

p 型多晶 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金类施主效应与热电性能

鲁志强^{1,2}, 刘可可^{1,2}, 李强^{1,2}, 胡芹^{1,2}, 冯利萍^{1,2},
张清杰², 吴劲松^{2,3}, 苏贤礼^{1,2}, 唐新峰^{1,2}

(1. 武汉理工大学襄阳示范区, 湖北隆中实验室, 襄阳 441000; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 3. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070)

摘要: 晶粒细化是提高 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金力学性能的有效途径, 但是粉末冶金过程中晶粒细化导致的类施主效应会严重劣化材料热电性能, 制约了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基合金在微型热电器件中的应用。本研究围绕 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基合金, 采用实验结合理论计算系统研究了粉末冶金制备过程中研磨和脱附气氛对烧结样品中类施主效应和电热输运性能的影响规律和机制。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基合金破碎研磨过程中粉体表面产生缺陷 V_{Te}^{\cdot} 和 $V_{\text{Sb}}^{\prime\prime}$ 并物理吸附空气中的 O_2 , 在烧结过程中与吸附的 O_2 发生缺陷化学反应, 产生大量 V_{Te}^{\cdot} 空位和自由电子, 导致类施主效应, 使空穴浓度大幅降低。在保护气氛下(Ar 气氛)研磨避免接触空气或在空气中研磨后放置在保护气氛下脱附 O_2 , 都可以有效抑制类施主效应, 使样品保持较高的载流子浓度和电导率, 且性能在 473 K 下保持稳定。在空气中研磨后直接烧结的样品和放置在空气中粉体烧结的样品表现出明显的类施主效应, 样品的载流子浓度从保护气氛处理样品的 $4.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 下降至 $3.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 采用保护气氛处理的粉体烧结样品在 402 K 下获得最高的热电优值 ZT 为 1.03, 平均 ZT_{ave} 为 0.92。该研究为调控 p 型多晶 Bi_2Te_3 基化合物的类施主效应和优化其热电性能提供了新思路。

关键词: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金; 类施主效应; 载流子浓度; 热电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Donor-like Effect and Thermoelectric Performance in p-Type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Alloy

LU Zhiqiang^{1,2}, LIU Keke^{1,2}, LI Qiang^{1,2}, HU Qin^{1,2}, FENG Liping^{1,2},
ZHANG Qingjie², WU Jinsong^{2,3}, SU Xianli^{1,2}, TANG Xinfeng^{1,2}

(1. Longzhong Laboratory in Hubei Province, Xiangyang Demonstration Zone of Wuhan University of Technology, Xiangyang 441000, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Nanostructure Research Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Grain refinement is an effective way to improve the mechanical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ based alloys. However, the donor-like effect caused by the grain refinement during powder metallurgy severely degrades the thermoelectric properties of the material, which limits the application of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -based alloys in micro

收稿日期: 2023-03-09; 收到修改稿日期: 2023-05-09; 网络出版日期: 2023-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(52122108, 51972256); 国家重点研发计划(2018YFB0703600); 湖北隆中实验室自主创新项目(2022ZZ-07)

National Natural Science Foundation of China (52122108, 51972256); National Key Research and Development Program (2018YFB0703600); Independent and Innovative Project of Longzhong Laboratory in Hubei Province (2022ZZ-07)

作者简介: 鲁志强(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: luzhiqiangmail@whut.edu.cn

LU Zhiqiang (1996-), male, Master candidate. E-mail: luzhiqiangmail@whut.edu.cn

通信作者: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn; 苏贤礼, 研究员. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

TANG Xinfeng, professor. E-mail: tangxf@whut.edu.cn; SU Xianli, professor. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

thermoelectric devices. Therefore, in this study, focusing on p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -base alloy, the impact of grinding and desorption atmosphere on donor-like effect and thermoelectric transport properties of sintered samples during powder metallurgy process were systematically studied through experiments combined with theoretical calculations. Surface defects $V_{\text{Te}}^{\cdot\cdot}$ and $V_{\text{Sb}}^{\cdot\cdot}$, generated by the grinding process of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -based alloy, reacts with the adsorbed O_2 during sintering process. This generates a large number of $V_{\text{Te}}^{\cdot\cdot}$ vacancies and free electrons, leading to a donor-like effect and a significant decrease in carrier concentration. The use of protective atmosphere (Ar atmosphere) during grinding to avoid exposure to air or O_2 desorption under protective atmosphere after grinding effectively suppresses the donor-like effect, maintaining high carrier concentration and electrical conductivity of the sample. Moreover, the performance is stable up to 473 K. The samples treated in air or sintered using powder placed in air exhibit a significant donor-like effect, and the carrier concentration decreases from $4.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $3.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The maximum thermoelectric ZT of 1.03 is obtained at 402 K for the samples sintered with the powders treated under protective atmosphere, and the overall average ZT_{ave} reaches 0.92. This study provides a new avenue to regulate the donor-like effect of p-type polycrystalline Bi_2Te_3 -based compounds and to optimize their thermoelectric properties.

Key words: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy; donor-like effect; carrier concentration; thermoelectric property

热电转换技术能够实现热能与电能之间的相互转换,在热电制冷和温差发电等领域有着巨大应用前景^[1-4],受到广泛关注^[5-9]。 Bi_2Te_3 基材料是室温附近性能最好的热电材料,可应用于制冷和低温发电等领域^[10-13]。室温下, Bi_2Te_3 材料的带隙为 0.15 eV,它是以 Bi 和 Te 原子组成的五原子层状结构为结构单元,沿 c 轴方向堆叠而成,层间以范德瓦尔斯力结合^[14-16]。层间作用力较弱导致 Bi_2Te_3 基合金易沿层间解离,加工性能和力学性能较差,极大限制了其在微型热电器件领域的应用^[17-19]。因此,亟需开发兼具优异热电性能和力学性能的 Bi_2Te_3 基热电材料^[20-22]。

目前,一般通过固溶晶体结构相同的 Sb_2Te_3 和 Bi_2Se_3 来提升 Bi_2Te_3 基材料室温附近的热电性能^[23-24]。p 型 Bi_2Te_3 基热电材料中,与 Bi 原子相比,Sb 原子的电负性和原子半径更接近 Te 原子。因此在 Bi_2Te_3 中固溶 Sb_2Te_3 可以有效降低反位缺陷的形成能,增加反位缺陷浓度,提高载流子浓度,从而提升其热电性能^[25-26]。目前采用区熔生长工艺制备的 Bi_2Te_3 基材料由于较高的取向性导致其力学性能较差^[27]。而采用粉末冶金法制备的多晶样品,虽然力学性能得到明显改善^[28-30],但是制备过程中产生的类施主效应使多晶样品的载流子浓度偏离最优范围,导致热电性能劣化,是目前影响多晶 Bi_2Te_3 基热电材料性能的主要因素^[31-35]。因此揭示类施主效应的产生机制,并通过制备工艺调控和抑制类施主效应至关重要。前期的研究表明, Bi_2Te_3 基热电材料的类施主效应与材料受机械力作用下非基面滑移产生的表面

缺陷和空气中的氧气密切相关^[36]。但目前关于类施主效应的缺陷反应机制不清晰,因此系统研究和探索 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基多晶合金制备过程中产生类施主效应所涉及的具体缺陷物理化学反应过程,以及如何有效抑制该反应,对于有效调控 Bi_2Te_3 基热电材料的性能至关重要。

本研究主要以 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基热电材料为研究对象,采用放电等离子活化烧结技术制备了系列 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体样品,系统研究了不同气氛下破碎、研磨和不同气氛吸附、脱附处理对类施主效应和热电性能的影响规律,结合第一性原理计算揭示了 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基热电材料类施主效应过程中的物理化学反应机制,为调控和抑制材料的类施主效应提供一种新途径。

1 实验方法

1.1 材料制备合成方法

将组分为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的商业区熔 (Zone Melting, ZM) 锭体 (广东富信科技股份有限公司) 用石英管真空密封,并在 673 K 下退火 48 h,获得组分均匀的区熔锭体。然后将退火锭体分成两部分:一部分在手套箱 (Ar 气氛) 中研磨,将研磨之后的粉体分为两份,一份在手套箱中放置 48 h 后烧结,标记为 In-Ar;另一份在空气中放置 48 h 后烧结,标记为 In-Air;另一部分在空气中研磨,研磨之后的粉体也分为两份,一份放入手套箱中 48 h 后烧结,标记为 Out-Ar,另一份放置在空气中 48 h 后烧结,标记为 Out-Air。

其中烧结温度为 733 K, 烧结压力为 45 MPa, 并在 733 K 下保温 5 min。制备得到 $\phi 15 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的圆柱形块体材料, 相对密度达到 99% 以上。为了表征样品的热稳定性, 将前述制得的样品真空密封于玻璃管内, 在 473 K 下退火 7 d, 进一步测试其电性能。退火后的样品分别标记为 In-Ar-TH、In-Air-TH、Out-Ar-TH 和 Out-Air-TH。

1.2 结构表征

采用粉末 X 射线衍射技术(Empyrean, 帕纳科, $\text{Cu K}\alpha$)分析样品的物相组成。采用日本日立公司生产的 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)观察样品表面微观结构和背散射测试, 结合德国 Bruker 公司的能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)对样品进行组成元素的面分布分析。

1.3 热电性能测试

由德国 Linseis 公司生产的 LSR-3 设备, 在 He 气氛下采用四探针法测得样品的电导率和 Seebeck 系数。由德国 Netzsch 公司生产的 LFA-457 设备在 Ar 气氛下采用激光闪射法测定样品的热扩散系数。由美国 Lake shore 公司生产的 8400 系列霍尔效应测

试系统采用范德堡法测试得到室温霍尔系数。考虑到材料电热输运性能的各向异性, 所有样品的热电性能均沿垂直压力方向进行测试。

2 结果与讨论

2.1 相组成与微结构

图 1(a)是四个采用不同气氛处理的粉体所制备烧结样品的 XRD 图谱, 所有的衍射峰均与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (JCPDS 00-049-1713)标准卡片相匹配, 在 XRD 的检测极限范围内未观测到明显的第二相。为了定量描述四个样品的取向性, 测试了烧结样品的块体 XRD 图谱, 如图 1(b)所示。根据块体 X 射线强度与粉末 X 射线衍射峰强度的差别, 可以计算材料的取向因子 F (计算方法见补充材料 S1)^[37], 当样品内部完全无取向时, 取向因子 F 为 0, 完全取向时, 取向因子 F 为 1。所有样品沿(00 l)晶面的取向因子均在 0.07 左右(如表 1), 差别不大, 样品的取向性较弱, 可以忽略取向性差异对热电性能的影响。

由于四个烧结样品的微结构与元素组成分布基本相同, 在这里选取 In-Ar 样品进行场发射扫描电

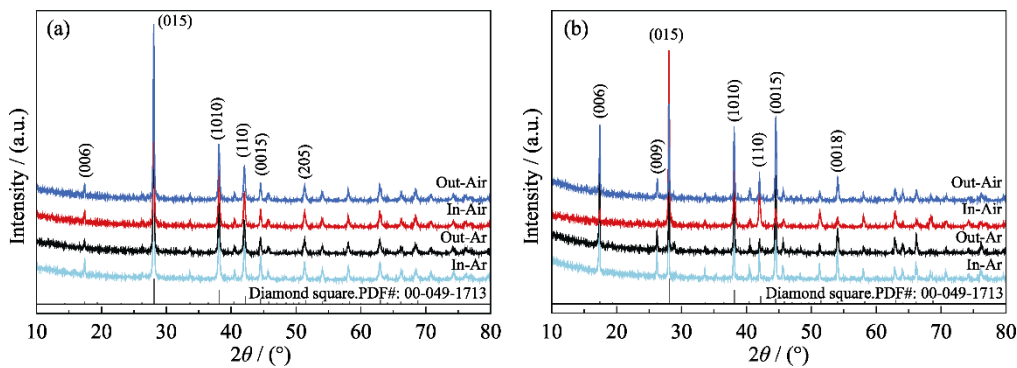


图 1 (a)不同气氛处理烧结样品的粉体 XRD 图谱和(b)垂直于烧结压力方向的块体 XRD 图谱
Fig. 1 (a) Powder XRD patterns of sintered samples with powders treated in different atmospheres, and (b) XRD patterns of bulk samples measured perpendicular to the sintered pressing direction

表 1 不同气氛处理粉体烧结样品室温下的取向因子(F)、电导率(σ)、Seebeck 系数(S)、载流子浓度(n)、迁移率(μ)、总热导率(κ)、有效质量(m^*/m_0)、热电优值 ZT 以及平均热电优值 ZT_{ave}

Table 1 Orientation factor (F), conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), carrier concentration (n), mobility (μ), total thermal conductivity(κ), effective mass (m^*/m_0), and thermoelectric value ZT of the samples treated with different atmospheres at room temperature and average thermoelectric value ZT_{ave}

Sample	F	$\sigma/(\times 10^4, \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$n/(\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	m^*/m_0	ZT	ZT_{ave}
In-Ar	0.076	17.50	150	4.49	243	1.49	0.93	0.78	0.92
Out-Ar	0.074	15.55	160	3.88	249	1.45	0.91	0.82	0.86
In-Air	0.078	12.92	172	3.31	243	1.28	0.89	0.90	0.81
Out-Air	0.072	12.36	177	3.21	240	1.23	0.89	0.94	0.87

镜观测和元素面分布表征。图 2(a, b)是 In-Ar 样品两个方向的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片, 样品呈现典型层状结构, 晶粒随机取向。图 3(a~d)为 In-Ar 样品垂直烧结压力方向抛光面的背散射电子像和相应元素的能谱面扫描图, 从背散射电子像可以看出样品表面无明显的衬度差异, 表明不存在第二相, Bi、Sb 和 Te 元素面内分布均匀。结合 XRD 图谱分析表明, 烧结样品各元素分布均匀且为单相。

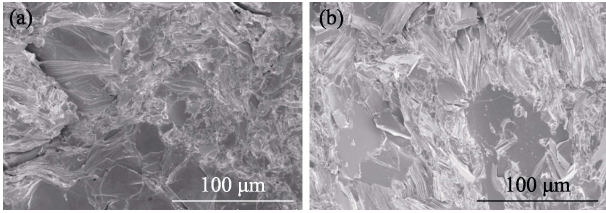


图 2 In-Ar 样品(a)垂直和(b)平行烧结压力方向的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images for In-Ar sample along the direction (a) perpendicular and (b) parallel to sintering pressure

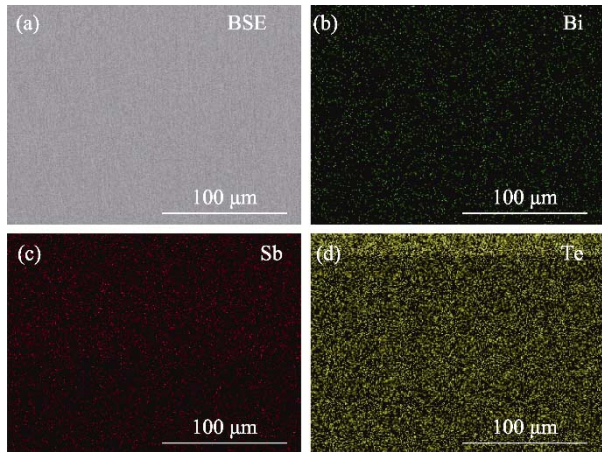


图 3 In-Ar 样品垂直于烧结压力方向抛光表面的(a)背散射电子像以及(b)Bi、(c)Sb 和(d)Te 元素的面扫描 EDS 能谱图
Fig. 3 (a) Backscattered electron images, (b) Bi, (c) Sb, and (d) Te elemental distribution mappings on the polished surface of In-Ar sample via EDS along the direction perpendicular to the sintering pressure

2.2 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 合金类施主效应

对于 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 基热电材料, 为了说明 O₂ 诱导产生类施主效应, 计算了 Sb₂Te₃ 材料中不同形态空位缺陷的形成能, 如图 4 所示(具体计算方法见补充材料 S2), 其中横坐标为 Te 的化学势大小, 化学势越大, 表明 Te 的富集程度越高。

由于 Sb₂Te₃ 材料的带隙非常小, 计算时可以不考虑缺陷形成所带来的电荷变化, 只计算电中性,

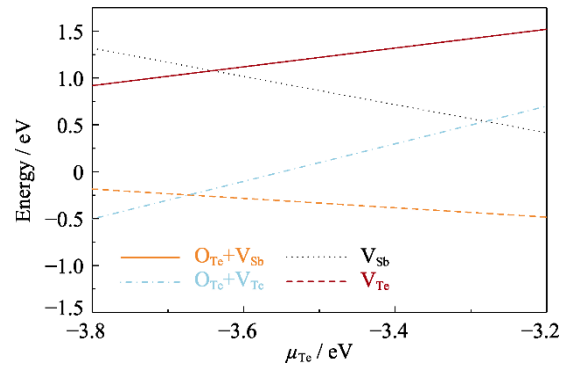
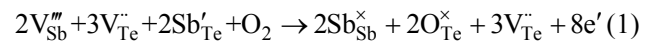


图 4 不同 Te 化学势条件下 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 合金中存在的复杂缺陷的形成能

Fig. 4 Formation energy with complex defects presented in Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloys at different Te chemical potentials

缺陷形成能只和原子化学势有关。鉴于本实验原料采用区熔制备工艺, 会造成 Te 微量缺失, 因此烧结样品内 Te 的化学势较低, μ_{Te} 更接近 -3.8 eV(图 4)。在机械力的作用下, 样品的非基面滑移会产生阴离子空位缺陷对。在空气中研磨时, O₂ 会参与反应并占据 Te 位, 形成 O_{Te} 置换缺陷, 计算结果表明此缺陷可以同时显著降低 Sb、Te 空位的缺陷形成能(图 4), 证明 O₂ 可以促进空位缺陷的产生。烧结过程中样品内类施主效应的反应为: 烧结时粉体颗粒表面吸附的 O₂ 会与颗粒表面的 V_{Te}^{••} 和 Sb_{Te}['] 缺陷发生反应, 导致 Sb 原子回到 V_{Sb}^{••} 空位, 同时诱导产生大量 V_{Te}^{••} 和自由电子。其反应方程如下^[36]:



通过缺陷反应方程式可以发现, 产生类施主效应必须同时存在阴、阳离子空位以及 O₂, 并且此缺陷反应会产生大量自由电子, 从而降低空穴载流子浓度, 这与计算结果一致。

2.3 不同气氛处理过程对类施主效应和电热输运性能的影响

如前所述, 样品的元素组成、微结构基本一致, 取向因子均较小, 可以忽略这些因素对样品电热输运性能的影响。此外, 鉴于样品两个方向的热电性能差异不大, 本实验仅展示烧结样品垂直于烧结压力方向的热电性能, 所有样品的部分物理参数如表 1 所示。图 5(a)为不同气氛下研磨和脱附处理粉末烧结样品的电导率随温度变化的关系曲线, 样品的电导率随温度升高而降低, 表现出金属传导特性。室温下样品的电导率随着研磨气氛和脱附处理气氛由空气(Air)变为 Ar 气氛不断上升, 在空气中研磨和处理的粉末烧结样品的电导率为 $1.24 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 而完全在 Ar 气氛处理粉末烧结样品的电导率为

$1.75 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 表明后续脱附气氛对室温电导率的影响较大。其中当脱附气氛从空气变为 Ar 气氛后, 样品室温下电导率从 $1.24 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高至 $1.56 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 提升了 26%, 而将研磨气氛从空气变为 Ar 气氛之后, 样品的室温电导率从 $1.56 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高至 $1.75 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 提升了 12%。样品的电导率主要由材料的载流子浓度和迁移率决定, 样品室温下的载流子浓度和载流子迁移如表 1 所示, 完全在空气中研磨处理粉体烧结样品的载流子浓度为 $3.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 经过 Ar 气氛的脱附处理之后载流子浓度提高到 $3.88 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 而完全在 Ar 保护气氛处理的样品的载流子浓度最高, 达到 $4.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。总体而言, 样品载流子浓度降低会抑制载流子与载流子之间的散射, 提高迁移率, 但是由于氧气诱导类施主效应产生的 V_{Te} 与参与传输的空穴间产生长程库仑力作用, 导致在空气中处理样品的载流子迁移率下降, 最终造成四个样品间迁移率差别不大, 约为 $243 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此样品的电导率主要由样品的载流子浓度所决定。样品载流子浓度提升主要是因为研磨粉体表面脱附 O_2 需要处理较长时间。将空气中研磨的粉体长时间置于 Ar 气氛中, 可以有效脱附大量 O_2 , 等离子活化高温烧结时参与类施主效应反应的 O_2 减少, 抑制了类施主效应。最终基体内产生的自由电子减少, 样品的空穴载流子浓度上升。这也表明机械破碎、研磨过程产生的表面缺陷与 O_2 的反应是一个表面缺陷的物理吸附过程, 而不是化学吸附过程。

图 5(b)为不同气氛下研磨和脱附处理粉末烧结样品的 Seebeck 系数随温度变化的曲线, 在测试温度范围内, 所有样品的 Seebeck 系数为正值, 表现为 p 型传导。受本征激发带来的双重载流子的影响, 所有样品的 Seebeck 系数均随温度升高呈现先增大后减小的变化趋势。室温下, 样品的 Seebeck 系数随着研磨和脱附气氛从空气转变为 Ar 气氛而下降, Out-Air 样品在室温下 Seebeck 系数为 $177 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 In-Ar 样品的 Seebeck 系数为 $150 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据实测的电导率和 Seebeck 系数计算了样品随温度变化的功率因子。如图 5(c)所示, 样品的功率因子随着温度升高而减小, 与空气中处理的粉体烧结样品相比, In-Ar 样品和 Out-Ar 样品在整个测试温度区间内均具有更优异的功率因子, 在室温下, Out-Ar 样品获得最大功率因子为 $4.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

对比退火前后四个样品的电传输性能可以发现, 各样品的电导率与 Seebeck 系数经过 7 d 的退火处理后基本不变, 计算得到的功率因子变化也很小, 表明

不同气氛处理的样品均具有较高的热稳定性。

为了进一步揭示样品电性能差异的机制, 假定样品的电子能带结构中价带顶可以采用简单的单抛物线模型进行描述, 考虑载流子受到的主要散射为声学支声子散射, 样品的 Seebeck 系数可表示为:

$$S = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} m^* T \quad (2)$$

其中, S 为 Seebeck 系数 ($\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$), k_{B} 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), h 为普朗克常数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), n 为载流子浓度 (m^{-3}), m^* 为载流子有效质量, T 为温度 (K)。图 5(d)为本研究和文献报道的 p 型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品室温下载流子浓度与 Seebeck 系数的关系曲线, 即 Pisarenko 曲线。样品的载流子有效质量约为 $0.91m_0$, 说明在 p 型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 合金中, 尽管类施主效应降低了载流子浓度, Seebeck 系数增大, 但是样品的载流子有效质量基本不变。类施主效应对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品的价带顶结构的影响较小, 可以通过单抛物线模型进行描述, 因此材料电传输性能主要由载流子浓度决定。

图 6(a)为不同气氛处理粉体烧结样品的总热导率随温度变化的关系曲线, 由于 U 散射和本征激发导致双极扩散的影响, 所有样品的总热导率均随温度升高呈现出先减小后增加的趋势。随着研磨气氛和脱附气氛逐渐向 Ar 气氛转变, O_2 逐渐从粉体表面脱附, 样品内的类施主效应得到有效抑制, 空穴载流子浓度增加, 载流子热导率对总热导率的贡献明显增大, 室温总热导率逐渐上升。室温下 Out-Air 样品的总热导率最低, 为 $1.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 In-Ar 样品的总热导率最高, 为 $1.49 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外, 由于载流子浓度增大, 样品双极热导的贡献得到明显抑制, 双极热导的发生温度向高温偏移。图 6(b)为不同气氛处理粉体烧结样品的晶格热导率与双极热导率之和随温度变化的关系曲线(具体计算方法见补充材料 S3)。从图 6(b)中可以看出, 不同气氛处理样品的晶格热导率与双极热导率之和随着温度上升而逐渐增大。各样品之间的晶格热导率与双极热导率之和差异很小, 其中 Out-Air 样品的室温晶格热导率较小, 为 $0.62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。图 6(c)为不同气氛处理粉体烧结样品的热电优值 ZT 随温度变化的关系曲线。随着测试温度升高, 所有样品的 ZT 逐渐升高, 当温度升高至本征温度以上, 由于样品的本征激发增强, ZT 开始下降。随着研磨气氛和脱附气氛转变为 Ar 气氛, 样品的载流子浓度升高, 室温热导率明显增大, 导致室温 ZT 有所下降。室温下 Out-Air 样品获得最大的 $ZT(0.94)$, 而 In-Ar 样品的 ZT 为 0.78,

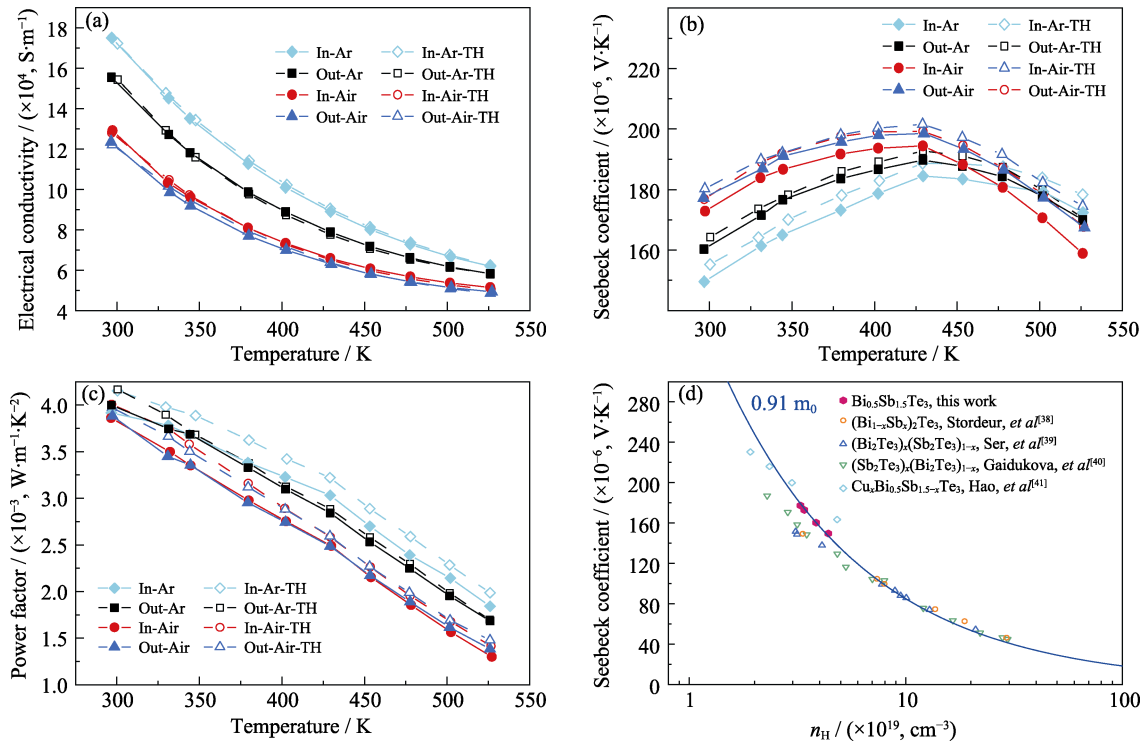


图 5 不同气氛处理样品垂直烧结压力方向的(a)电导率、(b)Seebeck 系数、(c)功率因子随温度变化的关系曲线，(d) 室温下 Bi-Sb-Te 合金的 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线(Pisarenko 曲线)

Fig. 5 Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor for samples treated with different atmospheres along the direction perpendicular to the sintering pressure, (d) relationship between Seebeck coefficient and carrier concentration (Pisarenko curve) at room temperature for Bi-Sb-Te alloy

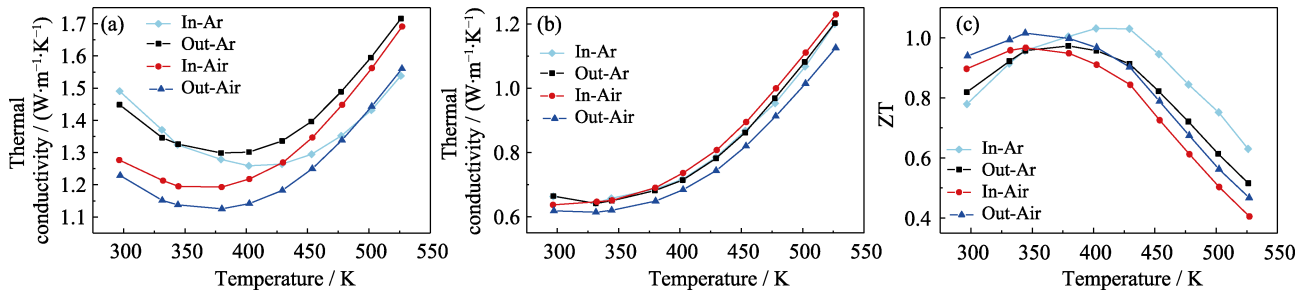


图 6 不同气氛处理样品垂直烧结压力方向的(a)总热导率、(b)晶格热导率与双极热导率之和以及(c)热电优值 ZT 随温度变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence of (a) total thermal conductivity, (b) sum of lattice thermal conductivity and bipolar thermal conductivity, (c) thermoelectric merit ZT for samples treated with different atmospheres along the direction perpendicular to the sintering pressure

但 In-Ar 样品在 402 K 下取得最高 ZT 为 1.03, 且在测试温度范围内的 ZT_{ave} 最高, 达到 0.92(表 1), 整体性能较为优异。同时由于载流子浓度提升, 与 Out-Air 样品相比, In-Ar 样品的 ZT 峰向高温偏移。

3 结论

粉末冶金法制备 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 合金的类施主效应主要是破碎研磨过程中产生表面缺陷 V_{Te}^{\bullet} 和 V_{Sb}^{\bullet} , 在放置于空气的过程中物理吸附了空气中的 O_2 , 在烧结过程中吸附的 O_2 与缺陷发生化学反应产生类施主效应, 导致样品的载流子浓度从 $4.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 减

小至 $3.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。通过将区熔(ZM)锭体的研磨气氛和粉体的脱附气氛逐步从空气转变为 Ar 保护气氛, 显著提升了烧结样品的热电性能。通过将破碎研磨和脱附的气氛转为 Ar 气氛, 最终烧结样品的载流子浓度恢复到 $4.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 在 402 K 下, 获得最高 ZT 为 1.03, 在整个测试温度范围内平均 ZT 为 0.92。该研究为抑制 p 型多晶 Bi_2Te_3 合金的类施主效应和提升热电性能提供了新方法。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/>

jim20230121 查看。

参考文献:

- [1] IMASATO K, KANG S D, SNYDER G J. Exceptional thermoelectric performance in $\text{Mg}_3\text{Sb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}$ for low-grade waste heat recovery. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(3): 965.
- [2] YANG X, SU X, YAN Y, *et al.* Structures and thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_n\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(1): 75.
- [3] GONG H, SU X, YAN Y, *et al.* Ultra-fast synthesis of Cu_2S thermoelectric materials under pulsed electric field. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(12): 1295.
- [4] REN P, WANG C, ZI P, *et al.* Effect of Te and In co-doping on thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 compounds. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(10): 1079.
- [5] SHI W, WANG D, SHUAI Z. High-performance organic thermoelectric materials: theoretical insights and computational design. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **5**(11): 1079.
- [6] CHEN L D, XIONG Z, BAI S Q. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 561.
- [7] CHEN Y, HOU X, MA C, *et al.* Review of development status of Bi_2Te_3 -based semiconductor thermoelectric power generation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, **2018**: 1210562.
- [8] KAJIHARA T, MAKINO K, LEE Y H, *et al.* Study of thermoelectric generation unit for radiant waste heat. *Materials Today: Proceedings*, 2015, **2**(2): 804.
- [9] TANG X, LI Z, LIU W, *et al.* A comprehensive review on Bi_2Te_3 -based thin films: thermoelectrics and beyond. *Interdisciplinary Materials*, 2022, **1**(1): 88.
- [10] KIM F, KWON B, EOM Y, *et al.* 3D printing of shape-conformable thermoelectric materials using all-inorganic Bi_2Te_3 -based inks. *Nature Energy*, 2018, **3**(4): 301.
- [11] ZHU Y K, WU P, GUO J, *et al.* Achieving a fine balance in mechanical properties and thermoelectric performance in commercial Bi_2Te_3 materials. *Ceramics International*, 2020, **46**(10): 14994.
- [12] DAI Y J, HU H M, GE T S, *et al.* Investigation on a mini-CPC hybrid solar thermoelectric generator unit. *Renewable Energy*, 2016, **92**: 83.
- [13] CHAO W H, TSENG S C, YANG P H, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Bi_2Te_3 doping Zn_4Sb_3 by combinatorial approach. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **231**: 34.
- [14] FANG T, LI X, HU C, *et al.* Complex band structures and lattice dynamics of Bi_2Te_3 -based compounds and solid solutions. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(28): 1900677.
- [15] SHI Q, LI J, ZHAO X, *et al.* Comprehensive insight into p-type Bi_2Te_3 -based thermoelectrics near room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(44): 49425.
- [16] LI Y, CAI K, HUANG B, *et al.* Use of molecular dynamics simulations to study the effects of nanopores and vacancies on the mechanical properties of Bi_2Te_3 . *Journal of Electronic Materials*, 2013, **43**(6): 1824.
- [17] REN F, MENCHHOFER P, KIGGANS J, *et al.* Development of thermoelectric fibers for miniature thermoelectric devices. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **45**(3): 1412.
- [18] TANG X, YAN Y, XIAO Y, *et al.* Effect of surface treatment of n-type Bi_2Te_3 -based materials on the properties of thermoelectric units. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(2): 163.
- [19] ZHENG Y, TAN X Y, WAN X, *et al.* Thermal stability and mechanical response of Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **3**(3): 2078.
- [20] FAN X A, YANG J Y, ZHU W, *et al.* Effect of nominal Sb_2Te_3 content on thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys by MA-HP. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**(23): 5069.
- [21] GÜLER E, GÜLER M. Theoretical prediction of the structural, elastic, mechanical and phonon properties of bismuth telluride under pressure. *International Journal of Modern Physics B*, 2015, **29**(31): 1550222.
- [22] IVANOVA L D, PETROVA L I, GRANATKINA Y V, *et al.* Thermoelectric materials based on Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 solid solutions with optimal performance in the range 100–400 K. *Inorganic Materials*, 2007, **43**(9): 933.
- [23] KIM H S, HEINZ N A, GIBBS Z M, *et al.* High thermoelectric performance in $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ due to band convergence and improved by carrier concentration control. *Materials Today*, 2017, **20**(8): 452.
- [24] STEPANOV N P, KALASHNIKOV A A, ULASHKEVICH Y V. Plasma screening of the fundamental absorption edge in crystals of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 solid solutions with more than 80mol% Sb_2Te_3 . *Optics and Spectroscopy*, 2014, **117**(3): 401.
- [25] FAN X A, YANG J Y, CHEN R G, *et al.* Phase transformation and thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ prepared by mechanical alloying and hot pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, **438**: 190.
- [26] ALIEV I I, MAMEDOVA N A, SADYGOV F M, *et al.* Investigation of the chemical interaction in the Sb_2Te_3 - InSe system and the properties of the obtained phases. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **65**(10): 1585.
- [27] FENG S K, LI S M, FU H Z. Probing the thermoelectric transport properties of n-type Bi_2Te_3 close to the limit of constitutional undercooling. *Chinese Physics B*, 2014, **23**(11): 117202.
- [28] WANG S Y, XIE W J, TANG X F. Effects of preparation techniques on the thermoelectric properties and pressive strengths of n-type Bi_2Te_3 based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 609.
- [29] YE S, HWANG J D, CHEN C M. Strong anisotropic effects of p-type Bi_2Te_3 element on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sn}$ interfacial reactions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, **46**(6): 2372.
- [30] ZHAO L D, ZHANG B P, LI J F, *et al.* Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed Bi_2Te_3 fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **455**(1/2): 259.
- [31] KIM H C, OH T S, HYUN D B. Thermoelectric properties of the p-type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**(5): 743.
- [32] NAVRÁTIL J, STARÝ Z, PLECHÁČEK T. Thermoelectric properties of p-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31**(12): 1559.
- [33] SHIN H S, HA H P, HYUN D B, *et al.* Thermoelectric properties of 25% Bi_2Te_3 -75% Sb_2Te_3 solid solution prepared by hot-pressing method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997, **58**(4): 671.
- [34] SCHULTZ J M, MCHUGH J P, TILLER W A. Effects of heavy deformation and annealing on the electrical properties of Bi_2Te_3 . *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**(8): 2443.
- [35] ZHANG Q, GU B, WU Y, *et al.* Evolution of the intrinsic point defects in bismuth telluride-based thermoelectric materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(44): 41424.
- [36] TAO Q, WU H, PAN W, *et al.* Removing the oxygen-induced donor-like effect for high thermoelectric performance in n-type Bi_2Te_3 -based compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(50): 60216.
- [37] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959, **9**(2): 113.
- [38] STORDEUR M, STÖLZER M, SOBOTTA H, *et al.* Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystals. *Physica Status Solidi B*, 1988, **150**(1): 165.
- [39] EROFEEV R S, OVECHKINA V N. Energy spectrum of solid solutions of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 system. *Inorganic Materials*, 1981, **17**(10): 1316.
- [40] GAIDUKOVA V S, EROFEEV R S, OVECHKINA V N. Characteristics of the energy spectrum of solid solutions in the SbTe - BiTe system. *Inorganic Materials*, 1981, **17**(2): 169.
- [41] HAO F, QIU P, SONG Q, *et al.* Roles of Cu in the enhanced thermoelectric properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. *Materials (Basel)*, 2017, **10**(3): 251.

补充材料

p 型多晶 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金类施主效应与热电性能

鲁志强^{1,2}, 刘可可^{1,2}, 李强^{1,2}, 胡芹^{1,2}, 冯利萍^{1,2},
张清杰², 吴劲松^{2,3}, 苏贤礼^{1,2}, 唐新峰^{1,2}

(1. 武汉理工大学襄阳示范区, 湖北隆中实验室, 襄阳 441000; 2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 3. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070)

S1 块体 X 射线衍射图取向因子的计算

$$P_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (\text{S1})$$

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (\text{S2})$$

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (\text{S3})$$

其中, P_0 为无序粉末(00 l)晶面峰值强度 I_0 之和与无序粉末所有晶面峰值强度之和的比值, P 为块状样品(00 l)晶面峰值强度 I 之和与块状样品所有晶面峰值强度之和的比值; F 为取向因子, 样品内部完全无取向时, 取向因子为 0, 样品内部为完全取向时, 取向因子为 1。

S2 缺陷形成能的计算

密度泛函理论计算运用 VASP (the Vienna *Ab-initio* Simulation Package) 软件包^[1-3], 使用 PAW (Projector Augmented Wave) 方法^[2-3], GGA (Generalized Gradient Approximation) 交换关联泛函中的 PBE 泛函^[4]。平面波截断能设为 520 eV, 总能收敛标准设置为 10^{-6} eV, 对所有的完整结构和缺陷结果完全弛豫到力的收敛标准为 0.1 eV/nm。

缺陷形成能 E_f 的计算公式如下:

$$E_f = E_{\text{tot}}^{\text{def}} - E_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - \sum_i \Delta n_i \mu_i - q(\epsilon_v - \epsilon_f) \quad (\text{S4})$$

其中, $E_{\text{tot}}^{\text{def}}$ 和 $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ 分别为有缺陷和没有缺陷超晶胞的总能量(eV), Δn_i 为原子 i (Sb 或 Te 原子) 相对于理想单位晶胞的数量变化, μ_i 为元素 i 的化学势(eV)。最后一项 $q(\epsilon_v - \epsilon_f)$ 是由于缺陷的电荷状态引起的能量变化, q 为电子电荷量(1.6×10^{-19} C), $(\epsilon_v - \epsilon_f)$ 为材料带隙(eV), 在本研究中, 由于 Sb_2Te_3 的带隙

较小, 只需考虑缺陷的电荷为中性, 因此可以忽略这一项^[5]。

S3 晶格热导率与双极热导率的计算

Bi_2Te_3 材料的总热导率主要由晶格热导率、双极热导率以及载流子热导率三部分构成:

$$\kappa_t = \kappa_L + \kappa_b + \kappa_e \quad (\text{S5})$$

其中, κ_t 为样品的总热导率, κ_L 为晶格热导率, κ_b 为双极热导率, κ_e 为载流子热导率($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。样品的载流子热导率可通过 Wiedemann-Franz 定律计算得到, 计算公式为:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (\text{S6})$$

公式(S6)中的 L 为洛伦兹常数, 在假定能带结构为单抛物带近似的前提下, 洛伦兹常数可通过下式计算得到:

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+\frac{5}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} \right]^2 \right] \quad (\text{S7})$$

公式(7)中的 k_B 为波尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J·K⁻¹), e 为电子电荷(1.60×10^{-19} C), r 为散射因子。样品内的载流子主要受到声学支声子散射, 因此散射因子 $r=1/2$, 为简约费米能级, 通过下列公式计算得到 $F_n(\eta)$:

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\chi^n}{1 + e^{\chi - \eta}} d\chi \quad (\text{S8})$$

最终通过 $\kappa_L + \kappa_b = \kappa_t - \kappa_e$ 可计算得到样品的晶格热导率与双极热导率。

参考文献:

- [1] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1993, **54**(16): 11169.

-
- [2] KRESSE G, JOUBERT D P. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59(3)**: 1758.
- [3] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50(24)**: 17953.
- [4] PERDEW P J, BURKE K E M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [5] HASHIBON A, ELSÄSSER C. First-principles density functional theory study of native point defects in Bi_2Te_3 . *Physical Review B*, 2011, **84(14)**: 144117.