

PbSe-MnSe 纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能

张玉 吴立华 曾李骄开 刘叶烽 张继业 邢娟娟 骆军

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe-MnSe nano-composites

Zhang Yu Wu Li-Hua Zengli Jiao-Kai Liu Ye-Feng Zhang Ji-Ye Xing Juan-Juan Luo Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 107201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.107201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ba/Ag 双掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基热电氧化物热传输性能的影响

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

时效时间对 FeNiAlTa 形状记忆合金组织结构和性能的影响

Influence of aging time on mechanical properties and microstructures of FeNiAlTa shape memory alloy

物理学报.2013, 62(15): 158106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158106>

Sr 掺杂钙钛矿型氧化物 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的溶胶-凝胶制备及电阻率温度关系研究

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

喷射成型 FGH4095 静态再结晶组织特征

Microstructure of spray-formed FGH4095 after static recrystallization

物理学报.2012, 61(20): 208101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.208101>

PbSe-MnSe纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能*

张玉 吴立华 曾李骄开 刘叶烽 张继业 邢娟娟 骆军†

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

(2016年1月13日收到; 2016年2月25日收到修改稿)

相比于常见的热电材料PbTe, 另一种硫族铅化合物PbSe具有熔点高、Se储量更丰富等优势, 从而越来越受到科学界的关注. 本文采用熔融淬火结合快速热压烧结工艺制备了 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 纳米复合热电材料, 系统地研究了不同Mn含量对材料微纳结构、机械性能和热电性能的影响规律. 发现纳米复合样品中有面心立方结构的MnSe球状和薄层状析出物, 显微硬度得到显著增强. 少量固溶的Mn增加了能带简并度, 使功率因子提高, 球状析出物使声子散射增强、热导率降低, 体系的热电优值 ZT 得到优化; 但是当Mn含量更高时, 赛贝克系数趋于饱和, 连续析出物使晶格热导率反常增大, ZT 没有得到进一步改善. 通过进一步调节Na含量优化了载流子浓度, 获得了 $ZT = 0.65$ 的PbSe-MnSe纳米复合热电材料.

关键词: 纳米复合, 热电材料, PbSe

PACS: 72.20.Pa, 64.75.Nx, 81.40.Cd, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.65.107201

1 引言

热电材料是一种绿色的能量转换材料, 通过固体内部载流子输运实现热能和电能相互直接转换. 热电发电和制冷装置具有体积小、质量轻、噪音小、使用寿命长和无环境污染等优点^[1]. 利用工业余热和汽车尾气废热进行热电发电, 可以缓解目前能源短缺和环境污染问题, 但其实际应用受制于材料低的能量转换效率. 一般用热电优值 ($ZT = S^2T/(\rho\kappa)$) 来衡量热电材料的能量转换效率, 其中 S 为赛贝克系数, ρ 为电阻率, κ 为热导率, T 为绝对温度; 无量纲优值 ZT 越大, 能量转换效率越高^[2-5]. 为了获得高的 ZT , 可以通过增加 S , 降低 ρ 和 κ 来实现; 但是热电材料一般是重掺杂的窄带隙半导体^[6], S , ρ 和 κ 相互关联, 难以独立调控, 所以 ZT 很难大幅度提高. 近年来, 纳米和低维化的思路在热电材料中得到成功应用^[7-9], 显著提高了材料的热电优值. 事实上, 引入纳米-微米尺

度的微结构往往能够对声子输运和热导率产生显著效果, 包括热电材料中的纳米晶相和纳米析出物等^[10-15].

硫族铅化合物由于其独特的能带结构和物理化学性能, 一直广受科学家的青睐. 其中, PbTe基材料在中温区 (450—800 K) 具有优异的热电性能, 广泛用于空间特殊电源^[16], 也是有望应用于余热发电的热电材料之一. 能带简并^[17]、共振能级^[18]和纳米复合等^[19]方法使PbTe基材料的热电优值大幅度提升. 早期, PbTe-AgSbTe₂纳米复合物^[20]的热电优值达到了2.2, 促使纳米复合的思路在硫族铅化合物中逐渐应用. 近期, PbTe-SrTe纳米复合物^[21]的热电优值达到1.7, 进一步通过纳米-微米多尺度复合、宽频声子散射降低晶格热导率, 在915 K时其 ZT 也达到了2.2^[22]. 然而, Te元素在自然界中储量稀少, 价格昂贵, 这使得PbTe基热电材料难以大规模推广应用.

PbSe作为另一种硫族铅化合物, 具有和PbTe

* 国家自然科学基金 (批准号: 51371194, 51172276) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: junluo@shu.edu.cn

相同的NaCl岩盐型结构,能带结构相似,物理化学性能也接近^[23],而且PbSe比PbTe熔点高,适用于更高的工作温度.更重要的是Se储量比Te丰富,价格相对便宜,因此PbSe基热电材料具有研究和应用价值.但是,由于带隙更窄、热导率更高,PbSe的热电性能不如PbTe优异.目前对于PbSe基热电材料的研究仍相对较少:Parker等^[24]计算了PbSe的能带结构,结果表明重掺杂的p型PbSe具有较大的高温赛贝克系数,在1000 K左右, ZT 可能会达到2.Wang等^[25]在PbSe中掺入Na,在850 K时 ZT 达到了1.2,仅比Na掺杂的p型PbTe的 $ZT = 1.4$ 稍低^[26].最近,Wang等^[27]在p型 $Pb_{1-x}Sr_xSe$ 中调控轻空穴带和重空穴带的能量差,降低了能带简并温度,发现Sr含量为0.08时,在900 K左右 ZT 达到了1.5,是目前性能最好的p型PbSe基热电材料.Wang等^[28]还研究了n型Br掺杂PbSe基热电材料,在850 K左右, ZT 超过1.Zhang等^[29]在PbSe中掺入Al产生共振能级,在850 K左右 ZT 达到了1.3,是目前 ZT 最高的n型PbSe基热电材料.

理论计算表明,Mn元素在硫族铅化合物中能够降低价带的能带简并温度,从而较低温度时的赛贝克系数(S)和功率因子($F_P = S^2/\rho$)同时增加,对提高热电性能有利^[30];实验上,Mn掺杂PbTe展现出了高的热电优值,这与价带简并密切联系^[31].然而,Mn元素对PbSe体系热电材料电热运输和微结构的影响尚未有实验研究.本工作采用熔融淬火结合快速热压烧结工艺制备了一系列的 $Pb_{0.98-x}Mn_xNa_{0.02}Se$ ($0 \leq x \leq 0.12$)化合物,系统地研究了不同Mn含量对材料微纳结构、机械性能和热电性能的影响规律.纳米、微米尺度的富MnSe析出物呈现出球形和片状结构,材料的机械强度和热电性能都得到了提升.在此基础上,进一步调节Na含量,优化载流子浓度,获得的p型PbSe-MnSe纳米复合材料在710 K左右最高 ZT 为0.65.

2 实验部分

2.1 样品合成

将高纯Pb粒(99.999%),Se粒(99.999%),Mn片(99.98%),Na块(99.7%)按照化学计量比真空密封于石英管中,在1050 °C熔融24 h,再在500 °C保温120 h,淬火冷却得到锭体.用研钵将其研磨成粉,在真空热压炉中烧结,烧结温度、压力和时间分

别为500 °C,65 MPa和30 min,样品的致密度均达到95%以上.

2.2 样品表征

样品的物相通过粉末X射线衍射(XRD)确定,设备为日本理学公司生产的D/max-2200X射线衍射仪.样品的微结构用场发射扫描电镜SEM表征,型号为Zeiss Supra 55;微观元素分布则利用元素面或点能谱扫描(EDX)实现.块体样品的赛贝克系数 S 和电阻率 ρ 用日本ULVAC-RIKO公司生产的ZEM-3表征,保护气为高纯He气.热导率 κ 由公式 $\kappa = \lambda \times C_p \times d$ 计算,其中样品的热扩散系数 λ 用激光闪光法测量(Netzsch LFA457),比热 C_p 用差示扫描量热法测量(Netzsch DSC214),密度 d 通过阿基米德排水法测量.维氏硬度用上海泰明光学仪器有限公司生产的微观显微硬度计表征(型号HXD-1000 TMC/LCD).

3 结果与讨论

图1(a)为 $Pb_{0.98-x}Mn_xNa_{0.02}Se$ 样品热压烧结后的粉末XRD图.当 x 从0增加到0.04时,衍射峰逐渐右移,说明晶面间距和晶格常数逐渐减小.这是因为 Mn^{2+} 半径为0.8 Å,比 Pb^{2+} 半径1.2 Å要小,部分 Mn^{2+} 进入晶格取代了 Pb^{2+} ,减小了晶格常数.同时, $x = 0.04$ 时已经有面心立方MnSe第二相析出, $x > 0.04$ 时,衍射峰的位置基本不变.这表明Mn在PbSe中的固溶度应在0—0.04之间.图1(b)显示了精修之后的晶格参数,其随着掺杂量的变化也证实Mn的固溶度在0.04以内.图1(c)为PbSe-MnSe体系在富PbSe区的赝二元相图^[32],在500 °C时,MnSe在PbSe中的溶解度约为0.02,在室温附近,溶解度可能更低.因此,PbSe-MnSe在降温过程中MnSe作为第二相析出.

图2为 $x = 0.02$ 样品的背散射电子图像和元素扫描结果,在PbSe基体中同时出现了球状和薄层状纳米析出物,这些球状析出物的最小直径约为50 nm,最大直径可达微米量级;而薄层状析出物厚度和长度分别为50—100 nm和1—5 μm.能谱分析和元素扫描结果如图2(d)—(f)所示,确定了析出物为富MnSe相, $x = 0.02$ 样品中析出相的存在证实了MnSe在PbSe中的低溶解度.图3则显示了 $x = 0.06$ 样品的背散射电子图像和元素扫描

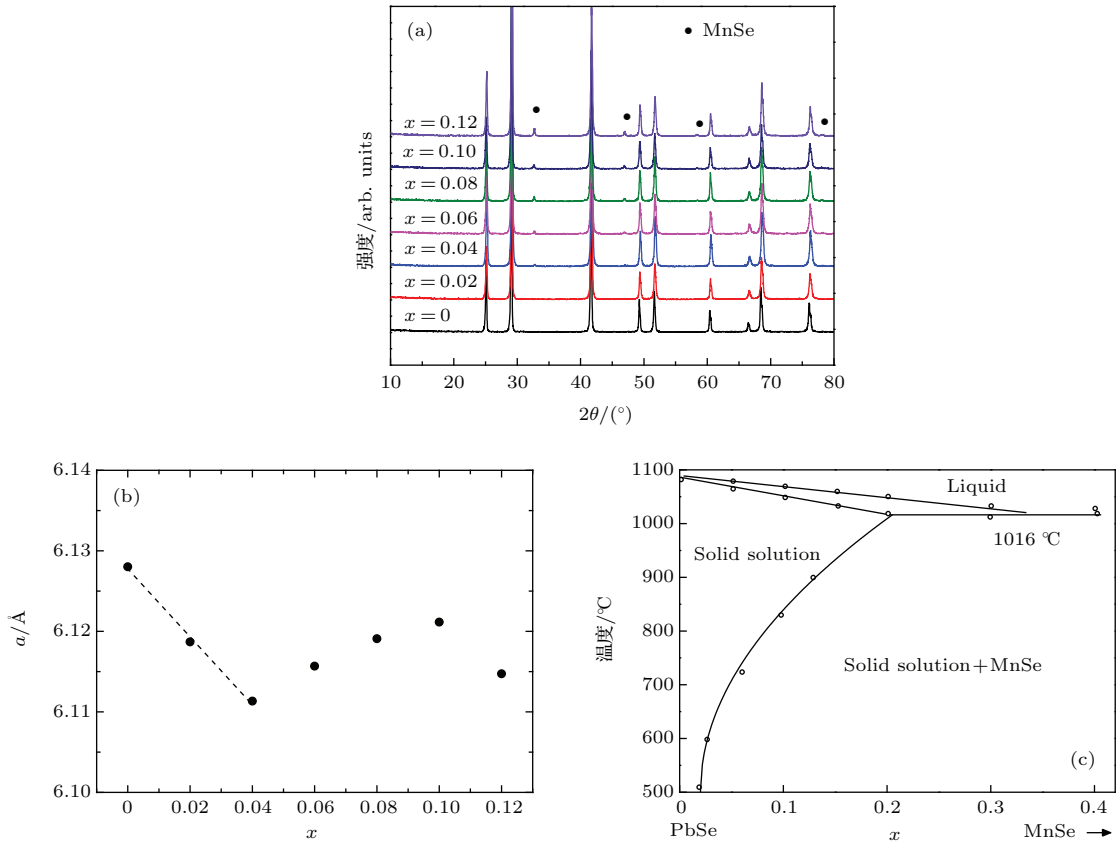


图1 (网刊彩色) (a) 热压后不同 Mn 含量 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 样品的 XRD 图谱; (b) 晶格参数随着 Mn 含量的变化图; (c) PbSe-MnSe 体系在富 PbSe 区的赝二元相图 [32]

Fig. 1. (color online) (a) XRD patterns for hot-pressed $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ with different Mn contents; (b) the Mn content dependent lattice parameters; (c) the pseudo-binary phase diagram for the PbSe-MnSe system near the PbSe -rich side [32].

结果,也证实了球状和薄层状纳米析出物的存在.随着 Mn 含量的增加,富 MnSe 球状析出物的数量进一步增多,析出物的尺寸仍在几十纳米到微米范围内,如图 3(a)和(b)所示.同时,薄层状 MnSe 析出物厚度在几十纳米,相邻层之间的距离接近 $1\ \mu\text{m}$.这种 PbSe-MnSe 层状交替结构类似于珠光体的微结构.因此, $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 样品具有两种形貌的 MnSe 纳米析出物,属于纳米复合热电材料.

本文利用微观显微硬度计测量了 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$) 样品的维氏硬度,每个组分样品测六次,取平均值,结果如表 1 所示.随 Mn 含量从 0 增加到 0.02, 0.06, 材料平均硬度逐渐增加了 16.6% 和 51.6%.这主要是因为样品中有纳米、微米级别的颗粒析出物和薄层状析出物,可以阻止位错和微裂纹扩散,所以材料的机械性能得到显著提高.纳米析出物的出现可以改善材料的机械性能,这对极端环境中工作的热电材料非常有利.

表 1 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$) 样品的平均维氏硬度

Table 1. Average Vickers hardness for $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0, 0.02, 0.06$) samples.

Mn 含量 x	0	0.02	0.06
平均硬度/HV	57.77	67.33	87.55

图 4 为 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 样品赛贝克系数 S 、电阻率 ρ 和功率因子 F_P 随温度 T 的变化曲线.图 4(a) 中所有样品赛贝克系数随温度 T 升高单调增加,符合金属或重掺杂非本征半导体特征.加入 Mn 后,赛贝克系数 S 增加,这表明少量固溶的 Mn 确实有提高能带简并度的效果.这可以用双价带模型来解释 [17,33]: 价带中存在轻带 L 和重带 Σ , L 中能谷简并度低, $N_v = 4$, Σ 中能谷简并度高, $N_v = 12$, 加 Mn 后, L 和 Σ 逐渐重合, N_v 逐渐增加,最大可以达到 16, 而 $m^* = N_v^{2/3} m_b^*$, $S = 8\pi^2 \kappa_B^2 m^* T [\pi / (3p)]^{2/3} (3eh^2)^{-1}$ [2], 态密度有

效质量 m^* 增加, 所以 S 增加. 当 $x = 0.02$ 时, 赛贝克系数 S 达到最大值; 当 $x > 0.02$ 时, 赛贝克系数基本不变. 这说明少量的 Mn 就可以使 m^* 增大, S 提高; 但由于固溶度的限制, 更多的 Mn 不能进入晶格, 从而能带价带顶的特征不再改变, 有效质量也保持恒定. 因此, Mn 在 PbSe 中的固溶度能够合理地解释赛贝克系数随 Mn 含量的变化规律.

图 4(b) 中 ρ 随温度 T 变化趋势与 S 随 T 变化趋势基本一致, 所有样品 ρ 均随 T 升高呈现增加趋势, 这也符合金属或重掺杂非本征半导体的输运行为. 加入少量 Mn 后, ρ 变大, 与有效质量 m^* 增大、迁移率 μ 下降密切相关; 同时, MnSe 第二相析出, 对载流子散射增强, 导致载流子迁移率 μ 降低, 所以电阻 ρ 增大. 即使电阻 ρ 增大, 如果 S 增加得足够大, $F_P = S^2/\rho$ 也会增加, 如图 4(c) 所示, $x = 0.02$ 的样品 F_P 在较大温区获得最大值. 同时, 在 500 K 以下, 加 Mn 后 F_P 增加; 500 K 以上, 加 Mn 对提高

F_P 优势不明显, 因为加 Mn 的好处主要是使能带简并温度降低, 将高温下好的热电性能向低温移动.

图 5 显示了样品总热导率和晶格热导率随温度变化的规律. 如图 5(a) 所示, 总热导率 κ 随 T 增加单调下降; 当 $x > 0$ 时, κ 均明显小于 $x = 0$ 样品的热导率, 这主要来源于电子热导率的大幅降低. 当 $x = 0.02$ 时, 热导率 κ 最低; 而当 $x > 0.02$ 时, κ 基本可以看作不变. 总热导率满足 $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$, 其中 κ_e 表示电子热导率, κ_L 表示晶格热导率. 其中, 电子热导率 κ_e 可以通过 Wiedemann-Franz 定律计算, 即 $\kappa_e = LT/\rho$, 其中 L 为 Lorenz 常数. 对于半导体热电材料, Lorenz 常数 L 可以表示为赛贝克系数的函数, 计算结果如图 5(b) 所示. 晶格热导率结果如图 5(c) 显示, $x = 0.02$ 的低热导率主要来源于低的晶格热导率; 而当 $x > 0.02$ 时, 晶格热导率反常上升. 这一反常现象在 PbTe-MnTe 等体系中

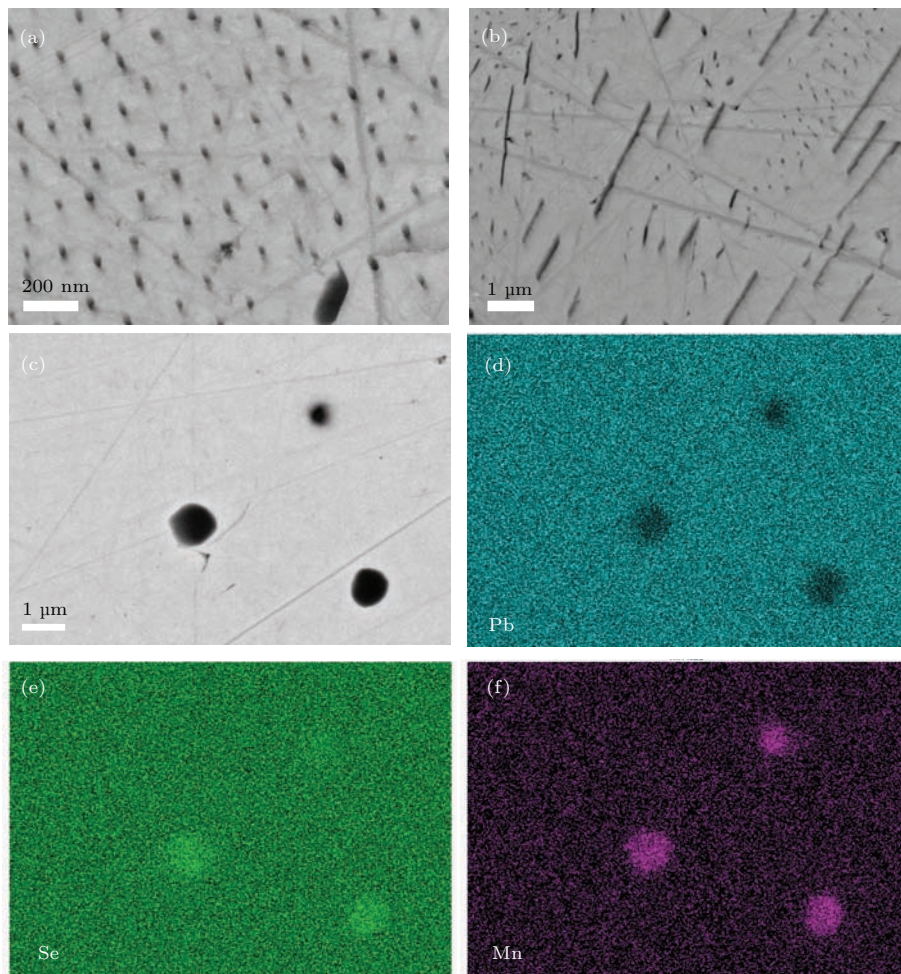


图 2 (网刊彩色) $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0.02$) 样品的背散射电子图像和元素扫描结果

Fig. 2. (color online) Back-scattered electron images and elemental mappings of Pb, Se and Mn for $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0.02$).

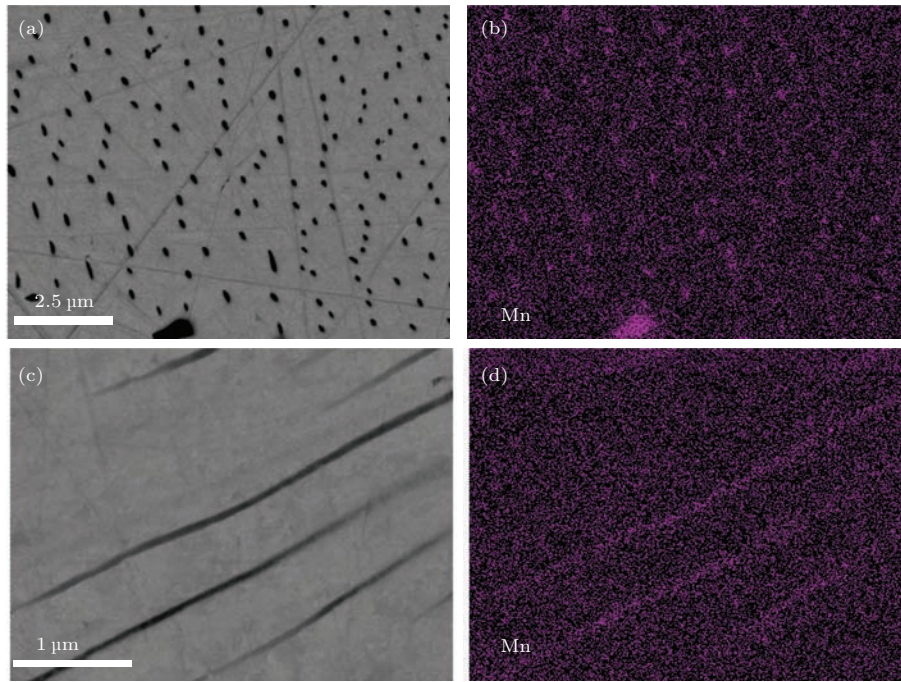


图3 (网刊彩色) $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0.06$) 样品的背散射电子图像和元素扫描结果

Fig. 3. (color online) Back-scattered electron images and elemental mappings of Mn for $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($x = 0.06$).

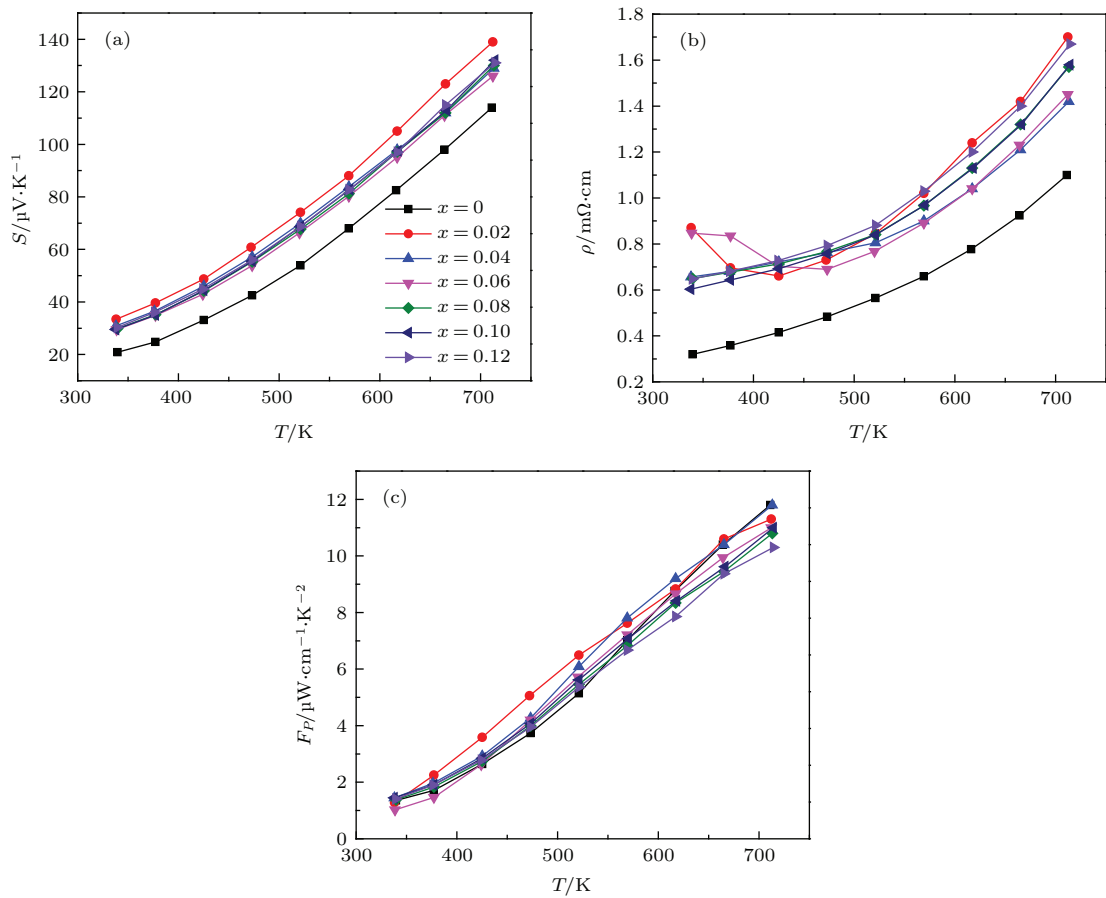


图4 (网刊彩色) $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 不同 Mn 含量样品 S , ρ 和 F_P 随温度 T 变化曲线 (a) 赛贝克系数 S ; (b) 电阻率 ρ ; (c) 功率因子 F_P

Fig. 4. (color online) Temperature dependent S , ρ , and F_P for $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ samples: (a) Seebeck coefficient S ; (b) resistivity ρ ; (c) power factor F_P .

也出现了^[34]. 可能原因是, $x = 0.02$ 时无序排列的纳米、微米尺度的颗粒析出物, 对声子散射作用很大, 此时晶格热导率 κ_L 最低, 同时 $x = 0.02$ 样品的 ρ 最大, $\kappa_e = LT/\rho$ 最小, 所以总热导率 κ 最低; 当 $x > 0.02$ 时, 析出物含量增加, 逐渐形成条状物, 此时的连续结构对声子和载流子传导反而有利^[35]. $x > 0.02$ 与 $x = 0.02$ 的样品相比, 晶格热导率 κ_L 和电子热导率 κ_e 均增加, 所以总热导率 κ 增加.

图5(d)为 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 材料热电优值 ZT 随温度 T 的变化曲线. $x = 0.02$ 样品的热电优值最高, 在 712 K, ZT 达到 0.52, 这来源于其 Seebeck系数的增加和热导率的下降. 随着 Mn 含量的进一步增大, 高温 ZT 则逐渐减小, 接近于 $x = 0$ 的样品. 但在接近室温时, $x > 0$ 的 ZT 仍比 $x = 0$ 要大, 这可能与 Mn 固溶后能带简并温度下降密切相关.

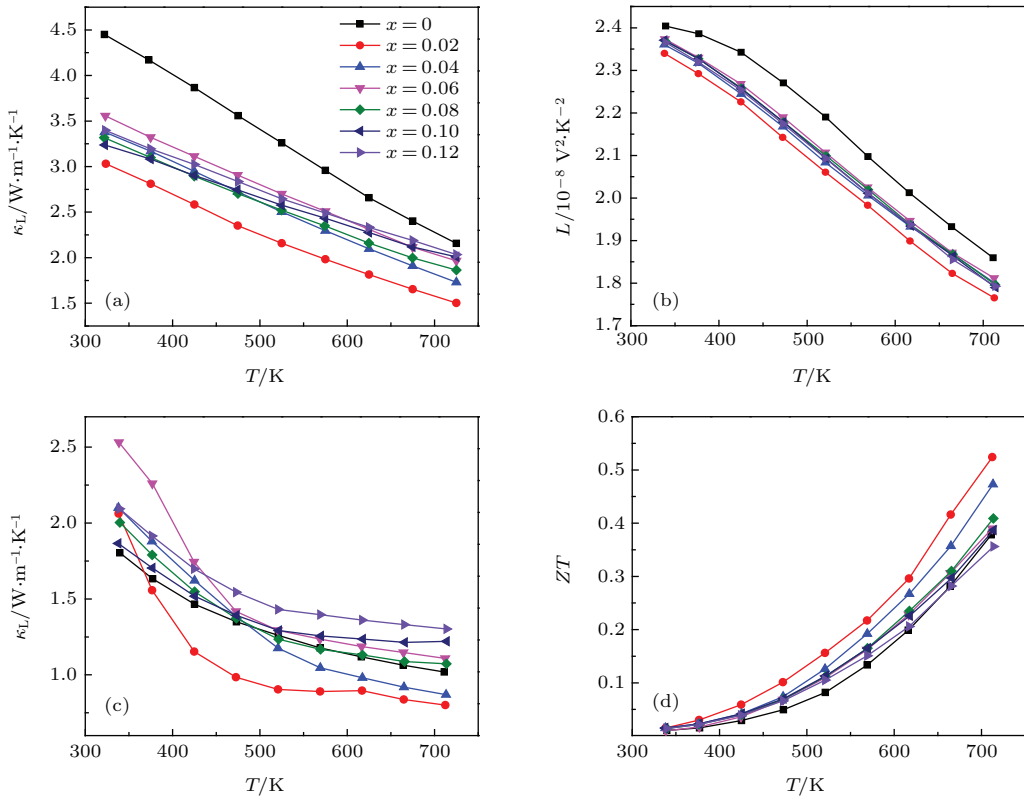


图5 (网刊彩色) $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 样品热导率 κ , κ_L , Lorenz 常数和热电优值随温度 T 的变化曲线 (a) 总热导率 κ ; (b) Lorenz 常数 L ; (c) 晶格热导率 κ_L ; (d) 热电优值 ZT
 Fig. 5. (color online) Temperature dependent thermal conductivity κ , κ_L , Lorenz number and figure of merit for $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ samples: (a) Total thermal conductivity κ ; (b) Lorenz number L ; (c) lattice thermal conductivity κ_L ; (d) figure of merit ZT .

一般而言, 热电优值高的热电材料的赛贝克系数 S 应大于 $160 \mu\text{V}/\text{K}$. 图4(a)中所有样品 S 均小于 $160 \mu\text{V}/\text{K}$, 例如 $x = 0$ 的样品在 700 K 左右, S 约为 $110 \mu\text{V}/\text{K}$, 这说明样品中载流子浓度 n 过高, S 和 ρ 偏小, 最终导致 F_P 偏小. 要想进一步提高 S , ρ , F_P , 可以通过减小 Na 的含量来降低载流子浓度. 因此, 针对性能最好的 $x = 0.02$ 的样品, 调节载流子浓度可能进一步优化其热电性能.

将 Na 含量调整为 0.7 mol% 后的热电性能如图6所示, 该图显示了 S , ρ , F_P , κ 和 ZT 随温度 T

的变化曲线. 从图6(a)—(c)中看到, S , ρ 和 F_P 都随温度 T 增加单调增加, 0.7%Na 样品比 2%Na 样品的 S , ρ 和 F_P 大, 这与 Na 含量降低有关, 说明通过优化载流子浓度确实提高了 F_P . 图6(d)中热导率 κ 随温度 T 升高单调下降, 0.7%Na 样品的热导率 κ 低, 主要是因为前者载流子浓度低导致电子热导率低, 所以总热导率 κ 降低. 如图6(e)所示, ZT 随 T 上升单调增加, 0.7%Na 样品比 2%Na 样品的 ZT 高, 在 710 K, ZT 达到 0.65, 这主要来源于前者功率因子的增加和热导率的下降.

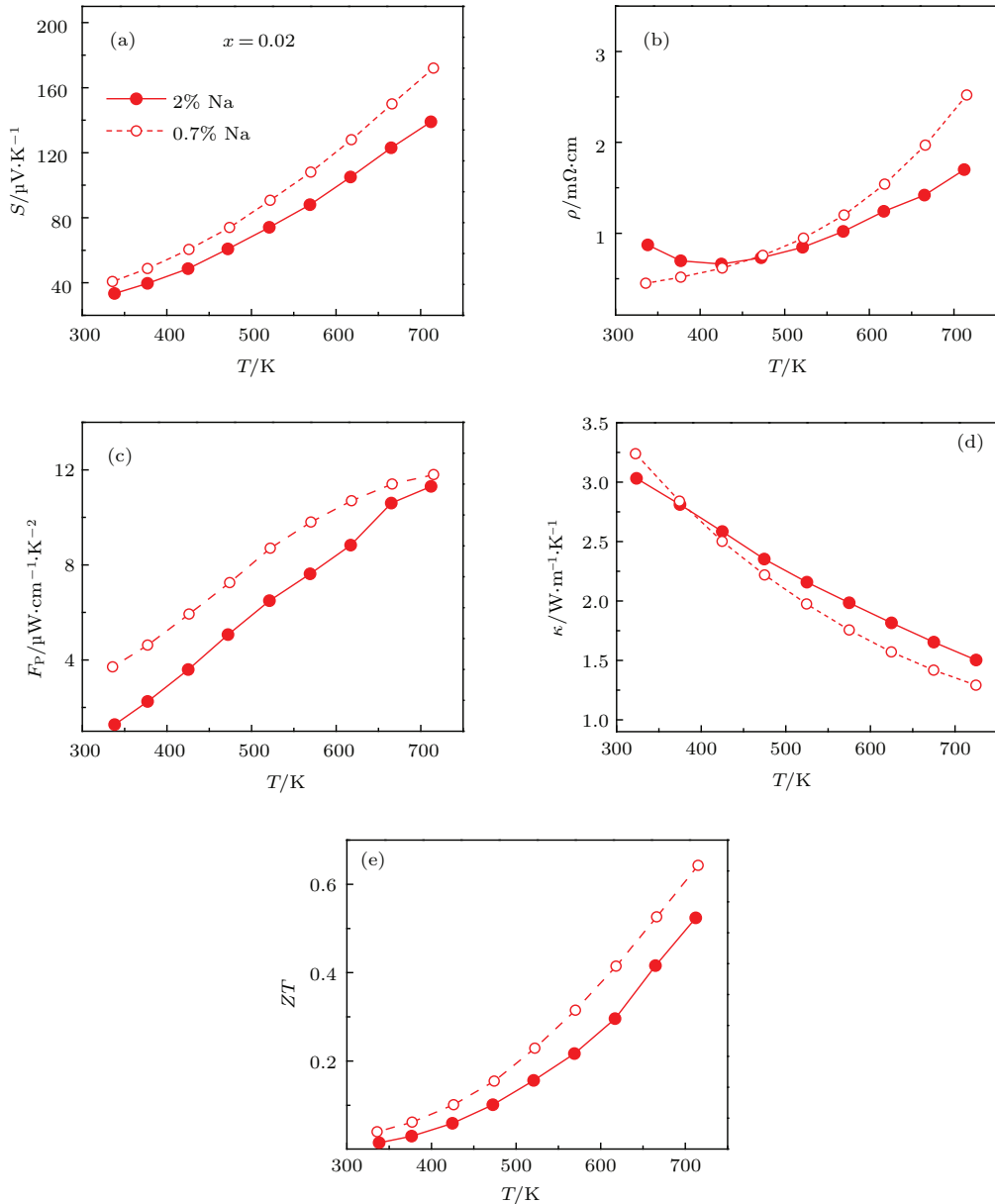


图6 相同Mn含量($x = 0.02$)、不同Na含量(2%和0.7%)样品的 S , ρ , F_P , κ 和 ZT 随温度 T 变化曲线 (a) 赛贝克系数 S ; (b) 电阻率 ρ ; (c) 功率因子 F_P ; (d) 总热导率 κ ; (e) 热电优值 ZT

Fig. 6. Temperature dependent S , ρ , F_P , κ and ZT for the $x = 0.02$ sample with different Na content (2% and 0.7%): (a) Seebeck coefficient S ; (b) resistivity ρ ; (c) power factor F_P ; (d) total thermal conductivity κ ; (e) figure of merit ZT .

4 结 论

本文采用熔融淬火结合快速热压烧结工艺, 按照化学计量比制备了一系列的 $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ 纳米复合样品. 由于Mn在PbSe中的固溶度较低, 纳米复合样品中有面心立方结构的MnSe球状和薄层状析出物, 显微硬度得到显著增强. 当Mn含量 x 为0.02时, 少量固溶

的Mn通过增加能带简并度提高了功率因子, 同时, MnSe球状析出物有效散射声子, 晶格热导率最低, 材料的热电性能因此最好. 当Mn含量进一步增大时, 赛贝克系数趋于饱和, 连续析出物使晶格热导率反常增大, ZT 没有进一步改善. 针对热电性能最好, Mn含量 x 为0.02的样品, 通过进一步调节Na含量优化了载流子浓度, 使体系的功率因子增加, 热导率下降, 最终获得了 $ZT = 0.65$ 的PbSe-MnSe纳米复合热电材料.

参考文献

- [1] Shi X, Xi L, Yang J, Zhang W, Chen L 2011 *Physics* **40** 710
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [3] Liu W, Jie Q, Kim H S, Ren Z 2015 *Acta Mater.* **87** 357
- [4] Zhang X, Zhao L D 2015 *J. Materiomics* **1** 92
- [5] Yang J, Yip H L, Jen A K Y 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 549
- [6] Ioffe A 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Limited)
- [7] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [8] Zhang F, Zhu H T, Luo J, Liang J K, Rao G H, Liu Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7232 (in Chinese) [张帆, 朱航天, 骆军, 梁敬魁, 饶光辉, 刘泉林 2010 物理学报 **59** 7232]
- [9] Chen L, Xiong Z, Bai S 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 561
- [10] Li L L, Qin X Y, Liu Y F, Liu Q Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 067202
- [11] Wang S F, Yan G Y, Chen S S, Bai Z L, Wang J L, Yu W, Fu G S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037302
- [12] Kim S I, Lee K H, Mun H A, Kim H S, Hwang S W, Roh J W, Yang D J, Shin W H, Li X S, Lee Y H 2015 *Science* **348** 109-14
- [13] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287
- [14] Wu Z H, Xie H Q, Zhai Y B, Gan L H, Liu J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 034402
- [15] Liu Y, Li H J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 047202
- [16] Bennett G L 1995 in Rowe DM ed. *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton, US: CRC Press) pp 515-537
- [17] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [18] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [19] Kanatzidis M G 2009 *Chem. Mater.* **22** 648
- [20] Hsu K F, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck J S, Uher C, Hogan T, Polychroniadis E, Kanatzidis M G 2004 *Science* **303** 818
- [21] Biswas K, He J, Zhang Q, Wang G, Uher C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2011 *Nat. Chem.* **3** 160
- [22] Biswas K, He J, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [23] Ravich Y I 1970 *Semiconducting Lead Chalcogenides* (New York: Springer Science & Business Media)
- [24] Parker D, Singh D J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035204
- [25] Wang H, Pei Y, LaLonde A D, Snyder G J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1366
- [26] Pei Y, LaLonde A, Iwanaga S, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2085
- [27] Wang H, Gibbs Z M, Takagiwa Y, Snyder G J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 804
- [28] Wang H, Pei Y, LaLonde A D, Snyder G J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** 9705
- [29] Zhang Q, Wang H, Liu W, Wang H, Yu B, Zhang Q, Tian Z, Ni G, Lee S, Esfarjani K 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5246
- [30] Tan X, Shao H, Hu T, Liu G Q, Ren S F 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 095501
- [31] Pei Y, Wang H, Gibbs Z M, LaLonde A D, Snyder G J 2012 *NPG Asia Materials* **4** e28
- [32] Kiyosawa T, Takahashi S, Koguchi N 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 5303
- [33] Pei Y, Wang H, Snyder G 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [34] Rogacheva E I, Krivulkin I M 2001 *Fiz. Tverd. Tela.* **43** 1000
- [35] Rogacheva E I 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1579

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe-MnSe nano-composites*

Zhang Yu Wu Li-Hua Zengli Jiao-Kai Liu Ye-Feng Zhang Ji-Ye
Xing Juan-Juan Luo Jun[†]

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 13 January 2016; revised manuscript received 25 February 2016)

Abstract

Thermoelectric materials can generate electricity by harnessing the temperature gradient and lowering the temperature through applying electromotive force. Lead chalcogenides based materials, especially PbTe-based ones, have shown extremely high thermoelectric performance. PbSe has a similar crystal structure and band structure to PbTe. Compared with the commonly-used PbTe, PbSe possesses a high melting point and has an abundant reserve of Se, making it attractive to high temperature thermoelectric applications. It has been theoretically proposed that Mn-doping in lead chalcogenide should be able to lower the temperature of band degeneracy, and experimental evidences have been represented in Mn-PbTe. However, such an experimental study as well as the investigations of influences of Mn on microstructure, mechanical, electrical and thermal properties has not been conducted in Mn-PbSe. In this work, $\text{Pb}_{0.98-x}\text{Mn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) materials are prepared by the melting-quenching techniques combined with rapid hot-press sintering. Effects of Mn doping on the microstructures, mechanical and thermoelectric properties of PbSe samples are systematically studied. The refined lattice parameters from X-ray powder diffraction patterns show that the solubility of Mn in the matrix is in a range from 0 to 0.04. The back-scattered electron images and elemental maps reveal that the MnSe-rich impurity phases exist in the PbSe matrix, which makes the PbSe-MnSe system a nano-composite system. $\text{Pb}_{0.96}\text{Mn}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ has also such microstructures, implying that the solubility of Mn should be below 0.02. Cubic-phase MnSe-rich precipitates have the sizes ranging from 50 nanometers to 1–5 micrometers. They are well dispersed in the PbSe-rich matrix, as round or layered microstructures. The mechanical properties of the nanocomposites can be determined by micro-hardness measurements. Interestingly, the average Vickers hardness values of the PbSe-MnSe nanocomposites are significantly improved, which are 16.6% and 51.6% harder respectively in $x = 0.02$ and 0.06 samples than those of pristine PbSe. Smaller Mn content can optimize the figure of merit ZT due to the band convergence and additional phonon scattering by precipitates, while higher Mn content has little influence on ZT because of the saturated Seebeck coefficient and anomalous increase in lattice thermal conductivity. As a result, the highest figure of merit is 0.52 at 712 K, which is achieved in the $\text{Pb}_{0.96}\text{Mn}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{Se}$ sample. By further adjusting the Na content from 2% to 0.7%, the carrier concentration is optimized. Thus, the Seebeck coefficient and power factor become higher. A figure of merit of 0.65 is achieved at 710 K in the PbSe-MnSe nano-composite with a nominal composition of $\text{Pb}_{0.973}\text{Mn}_{0.02}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$. We suggest that further optimizing the electrical properties may achieve a higher thermoelectric performance in the PbSe-MnSe system.

Keywords: nano-composites, thermoelectric materials, PbSe

PACS: 72.20.Pa, 64.75.Nx, 81.40.Cd, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.65.107201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51371194, 51172276).

† Corresponding author. E-mail: junluo@shu.edu.cn