&T Co. Ltd)电性能测试仪进行 Seebeck 系数、电导率的测试。采用高低温霍尔系数测试仪(CH-100)测试霍尔系数, 进一步得到载流子浓度和载流子迁移率。热扩散系数  $\lambda$  通过激光热扩散测试仪(LFA457, Netzsch)测试得到, 比热  $C_p$  通过常压条件下的 Dulong-Petit 定律计算得到, 样品的密度  $\rho$  通过阿基米德测试方法得到, 所有样品的密度均超过理论密度的 95%。总热导率根据公式  $\kappa = \lambda C_p \rho$  计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微结构表征

对烧结样品进行物相分析, 粉末 XRD 测试结果如图 1(a)所示, 在五组样品中,  $z=0$  时样品中出现较强的 Sb 单质的衍射峰( $\diamond$ , ICDD# 00-001-0802), 表明该样品中存在部分 Sb 单质。随着 Mg 元素增加,  $z>0$  样品在 XRD 检测极限范围内为单相  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ 。造成该结果的原因为: (1)过量的 Mg 元素全部进入  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  晶胞, 用于填充 Mg 空位( $V_{\text{Mg}}''$ )或形成间隙 Mg 原子( $\text{Mg}_i''$ ); (2)在合成过程中, 大量 Mg 元素的损失使材料还未达到或刚达到本征 Mg/Sb 的 3/2 的成分比。如图 1(b-d)为  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品的抛光表面背散射电子图和 Mg、Sb 元素分布图。从图中可以看出, Mg、Sb 元素分布均匀, 不存在元素偏聚的情况。

表 1 为样品元素含量的测试结果, 通过各元素

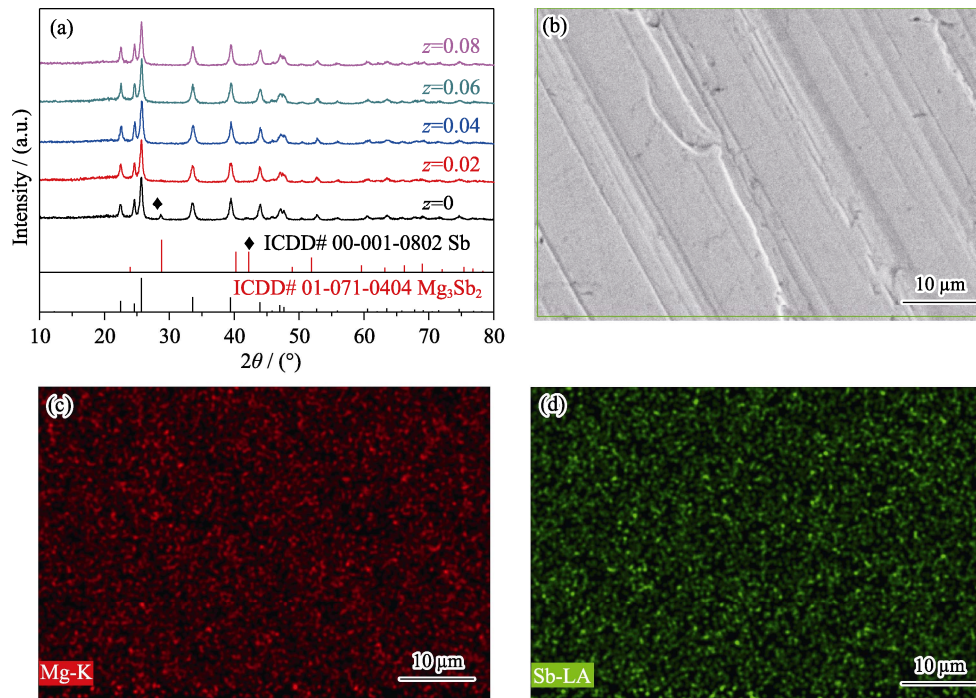


图 1 (a)  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) 的 X 射线衍射图谱;  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品的 (b) 抛光表面背散射电子图, (c) Mg 元素面分布图和 (d) Sb 元素面分布图  
Fig. 1 (a) XRD patterns of  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ), and (b) back scattering electron image and elemental mapping of (c) Mg, (d) Sb for  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$

表 1  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) 的实际组成

Table 1 Actual compositions of  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )

Nominal composition	Actual composition	
	Mg	Sb
$\text{Mg}_3\text{Sb}_2$	2.88	2.00
$\text{Mg}_{3.06}\text{Sb}_2$	2.92	2.00
$\text{Mg}_{3.12}\text{Sb}_2$	2.97	2.00
$\text{Mg}_{3.18}\text{Sb}_2$	3.02	2.00
$\text{Mg}_{3.24}\text{Sb}_2$	3.04	2.00

The amount of Sb is set to 2.00

的名义含量与实际含量的对比发现, 随着 Mg 元素含量的增加, 合成过程中 Mg 的损失量也逐渐增加。当  $z=0.06, 0.08$  时, Mg/Sb 含量比超过 3/2, 其余样品均低于 3/2。结合 XRD 分析, 证明过量的 Mg 原子进入  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  晶胞中形成间隙 Mg 原子 ( $\text{Mg}_i^+$ )。通过样品的 Mg/Sb 含量比可以推断,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ ) 三组样品具有 p 型材料的倾向, 而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 两组样品具有 n 型材料的倾向, 样品实际的电传输类型需要通过后续的霍尔系数测试才能做出准确判断。以上五组样品中,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品的 Mg/Sb 含量比为 2.97/2 和 3.02/2, 分别处于 Mg 缺失和 Mg 过量的状态, 均接近于本征材料的 Mg/Sb 比。

## 2.2 $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$ 化合物的电输运性能

图 2(a~c) 分别为不同 Mg 含量下样品的电导率  $\sigma$ 、载流子浓度  $p_H$  (空穴为多数载流子)、 $n_H$  (电子为多数载流子) 和霍尔系数  $R_H$  的测试结果。根据图 2(a) 电导率的测试结果,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品的电导率在 300 到 500 K 温度范围内远高于其他成分样品。当温度升高到 500 K 时,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.02, 0.04$ ) 样品出现双极传导现象, 随着温度升高, 本征激发使少数载流子对电传输的贡献急剧增大<sup>[20-21]</sup>, 导致电导率迅速升高。随着 Mg 含量的提高,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品的电导率依次降低, 可能是由于较低的载流子 (电子) 浓度和过量 Mg 原子形成间隙 Mg 增强了载流子散射。

图 2(b) 为样品载流子浓度的测试结果。随着 Mg 含量的增加, 载流子浓度逐渐降低。增加的 Mg 元素降低了 Mg 空位的浓度, 从而使 Sb 相对过量的状态得到改善。根据表 1 的组成测试结果,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ ) 样品中存在 Mg 空位; 当  $z=0.06, 0.08$  时, 过量的 Mg 元素以间隙 Mg 原子的形式存在于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  晶格中。对于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品, Sb 元素过量, 表明样品中 Mg 空位浓度达到最大, 而 Mg 空位为该体系提供空穴, 提高了空穴浓度。因此, 在所有样品中,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品的载流子浓度最高; 对于  $\text{Mg}_{3(1+0.02)}\text{Sb}_2$  样品, 增加的 Mg 元素使过量 Sb 进入晶格阵点, 同

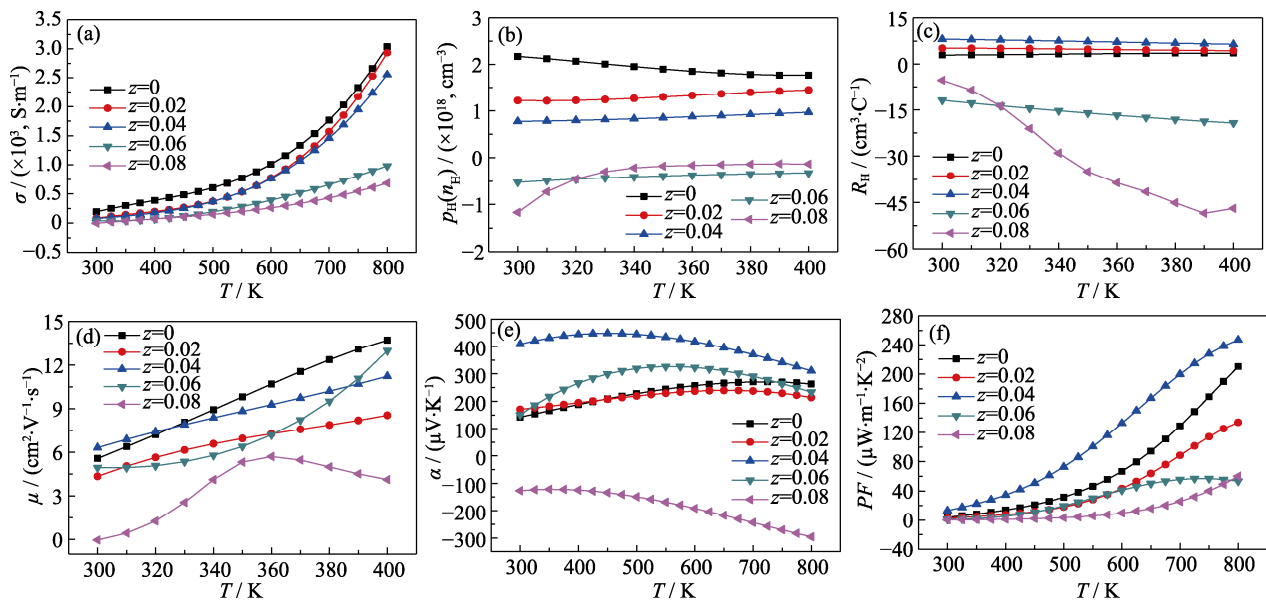


图 2  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )的(a)电导率  $\sigma$ 、(b)载流子浓度  $p_{\text{H}}(n_{\text{H}})$ 、(c)霍尔系数  $R_{\text{H}}$ 、(d)迁移率  $\mu$ 、(e)Seebeck 系数  $\alpha$ 和(f)功率因子  $PF$  随温度的变化关系曲线

Fig. 2 Temperature dependent electrical transport properties of  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )

(a) Electrical conductivity,  $\sigma$ ; (b) Carrier concentration,  $p_{\text{H}}(n_{\text{H}})$ ; (c) Hall coefficient  $R_{\text{H}}$ ; (d) Mobility,  $\mu$ ; (e) Seebeck coefficient,  $\alpha$ ; (f) Power factor,  $PF$

时又填充 Mg 空位并降低其浓度, 载流子浓度随之降低; 对于  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品, 增加的 Mg 元素继续填充 Mg 空位, 使载流子浓度进一步降低; 而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品中的 Mg 空位被完全填充, 剩余的 Mg 元素进入  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  晶格中, 形成间隙 Mg 原子并向体系中提供电子, 使样品的电子浓度逐渐超过空穴浓度。结合图 2(c) 中霍尔系数的测试结果,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ ) 样品的霍尔系数为正值, 表明其多数载流子为空穴, 样品为 p 型传导; 而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品的测试结果显示霍尔系数为负值, 材料由原来的 p 型转变成 n 型。以上结果表明, Mg 含量的变化造成了样品中与 Mg 相关的不同缺陷, 也改变了材料的电传导类型。即 Mg 元素在缺失状态下, 样品中以 Mg 空位为主, 材料呈现 p 型半导体性质; Mg 元素在过量状态时, 样品中以间隙 Mg 为主, 材料呈现 n 型半导体性质。

图 2(d) 为各个样品迁移率的计算结果。根据文献[22-23]报道, 单质 Sb 的载流子迁移率很高。对于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品, 尽管 Mg 空位浓度较大, 但 Sb 单质使样品迁移率处于较高范围, 高载流子迁移率和高载流子浓度导致  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品的电导率最高; 随着 Mg 含量的增加, 完全消耗 Sb 元素后,  $\text{Mg}_{3(1+0.02)}\text{Sb}_2$  样品中仍存在大量 Mg 空位, 其迁移率较  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品明显降低; 而当  $z=0.04$  时, 增加的 Mg 元素完全用于填充 Mg 空位, 降低了样品中缺陷浓度, 使载流子迁移率明显提高;  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品中, 过量的 Mg 元素在晶格中形成了间隙 Mg 原子, 随着

间隙 Mg 原子浓度的升高, 载流子迁移率逐渐降低。

Seebeck 系数测试结果如图 2(e) 所示。对于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品, 高载流子浓度导致其 Seebeck 系数低于  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.02, 0.04$ ) 样品; 随着 Mg 含量增加, 样品的 Seebeck 系数逐渐升高,  $z=0.04$  时超过其他样品, 该成分的样品在 450 K 时达到了测试温度范围内的最大值 450  $\mu\text{V}/\text{K}$ ; 当  $z=0.06$  时, 由于 Mg 含量的增加, 材料由 p 型向 n 型转变, 此时, 少数载流子(电子)数量增多, 略少于多数载流子(空穴), 使得 Seebeck 系数出现减小的趋势。两种载流子浓度接近的情况下, 少数载流子的作用不可忽略, 霍尔系数与载流子浓度的真实关系应从公式(1)<sup>[24]</sup>转变为公式(2)<sup>[25]</sup>, 即当  $p < nb^2$  时( $p$  为空穴浓度,  $n$  为电子浓度), 即使  $p > n$ , 霍尔系数也显示为负值。而  $b = \mu_n/\mu_p$ , 对于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物而言, 电子迁移率大于空穴迁移率<sup>[26]</sup>, 这使得  $b^2 > 1$ , 从而当  $p$  大于  $n$  时, 霍尔系数显示负值, 出现与 Seebeck 系数测试结果相反的现象; 当  $z=0.08$  时, 样品的 Seebeck 系数在整个温度范围内(300~800 K)都表现为负, 材料呈现 n 型半导体的性质, 这与载流子浓度的测试结果一致。

$$R_{\text{H}} = \frac{1}{qp} \quad (1)$$

$$R_{\text{H}} = \frac{1(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad (2)$$

样品的功率因子  $PF$  计算结果如图 2(f) 所示。得益于较高的 Seebeck 系数和电导率,  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品的功率因子远高于其他样品, 其数值范围为

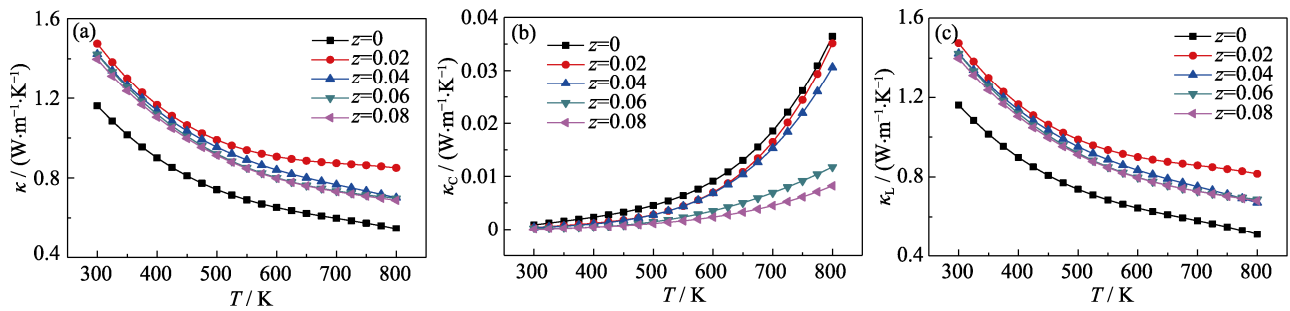


图 3  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )的(a)总热导率  $\kappa$ 、(b)载流子热导率  $\kappa_C$ 和(c)晶格热导率  $\kappa_L$ 随温度的变化关系  
Fig. 3 Temperature dependent thermal conductivities of  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )  
(a) Total thermal conductivity  $\kappa$ ; (b) Carrier thermal conductivity  $\kappa_C$ ; (c) Lattice thermal conductivity  $\kappa_L$

300~400  $\mu\text{V}/\text{K}$ , 这与已报道文献[13,27]的本征 p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  材料相一致。而其他成分的样品由于较低的 Seebeck 系数或电导率, 功率因子低于  $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品。

### 2.3 $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$ 化合物的热输运性能

图 3(a~c)为  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06$  和  $0.08$ )样品的总热导率  $\kappa$ 、载流子热导率  $\kappa_C$  以及晶格热导率  $\kappa_L$  测试及计算结果。 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品的总热导率在所有成分的样品中最低, 其他样品则相差不大。通过 Wiedemann-Franz 公式  $\kappa_C=L\sigma T^{28}$  计算所得载流子热导率  $\kappa_C$  与电导率的趋势大体一致。其中,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品具有最高的载流子热导率, 而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ )样品的低电导率造成了  $\kappa_C$  较低。由于所有样品电导率较低, 载流子热导率在总热导率中所占比重很低, 因而总热导率主要来源于晶格热导率的贡献。由公式  $\kappa_L=\kappa-\kappa_C$  计算得到样品的晶格热导率  $\kappa_L$ 。如图 3(c)所示,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品由于存在大量 Mg 空位和 Sb 单质, 形成的强烈声子散射作用使其晶格热导率处于最低水平。而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ )的样品由于存在间隙 Mg 原子, 形成的点缺陷引起晶格畸变, 加强了声子散射, 导致晶格热导率略低于  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.02, 0.04$ )样品。

### 2.4 $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$ 化合物的热电优值 $ZT$

图 4 为  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06$  和  $0.08$ )化合物的无量纲热电优值  $ZT$  与温度的依赖关系。从图中可以看出, 所有样品的  $ZT$  值都随着温度的升高而增大。 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品由于较高的电导率和较低的热导率, 其热电优值  $ZT$  在 800 K 时达到 0.3。 $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品由于较高的 Seebeck 系数在较宽温区(室温至 770 K)内保持着最高的  $ZT$  值, 在 800 K 时达到了最大值 0.28, 略低于  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  样品, 但也远高于其他样品, 此数值与其他文献报道相近。而处于 Mg 过量状态的  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ )样品由于电性能较低,  $ZT$  值明显低于其他样品。

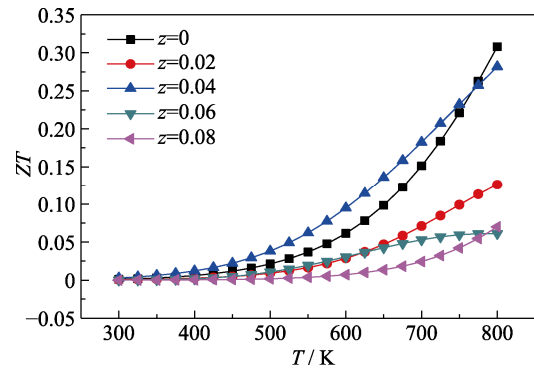


图 4  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )的热电优值  $ZT$  随温度的变化关系曲线

Fig. 4 Temperature dependent thermoelectric figure of merit  $ZT$  of  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )

## 3 结论

本研究利用固相反应/球磨结合放电等离子体烧结制备了  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04, 0.06$  和  $0.08$ ) 热电材料, 探索在不同 Mg 含量的样品中, 与 Mg 相关的缺陷对  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物热电传输性能的影响规律。结果表明, 随着名义 Mg 含量的增加, 实际 Mg 含量在  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物中由缺失状态转变为过量状态,  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0, 0.02, 0.04$ )样品存在 Mg 空位 ( $V_{\text{Mg}}''$ ), 表现为 p 型传导; 而  $\text{Mg}_{3(1+z)}\text{Sb}_2$  ( $z=0.06, 0.08$ ) 样品中存在间隙 Mg ( $\text{Mg}_i^{\bullet\bullet}$ ), 表现为 n 型传导。 $\text{Mg}_{3(1+0.04)}\text{Sb}_2$  样品在较宽温区内保持最高的热电优值, 在 800 K 时  $ZT$  值达到最大值 0.28, 与其他文献报道值相近, 该成分的样品最接近本征 p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化合物的组成和热电性能, 可作为基体材料进行后续掺杂研究, 以期进一步优化载流子浓度和迁移率以提高 p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  基材料的热电性能。

### 参考文献:

- [1] DISALVO. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*,

- 1999, **285(5428)**: 703–706.
- [2] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7(2)**: 105–114.
- [3] WANG X, LI W, WANG C, *et al.* Single parabolic band transport in p-type  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$  thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(46)**: 24185–24192.
- [4] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*, 2017, **357(1369)**: eaak9997.
- [5] TANI J I, KIDO H. Thermoelectric properties of Bi-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  semiconductors. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, **364(1–4)**: 218–224.
- [6] OHNO S, IMASATO K, ANAND S, *et al.* Phase boundary mapping to obtain n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based thermoelectrics. *Joule*, 2018, **2(1)**: 141–154.
- [7] PONNAMBALAM V, MORELLI D T. On the thermoelectric properties of Zintl compounds  $\text{Mg}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Pn}_x$  (Pn=P and Sb). *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42(7)**: 1307–1312.
- [8] CONDRON C L, KAUZLARICH S M, GASCOIN F, *et al.* Thermoelectric properties and microstructure of  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179(8)**: 2252–2257.
- [9] BHARDWAJ A, SHUKLA A K, DHAKATE S R, *et al.* Graphene boosts thermoelectric performance of a Zintl phase compound. *RSC Advances*, 2015, **5(15)**: 11058–11070.
- [10] BHARDWAJ A, RAJPUT A, SHUKLA A K, *et al.*  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based Zintl compound: a non-toxic, inexpensive and abundant thermoelectric material for power generation. *RSC Advances*, 2013, **3(22)**: 8504–8516.
- [11] BHARDWAJ A, MISRA D K. Enhancing thermoelectric properties of a p-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based Zintl phase compound by Pb substitution in the anionic framework. *RSC Advances*, 2014, **4(65)**: 34552–34560.
- [12] BHARDWAJ A, CHAUHAN N S, MISRA D K. Significantly enhanced thermoelectric figure of merit of p-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based Zintl phase compounds *via* nanostructuring and employing high energy mechanical milling coupled with spark plasma sintering. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(20)**: 10777–10786.
- [13] BHARDWAJ A, CHAUHAN N S, GOEL S, *et al.* Tuning the carrier concentration using Zintl chemistry in  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , and its implications for thermoelectric figure-of-merit. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(8)**: 6191–6200.
- [14] AHMADPOUR F, KOLODIAZHNYI T, MOZHARIVSKYJ Y. Structural and physical properties of  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  ( $x=0-1.34$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180(9)**: 2420–2428.
- [15] SONG L, ZHANG J, IVERSEN B B. Simultaneous improvement of power factor and thermal conductivity *via* Ag doping in p-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  thermoelectric materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(10)**: 4932–4939.
- [16] SHUAI J, WANG Y M, KIM H S, *et al.* Thermoelectric properties of Na-doped Zintl compound:  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_x\text{Sb}_2$ . *Acta Materialia*, 2015, **93**: 187–193.
- [17] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in  $\text{Mg}_{3+x}\text{Sb}_2$ -based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance. *Adv. Mater.*, 2016, **28(46)**: 10182–10187.
- [18] GORAI P, ORTIZ B R, TOBERER E S, *et al.* Investigation of n-type doping strategies for  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ . *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(28)**: 13806–13815.
- [19] MAO J, WU Y, SONG S, *et al.* Defect engineering for realizing high thermoelectric performance in n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based materials. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(10)**: 2245–2250.
- [20] MISRA D K, RAJPUT A, BHARDWAJ A, *et al.* Enhanced power factor and reduced thermal conductivity of a half-Heusler derivative  $\text{Ti}_9\text{Ni}_7\text{Sn}_8$ : a bulk nanocomposite thermoelectric material. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(10)**: 103901.
- [21] MI J L, ZHAO X B, ZHU T J, *et al.* Thermoelectric properties of  $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  based nanocomposites with  $\text{CoSb}_3$  nano-inclusion. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2008, **41(20)**: 205403.
- [22] PENG B, ZHANG H, SHAO H, *et al.* Chemical intuition for high thermoelectric performance in monolayer black phosphorus,  $\alpha$ -arsene and aW-antimonene. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(5)**: 2018–2033.
- [23] SUN L, WU C Y, HAN J C, *et al.* Band structure and thermoelectric performances of antimony under trigonal transformation. *Journal of Applied Physics*, 2019, **125(14)**: 145102.
- [24] ZHANG Q, CHENG L, LIU W, *et al.* Low effective mass and carrier concentration optimization for high performance p-type  $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Li}_x\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16(43)**: 23576–23583.
- [25] GORDON I U, WAGNER P, DAS A U, *et al.* Comparative Hall studies in the electron- and hole-doped manganites  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 2000, **62(17)**: 11633–11638.
- [26] ZHANG J, SONG L, MAMAKHEL A, *et al.* High-performance low-cost n-type Se-doped  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based Zintl compounds for thermoelectric application. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(12)**: 5371–5383.
- [27] CHEN C, LI X F, LI S, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of p-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  by lithium doping and its tunability in an anionic framework. *Journal of Materials Science*, 2018, **53(23)**: 16001–16009.
- [28] TRITT T M. *Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, 2004: 12–20.