

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

袁国才 陈曦 黄雨阳 毛俊西 禹劲秋 雷晓波 张勤勇

Comparative study of thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} doped by Ag or Li

Yuan Guo-Cai Chen Xi Huang Yu-Yang Mao Jun-Xi Yu Jin-Qiu Lei Xiao-Bo Zhang Qin-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 117201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190247

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微波低温制备Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6-y}Biy热电材料的传输机理

Thermoelectric transport mechanism of Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6-y}Biy prepared by low-temperature microwave reaction

物理学报. 2015, 64(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.64.247302>

Al, Fe, Mg掺杂Li₂MnSiO₄的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped Li₂MnSiO₄

物理学报. 2015, 64(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087101>

具有本征低晶格热导率的硫化银快离子导体的热电性能

Thermoelectric properties of Ag₂S superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity

物理学报. 2019, 68(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190073>

Mg₂Si化合物在静水压下的电子输运性能研究

Electron transport properties of Mg₂Si under hydrostatic pressures

物理学报. 2015, 64(7): 077103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077103>

Mg-Sn-Si系合金的热力学基础及合金相演变过程分析

Study on thermodynamics basic and alloy phase evolution of Mg-Sn-Si magnesium alloy

物理学报. 2015, 64(6): 066401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.066401>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} 掺杂 Ag 和 Li 的热电性能对比*袁国才¹⁾ 陈曦²⁾ 黄雨阳²⁾ 毛俊西¹⁾
禹劲秋¹⁾ 雷晓波¹⁾ 张勤勇^{1)2)†}

1) (西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

2) (西华大学西华学院, 成都 610039)

(2019年2月25日收到; 2019年4月4日收到修改稿)

采用两步固相法合成了物相均匀的 Mg_{2(1-x)}Ag_{2x}Si_{0.3}Sn_{0.7} ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 和 Mg_{2(1-y)}Li_{2y}Si_{0.3}Sn_{0.7} ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 热电材料, 测试了室温物理性能和室温至 773 K 的热电性能, 研究了不同掺杂剂的固溶度、微观结构、载流子浓度、电性能和热输运. X 射线衍射图谱和扫描电子显微镜图像显示掺杂 Ag 和 Li 的固溶度分别为 $x = 0.03$ 和 $y = 0.06$. 根据单抛物线模型, p 型的 Mg_{2(1-x)}Ag_{2x}Si_{0.3}Sn_{0.7} 和 Mg_{2(1-y)}Li_{2y}Si_{0.3}Sn_{0.7} 的有效质量为 $1.2m_0$. 对比结果表明: 掺杂 Ag 或 Li 的最大载流子浓度分别达到 $4.64 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $15.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 掺杂 Li 元素的样品有较高的固溶度、较高的载流子浓度和较高的功率因子 PF 约为 $1.62 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$; 掺杂 Li 元素样品中较高的载流子浓度能够有效抑制双极效应, 显著降低双极热导率; Mg_{1.92}Li_{0.08}Si_{0.3}Sn_{0.7} 的最大 ZT 值 0.54, 比 Mg_{1.9}Ag_{0.1}Si_{0.3}Sn_{0.7} 的最大 ZT 值 0.34 提高了大约 58%. 根据 Callaway 理论, 由于质量场波动和应变场波动增强声子散射, 掺杂 Ag 和 Li 元素样品的晶格热导率比未掺杂样品明显降低.

关键词: Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}, 热电性能, 掺杂, 晶格热导率

PACS: 72.20.Pa, 85.80.Fi, 74.25.fg

DOI: 10.7498/aps.68.20190247

1 引言

热电材料是一种可以将热能和电能直接相互转化的功能材料. 因为没有运动部件、体积小和使用寿命长, 热电器件受到了人们的广泛关注. 热电材料的转换效率用无量纲的优值 ZT 衡量, 定义为 $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_e + k_L + k_{Bi})$, 其中 σ , S , T , k_e , k_L 和 k_{Bi} 分别表示电导率、塞贝克系数、绝对温度、电子热导率、晶格热导率和双极热导率^[1-5]. 可见, ZT 值与功率因子 ($PF = \sigma S^2$) 成正比. 一般提高功率因子的方法包括增加能带筒并^[6,7]、调节有效质

量^[8,9]、能带过滤^[10,11]、提高迁移率^[12]、引入共振能级^[13,14] 和优化载流子浓度^[15-17] 等.

随着化石燃料的枯竭和地球环境的日益恶化, 环境友好的 Mg₂Si 基热电材料引起了人们的广泛兴趣^[18-21]. 通过第一性原理模拟, 人们研究了 Mg₂(Si, Sn)^[22] 和 Mg₂(Ge, Sn)^[23] 材料中载流子浓度及不同掺杂剂^[24-26] 对热电输运的影响. 通过实验, 人们发现 n 型掺杂剂 Al, La, Bi 和 Sb^[27-30] 和 p 型掺杂剂 Ga, Na, Li 和 Ag 等能够有效优化 Mg₂(Si, Sn) 材料的载流子浓度^[31-34]. 这些研究表明, 不同的掺杂剂能够显著影响 Mg₂Si 基热电材料的热电性能.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51572226)、四川省科技支撑计划 (批准号: 2015GZ0060) 和国家创新创业训练项目 (批准号: 201710623) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangqy@mail.xhu.edu.cn

本文在 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的 Mg 位分别掺杂了 Ag 和 Li, 使 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 从 n 型半导体转变成 p 型半导体. 在对比 Ag 掺杂和 Li 掺杂的样品物性测试中发现, Li 掺杂样品有较高的载流子浓度, 没有出现明显的双极效应. 采用 Callaway 模型分析电热输运表明, 掺杂能增强声子散射. 其中 Ag 原子和 Li 原子对样品的质量场波动散射和应变场波动散射有不同的作用.

2 实验方法

$\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 采用 Mg 粉 (纯度 98.5%)、Li 块 (纯度 99%)、Ag 粉 (纯度 99%)、Si 粉 (纯度 99.99%) 和 Sn 粉 (纯度 99.99%) 为原材料. 为了补偿制备过程中 Mg 的缺失, Mg 元素过量了 5 wt.%. 首先, 在手套箱 (氧含量和水含量均不超过 0.1 ppm) 中将混合均匀的原料密封在石墨坩埚中. 石墨坩埚被放置于连续通入 Ar 气 (纯度 99.99%) 的管式炉中进行两步固相反应, 即分别在 873 K 和 973 K 加热 24 h^[30]. 获得的材料被球磨成粉末, 放入直径 12.7 mm 的石墨模具快速热压, 并在 873 K 保温 5 min. 将烧结的样品制备成合适的形状用于物相分析、结构表征和物性测试.

X 射线衍射数据采用德国布鲁克公司 D2 型号 X 射线衍射仪 (XRD) 收集. 微观形貌图像由美国 FEI 公司 QUANTA FEG 250 扫描电镜 (SEM) 获得. 采用德国耐驰公司的 LFA-457 激光热导分析仪测试热扩散系数 D 和比热容 C_p , 并计算获得热导率 ($\kappa = D\rho C_p$), 其中密度 ρ 由阿基米德排水法测得. 应用日本 Ulvac-riko 公司 ZEM-3 同时测量电导率和泽贝克系数, 测试温度范围均为室温至 773 K. 霍尔系数 R_H 通过范德堡 (van der Pauw) 原理在 1.5 T 磁场中测量得到. 载流子浓度根据 $p = 1/(eR_H)$ 计算得到, 其中 e 为电子电荷量. 迁移率根据 $\mu = \sigma R_H$ 计算获得.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

$\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的 XRD 图谱和晶格常数如图 1 所示. 可以看出,

$\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 化合物是 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 组成的间隙固溶体 (图 1(a) 和图 1(c)), 都有相同的反萤石立方体结构 (空间点群 $Fm\bar{3}m$). 掺杂 Ag 元素和掺杂 Li 元素的样品与 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的所有衍射峰均一一对应. 随着掺杂量增加, 没有出现明显的第二相, 也没有 MgO 等杂质的物相. 在图 1(b) 中, 样品的晶格常数随 x 含量先增加后略有降低, 表明固溶 Ag 含量最多的样品为 $\text{Mg}_{1.94}\text{Ag}_{0.06}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$. 在图 1(d) 中, 除了 $y = 0.08$ 样品, 样品的晶格常数随 y 含量几乎没有变化, 表明固溶 Li 含量最多的样品为 $\text{Mg}_{1.88}\text{Li}_{0.12}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$.

3.2 微观结构分析

图 2 是 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$, $\text{Mg}_{1.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 和 $\text{Mg}_{1.92}\text{Li}_{0.08}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 样品的断口微观形貌图. 在图 2(a)—(c) 中, 断口的 SEM 显示为无孔的样品, 表明样品具有较高的密度. 根据阿基米德法测量的密度达到理论密度的 95% 以上. 在图 2(d) 中, $\text{Mg}_{1.92}\text{Li}_{0.08}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的背散射图像显示在分辨率极限内样品中元素分布均匀. 这与 Yin 等^[35] 通过相同方法制备 n 型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 热电材料的结果接近.

3.3 热电性能及讨论

$\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 在室温的物理参数见表 1. 根据单抛物能带模型 (SPB), 输运参数表达式为^[36]

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{[(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)]}{[(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)]} - \eta \right], \quad (1)$$

$$F_i(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^i}{1+e^{x-\eta}} dx, \quad (2)$$

$$\eta = E_F / (k_B T), \quad (3)$$

$$p = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta), \quad (4)$$

其中 k_B , $F_i(\eta)$, η , h 分别为玻尔兹曼常数、费米积分、简约费米和普朗克常数. 当声学声子为主要散射机制时, 散射因子 $r = -1/2$.

在表 1 中, 未掺杂的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 为 n 型半导体, 掺杂 Ag 元素和掺杂 Li 元素后样品转变为 p 型半导体. 在相同掺杂浓度时, 掺杂 Li 元素样品的载流子浓度高于掺杂 Ag 元素的载流子浓度, 其

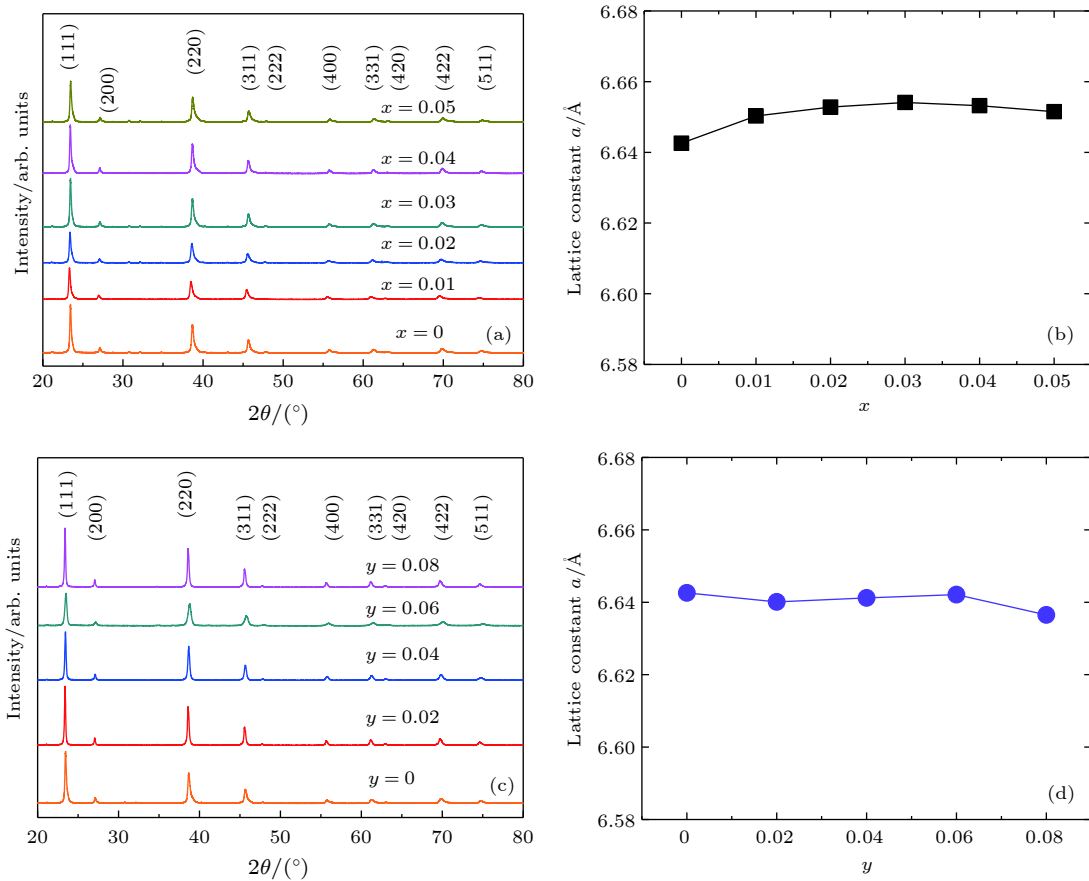


图 1 $Mg_{2(1-x)}Ag_{2x}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 和 $Mg_{2(1-y)}Li_{2y}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$) 的 XRD 图谱 (a), (c) 与晶格常数 (b), (d)
 Fig. 1. XRD patterns (a), (c) and lattice constant (b), (d) of $Mg_{2(1-x)}Ag_{2x}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) and $Mg_{2(1-y)}Li_{2y}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$).

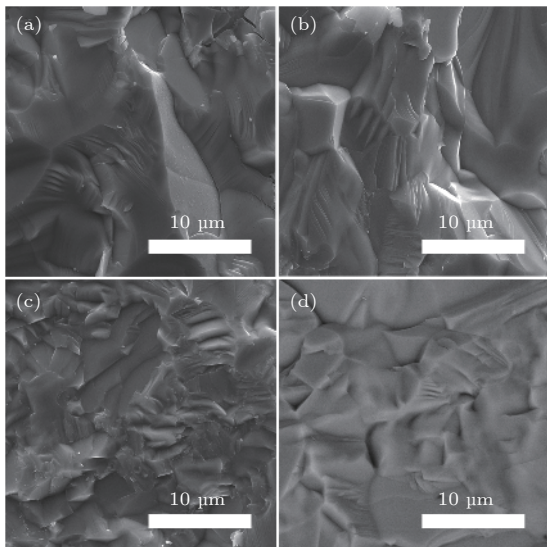


图 2 (a), (b), (c) 分别为 $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, $Mg_{1.9}Ag_{0.1}Si_{0.3}Sn_{0.7}$, $Mg_{1.92}Li_{0.08}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ 的 SEM 图像; (d) $Mg_{1.92}Li_{0.08}Si_{0.3}Sn_{0.7}$ 的背散射图像

Fig. 2. (a), (b) and (c) are SEM images of $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, $Mg_{1.9}Ag_{0.1}Si_{0.3}Sn_{0.7}$, and $Mg_{1.92}Li_{0.08}Si_{0.3}Sn_{0.7}$; (d) the back scattered electron image of $Mg_{1.92}Li_{0.08}Si_{0.3}Sn_{0.7}$.

中主要原因可能是不同的掺杂剂 Ag 与 Li 的电离能不同 [33,37]. 图 3 是 Seebeck 系数 S 与载流子浓度 p 之间的 Pisarenko 关系图. 在图 3 中, 在 $Mg_2(Si, Sn)$ 和 $Mg_2(Ge, Sn)$ 中掺杂 p 型掺杂剂的所有材料的有效质量大约为 $1.2m_0$. 根据文献报道, 在 $Mg_2(Si, Sn)$ 和 $Mg_2(Ge, Sn)$ 中掺杂 Ag, Li, Ga 和 Na 没有改变材料的能带结构, 可以用 SPB 模型来描述其电热输运 [32,37–39]. 但是, Zhang 等 [33] 使用两步固相法和等离子活化烧结制备的掺杂 Li 的 $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ 显示不同掺杂浓度有效质量不同. Tang 等 [34,40] 使用熔纺和等离子放电烧结合成的掺杂 Li 和 Ag 元素的 $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ 的有效质量分别约为 $1.5m_0$ 和 $1m_0$. 在本文中, 采用两步固相法和热压合成的掺杂 Li 和 Ag 的 $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ 的有效质量约为 $1.2m_0$. de Boor 等 [37] 分析指出, Li 掺杂的样品的迁移率发生变化主要是不同制备方法对热电材料产生的影响. $Mg_2(Si, Sn)$ 和 $Mg_2(Ge, Sn)$ 不同的制备方法形成的晶粒大小、固溶区间、杂质和晶界影响了载流子的散射 [18,20,21,39]. 此外,

表 1 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$) 在 300 K 的物理参数
Table 1. Physical parameters of $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) and $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$) at 300 K.

Composition	$\sigma/10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	$R_{\text{H}}/\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$	$p/10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$S/\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	$m^*(m_0)$
$x = 0$	0.15	-3.22	-0.19	48.3	-458.0	1.6
$x = 0.01$	3.48	0.135	4.64	46.8	154.7	1.2
$x = 0.02$	3.33	0.173	3.60	57.7	166.4	1.1
$x = 0.03$	3.73	0.186	3.35	69.5	163.8	1.0
$x = 0.04$	3.11	0.155	4.03	48.2	160.6	1.1
$x = 0.05$	3.62	0.153	4.09	53.7	154.7	1.1
$y = 0.02$	11.20	0.056	11.10	63.1	90.7	1.0
$y = 0.04$	9.65	0.044	14.00	42.8	91.3	1.2
$y = 0.06$	13.14	0.042	14.70	55.8	82.2	1.1
$y = 0.08$	9.74	0.041	15.10	40.2	83.9	1.2

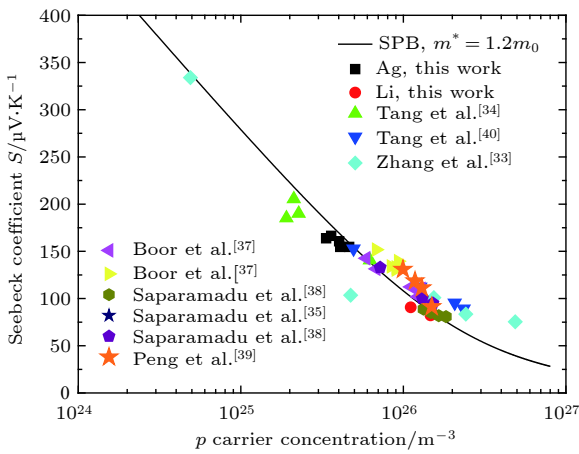


图 3 Seebeck 系数 S 与载流子浓度 p 之间的 Pisarenko 关系
Fig. 3. The Pisarenko plot between Seebeck coefficient S and carrier concentration p .

我们从图中仍然可以发现, 多数样品的有效质量集中在 $1.2m_0$, 表明 SPB 模型仍然对 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 和 $\text{Mg}_2(\text{Ge}, \text{Sn})$ 有指导性作用.

$\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的电性能与温度的关系图如图 4 所示. 图 4(a) 中, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂 Ag 元素后, 电导率显示增加. 在 500 K 左右, 由于本征热激发而明显出现混合导电现象, 电导率从随温度下降趋势转变为上升趋势. 图 4(d) 中, 掺杂 Li 元素的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的电导率显著增加, 随着温度升高, 电导率呈现下降趋势, 没有出现明显的混合导电现象. 在图 4(b) 中, 掺杂 Ag 的样品的 Seebeck 系数显示为正值. Seebeck 系数随着温度升高先上升后下降, 在 500 K 左右出现显著的混合导电现象. 在图 4(e) 中, 掺杂 Li 的样品的 Seebeck 系数随着温度升高而增加. 在 773 K 时, $\text{Mg}_{1.96}\text{Li}_{0.04}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 样品的 Seebeck

系数最大值达到 $169 \mu\text{V}/\text{K}$. 在图 4(c) 中, $\text{Mg}_{1.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的功率因子在 473 K 时达到最大值 $1.08 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 在图 4(f) 中, $\text{Mg}_{1.96}\text{Li}_{0.04}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的功率因子在 673 K 时达到最大值 $1.62 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 结果显示, 掺杂 Li 的样品没有明显的混合导电现象, 而且功率因子比掺杂 Ag 的样品高了约 50%, 这主要是因为掺 Li 样品具有较高载流子浓度.

图 5(a) 是 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的热导率随温度变化的关系图. 随着温度升高, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 样品和掺杂 Ag 样品的热导率先降低然后显著增加. 在图 5(d) 中, 掺杂 Li 样品的热导率随着温度升高先降低然后呈现略微上升的趋势. 根据 Wiedemann-Franz 法则, 晶格热导率与双极热导率之和的计算方程为 [41]:

$$\kappa_{\text{L}} + \kappa_{\text{Bi}} = \kappa - L\sigma T, \quad (5)$$

$$L = \left(\frac{k_{\text{B}}}{e}\right)^2 \left[\frac{(r + 7/2) F_{r+5/2}(\eta)}{(r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta)} - \left[\frac{(r + 5/2) F_{r+3/2}(\eta)}{(r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \right], \quad (6)$$

其中 L 为洛伦兹常数, 单位为 $\text{W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$. 在图 5(b) 中, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 样品和掺杂 Ag 样品出现明显的双极效应, 双极热导率在高温时比室温的晶格热导率高. 掺杂 Ag 后, 双极效应温度比 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 样品的双极效应温度略有提高. 在图 5(e) 中, 掺杂 Li 的样品明显地提高了双极效应温度, 并且显著地抑制了双极效应. 在图 5(c) 中, $\text{Mg}_{1.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 在 623 K 的最大 ZT 值达到 0.34, 比 Tang 等 [34] 的结果降低了约 24%, 其原因可能是 Tang 等掺杂

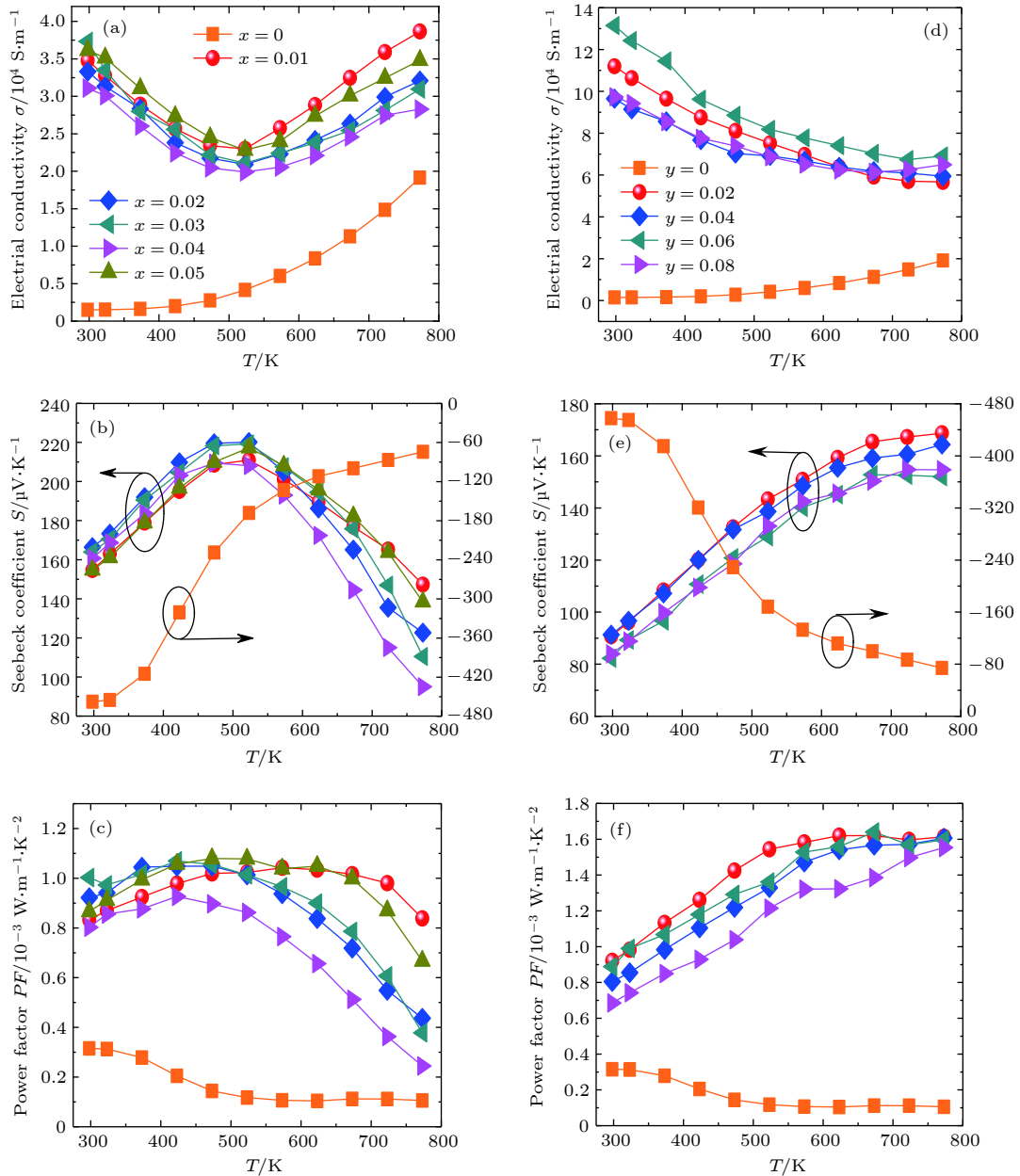


图 4 (a)–(f) $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$) 的电导率、Seebeck 系数和功率因子与温度的关系

Fig. 4. The temperature dependence of (a), (d) electrical conductivity, (b), (e) Seebeck coefficient and (c), (f) power factor for $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) and $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$).

Ag 样品拥有较高的载流子浓度 ($6.23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)。在图 5(f) 中, $\text{Mg}_{1.92}\text{Li}_{0.08}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 在 773 K 的最大 ZT 值达到 0.54, 比 Zhang 等^[33] 报道的结果提高了约 8%。图 5 中的对比结果显示, 掺杂 Li 元素能够有效抑制双极效应, 并且掺杂 Li 元素的 ZT 值比掺杂 Ag 元素的 ZT 值提高了大约 58%。

根据 Callaway 理论, 如果只考虑 Umklapp 散射和点缺陷声子散射, 掺杂样品的晶格热导率

κ_L 和未掺杂样品的晶格热导率 κ_L^P 之比可以表示为^[42,43]:

$$\frac{\kappa_L}{\kappa_L^P} = \frac{\tan^{-1}(u)}{u}, \quad (7)$$

$$u^2 = \frac{\pi^2 \theta_D \Omega}{h v^2} \kappa_L^P \Gamma, \quad (8)$$

这里 u , θ_D , Ω , h , v 和 Γ 分别是无序尺度因子、德拜温度、单位原子体积、普朗克常数、平均声速和

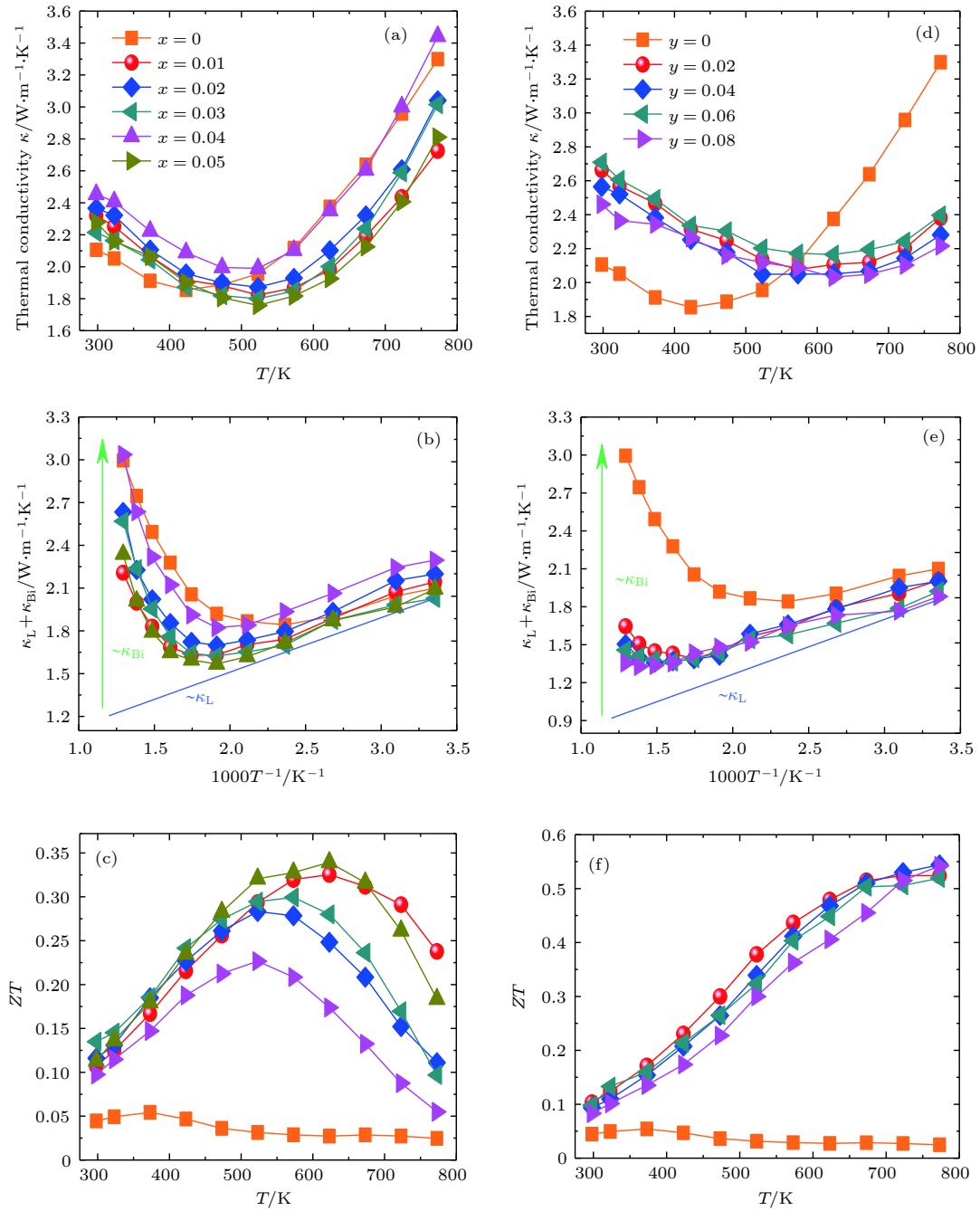


图 5 (a)–(f) $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 和 $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$) 的热导率, 晶格热导率和 ZT 值与温度的关系图

Fig. 5. The temperature dependence of (a), (d) thermal conductivity, (b), (e) lattice thermal conductivity and (c), (f) ZT for $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) and $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($0 \leq y \leq 0.08$).

实验的无序散射因子. 根据 Slack^[44] 和 Abeles^[45] 假设, 无序散射因子 Γ 可表示为:

$$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_S, \quad (9)$$

$$\Gamma_M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\bar{M}_i}{\bar{M}}\right)^2 f_i^1 f_i^2 \left(\frac{M_i^1 - M_i^2}{\bar{M}_i}\right)^2}{\sum_{i=1}^n c_i}, \quad (10)$$

$$\Gamma_S = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\bar{M}_i}{\bar{M}}\right)^2 f_i^1 f_i^2 \varepsilon_i \left(\frac{r_i^1 - r_i^2}{\bar{r}_i}\right)^2}{\left(\sum_{i=1}^n c_i\right)}, \quad (11)$$

$$\bar{M}_i = f_i^1 M_i^1 + f_i^2 M_i^2, \quad (12)$$

$$\bar{r}_i = f_i^1 r_i^1 + f_i^2 r_i^2, \quad (13)$$

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \bar{M}_i}{\left(\sum_{i=1}^n c_i\right)}, \quad (14)$$

其中 c_i 为第 i 个亚点阵的原子数; \bar{M}_i, \bar{r}_i 是第 i 个亚点阵的平均质量和平均半径; M_i^1 和 M_i^2 是第 i 个亚点阵的两个不同原子的质量; r_i^1 和 r_i^2 是第 i 个亚点阵的两个不同原子的原子半径; 两个不同原子的浓度分数分别是 f_i^1 和 f_i^2 ($f_i^1 + f_i^2 = 1$); ε_i 是应力场调节因子; Γ_M 为质量场波动散射因子, Γ_S 是应变场波动散射因子.

图 6 是 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的掺杂 Ag 和 Li 浓度与质量场波动散射因子 Γ_M 和应变场波动散射因子 Γ_S 的关系图. 在图 6(a) 中, 根据 Callaway 理论计算的掺杂 Ag 样品的质量场波动散射因子 Γ_M 显著大于掺杂 Li 样品的质量波动因子 Γ_M . 在图 6(b) 中, 掺杂 Li 样品的应变场波动散射因子 Γ_S 远大于掺杂 Ag 样品的应变场波动散射因子 Γ_S . 结果表

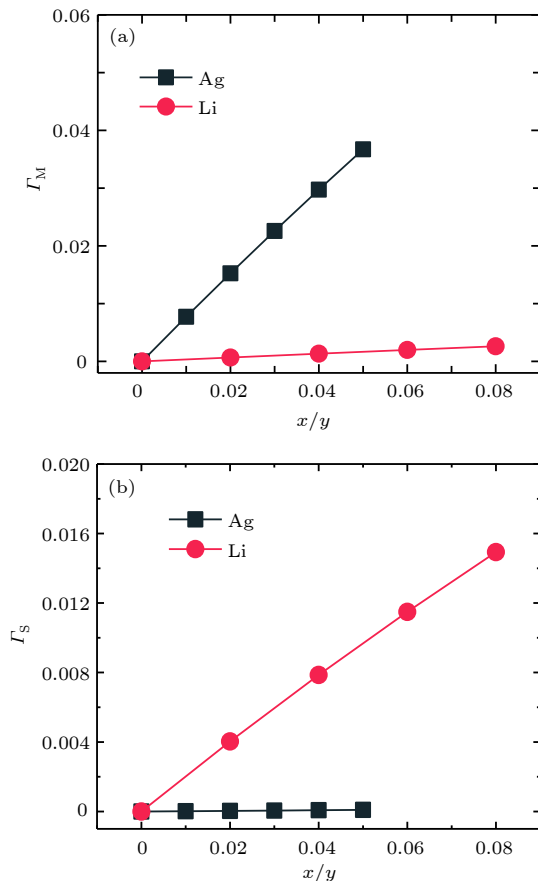


图 6 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的掺杂 Ag 和 Li 浓度与质量场波动散射因子 Γ_M 和应变场波动散射因子 Γ_S 的关系

Fig. 6. The relation of (a) the mass fluctuation scattering parameter Γ_M , (b) strain field fluctuation scattering parameter Γ_S and doping Ag, Li content of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$.

明, 掺杂 Ag 降低晶格热导率主要是由于掺杂的 Ag 原子与 Mg 原子的相对原子质量相差较大, 掺杂 Li 降低晶格热导率主要是由于掺杂的 Li 原子的溶解度较高.

4 结 论

通过两步固相法在 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 的 Mg 位分别掺杂了 Ag 和 Li 元素并合成了 p 型热电材料. 通过物相分析、微观形貌的表征和热电性能的测试, 分析和对比了所有样品的热电性能. Ag 和 Li 均是有效的 p 型掺杂剂, 能够将 n 型的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂成 p 型的半导体. 在 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 基体中掺杂 Ag 和 Li 元素, 可以有效地增加电导率, 提高功率因子, 最终获得优化的热电优值. 但是, 掺杂 Li 元素有较高的固溶度, 能够达到较高的载流子浓度, 获得较高的功率因子. 同时, 掺杂 Li 元素的样品拥有较高的载流子浓度有效抑制了双极效应, 降低了高温的总热导率. 通过 Callaway 理论计算, 我们发现掺杂 Ag 能够有效提高声子在质量场散射, 掺杂 Li 元素能够有效提高声子在应变场散射.

参考文献

- [1] 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
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [3] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [4] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder G J, Zhao X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [5] Zhu H T, Ren W Y, Zhang Q Y, Ren Z F 2018 *J. Xihua Univ. (Natural Science Edition)* **37** 15 (in Chinese) [朱航天, 任武洋, 张勤勇, 任志锋 2018 *西华大学学报 (自然科学版)* **37** 15]
- [6] Pei Y, Shi X, Lalonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [7] Mao J, Wang Y, Ge B, Jie Q, Liu Z, Saparamadu U, Liu W, Ren Z 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 20726
- [8] Lu Q, Wu M, Wu D, Chang C, Guo Y P, Zhou C S, Li W, Ma X M, Wang G, Zhao L D, Huang L, Liu C, He J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 116401
- [9] Pei Y, Lalonde A D, Wang H, Snyder G J 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 7963
- [10] Zhang Q Y, Yuan G C, Wang J C, Mao J X, Lei X B 2018 *J. Xihua Univ. (Natural Science Edition)* **37** 1 (in Chinese) [张勤勇, 袁国才, 王俊臣, 毛俊西, 雷晓波 2018 *西华大学学报 (自然科学版)* **37** 1]
- [11] Paul B, Ajay Kumar V, Banerji P 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 064322
- [12] Xie W J, Yan Y G, Zhu S, Zhou M, Populoh S, Gałazka K, Poon S J, Weidenkaff A, He J, Tang X F, Tritt T M 2013

- Acta Mater.* **61** 2087
- [13] Heremans J P, Wiendlocha B, Chamoire A M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5246
- [14] Zhang Q, Wang H, Liu W, Wang H, Yu B, Zhang Q, Tian Z, Ni G, Lee S, Esfarjani K, Chen G, Ren Z 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5246
- [15] Zhou B Q, Li S, Li W, Li J, Zhang X Y, Lin S Q, Chen Z W, Pei Y Z 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 34033
- [16] Xiao Y, Wu H, Li W, Yin M, Pei Y, Zhang Y, Fu L, Chen Y, Pennycook S J, Huang L, He J, Zhao L D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 18732
- [17] Wang J C, Yuan G C, Yu J Q, Mo X B, Jin Y R, Huang L H 2018 *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)* **37** 68 (in Chinese) [王浚臣, 袁国才, 禹劲秋, 莫小波, 金应荣, 黄丽宏 2018 *西华大学学报 (自然科学版)* **37** 68]
- [18] de Boor J, Dasgupta T, Saparamadu U, Müller E, Ren Z F 2017 *Mater. Today Energy* **4** 105
- [19] Bashir M B A, Mohd Said S, Sabri M F M, Shnawah D A, Elsheikh M H 2014 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **37** 569
- [20] Santos R, Aminorroaya Yamini S, Dou S X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 3328
- [21] Liu W, Yin K, Zhang Q, Uher C, Tang X 2017 *Nat. Sci. Rev.* **4** 611
- [22] Pulikkotil J J, Singh D J, Auluck S, Saravanan M, Misra D K, Dhar A, Budhani R C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155204
- [23] Sun J, Singh D J 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 024006
- [24] Tani J I, Kido H 2008 *Intermetallics* **16** 418
- [25] Tani J I, Kido H 2012 *Physica B* **407** 3493
- [26] Imai Y, Mori Y, Nakamura S, Takarabe K I 2013 *J. Alloys Compd.* **549** 175
- [27] Tani J I, Kido H 2008 *J. Alloys Compd.* **466** 335
- [28] Zhang Q, He J, Zhao X B, Zhang S N, Zhu T J, Yin H, Tritt T M 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 185103
- [29] Luo W J, Yang M J, Fei C, Shen Q, Jiang H G, Zhang L M 2010 *Mater. Trans.* **51** 288
- [30] Liu W, Tang X, Li H, Yin K, Sharp J, Zhou X, Uher C 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 13653
- [31] Ihou-Mouko H, Mercier C, Tobola J, Pont G, Scherrer H 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6503
- [32] Tada S, Isoda Y, Udono H, Fujii H, Kumagai S, Shinohara Y 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 1580
- [33] Zhang Q, Cheng L, Liu W, Zheng Y, Su X, Chi H, Liu H, Yan Y, Tang X, Uher C 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 23576
- [34] Tang X, Zhang Y, Zheng Y, Peng K, Huang T, Lu X, Wang G, Wang S, Zhou X 2017 *Appl. Therm. Eng.* **111** 1396
- [35] Yin K, Zhang Q, Zheng Y, Su X, Tang X, Uher C 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10381
- [36] Liu W, Chi H, Sun H, Zhang Q, Yin K, Tang X, Zhang Q, Uher C 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6893
- [37] de Boor J, Saparamadu U, Mao J, Dahal K, Müller E, Ren Z 2016 *Acta Mater.* **120** 273
- [38] Saparamadu U, de Boor J, Mao J, Song S, Tian F, Liu W, Zhang Q, Ren Z 2017 *Acta Mater.* **141** 154
- [39] Gao P, Davis J D, Poltavets V V, Hogan T P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 929
- [40] Tang X, Wang G, Zheng Y, Zhang Y, Peng K, Guo L, Wang S, Zeng M, Dai J, Wang G, Zhou X 2016 *Scripta Mater.* **115** 52
- [41] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [42] Yang J, Meisner G P, Chen L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1140
- [43] Qin Y T, Qiu P F, Shi X, Chen L D 2017 *J. Inorg. Mater.* **32** 1171 (in Chinese) [覃玉婷, 仇鹏飞, 史迅, 陈立东 2017 *无机材料学报* **32** 1171]
- [44] Slack G A 1957 *Phys. Rev.* **105** 832
- [45] Abeles B 1963 *Phys. Rev.* **131** 1906

Comparative study of thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ doped by Ag or Li*

Yuan Guo-Cai¹⁾ Chen Xi²⁾ Huang Yu-Yang²⁾ Mao Jun-Xi¹⁾

Yu Jin-Qiu¹⁾ Lei Xiao-Bo¹⁾ Zhang Qin-Yong^{1)2)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

2) (*Xihua Honor College, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

(Received 25 February 2019; revised manuscript received 4 April 2019)

Abstract

In recent decades, $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions have long been considered as one of the most important classes of eco-friendly thermoelectric materials. The thermoelectric performance of $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions with outstanding characteristics of low-price, non-toxicity, earth-abundant and low-density has been widely studied. The n-type $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions have achieved the dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT \sim 1.4$ through Bi/Sb doping and convergence of conduction bands. However, the thermoelectric performances for p-type $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions are mainly improved by optimizing the carrier concentration. In this work, the thermoelectric properties for p-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ are investigated and compared with those for different p-type dopant Ag or Li. The homogeneous $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ with Ag or Li doping is synthesized by two-step solid-state reaction method at temperatures of 873 K and 973 K for 24 h, respectively. The transport parameters and the thermoelectric properties are measured at temperatures ranging from room temperature to 773 K for $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) and $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) samples. The influences of different dopants on solid solubility, microstructure, carrier concentration, electrical properties and thermal transport are also investigated. The X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscopy (SEM) images show that the solid solubility for Ag and for Li are $x = 0.03$ and $y = 0.06$, respectively. Based on the assumption of single parabolic band model, the value of effective mass $\sim 1.2m_0$ of p-type $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ and $\text{Mg}_{2(1-y)}\text{Li}_{2y}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ are similar to that reported in the literature. The comparative results demonstrate that the maximum carrier concentration for Ag doping and for Li doping are $4.64 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0.01$ and $15.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $y = 0.08$ at room temperature, respectively; the Li element has higher solid solubility in $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, which leads to higher carrier concentration and power factor $PF \sim 1.62 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ in Li doped samples; the higher carrier concentration of Li doped samples effectively suppresses the bipolar effect; the maximum of $ZT \sim 0.54$ for $\text{Mg}_{1.92}\text{Li}_{0.08}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ is 58% higher than that of $\text{Mg}_{1.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ samples. The lattice thermal conductivity of Li or Ag doped sample decreases obviously due to the stronger mass and strain field fluctuations in phonon transport.

Keywords: $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$, thermoelectric performance, doping, lattice thermal conductivity

PACS: 72.20.Pa, 85.80.Fi, 74.25.fg

DOI: 10.7498/aps.68.20190247

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572226), the Science and Technology Foundation of Sichuan Province, China (Grant No. 2015GZ0060), and the Chinese Innovation and Entrepreneurship Training Project (Grant No. 201710623).

† Corresponding author. E-mail: zhangqy@mail.xhu.edu.cn