

## Ge 掺杂 MnTe 材料的热电输运性能

娄许诺, 邓后权, 李爽, 张青堂, 熊文杰, 唐国栋

(南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

**摘要:** MnTe 作为一种新型的无铅 p 型热电材料, 在中温区热电领域具有广阔的应用前景, 但其本身的热电性能不足以与高性能 n 型热电材料相匹配。本研究通过真空熔炼-淬火和放电等离子烧结的方法制备不同 Ge 掺杂量的致密且均匀的  $Mn_{1.06-x}Ge_xTe$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 多晶块体样品。过量的 Mn 可以有效抑制  $MnTe_2$  相, 提高基体相的热电性能。通过掺杂 4%Ge 粉末, 材料的载流子浓度提高到  $7.328 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 电导率在 873 K 增大到  $7 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 功率因子提升至  $620 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。同时, 通过点缺陷增强声子散射使材料的热导率降低到  $0.62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 实现了对材料电声输运性能的有效调控。 $Mn_{1.02}Ge_{0.04}Te$  在 873 K 获得了 0.86 的热电优值  $ZT$ , 较纯 MnTe 材料提高了 43%。

**关键词:** MnTe 热电材料; Ge 掺杂; 载流子浓度; 晶格热导率

中图分类号: TN377 文献标志码: A

## Thermal and Electrical Transport Properties of Ge Doped MnTe Thermoelectrics

LOU Xunuo, DENG Houquan, LI Shuang, ZHANG Qingtang, XIONG Wenjie, TANG Guodong  
(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** MnTe is a promising candidate for the p-type lead-free thermoelectric material in middle temperature application. However, its thermoelectric performance isn't qualified for some conventional n-type materials to form efficient thermoelectric devices. In this study,  $Mn_{1.06-x}Ge_xTe$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) polycrystalline block samples with different Ge doping contents were efficiently synthesized by vacuum melting quenching and spark plasma sintering. The as-obtained  $Mn_{1.06-x}Ge_xTe$  bulk was dense and consisted of homogeneous composition. Tiny extensive Mn can effectively restrict the formation of the second phase of  $MnTe_2$  and improve the thermoelectric properties of the matrix phase. Electrical conductivity of the materials increasing to  $7 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  results from the enhanced carrier concentration  $7.328 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at 873 K, which contributed to a power factor of  $620 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  by 4% Ge doping. Meanwhile,  $Mn_{1.06-x}Ge_xTe$  showed the reduced thermal conductivity of  $0.62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  by enhanced phonons scattering intensified with point defects, realizing the effective regulation of both electrical- and thermal-transport properties.  $Mn_{1.02}Ge_{0.04}Te$  achieved a thermoelectric performance of 0.86 at 873 K, which evolved by 43% compared with the pristine sample.

收稿日期: 2020-12-24; 收到修改稿日期: 2021-02-02; 网络出版日期: 2021-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(52071182); 江苏省青蓝工程中青年学术带头人

National Natural Science Foundation of China (52071182); "Qinglan Project" of the Young and Middle-aged Academic Leader of Jiangsu Province

作者简介: 娄许诺(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: louxunuo@njjust.edu.cn

LOU Xunuo(1996-), male, Master candidate. E-mail: louxunuo@njjust.edu.cn

通信作者: 唐国栋, 教授. E-mail: tangguodong@njjust.edu.cn

TANG Guodong, professor. E-mail: tangguodong@njjust.edu.cn

**Key words:** MnTe thermoelectric material; Ge doping; carrier concentration; lattice thermal conductivity

能源是国民经济的重要物质基础,传统能源如石油和煤炭等不可再生且利用率低,并且使用中不可避免会产生环境污染。开发新能源材料,提高能源利用率是当前科研工作者的研究重点。化石能源在使用过程中有 60% 的能量都以废热形式散失,如何高效回收和利用这部分能量就显得尤为重要。热电材料能够将热能和电能相互转换,其温差发电技术可以有效回收利用工业生产中余热和废热。衡量热电材料性能优劣的标准是无量纲热电优值  $ZT$ , 其定义为  $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ , 式中  $S$  为塞贝克系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率<sup>[1-2]</sup>。如何提高材料的  $ZT$  成为热电材料领域的核心工作。

工业生产过程中的废热大多处于中温区域,这也对高性能中温热电材料的研究提出了迫切需求。近些年来,研究人员接连报道了高性能中温热电材料,例如 PbTe<sup>[3]</sup>、Skutterudites<sup>[4]</sup>、Half-Heusler<sup>[5]</sup>、In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub><sup>[6]</sup> 等。高性能 p 型中温热电材料目前主要集中于 PbTe 基热电材料,铅元素参与构成晶格,使得该体系对环境及生物带来巨大的安全隐患。寻找环境友好、原料来源丰富的高性能无铅 p 型中温热电材料具有重要意义。MnTe 正是一种符合要求的过渡金属化合物热电材料,它具有 NiAs 型六方结构,空间群为 P63/mmc(194)。其高结构对称性可以提供较大的塞贝克系数,较低的室温载流子浓度( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )和相对较大的直接带隙( $\sim 1.27 \text{ eV}$ ),导致电导率很低、电输运性能较差、功率因子和  $ZT$  仍处于较低的水平<sup>[7]</sup>。MnTe 作为一种新型的无铅热电材料,目前对其热电性能的研究还相对较少。She 等<sup>[8]</sup>通过加入过量的 Mn 发现多余的 Mn 可以有效减少 MnTe<sub>2</sub> 相,提高塞贝克系数并降低热导率,从而提高热电性能, Mn<sub>1.06</sub>Te 在 850 K 下取得最高  $ZT=0.57$ 。Zhang 等<sup>[9]</sup>运用固态反应和高压烧结(6 GPa)结合的方法获得致密的 Mn<sub>1+x</sub>Te( $x=-0.02, 0, 0.04$ )样品,并优化其热电性能。Ren 等<sup>[10]</sup>采用真空熔炼-淬火和热压烧结的工艺制备 Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Te 样品,利用 Cu 和 Mn 离子半径的差异,引入点缺陷。掺杂 Cu 造成质量波动,可以增强点缺陷散射声子的作用,进而降低晶格热导率,其中 Mn<sub>0.925</sub>Cu<sub>0.075</sub>Te 热电性能得到大幅优化,在 773 K 下  $ZT$  达 0.55。在这些研究中, MnTe 材料的制备方法及化学计量比值得关注。Mn<sub>1.06</sub>Te 的热电性能明显优于 MnTe,且不同掺杂元素对于材料热电性能的优化作用也有所差异。Deng 等<sup>[11]</sup>通过 MnTe 复合 SnTe 操控能带结构,使能带收敛,提高

了塞贝克系数和电导率,有效优化了电学性能。除此以外,引入 SnTe 纳米晶作为声子散射中心可以增强声子散射,降低晶格热导率,从而改善热传输性能。MnTe 的本征载流子浓度在  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 低于最优范围,有待进一步提高。本课题组掺杂与 Te 的电负性更相近的 Ge (Mn、Ge 和 Te 元素电负性分别为 1.55、1.92 和 2.10), 更易形成共价键,有助于提高载流子浓度<sup>[12]</sup>。

本研究通过真空熔炼-淬火和放电等离子烧结的工艺制备致密度高、成分均匀的 Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ )材料。采用 Ge 掺杂优化 MnTe 材料的电输运性能,并降低热导率,进而实现电声输运的有效调控,获得高热电性能的环境友好型 MnTe 材料。

## 1 实验方法

### 1.1 材料的制备

按相应的化学计量比称量 Mn 粉(99.9%)、Ge 粉(99.99%)和 Te 粉(99.99%),在研钵中研磨、混合均匀,然后转移至石英管中,进行封管操作,检查气密性,确保真空度。将封好的石英管在箱式电阻炉中进行烧结,10 h 升温至 1273 K,并保温 50 h。淬火后敲碎石英管,打磨得到的块体表面后,再次在研钵中研磨成粉末状。最后将粉末转移至  $\phi 10 \text{ mm}$  石墨模具中,真空环境下进行放电等离子烧结,烧结温度为 973 K,轴向压力为 50 MPa,升温时间为 8 min,保温时间为 6 min。冷却后退模,即可得到致密的 Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ )块体材料。利用金刚石线切割机切出  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的长方体进行电学性能测试,切出  $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的圆片进行热性能测试。

### 1.2 材料的测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-AXS D8 Advance)表征样品粉末的物相;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT500HR)观察样品的微观形貌,使用配备的能谱仪 EDS 进行样品的元素分布分析;采用 X 射线荧光分析仪(EDX-800)探测样品宏观区域的化学组成;采用霍尔效应测量仪(HMS-3000)测量样品的室温载流子浓度  $n$ ;采用电学性能测试设备(ULVAC-RIKO: ZEM-3)以四探针法测量样品的塞贝克系数  $S$  及电导率  $\sigma$ ,采用激光导热系数仪(NETZSCH:

LFA-457)测量样品的热扩散系数  $D$ , 通过密度天平 (ME204E)以阿基米德法测量样品的密度  $\rho$ , 采用文献[13]报道的热容  $C_p$ , 运用公式  $\kappa=DC_p\rho$  计算样品的热导率。所有的热电性能测试均在 300~873 K 的温度范围内进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的物相分析

图 1(a)是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  样品( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ )的 XRD 图谱。与 PDF#18-0814 比对, 所有样品的衍射峰都对应六方结构的 MnTe 相。同时没有探测到第二相, 这表明在本研究 Ge 元素掺杂浓度范围内制备的样品都是 MnTe 基单相化合物。图 1(b)是上述样品在  $2\theta=54.3^\circ\sim 54.9^\circ$ 的放大谱图。可以看出,  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  材料在掺杂 Ge 元素以后, 峰位开始向左偏移, 这是由于  $\text{Ge}^{2+}$  的离子半径( $0.087\text{ nm}$ )<sup>[14]</sup>大

于  $\text{Mn}^{2+}$ ( $0.066\text{ nm}$ )<sup>[15]</sup>, 因此引入锗离子以后, Ge 元素进入晶格内取代 Mn 元素, 晶胞体积增大, 导致 XRD 衍射峰向低角度方向偏移, 证实 Ge 成功进入  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  晶格。

### 2.2 材料的微结构及成分分析

图 2 是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ( $x=0\sim 0.04$ )样品断面在相同放大倍数下的 SEM 照片。图中可见放电等离子烧结制备的样品差别不明显, 都没有孔洞或裂纹, 表现出较高的致密度。从图 2 可以看出, 随着 Ge 掺杂量增加, 材料晶粒尺寸明显减小, 将会导致声子散射增强, 进而使得材料热导率降低。

图 3 是  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  材料抛光后的元素分布图, 从中可以看出, 三种元素均匀地分布于样品中, 说明真空熔炼-淬火和放电等离子烧结工艺制备的样品成分分布均匀, 致密度高。表 1 给出了  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ )的表面元素组成比例。可以看到实际元素的原子百分比与理论原子百分比相近, 这也表明 Ge

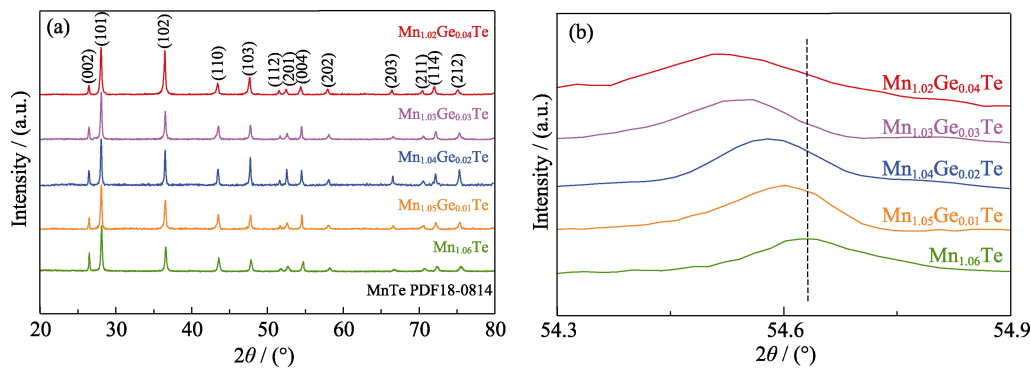


图 1 (a) $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ( $x=0\sim 0.04$ )的 XRD 图谱, 以及在(b) $2\theta=54.3^\circ\sim 54.9^\circ$ 范围的放大图

Fig. 1 (a) XRD patterns of the  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ( $x=0\sim 0.04$ ), and corresponding (b) enlarged XRD patterns between  $2\theta=54.3^\circ\sim 54.9^\circ$

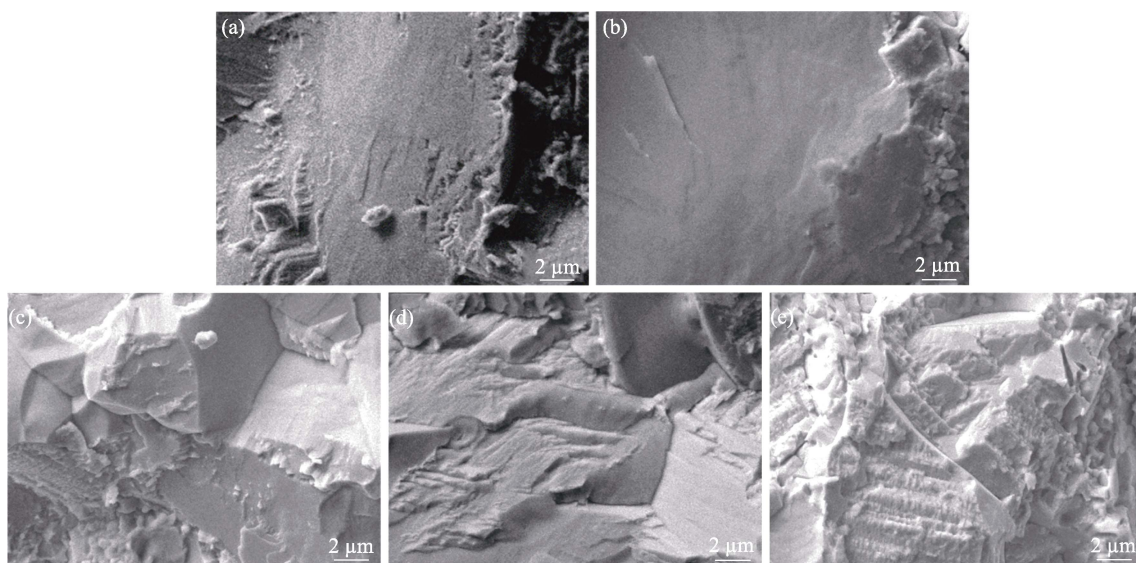


图 2  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ( $x=0\sim 0.04$ )样品的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the fractured surfaces on  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ )  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.02$ ; (d)  $x=0.03$ ; (e)  $x=0.04$

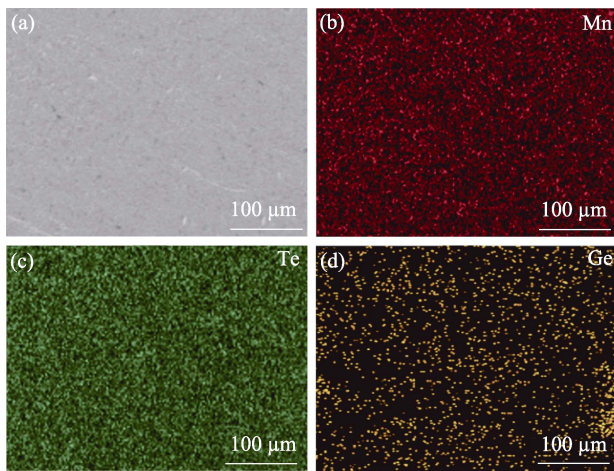


图 3 (a)  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  抛光样品的 SEM 照片和 (b-d) 相应的 EDS 元素分布图

Fig. 3 (a) SEM image and (b-d) corresponding EDS element mappings of the polished  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$

表 1  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 的表面元素的实际原子百分比和理论原子百分比

Table 1 Actual and theoretical atomic percentages of different elements on the surfaces of  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ )

Sample	Actual			Theoretical		
	Mn/%	Ge/%	Te/%	Mn/%	Ge/%	Te/%
$\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$	52.269	0	47.731	51.456	0	48.544
$\text{Mn}_{1.05}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}$	51.531	0.808	47.661	50.971	0.485	48.544
$\text{Mn}_{1.04}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}$	50.903	1.491	47.606	50.485	0.971	48.544
$\text{Mn}_{1.03}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$	50.808	1.970	47.152	50.000	1.456	48.544
$\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$	51.070	2.053	46.877	49.515	1.941	48.544

掺杂进入了  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$ , 本研究的制备工艺具有良好的可靠性。

$\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 的实际密度分别为 5.950、5.944、5.965、5.987、5.971  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。而样品的理论密度可以用以下公式计算:

$$\rho = (1-x)/1.06\rho_{\text{Mn}_{1.06}\text{Te}} + x\rho_{\text{GeTe}} \quad (1)$$

样品理论密度分别为 6.122、6.126、6.129、6.133、6.137  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。所有样品的致密度都达到了 97% 左右, 数值较高。样品的热导率由以下公式计算:

$$\kappa_T = DC_p\rho \quad (2)$$

其中,  $D$  是热扩散系数,  $C_p$  是热容,  $\rho$  是密度。从公式(2)可知, 密度越低, 计算得到的热导率也越低。但是过低的密度会导致致密度下降, 造成材料内部松散, 不利于材料的实际应用。97% 的致密度的样品被证明具有恰当的实用性。

### 2.3 材料的热电性能分析

样品  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 在室温下的载流子浓度分别为  $2.891\times 10^{18}$ 、 $3.559\times 10^{18}$ 、 $4.020\times 10^{18}$ 、

$5.310\times 10^{18}$  和  $7.328\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。载流子浓度随着 Ge 元素掺杂量的增加而进一步提高。通过文献[11,16]可知, Mn、Ge 和 Te 元素电负性分别为 1.55、1.90 和 2.10, Ge 与 Te 元素的电负性差异小于 Mn 与 Te 元素。通常在形成化合物时, 元素之间的电负性差异越小, 化学键更偏向形成共价键, 局域的电子极易从价带跃迁至导带, 形成自由电子而参与电输运<sup>[17-18]</sup>。因此随着 Ge 元素取代 Mn, 形成的化合键更偏向共价键, 导致载流子浓度提高。图 4(a) 是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 样品的电导率与温度的变化关系。所有样品都表现出相同的温度变化趋势, 在低于 600 K 时, 电导率变化较为平稳, 而后随着温度升高, 热激发引起载流子浓度急剧增大, 电导率明显快速提高。样品的电导率随着 Ge 元素掺杂量的增加而提高, 由此可以将电导率的提高归功于载流子浓度的增加。随着 Ge 掺杂的增加,  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  的电导率提高,  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  在 873 K 达到  $7\times 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 相对于未掺杂的  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  ( $2.5\times 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 提高了约两倍, 这证明 Ge 掺杂能有效地改善材料的电传输性能。图 4(b) 是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 样品的赛贝克系数与温度的变化关系。所有样品的赛贝克系数都随着温度的升高而降低。并且随着 Ge 元素逐渐取代 Mn, 载流子浓度逐渐提高, 样品的赛贝克系数进一步降低。图 4(c) 为  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 样品的功率因子随温度的变化趋势。所有样品的功率因子都随着温度的升高而增大。

$\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  的功率因子随着 Ge 掺杂量的增加而增大, 相比于未掺杂材料,  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  功率因子有较大提升。 $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  的功率因子在 873 K 达到  $620 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 明显高于未掺杂的  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  ( $471 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )。这主要归因于载流子浓度的提升, 增大了材料电导率, 从而导致材料功率因子提升。图 4(d) 是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 样品的热导率与温度的变化曲线。热导率随着样品中 Ge 掺杂量的增加而降低。随着温度升高, 所有样品的热导率均呈现先增大后减小的变化趋势, 且在高温下趋于恒定。与  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  ( $0.69 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 相比,  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  在 873 K 的热导率降低到  $0.62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 降低了 11%。值得关注的是各个样品的峰值都出现在 320 K, 这是因为 320 K 是 MnTe 体系的奈尔温度点, 在此温度 MnTe 从反铁磁变成顺磁, 相关文献<sup>[19-21]</sup>中也有类似现象。在温度超过奈尔温度点后, 热导率与温度的反比例关系是声子-声子相互作用的 U 散射造成的<sup>[22]</sup>。随着温度升高, 声子间的碰撞加剧, 极有可能造成两个声子碰撞产生第三个声子, 其动量发生改变, 进而影响热流的传输, 导致热导率逐渐降

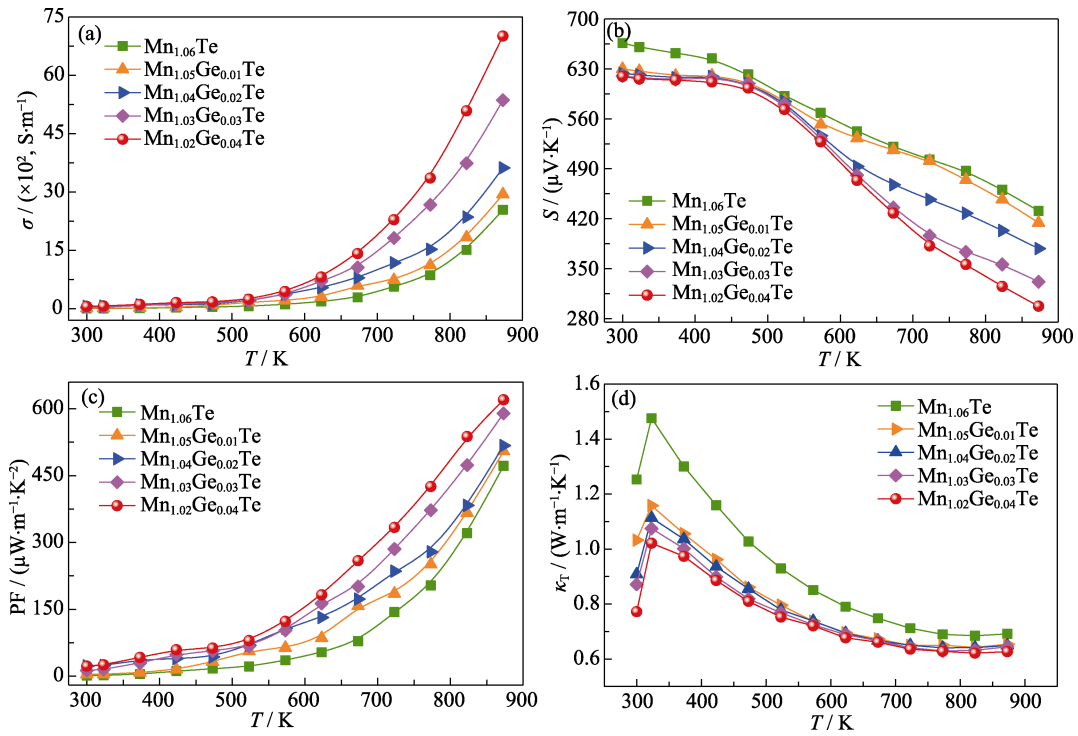


图 4 Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te(x=0~0.04)样品的热电性能随温度的变化关系  
 Fig. 4 Temperature dependent thermoelectric properties of Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te (x=0~0.04)  
 (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Thermal conductivity

低。材料热导率是由晶格热导率和电子热导率组成。

图 5(a)是 Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te (x=0~0.04)样品的晶格热导率随温度的变化曲线。晶格热导率随着 Ge 掺杂量的提高而降低, 这主要归因于 Ge 与 Mn 的原子半径和质量的差异较大。点缺陷的增加导致声子散射增强, 有效地降低了晶格热导率。除此以外, 随着 Ge 掺杂量的增加, Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te 晶粒尺寸变小, 使晶界散射增强。为了进一步解释晶格热导率的变化, 本研究使用 Callaway 模型进行计算。晶格热导率( $\kappa_L$ )可以表示为

$$\kappa_L = \frac{K_B}{2\pi^2\nu} \left( \frac{K_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{Z^4 e^z}{\tau^{-1}(e^z - 1)^2} dz \quad (3)$$

其中,  $\hbar$  是简约普朗克常量,  $K_B$  是玻尔兹曼常数;  $\nu$  和  $\theta_D$  是平均声子波速和德拜温度。在计算过程中,  $\theta_D$  采用 223 K,  $\nu$  为 2184 m·s<sup>-1</sup>[19]。弛豫时间  $\tau$  可以根据式(4)计算

$$\tau^{-1} = A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega^2 + \frac{\nu}{l} \quad (4)$$

$A\omega^4$ ,  $B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right)$ ,  $C\omega^2$ ,  $\nu/l$  分别代表点缺陷散射 (PD),  $U$  过程散射( $U$ ), 电声子散射( $E$ ), 晶界散射 ( $D$ );  $A$ ,  $B$ ,  $C$  分别代表点缺陷、过程、和电子散射的强度;  $L$  代表晶体尺寸。图 5(b)是 Mn<sub>1.06</sub>Te 和 Mn<sub>1.02</sub>Ge<sub>0.04</sub>Te 的理论和实际的热导率随温度的变

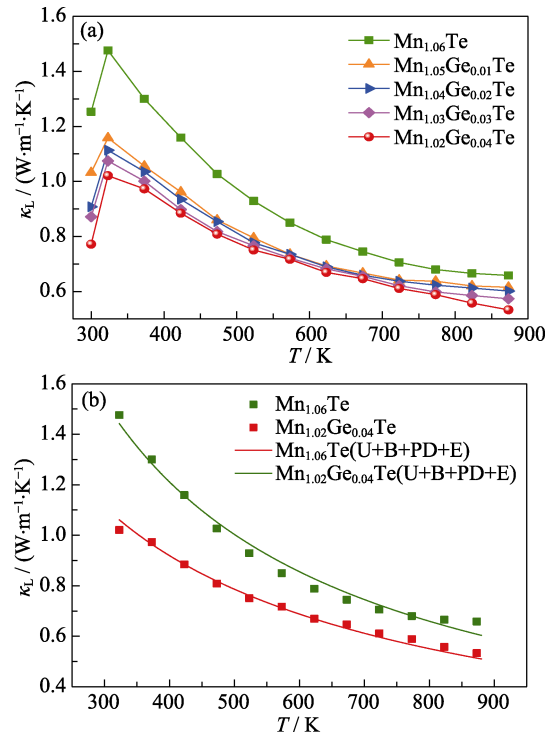


图 5 (a)Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te(x=0~0.04)样品的晶格热导率随温度的变化关系曲线, (b)实际以及通过 Callaway 模型计算得到的 Mn<sub>1.06</sub>Te 和 Mn<sub>1.02</sub>Ge<sub>0.04</sub>Te 的晶格热导率随温度的变化关系曲线  
 Fig. 5 (a) Temperature dependent lattice thermal conductivities of Mn<sub>1.06-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te(x=0~0.04) samples, (b) temperature dependent actual and calculated lattice thermal conductivities assumed by Callaway model for Mn<sub>1.06</sub>Te and Mn<sub>1.02</sub>Ge<sub>0.04</sub>Te

化关系。从图中可以看出理论计算得到的数据与实际数据吻合, 这证明 Callaway 模型可以准确计算  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  的晶格热导率。表 2 给出了模拟计算的参数, 从中可以看出点缺陷可以有效地散射中高频的声子, 这是导致晶格热导率( $0.53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )降低的主要因素。

图 6 是  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 样品的热电优值  $ZT$  与温度的变化曲线。随着温度的升高, 所有样品的  $ZT$  逐渐增大。在整个温度区间内, 掺杂 Ge 样品的  $ZT$  相比于  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  有显著改善, 这主要是由于引入 Ge 元素使得体系的载流子浓度增大, 从而获得较高的电导率和功率因子。同时掺杂引起的点缺陷增强了声子散射, 有效地降低热导率。最终在 873 K 下,  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  样品的  $ZT$  达到 0.86, 相较于纯样提升了 43%。

### 3 结论

本研究采用的真空熔炼-淬火和放电等离子烧结的工艺制备了致密度高且成分均匀的  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 多晶块体材料。性能测试结果发现掺杂 Ge 元素可以提高  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  材料体系的载流子浓度, 优化电导率和功率因子, 改善电输运性能。同时, 掺杂引起的点缺陷, 使声子散射增强, 有效降低了热导率。通过掺杂 Ge 元素对  $\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$  材料电声输运进行有效调控, 最终使  $\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$  样品在 873 K 取得了最高的热电优值 0.86, 相比于本征样品提升了 43%。

表 2 Callaway 模型计算晶格热导率的参数

Table 2 Parameters used to calculate lattice thermal conductivity based on Callaway model

Sample	$A/(\times 10^{-42}, \text{s}^3)$	$B/(\times 10^{-17}, \text{s}\cdot\text{K}^{-1})$	$C/(\times 10^{-16}, \text{s})$	$l/\text{nm}$
$\text{Mn}_{1.06}\text{Te}$	9	1.50	3.09	500
$\text{Mn}_{1.02}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$	22	1.50	6.49	300

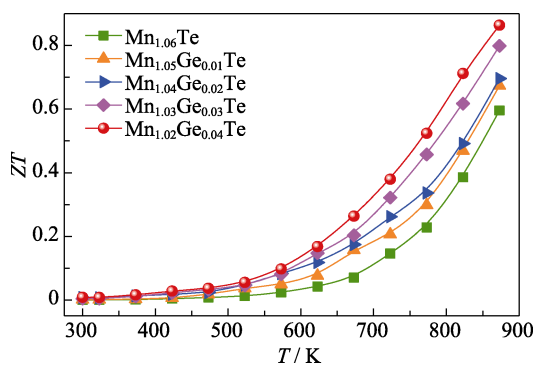


图 6  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 的热电优值随温度的变化关系曲线

Fig. 6 Temperature dependent  $ZT$  of  $\text{Mn}_{1.06-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0\sim 0.04$ )

### 参考文献:

- [1] TANG G D, WEI W, ZHANG J, *et al.* Realizing high figure of merit in phase-separated polycrystalline  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(41): 13647–13654.
- [2] WEI W, CHANG C, YANG T, *et al.* Achieving high thermoelectric figure of merit in polycrystalline SnSe via introducing Sn vacancies. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(1): 499–505.
- [3] PEI Y Z, LALONDE A, IWANAGA S, *et al.* High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environment Science*, 2011, **4**(6): 2085–2089.
- [4] LIMBU N, RAM M, JOSHI H, *et al.* Enhanced electronic and thermoelectric properties of p-type doped filled skutterudites  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ). *Journal of Applied Physics*, 2020, **128**(14): 145104.
- [5] HAN S H, ZHOU Z Z, SHENG C Y, *et al.* High thermoelectric performance of half-Heusler compound BiBaK with intrinsically low lattice thermal conductivity. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2020, **32**(42): 425704.
- [6] LUU S D N, PARASHCHUK T, KOSONOWSKI A, *et al.* Structural and thermoelectric properties of solid-liquid  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}$  composite. *Journal of Electronic Materials*, 2020, **48**(9): 5418–5427.
- [7] XIE W, POPULOH S, GALAZKA K, *et al.* Thermoelectric study of crossroads material MnTe via sulfur doping. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(10): 103707.
- [8] SHE X, SU X, XIE H, *et al.* Ultrafast synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Mn}_{1+x}\text{Te}$  compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(30): 25519–25528.
- [9] ZHANG L B, QI H L, GAO J L, *et al.* Thermoelectric properties of  $\text{Mn}_{1+x}\text{Te}$ -based compounds densified using high-pressure sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **46**(5): 2894–2899.
- [10] REN Y, JIANG Q, YANG J, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of MnTe via Cu doping with optimized carrier concentration. *Journal of Materials*, 2016, **2**(2): 172–178.
- [11] DENG H Q, LOU X N, LU W Q, *et al.* High-performance eco-friendly MnTe thermoelectrics through introducing SnTe nanocrystals and manipulating band structure. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105649.
- [12] LI S, LOU X N, LI X T, *et al.* Realization of high thermoelectric performance in polycrystalline tin selenide through Schottky vacancies and endotaxial nanostructuring. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**: 9761–9770.
- [13] DONG J, WU C F, PEI J, *et al.* Lead-free MnTe mid-temperature thermoelectric materials: facile synthesis, p-type doping and transport properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(15): 4265–4272.
- [14] BANIK A, GHOSH T, ARORA R, *et al.* Engineering ferroelectric instability to achieve ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ . *Energy & Environment Science*, 2019, **12**(2): 589–595.
- [15] TAN G J, SHI F Y, HAO S Q, *et al.* Valence band modification and high thermoelectric performance in SnTe heavily alloyed with MnTe. *Journal of The American Chemical Society*, 2015, **137**(35): 11507–11516.
- [16] 迪安 J A. 兰氏化学手册, 3 版. 科学出版社, 1993: 3–8.
- [17] CHENG Y, YANG J, JIANG Q, *et al.*  $\text{CuCrSe}_2$  ternary chromium chalcogenide: facile fabrication, doping and thermoelectric properties. *Journal of The American Ceramic Society*, 2015, **98**(12): 3975–3980.
- [18] LU W, LI S, XU R, *et al.* Boosting thermoelectric performance of SnSe via tailoring band structure, suppressing bipolar thermal conductivity, and introducing large mass fluctuation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(48): 45133–45141.
- [19] XIN J, YANG J, JIANG Q, *et al.* Reinforced bond covalency and multiscale hierarchical architecture to high performance eco-friendly MnTe-based thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2019, **57**: 703–710.
- [20] BASIT A, YANG J, JIANG Q, *et al.* Effect of Sn doping on the thermoelectric properties of p-type manganese telluride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **777**: 968–973.
- [21] REN Y, JIANG Q, YANG J, *et al.* Synergistic effect by Na doping and S substitution for high thermoelectric performance of p-type MnTe. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(21): 5076–5082.
- [22] LUO Y, YANG J, JIANG Q, *et al.* Large enhancement of thermoelectric performance of  $\text{CuInTe}_2$  via a synergistic strategy of point defects and microstructure engineering. *Nano Energy*, 2015, **18**: 37–46.