

Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料的组织与性能研究

杨明杰, 马正青, 王诗野, 兰 电

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 通过真空熔炼、球磨制粉、冷压成形和常压烧结制备具有高热电优值的 p 型 Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料。研究了 Sn 含量对 Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料晶体结构、微观形貌和热电性能的影响。结果表明: Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料晶体结构为 R-3m 空间群斜方晶系的六面体层状结构; 添加合金元素 Sn, Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 基热电材料产生大量的纳米结构缺陷。合金元素 Sn 含量增加, Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料载流子浓度和 DOS 有效质量增加, 有效地提高了电导率和功率因子; 同时声子散射增强, 显著地降低晶格热导率。在 300 K 时, Sn_{0.015}Bi_{0.485}Sb_{1.5}Te₃ 的功率因子达 3.10 mW·(m·K²)⁻¹, 晶格热导率为 0.358 W·(m·K)⁻¹, ZT 值为 1.25。并且在 300~400 K 温度范围内, Sn_{0.015}Bi_{0.485}Sb_{1.5}Te₃ 的 ZT 值为 1.25~1.33。

关键词: 载流子浓度; 声子散射; 功率因子; 晶格热导率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3854-07

热电材料是一种可以实现热能与电能之间直接互相转化的功能材料。热电器件具有体积小、使用寿命长、安全稳定、不产生污染物等优点, 在余热发电和热电制冷等相关领域具有广泛的应用前景^[1-4]。目前热电转换效率低限制了热电材料的广泛应用。热电材料的热电转换效率取决于热电优值 ZT 值的大小, ZT 值越大, 材料的热电转化效率越高。 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S 是塞贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是总热导率^[5]。

Bi₂Te₃ 基合金是目前室温下性能最好的热电材料之一, 热电优值在 1 左右。近年来, 有许多提升热电材料热电性能的方法, 包括声子工程和载流子工程^[6-9]。声子工程通过调控热电材料的微观结构, 引入点缺陷^[10]、线缺陷^[11]、晶界和纳米夹杂物^[12]等晶体缺陷, 来增强声子散射, 降低晶格热导率。例如, 马旭颐等人^[13]制备的细晶 Bi₂Te₃ 块体材料在 400 K 时热导率为 1.29 W·(m·K)⁻¹, 相比于粗晶 Bi₂Te₃ 块体的热导率降低 33%。另外, 引入纳米相也可以降低材料晶格热导率, 从而提高材料热电性能。例如, 在 Bi₂Te₃ 基热电材料中复合纳米 YbAl₃^[14]和纳米 Cu₂Se^[15]材料能有效降低晶格热导率。另一方面热电参数塞贝克系数 S 和电导率 σ 互相耦合, 强烈地依赖于载流子浓度。载流子工程可以优化载流子浓度, 提高热电材料的性能^[16-18]。合金成分优化作为提高热电材料性能的载流子工程重要方法之一^[19-22], 通过改变合金成分, 调节载流子浓

度, 最终提高材料的功率因子^[17]。同时, 合金成分优化会引入缺陷增强对声子的散射, 有效降低晶格热导率。Ag_{0.006}Bi_{0.5}Sb_{1.494}Te₃ 热电材料, 相对于 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, 有效提升载流子浓度从而提高了电导率和功率因子; 增强声子散射, 降低晶格热导率, 在 400 K 时 ZT 值为 1.25^[23]。

本实验中通过调控 Sn 含量, 优化载流子浓度和增加声子散射, 利用声子工程和载流子工程的协同作用改善材料的热电性能。研究了 Sn 含量对 Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ 热电材料晶体结构、微观形貌和热电性能的影响。

1 实 验

按照化学式 Sn_xBi_{0.5-x}Sb_{1.5}Te₃ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的原子比称取单质 Sn、Bi、Sb、Te (纯度 $\geq 99.99\%$), 依次采用真空封管熔炼, 机械破碎, 高能球磨制粉, 冷压成形和常压烧结制备热电材料块体。熔炼工艺参数: 石英管真空度 $\leq 1 \times 10^{-4}$ Pa, 熔炼温度为 1073 K, 保温时间为 4 h, 冷却介质为冰水。球磨工艺参数: 球磨时间为 5 h, 球料比为 10:1, 转速为 500 r/min。冷压成形压强为 0.95 GPa, 冷压成形样品尺寸为 $\Phi 12.7$ mm \times 3 mm。烧结工艺参数: 升温速率为 5 K/min, 烧结温度为 623 K, 保温时间为 4 h, 保护气氛为氩气, 冷却方式为随炉冷却。

采用 D/max 2550 全自动 X 射线衍射仪 (40 kV, Cu 靶) 测试 XRD 图谱。使用 Agilent 700 系列 ICP-OES

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 长沙市科技计划 (kq1801064)

作者简介: 杨明杰, 男, 1995 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: 1805029145@qq.com

分析化学成分,采用 Sirion200 场发射扫描电子显微镜表征微观形貌,使用 Tecnai G20ST 200 kV 透射电镜表征微观形貌和选区电子衍射。通过 ZEM-3 热电测试系统测量热电材料的塞贝克系数和电导率。热导率 κ 利用公式^[23]: $\kappa=\lambda C_p\rho$ 计算,其中 λ 为热扩散系数, C_p 为比热容, ρ 为测试样品密度,利用 LAF-467 型激光热导率仪测试热扩散系数 λ ,使用梅特勒 DSC3-差示扫描量热仪测量比热容 C_p ,通过阿基米德排水法测量测试样品密度 ρ 。利用 ResiTest8300 仪测试样品的 Hall 系数 R_H ,载流子浓度 p 和迁移率 μ ,通过公式^[23]: $p=1/eR_H$ 和 $\mu=\sigma R_H$ 计算, e 为在载流子电荷量。

2 结果与分析

2.1 晶体结构、化学成分和微观形貌分析

图 1 是 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料烧结块体的 XRD 图谱。如图 1 所示, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料的衍射峰与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (PDF 卡片号: 49-1713) 衍射峰对应,表明其晶体结构与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 晶体相同,为 R-3m 空间群斜方晶系的六面体层状结构。无杂质峰出现,表明 Sn 元素完全固溶进 BST 晶体结构中,得到了单相固溶体合金。 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料块体各峰的峰强比例与标准卡片基本一致,说明样品无明显择优取向。

表 1 为 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料烧结块体的化学成分分析。由表 1 可知, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 烧结样品由于少量 Te 元素的挥发,造成 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 烧结样品中 Te 元素实际含量少于理论值。Sn、Bi、Sb 的原子比接近理论值,说明 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基材中成功掺入合金元素 Sn。

图 2 是 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料烧结块体断面的 SEM 照片。如图 2 所示, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 烧结块体都由无规则分布的片状颗粒组

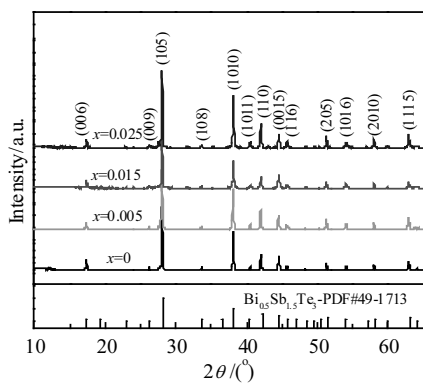


图 1 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 热电材料烧结块体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the sintered $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) samples

表 1 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 烧结样品化学成分

Table 1 Composition of the sintered $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ samples (at/%)

x	Sn	Bi	Sb	Te
0	0	0.5092	1.5000	2.9027
0.005	0.0049	0.4961	1.5000	2.9099
0.015	0.0144	0.4859	1.5000	2.9079
0.025	0.0243	0.4753	1.5000	2.9048

成,颗粒平均尺寸为 1.38、1.12、1.09、1.07 μm ,片状颗粒间形成了封闭的圆形孔隙,有利降低热导率;样品密度为 6.10、6.12、6.15、6.20 g/cm^3 (理论密度为 6.87 g/cm^3)。

图 3a 和 3b 分别是 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ TEM 照片及选区电子衍射花样。相对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中存在更多的纳米晶粒和位错等缺陷。图 3c 是 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米晶粒的 HRTEM 照片,显示 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电块体基体中夹杂纳米尺寸晶粒,尺寸在 10 nm 左右。图 3d 是 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体的 HRTEM 照片。图 3e 表示图 3d 中 1 区域的 IFFT 图。图 3e 表明,图 3d 中 1 区域的晶界为大角度晶界,晶界周围存在较多纳米结构缺陷。图 3f 表示图 3d 中 2 区域的 IFFT 图。图 3f 显示,在图 3d 中 2 区域晶粒中存在位错和晶格畸变。Sn 原子半径与 Bi/Sb 原子半径不同,Sn 原子取代 Bi/Sb 原子,产生晶格畸变等缺陷。这些纳米结构缺陷有利于增强声子的散射,降低晶格热导率。

2.2 热电性能分析

图 4a 为 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 烧结块体的电导率随温度变化关系。如图 4a 所示,所有样品的电导率随着温度的升高而降低,表现金属特性。在 300 K 时,热电材料 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的电导率分别为 4.2×10^4 、 5.7×10^4 、 7.6×10^4 、 9.3×10^4 S/m,随着 Sn 含量的增加, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的电导率不断升高。由图 4b 可知,在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的载流子浓度和迁移率随 Sn 含量 x 变化关系。如图 4b 所示,在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的载流子浓度 (p) 分别为 1.26×10^{19} 、 1.79×10^{19} 、 2.46×10^{19} 、 3.25×10^{19} cm^{-3} 。Sn 是受主掺杂元素,Sn 原子占据 Bi/Sb 原子的晶格位置,形成 Sn_{Bi} 和 Sn_{Sb} 置换缺陷产生空穴,增加空穴载流子浓度 p 。同时,随着 Sn 含量增加,离化杂质浓度增加,离化杂质散射增强,以及 DOS 有效质量的提高,导致迁移率 μ 降低。

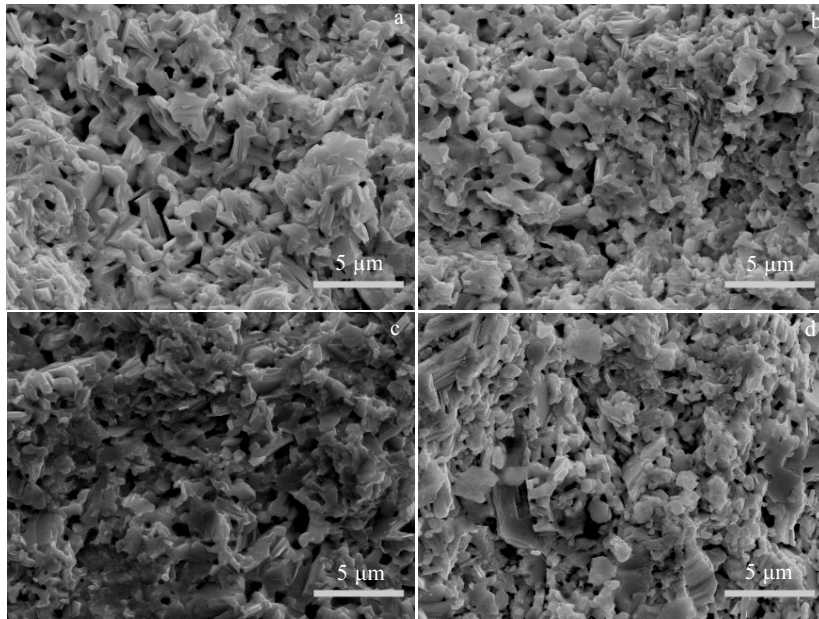


图 2 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 烧结块体断面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the cross section for the sintered $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ samples: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.015$, and (d) $x=0.025$

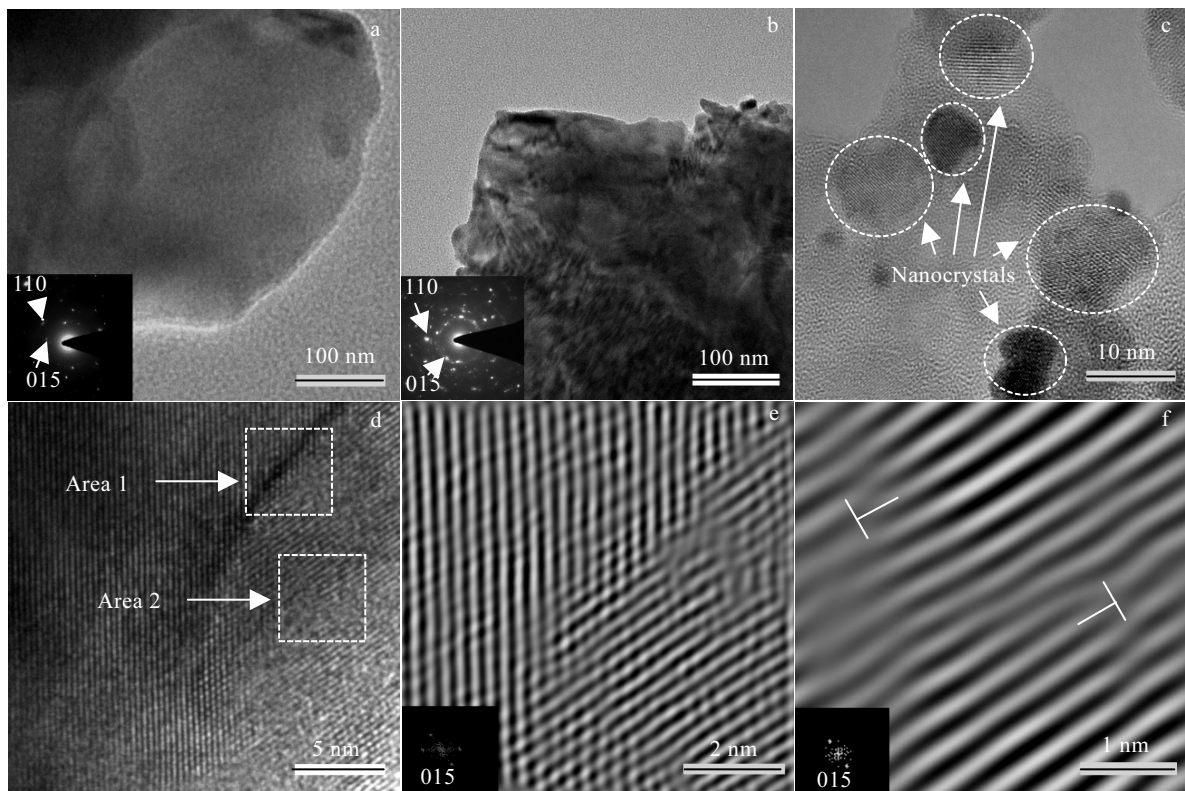


图 3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 及 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ TEM 照片及选区电子衍射花样; $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米晶粒块体的 HRTEM 照片及 IFFT 图和 FFT 图

Fig.3 TEM images and electron diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (a) and $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (b); HRTEM images of nanocrystals inlaid in $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ matrix (c) and $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sample (d); IFFT images and FFT images of area 1 (e) and area 2 (f) marked in Fig.3d

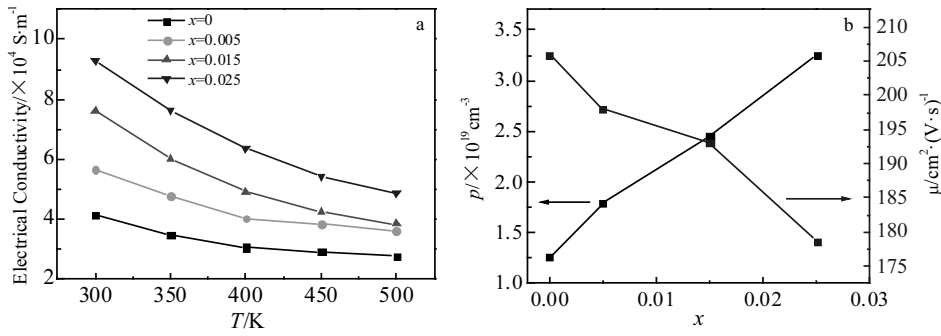


图 4 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的电导率随温度的变化关系及在 300 K 时 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的载流子浓度和迁移率随 Sn 含量 x 的变化关系
Fig.4 Temperature dependence of electrical conductivity (a); Sn content (x) dependences of carrier concentration (p) and mobility (μ) at 300 K for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (b)

图 5a 为 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的塞贝克系数随温度变化关系。如图 5a 所示, 在测试温度范围内, 所有样品的塞贝克系数都为正, 表明 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 为 p 型半导体, 空穴为多数载流子, 电子为少数载流子。在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的塞贝克系数为 233、220、201、173 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。塞贝克系数随 Sn 含量的增加而降低, 这是由于空穴载流子浓度增加所造成。同时, Sn 掺杂使得样品的费米能级向价带顶移动, 能带间隙增大, 使得热电材料的最高塞贝克系数对应的温度向高温区移动。随着温度的升高, 本征激发增强, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中少数载流子浓度急剧增加, 塞贝克系数的随温度快速降低。

$\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料是简并半导体, 根据单能带模型 (SPB) 模型, 塞贝克系数和载流子浓度之间的关系可以用 Pisarenko 关系表达, 如下所示^[24]:

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

式中, S 为塞贝克系数, k_B 是玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, m^* 为 DOS 有效质量, p 为霍尔载流子浓度, q 为载流子电荷量, T 为绝对温度。图 5b 为热电材料 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的塞贝克系数随载流子浓度的变化关系。通过公式 (1), 结合 S 和 p 实验值, 计算出热电材料 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的 DOS 有效质量 m^* 为 $0.64m_0, 0.76m_0, 0.83m_0, 0.88m_0$ (m_0 为自由电子质量), 表明 Sn 元素能够增加载流子的 DOS 有效质量。图 5b 中的实线为 $m^*=0.64m_0$ 时的 Pisarenko 线。相比于 $m^*=0.64m_0$ 时, 实线表示的理论塞贝克系数, $\text{Sn}_{0.005}\text{Bi}_{0.495}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、 $\text{Sn}_{0.025}\text{Bi}_{0.475}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 实际塞贝克系数分别提高 33、44、48 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Jaworski 等人证明合金元素 Sn 能够在 Bi_2Te_3 基热电材料中形成共振能级, 调整价带顶态密度, 增加 DOS 有效质量, 使得塞贝克系数高于理论值^[25]。

图 6 为 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的功率因子随温度变化关系, 在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015,$

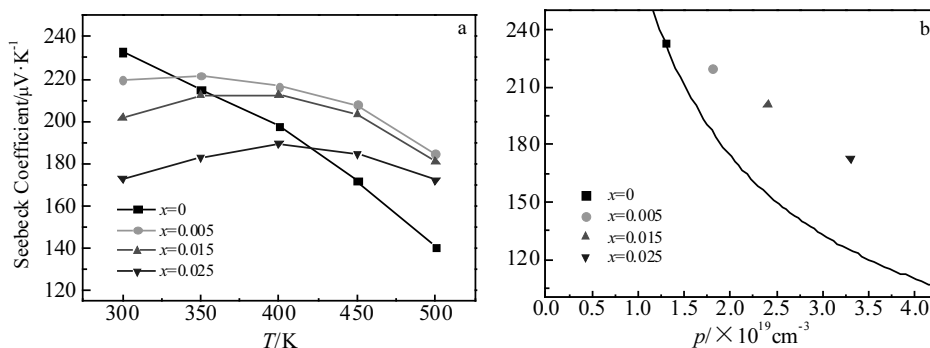


图 5 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的塞贝克系数随温度变化关系及在 300 K 时 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的塞贝克系数随载流子浓度的变化关系
Fig.5 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (a); carrier concentration dependence of Seebeck coefficient for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ at 300 K (b)

0.025) 的功率因子为 2.25、2.74、3.10、2.77 $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$ 。随 Sn 含量的增加, 载流子浓度和 DOS 有效质量的增加使得电导率提高和塞贝克系数优化, 最终有利于功率因子的提高。随温度升高, 声子对载流子散射增强导致电导率随温度降低, 以及本征激发增强导致塞贝克系数降低, 因此造成 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 功率因子随温度的升高而降低。

图 7a 为 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的总热导率随温度的变化关系。如图 7a 所示, 在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 样品的总热导率为 0.703、0.710、0.742、0.824 $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。总热导率由载流子热导率和晶格热导率组成, 即为: $\kappa_T=\kappa_E+\kappa_L$, 其中 κ_T 为总热导率, κ_E 为载流子热导率, κ_L 为晶格热导率。载流子热导率 κ_E 根据 Wiedemann-Franz 定律计算^[23]: $\kappa_E=L\sigma T$, 其中 L 是洛伦兹常数, σ 是电导率, T 是绝对温度。对于 L 根据 Kim 提出单能带模型^[23,24]: $L=1.5\cdot e^{-S/116}$ 计算, 其中 S 是塞贝克系数, 单位为 $\mu\text{V}/\text{K}$, L 单位为 $10^{-8} \text{V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ 。如图 7b 所示, 随着合金元素 Sn 含量的增加, 载流子浓度增加, 电导率增加, 从而载流子热导率增加。图 7c 表示晶格热导率随温度变化关系。如图 7c 所示, 随着 Sn 含量的增加晶格热导率减小。在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 晶格热导率为 0.495、0.426、0.358、0.343 $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。Sn 原子与 Bi/Sb 原子的原子半径和电负性不同, 实现了较强的非简谐效应, 增强了 Umklapp 声子散射, 从而显著降低晶格热导率。同时热电材料中存在纳米结构缺陷也有助于增强点缺陷声子散射和晶界声子散射, 降低热导率。

如图 8 所示, 在 300 K 时, $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.025$) 的 ZT 值为 0.96、1.16、1.25、1.01。随温度的升高, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品载流子散射增强

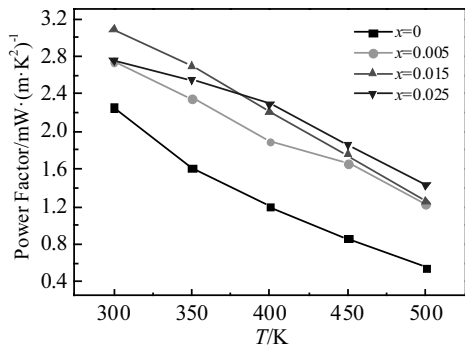


图 6 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的功率因子随温度的变化关系

Fig.6 Temperature dependence of power factor for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

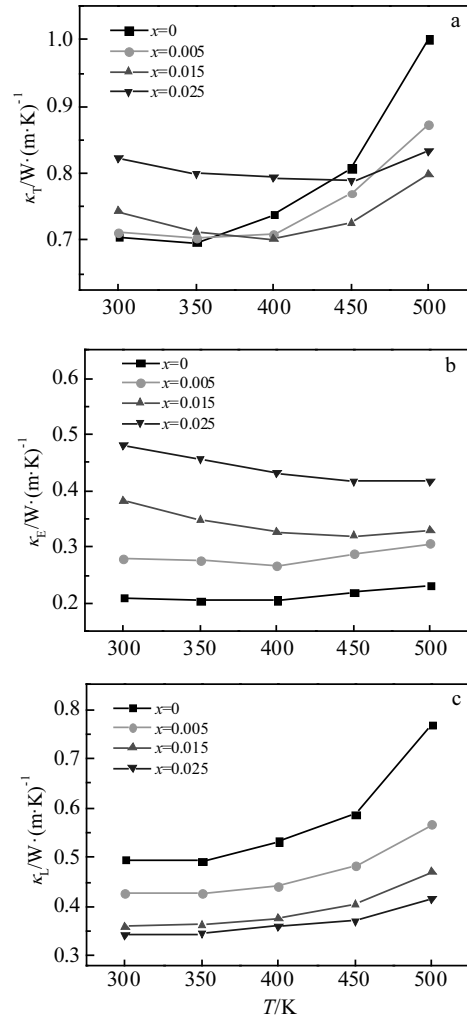


图 7 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的总热导率、载流子热导率及晶格热导率随温度的变化关系

Fig.7 Temperature dependences of total thermal conductivity (a); carrier thermal conductivity (b); lattice thermal conductivity for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (c)

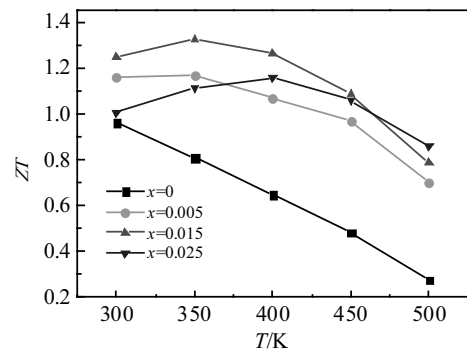


图 8 $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 ZT 值随温度 T 变化关系

Fig.8 Temperature dependence of the ZT value for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

和本征激发导致功率因子下降和热导率上升, 因此其 ZT 值而快速下降。 $\text{Sn}_{0.005}\text{Bi}_{0.495}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、 $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、 $\text{Sn}_{0.025}\text{Bi}_{0.475}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的最大 ZT 值随着 Sn 含量的增加而向高温区移动, 分别在 300、350、400 K 时为 1.16、1.33、1.16。并且在 300~400 K 温度范围内, $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料 ZT 值为 1.25~1.33。

3 结 论

1) 添加合金元素 Sn 能有效地提升 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基热电材料载流子浓度和 DOS 有效质量, 增加电导率和功率因子。

2) 利用元素 Sn 与元素 Bi/Sb 之间原子尺寸和电负性的不同, 产生更多纳米结构缺陷和实现较强的非简谐效应, 增强声子散射, 降低 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基热电材料晶格热导率。

3) 在 300 K 时, $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料功率因子达 $3.10 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$, 晶格热导率为 $0.358 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, ZT 值为 1.25。并且在 300~400 K 温度范围内, $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料 ZT 值为 1.25~1.33, 在余热发电和热电制冷有良好的应用前景。

参考文献 References

- [1] Kim Hee Seok, Liu Weishu, Ren Zhifeng. *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10(1): 69
- [2] Kraemer Daniel, Jie Qing, McEnaney Kenneth *et al. Nature Energy*[J], 2016, 1(11): 1
- [3] Wang H, Robin M, James R S *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2014, 43(6): 2274
- [4] Yang Lei, Chen Zhigang, Dargusch S M *et al. Advanced Energy Material*[J], 2018, 8(6): 1 701 797
- [5] Kim Sang Il, Lee Kyu Hyoung, Mun Hyeon A *et al. Science*[J], 2015, 348(6230): 109
- [6] Chen Zhiwei, Zhang Xinyue, Pei Yanzhong. *Advanced Materials*[J], 2018, 30(17): 1705617
- [7] Park No-Won, Lee Won-Yong, Yoon Yo-Seop *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2019, 11(41): 38 247
- [8] Pei Yanzhong, Snyder G J, Wang Heng *et al. Advanced Materials*[J], 2012, 24(46): 6125
- [9] Liu Hongquan(刘洪权), Chu Zhiying(楚志颖), Cui Hongzhi(崔洪芝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 1013
- [10] Kim S S, Aizawa T, Yamamoto S. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2004, 375(1-2): 1
- [11] Mao Jun, Wang Yumei, Liu Zihang *et al. Nano Energy*[J], 2017, 32: 174
- [12] Mun Hyeona, Choi Soon-Mok, Lee Kyu Hyoung *et al. Chem Sus Chem*[J], 2015, 8(14): 2312
- [13] Ma Xuyi(马旭颐), Zhang Xin(张 忻), Lu Qingmei(路清梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1097
- [14] Mu Xin, Zhou Hongyu, Zhao Wenyu *et al. J Power Sources*[J], 2019, 430: 193
- [15] Li Y Y, Qin X Y, Li D *et al. Applied Physics Letters*[J], 2016, 108(6): 5
- [16] Jeong Mahn, Tak Jang Yeul, Lee Soonil *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696(21): 3
- [17] Kim Hyun-Sik, Heinz Nicholas A, Gibbs Zachary M *et al. Materials Today*[J], 2017, 20(8): 452
- [18] Duan Xingkai(段兴凯), Hu Konggang(胡孔刚), Ding Shifeng(丁时锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 759
- [19] Hao Feng, Qiu Pengfei, Tang Yunshan *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2016, 9(10): 3120
- [20] Xiao Ye, Yang Junyou, Jiang Qinghui *et al. J Mater Chem A*[J], 2014, 2(47): 20 288
- [21] Xiao Ye, Yang Junyou, Jiang Qinghui *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(47): 20 288
- [22] Zhuang Hualu, Pan Yu, Sun Fuhua *et al. Nano Energy*[J], 2019, 60(8): 57
- [23] Xing Tong, Liu Ruiheng, Hao Feng *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2017, 5(47): 12 619
- [24] Kim Eun Bin, Dharmiah Peyala, Shin Dongwon *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 703(6):14
- [25] Jaworski Christopher M, Kulbachinskii Vladimir, Heremans Joseph P. *Physical Review B*[J], 2009, 80(23): 308

Structures and Thermoelectric Properties of $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Thermoelectric Materials

Yang Mingjie, Ma Zhengqing, Wang Shiye, Lan Dian
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The p-type $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric materials with high ZT values were prepared by vacuum melting, ball milling, cold-pressing and ambient pressure sintering. The effects of Sn content on the crystal structure, microscopic appearance, thermoelectric properties for $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ materials were investigated. Result show that the crystal structure of $\text{Sn}_x\text{Bi}_{0.5-x}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric materials is rhombohedral; $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ based thermoelectric materials contain many nanostructure defects with adding alloying element Sn. The addition of the alloying element Sn can increase carrier concentration and DOS effective mass to improve the electrical conductivity and power factor (PF). While, the reduction in lattice thermal conductivity is attributed to the enhanced phonon scattering. Eventually, the power factor reaches $3.10 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}^2)^{-1}$, the lattice thermal conductivity is $0.358 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ and the ZT value is 1.25 at 300 K for $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. And at 300~400 K, the ZT values for the $\text{Sn}_{0.015}\text{Bi}_{0.485}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ are 1.25~1.33.

Key words: carrier concentration; phonon scattering; power factor; lattice thermal conductivity

Corresponding author: Ma Zhengqing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: clxmzq@csu.edu.cn