

Bi/Sb 原子置换位置对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金电子传输性能的影响*

李鑫[†] 谢辉 张亚龙 马莹 张军涛 苏恒杰

(西安航空学院材料工程学院, 西安 710077)

(2022 年 7 月 8 日收到; 2022 年 9 月 12 日收到修改稿)

中温区 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料因其廉价、无毒无害等优点极具发展潜力. 其中, 三元 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 合金的电子传输性能须通过元素掺杂来进行优化, 最常见的掺杂元素 Bi 和 Sb 均可以对载流子浓度、迁移率和有效质量等传输性能参数进行调节, 而不同的原子置换位置会对合金的电子传输特性产生较大的影响. 因此, 本文采用第一性原理计算的方法, 对 Sb, Bi 元素分别置换 Si, Sn 位置的缺陷形成能进行了分析, 结合能带结构和态密度的变化分析其对载流子传输性能参数的影响. 通过甩带快速凝固方法制备了 Bi, Sb 掺杂 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 晶体, 结合求解 Boltzmann 方程对电子传输性能的预测结果进行对比分析. 结果表明, Bi, Sb 原子均更加倾向于取代 Si 位, Sb 原子的取代具有更低的形成能. 与 Bi 元素相比, 相同成分的 Sb 掺杂下载流子浓度较低, 但可以提供更大的载流子有效质量, 因此可以获得更高的 Seebeck 系数和功率因子, 最高值可达 $-228 \mu\text{V}/\text{K}$ 和 $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 而 Bi 掺杂可以提供更高的电导率. 本研究结果可以为掺杂优化 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基合金的热电性能提供理论参考.

关键词: 第一性原理计算, 原子置换位置, 电子传输性能, 快速凝固

PACS: 84.60.Rb, 63.20.dk, 74.20.Pq, 81.30.Fb

DOI: 10.7498/aps.71.20221364

1 引言

热电材料作为一种新型能源材料, 因其可以实现热能和电能间的相互转换而备受关注, 在半导体制冷和清洁能源领域有着不可替代的作用^[1-3]. 热电器件的制冷效率 (η_{max}) 和发电效率 (Φ_{max}) 可以分别表示为^[4]

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - T_2/T_1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + 1}, \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{max}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - 1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + T_2/T_1}, \quad (2)$$

式中, T_1 和 T_2 分别为器件热端和冷端的温度, $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ 为平均温度. 由此可知, 在给定的温度下, 制冷效率和发电效率都与 Z 值有关, Z 值越大, 效率越高, 称之为器件的热电优值, 量纲为 K^{-1} . 其与温度的乘积 ZT 是一个无量纲值, 因此, 通常用无量纲优值 $ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_l)$ 来衡量热电性能的优劣^[5-7], 其中, S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是开尔文温度, κ_e 和 κ_l 分别是电子热导率和晶格热导率. 其中, 与载流子传输和散射相关的参数 S , σ 和 κ_e 之间有较强的耦合作用, 相反, κ_l 则是由声子的传输和散射作用决定的相对独立的参数^[8]. 因此, 热电性能的提升可通过提高载流子浓度、能带工程等方式优化功率因子 ($PF = S^2\sigma$)

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51904219)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2020JQ-906) 和陕西高校青年创新团队资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lixin005@xaau.edu.cn

或通过提高声子散射来降低 κ_l 值^[9].

目前, 性能较高的中温区热电材料 (如 PbTe, CoSb₃ 等) 由于所含元素的毒性和高昂的成本而使得其大规模应用受到了限制^[10,11]. 因此, 环境友好且价格低廉的 Mg₂Si 基合金成为高性能中温区热电材料最理想的替代品^[12,13]. 对于此合金系中性能较好的 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金, 虽然通过第三组元的加入增强了合金化散射, 从而降低了晶格热导率, 但其较低的功率因子是阻碍其性能进一步提升的主要因素^[14,15]. 研究者们采用了多种方式来对 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金进行优化, 例如: 通过能带工程来优化其 Seebeck 系数, 当 Sn 含量为 $x = 0.625$ 时, 通过导带收敛可以使 Seebeck 系数达到最大值^[16,17]; 以及通过定向凝固方法制备单晶材料, 降低晶界对电子的散射来提高载流子迁移率^[18,19].

相比而言, 元素掺杂仍然是优化电子传输性能最有效的方式. 对于 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金, 采用第五主族的 Bi 和 Sb 元素进行 n 型掺杂可以有效提高其电子浓度^[20]. 此外, 掺杂原子形成的点缺陷也有利于增强声子的散射, 从而进一步降低晶格热导率^[21]. 不同成分的 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金通过 Sb 和 Bi 掺杂后最高 ZT 值分别可以达到 1.3 和 1.55^[22,23]. 掺杂元素的含量越高, 载流子浓度越大, 虽然可以提升电导率, 但 Seebeck 系数随之降低, 因此需要改变掺杂浓度获得最优的掺杂含量来获得最高的功率因子值. 基于此, 目前关于掺杂研究仍更多的关注于元素种类和含量对载流子浓度的影响, 从而调控合金的电子传输性能参数^[24,25]. 而对于掺杂原子在合金中的掺杂位置, 以及不同的掺杂位置对电子结构和传输性能的影响方面的研究还有所欠缺. 不同的掺杂元素在 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金中不同的掺杂位置均会对电子结构产生较大的影响, 从而影响合金中载流子的有效质量 (m^*) 和迁移率 (μ) 等参数^[26]. 同载流子浓度 (n) 一样, m^* 和 μ 也是影响 Seebeck 系数和电导率的重要参数, 对合金性能的提升起到关键作用^[27,28].

在本文中, 通过第一性原理计算对 Mg₂Si_{0.375}Sn_{0.625} 合金中 Bi, Sb 原子分别取代 Si, Sn 位的缺陷形成能进行了计算, 并对不同掺杂条件下合金的电子结构、能带和态密度等进行了分析, 确定了其对电子传输性能参数的影响关系. 通过甩带快速凝固方法制备了相应掺杂条件下的 Mg₂Si_{0.375}

Sn_{0.625} 合金, 对其热电性能参数进行了测试, 并与求解 Boltzmann 方程所得的计算结果进行对比, 系统分析了不同掺杂元素和原子置换位置对电子传输和散射的影响规律, 为进一步通过掺杂优化 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金热电性能提供了理论基础.

2 计算与实验

2.1 计算

Mg₂Si_{1-x}Sn_x 合金属于反萤石结构的面心立方晶体, $Fm\bar{3}m$ (No. 225) 空间群^[29]. 本研究基于 Mg₂(Si, Sn) 晶体的原胞结构, 按照 Mg₂Si_{0.375}Sn_{0.625} 合金的成分比构建了 Mg₁₉₂Si₃₆Sn₆₀ 超晶胞, 并对超晶胞内的 Si, Sn 原子位分别进行一个 Sb, Bi 原子取代 (图 1). 对构建的晶胞采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包进行结构优化, 以及能带和态密度计算. 采用平面波展开方式并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能, 原子间电子-离子间交互作用采用超软赝势^[30,31]. 计算所用原子波函数截断能设为 380 eV, 对简约 Brillouin 区采用 $8 \times 8 \times 8$ k 点进行划分. CASTEP 模块优化后的晶体结构可以导入 WIEN2k 软件进行计算, 并通过求解 Boltzmann 方程来对电子传输性能进行预测, 计算中同样采用平面波展开方式并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能, 原子核与价态分离能为 -6.0 Ry, 不可约 Brillouin 区中 k 点数量为 $16 \times 16 \times 16$, 设定计算能量收敛于 0.0001 Ry^[32,33]. 求解 Boltzmann 方程可以得出的 Seebeck 系数 (S)、电导率 (σ) 和电子热导率 (κ_e) 等热电性能参数如下方程所示^[32]:

$$\sigma = e^2 F^{(2)}, \quad (3)$$

$$S = \frac{ek_B}{\sigma} F^{(1)}, \quad (4)$$

$$\kappa_e = k_B^2 T F^{(2)}, \quad (5)$$

$$F^{(n)} = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \Xi(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^n, \quad (6)$$

$$\Xi = \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}}. \quad (7)$$

式中, e 为电子电量, k_B 为 Boltzmann 常数, ε 为能带能量, f_0 为无电场条件下 Fermi 分布方程 $f(\varepsilon)$ 的定解, μ 为元素化学势, ν 和 $\tau_{\mathbf{k}}$ 分别为晶体动量 \mathbf{k} 分量下的群速度和弛豫时间.

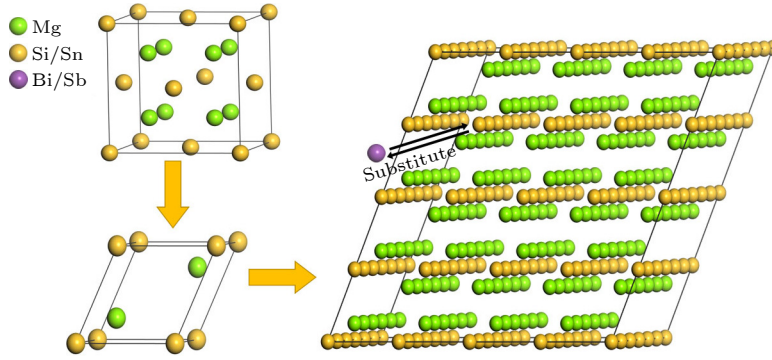


图 1 $Mg_2(Si, Sn)$ 晶体的晶胞、原胞和超晶胞结构示意图

Fig. 1. Conventional cell, primitive cell and supercell of $Mg_2(Si, Sn)$ crystal.

2.2 实验

采用甩带快速凝固结合放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 的方式对 $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$, $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.615}Sb_{0.01}$, $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.615}Bi_{0.01}$, $Mg_2Si_{0.365}Sn_{0.625}Sb_{0.01}$ 和 $Mg_2Si_{0.365}Sn_{0.625}Bi_{0.01}$ 五个成分的合金进行制备. 快速凝固过程中真空度达到 -5×10^{-3} Pa 以下, 凝固速率选择 3200 r/min, 即 50 m/s, 所得的带材经研磨后进行烧结, 采用升温速度为 50 $^{\circ}C/min$, 烧结温度为 600 $^{\circ}C$ 、保压时间为 5 min. 采用电子扫描显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对所得晶体的微观组织进行分析, 通过能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 和 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析元素成分和相组成. 采用 LinseisLSR-3 热电分析系统对 Seebeck 系数和电导率进行测试, 试样尺寸为 4 mm \times 4 mm \times 10 mm.

3 结果与讨论

3.1 电子结构计算

首先对 Sb/Bi 分别取代 Si/Sn 位的 $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$ 合金进行了几何优化, 以及化学键和缺陷形成能的计算, 计算结果如表 1 所列. 从晶格常数计算结果中可知, Sb 取代 Sn 位后晶格常数减小, 而 Sb 取代 Si 位和 Bi 取代 Sn 或 Si 位时, 晶格常数均增大, 这一结果与所熟知的 Sb 原子半径略大于 Sn 不符. 通过化学键计算对这一现象进行了解释. 从 Mulliken 布居数计算结果可知, Mg—Si 和 Mg—Sn 键均为极性共价键, 由于 Si 比 Sn 具有更强的非金属性, Mg—Si 键的布居数 (0.19) 小于 Mg—Sn 键 (0.26), 具有更强的极性. Sb 取代 Sn 位后

Mg—Sb 键的布居数为 0.1, 表明 Mg—Sb 共价键具有更强的极性. 从图 2 的电荷密度分布图中也可以得出类似的结论, 未掺杂条件下, Si, Sn 原子附近比 Mg 原子有更高的电荷密度, 因此表现出极性, Mg—Si 键极性明显强于 Mg—Sn 键. 而 Sb 原子掺入后, 其周围电荷密度略高于 Si 原子, 因此 Mg—Sb 为强极性共价键. 这一结果导致了掺杂 Sb 原子周围的 Mg—Si 和 Mg—Sn 键极性降低 (共用电子对向 Mg 靠近), 键长变短, 从而产生了晶格收缩的现象, 这一现象有助于晶格热导率的降低 [34]. 而 Sb 和 Si 原子的电负性相差不大, 因此 Sb 取代 Si 位晶格常数变化不明显. 由于 Bi 与 Sb

表 1 Bi/Sb 掺杂 $Mg_{192}Si_{36}Sn_{60}$ 晶体晶格常数、键长度和 Mulliken 布居数的计算结果

Table 1. Calculated results of lattice constant, bond length and Mulliken population for Bi/Sb doped $Mg_{192}Si_{36}Sn_{60}$ crystals.

超晶胞结构	晶格常数/ \AA	键类型	Mulliken 布居数	键长度/ \AA	形成能/ eV
$Mg_{192}Si_{36}Sn_{60}$	18.436	Mg—Sn	0.26	2.846	—
		Mg—Si	0.19	2.748	—
		Mg—Sb	0.10	2.896	—
$Mg_{192}Si_{36}Sn_{59}Sb$	18.422	Mg—Sn	0.33	2.814	-1.102
		Mg—Si	0.22	2.708	—
		Mg—Bi	0.22	2.963	—
$Mg_{192}Si_{36}Sn_{59}Bi$	18.442	Mg—Sn	0.27	2.849	-0.674
		Mg—Si	0.20	2.763	—
		Mg—Sb	0.14	2.935	—
$Mg_{192}Si_{35}Sn_{60}Sb$	18.438	Mg—Sn	0.30	2.831	-1.337
		Mg—Si	0.21	2.727	—
		Mg—Bi	0.17	2.989	—
$Mg_{192}Si_{35}Sn_{60}Bi$	18.440	Mg—Sn	0.20	2.855	-0.945
		Mg—Si	0.20	2.766	—

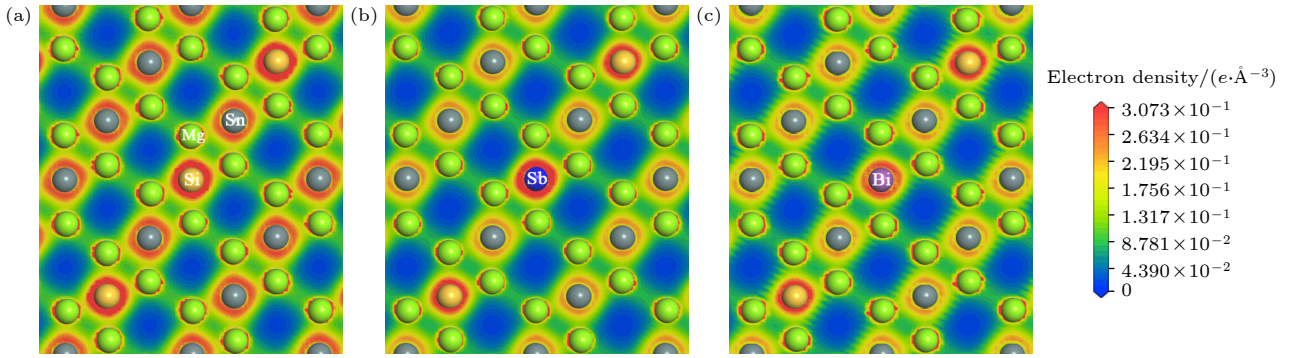

 图 2 Bi/Sb 掺杂的 $\text{Mg}_{192}\text{Si}_{36}\text{Sn}_{60}$ 晶体的电荷密度分布图

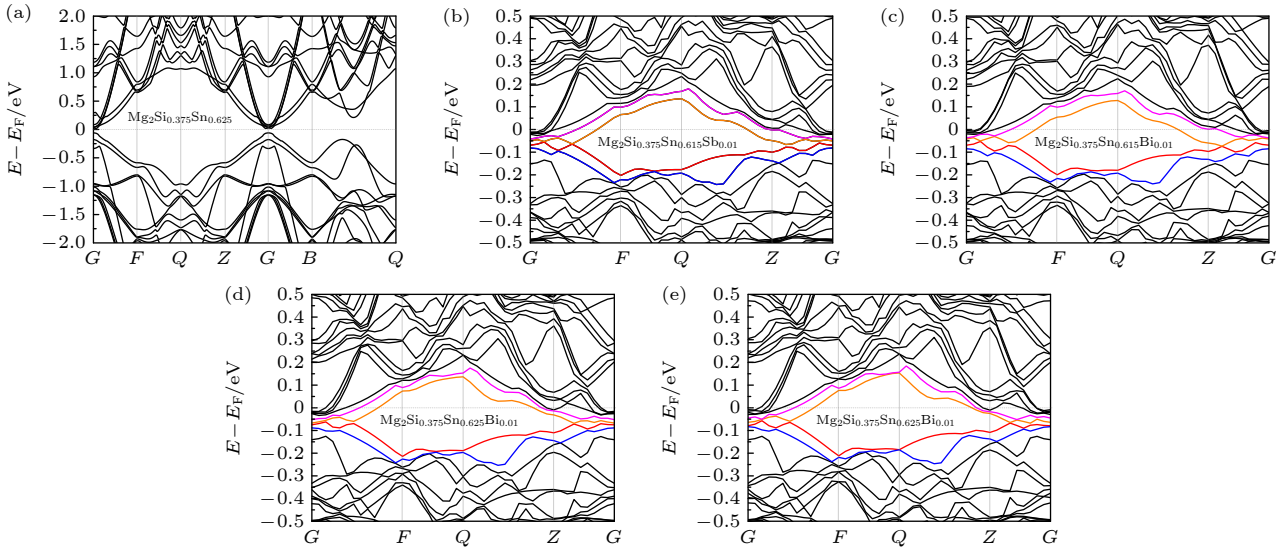
 Fig. 2. Electron density of Bi/Sb doped $\text{Mg}_{192}\text{Si}_{36}\text{Sn}_{60}$ alloys.

 图 3 未掺杂 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金单胞 (a) 和 Sb/Bi 原子分别取代 Si/Sn 位 (b)–(e) 的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金超晶胞的能带结构图

 Fig. 3. Band structures of undoped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ conventional cell (a) and the supercells with Sb/Bi doped at different Si/Sn sites (b)–(e).

相比具有更强的金属性, 因此 Bi 原子掺入后周围电荷密度略低于 Si 原子 (图 2(b)), 而原子半径更大的 Bi 取代 Sn/Si 位后均使晶格常数增大, 这种掺杂形式可能更有利于电导率的提升. 后续将通过能带和态密度计算结果对此进行进一步分析.

为了进一步确定 Sb/Bi 掺杂原子的取代位置和掺杂的难易程度, 对 Sb/Bi 原子分别取代 Sn/Si 位的缺陷形成能 (ΔE_f) 进行了计算, 其表达式为^[35]

$$\Delta E_f = (E_D - E_H) + qE_F + \sum n_\alpha \mu_\alpha, \quad (8)$$

其中, E_D 和 E_H 分别为元素掺杂产生点缺陷和未掺杂的原始超晶胞结构的总能量, q 为掺杂后超晶胞中电子 ($q < 0$) 或空穴 ($q > 0$) 的增加量, E_F 为 Fermi 能级, n_α 为掺杂原子 ($n < 0$) 和被置换原子 ($n > 0$) 数, μ_α 为相应元素的化学势. 计算结果

如表 1 所列, 可以看出, Sb/Bi 原子分别取代 Sn/Si 位的 ΔE_f 均为负值, 表明 Si 和 Sn 两个位置对掺杂元素 Sb 和 Bi 均比较敏感. Sb 元素取代 Si 位时, 具有最小 ΔE_f 值为 -1.337 eV, 表明其为最稳定的掺杂形式. 而 Bi 元素取代 Sn 位由于较高的 ΔE_f 值 (-0.674), 相对来说掺杂比较困难. Sb 元素不管是取代 Si 位还是 Sn 位均比 Sb 元素掺杂的 ΔE_f 值更低, 因此有望获得更高的掺杂效率和掺杂量.

结合能带结构和态密度计算结果对不同掺杂条件引起的电子结构变化进行分析. 图 3(a) 所示为未掺杂 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 晶胞的能带结构图, 从图 3(a) 可以看出此合金为直接能隙半导体, 带隙为 0.16 eV, 价带顶和导带底均位于 G 点, 本征条件下 Fermi 能级位于禁带中且偏向于导带, 因此其电子和空穴载流子浓度均不高, 且表现为 n 型半导

体, 与之前的实验结果一致^[17,35]. Sb/Bi 原子分别取代 Sn/Si 位后, 如图 3(b)—(e) 所示, E_F 向导带移动, 粉色和橙色两条导带移动到 E_F 以下, 表明 Sb/Bi 均为 n 型掺杂元素, 提供了更多的电子载流子, 表现出金属特性. 其中, Bi 分别取代 Sn/Si 位 (图 3(c) 和图 3(e)) 后, 导带降低到 E_F 以下 0.74 eV 和 0.77 eV, 高于图 3(b) 和图 3(d) 中 Sb 取代 Sn/Si 位时的情况, 表明同等掺杂量下, Bi 元素下可以提供更高的电子载流子浓度. 但 Sb 掺杂后的导带底 (橙色能带) 变化更加平缓, 表明 Sb 掺杂条件下具有更高的载流子有效质量 (m^*), 从而获得更高的 Seebeck 系数值 ($S \propto m^*$).

不同掺杂条件下相应的态密度 (density of states, DOS) 计算结果如图 4(a) 所示, 为了便于观察, 将 Bi 掺杂的两条曲线放至 Y 负半轴. 可以看出, $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$ 合金中掺入 Sb/Bi 原子后, DOS 曲线整体向左分别平移 0.06 eV 和 0.077 eV, 此外, 带隙有一定程度降低. 与此同时, 掺杂原子的加入使得合金的导带能级由于杂质诱导而扩大, 与能带结构图中所得结果一致. 图 4(b)—(f) 为不同掺杂条件下各元素对 DOS 的贡献, 可以看出, 价带主要由 Si 和 Sn 原子贡献, 而导带则主要来源于 Mg 原子. Sb/Bi 原子取代 Sn/Si 位后, 仍主要贡献于价带, 而其对导带的贡献率也高于 Sn/Si 原子, 因此掺杂后导带的态密度曲线均明显高于未掺

杂态. 图 4(c) 和图 4(d) 可以看出, Sb/Bi 原子取代 Sn 位时 DOS 曲线趋势与未掺杂情况几乎一致, 表明此掺杂条件下电子传输性质与母合金基本一致. 而 Sb/Bi 原子取代 Si 位时, DOS 曲线有较大的变化, 特别是 $E - E_F > 0.5$ eV 部分. 这种掺杂形式更容易提高电子的散射程度, 从而对电子传输性质产生影响.

3.2 热电性能

根据电子结构分析结果, 通过甩带快速凝固+SPS 的方式分别制备了相应成分的 Sb/Bi 原子取代 Sn/Si 位的合金, 结合第一性原理计算的晶胞结构求解 Boltzmann 方程, 对不同成分合金的电子传输性能参数进行分析. 快速凝固所得样品的 SEM 和不同元素的面扫描结果如图 5(a)—(d) 所示, 从图 5 可以看出, Mg, Si 和 Sn 元素在合金中的分布基本均匀, 通过 EDS 测试不同掺杂条件下合金的理论成分和实际成分如表 2 所列. 结合图 6(a) 所示实验所得样品的粉末 XRD 测试结果可知, 不同成分合金所得的衍射峰均位于 Mg_2Sn 和 Mg_2Si 标准峰之间, 表明所得的合金中仅包含 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 相. 同时从图 6(b) 中 (111) 和 (220) 衍射峰的局部放大图可以看出, 随着掺杂元素的加入, 衍射峰相对于未掺杂的 $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$ 合金会发生一定的偏移, $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.615}Bi_{0.01}$,

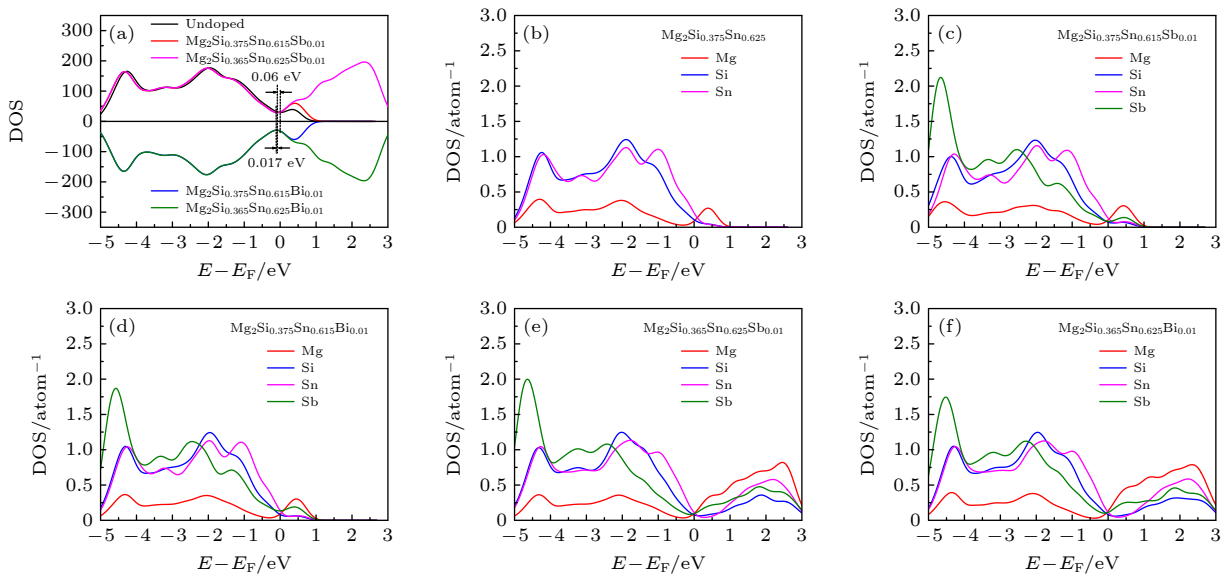


图 4 不同掺杂条件下 $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$ 合金的 DOS 计算结果 (a) 和各成分合金中不同元素对 DOS 的贡献 (b)—(f)

Fig. 4. Calculated results of total DOS (a) and the weighting of elements in total DOS (b)—(f) for the $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$ alloys under different doping conditions.

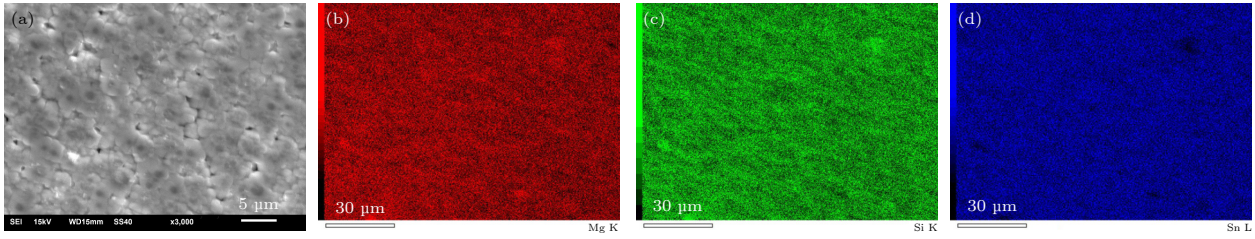

 图 5 快速凝固 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金微观组织图 (a) 以及 Mg, Si 和 Sn 元素分布的面扫描结果 (b)–(d)

 Fig. 5. Microstructure of rapid solidified $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ crystal (a) and the elements mapping images of Mg, Si, and Sn (b)–(d).

 表 2 不同掺杂条件下 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金的理论成分和实验所得样品的 EDS 成分测试结果

 Table 2. Nominal and measured results of elementary composition of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloys under different doping conditions.

理论成分	元素含量/%				实际成分
	Mg	Si	Sn	Sb/Bi	
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$	66.91	12.51	20.58	—	$\text{Mg}_{2.007}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.618}$
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Sb}_{0.01}$	66.82	12.43	20.36	0.39	$\text{Mg}_{2.004}\text{Si}_{0.373}\text{Sn}_{0.611}\text{Sb}_{0.012}$
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Bi}_{0.01}$	66.88	12.41	20.30	0.41	$\text{Mg}_{2.006}\text{Si}_{0.372}\text{Sn}_{0.609}\text{Bi}_{0.013}$
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.625}\text{Sb}_{0.01}$	66.93	12.01	20.74	0.32	$\text{Mg}_{2.008}\text{Si}_{0.360}\text{Sn}_{0.623}\text{Sb}_{0.009}$
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.625}\text{Bi}_{0.01}$	66.77	12.07	20.71	0.45	$\text{Mg}_{2.003}\text{Si}_{0.362}\text{Sn}_{0.621}\text{Bi}_{0.014}$

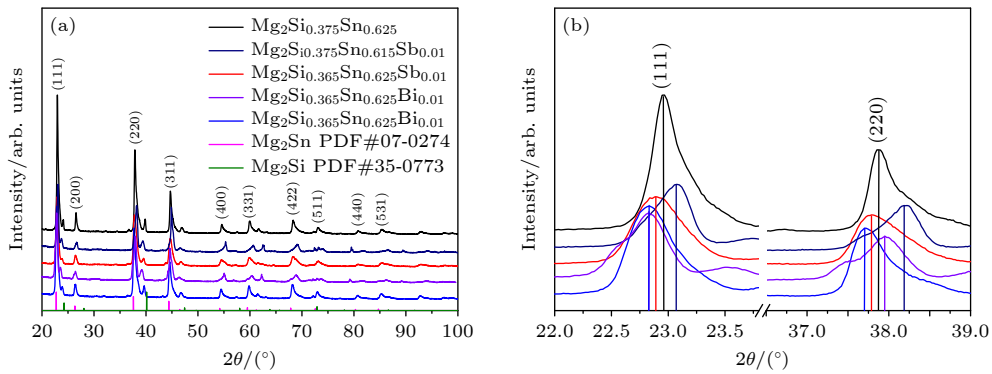

 图 6 不同掺杂条件下快速凝固 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金的粉末 XRD 图 (a) 和 (111), (220) 衍射峰的局部放大图 (b)

 Fig. 6. Power XRD patterns of the rapid solidified $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ crystals under different doping conditions (a) and partial enlarged peaks of (111) and (220) (b).

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.615}\text{Sb}_{0.01}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.615}\text{Bi}_{0.01}$ 三个成分均向左偏移, 而 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Bi}_{0.01}$ 则向右偏移. 由 Bragg 衍射方程可知, 衍射峰向左偏移表明晶格常数增大, 而向右偏移则晶格常数减小, 这一结果与表 1 中的计算结果相符.

图 7(a) 和图 7(b) 所示为相应成分合金的 Seebeck 系数和电导率测试结果. 从 Seebeck 系数随温度变化曲线可以看出, 所有曲线的 Seebeck 系数绝对值均随着温度的升高呈上升趋势, 这一规律符合掺杂条件下非本征半导体的变化趋势. Seebeck 系数表达式可表示为^[36]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (9)$$

其中, k_B 为 Boltzmann 常数, e 为电子电量, h 为

Planck 常量. 由 (9) 式可知, 低温下 ($T < 650$ K) 载流子浓度和有效质量均不会随温度发生太大的变化, 使得 S 值随温度呈上升趋势. 当温度达到 650 K 以上时, 所有 S 值的升高趋势减缓, 这是由于热激发现象产生的空穴-电子对使得 n 值急剧升高, 并且空穴载流子浓度的升高使得其余电子载流子形成的 Seebeck 系数值符号相反, 从而相互抵消使得 S 值降低. 相同掺杂含量下, Sb 掺杂的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金 Seebeck 系数值更高, $T = 800$ K 时, S 最大值可达 $-228 \mu\text{V/K}$, 而 Bi 掺杂下最高 S 值仅为 $-201 \mu\text{V/K}$, 这与前面能带结构分析结果一致, 即 Sb 元素掺杂下的载流子有效质量更高. 同种掺杂元素分别取代 Si/Sn 位时, Sb/Bi 原子取代 Si 位时的 Seebeck 系数值略高于 Sn 位取代.

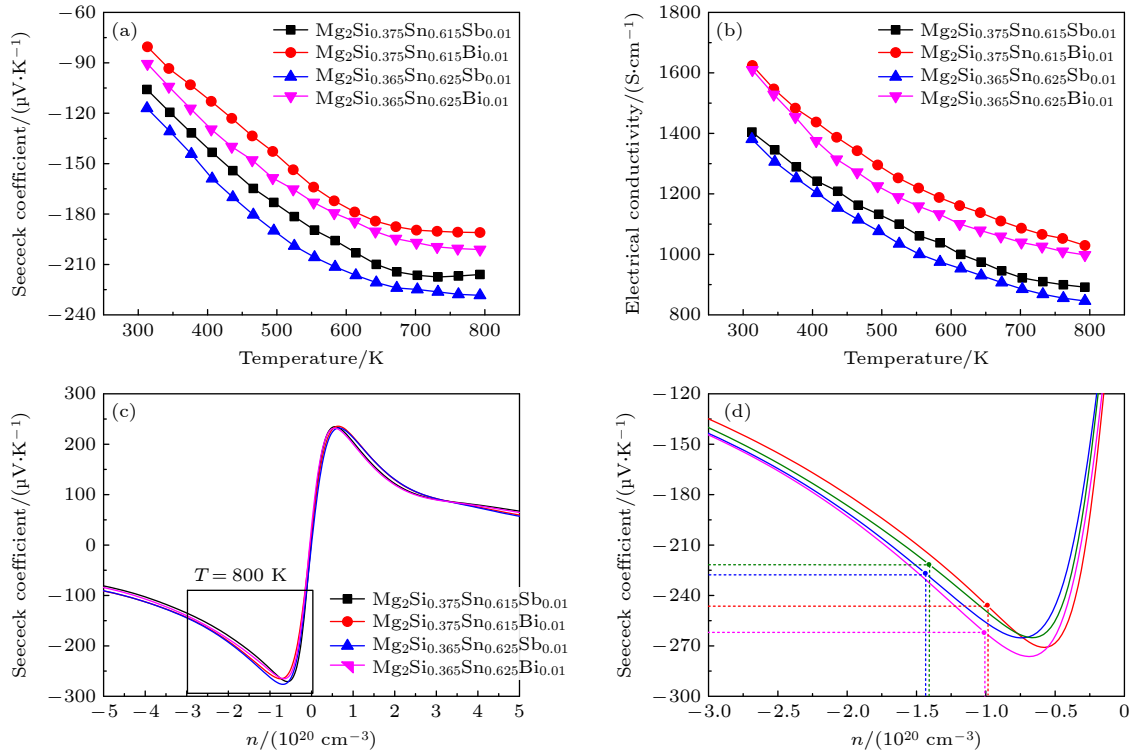


图 7 不同掺杂条件下 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金 Seebeck 系数 (a) 和电导率 (b) 随温度的变化曲线; $T = 800$ K 时 Seebeck 系数随载流子浓度的变化曲线 (c) 和框选部分的局部放大图 (d)

Fig. 7. Temperature dependence of Seebeck coefficient (a) and electrical conductivity (b) of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ crystals under different doping conditions. Calculated Seebeck coefficient as a function of carrier concentration (c) and magnified view (d) of the outlined area at $T = 800$ K.

从图 7(b) 电导率随温度变化曲线可以看出, σ 值的变化趋势与 S 相反, 随着温度的升高而降低, 这是由于随着温度的升高, 载流子散射程度增大导致迁移率降低, 从而使电导率 ($\sigma = n\mu e$) 降低, 这一趋势也符合掺杂条件下非本征半导体特征. Bi 掺杂下的曲线在测试温度范围内均高于 Sb 掺杂的合金, 因而掺入 Bi 元素可以获得更高的电导率值, 这一结论与能带结构计算所得的同等掺杂量下 Bi 元素可以提供更高的载流子浓度一致. 同种元素取代不同位置时, Sn 位取代的合金电导率高于 Si 位取代, 这是由于 Sn 位取代下载流子迁移率比 Si 位取代更高, 通过 DOS 计算结果已经对此进行了证实. 因此, $T = 300$ K 时, Bi 原子取代 Sn 位的电导率最大值可达 1620 S/cm, 而 Sb 取代 Si 位的电导率最大值仅为 1380 S/cm.

为了进一步证实 Sb/Bi 原子不同置换位置下的载流子浓度关系, 通过求解 Boltzmann 方程得到 $T = 800$ K 下 Seebeck 系数随载流子浓度变化曲线, 如图 7(c) 所示. 从图 7(c) 可知, 不同掺杂条件下 Seebeck 系数随载流子浓度的变化趋势一致.

为了更加清晰区分不同掺杂条件下的曲线变化, 对图 7(c) 进行局部放大, 结果如图 7(d) 所示. 根据图 7(a) 中 800 K 时的 S 值, 确定了对应的载流子浓度, 可以看出相同掺杂元素对应的载流子浓度非常接近, 不同掺杂位置对其没有太大影响, 这与前面的实验结果一致. Bi 掺杂能够为合金提供更多的电子载流子, 浓度在 $1.80 \times 10^{20} - 1.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 而 Sb 掺杂下载流子浓度为 $1.37 \times 10^{20} - 1.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 这一结果与之前报道的实验值接近 [22,37].

根据图 7 中 Seebeck 系数和电导率结果, 计算得到功率因子随温度变化曲线如图 8(a) 所示. 可以看出, 由于具有更高的 Seebeck 系数值, 同等掺杂量下 Sb 元素掺杂的 PF 值高于 Bi 元素. Sb 取代 Si 位时, 在整个温度区间均获得较高的 PF 值, 在 $T = 670$ K 时获得最高 PF 值可达 $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 而 Bi 掺杂条件下因提供了更高的载流子浓度使得功率因子值略低, 因此 Bi 的最优掺杂浓度与 Sb 相比更低, 这一结论也与之前的报道一致 [19,38]. 图 8(b) 为不同掺杂条件下合金的热导率 (κ) 的测试结果,

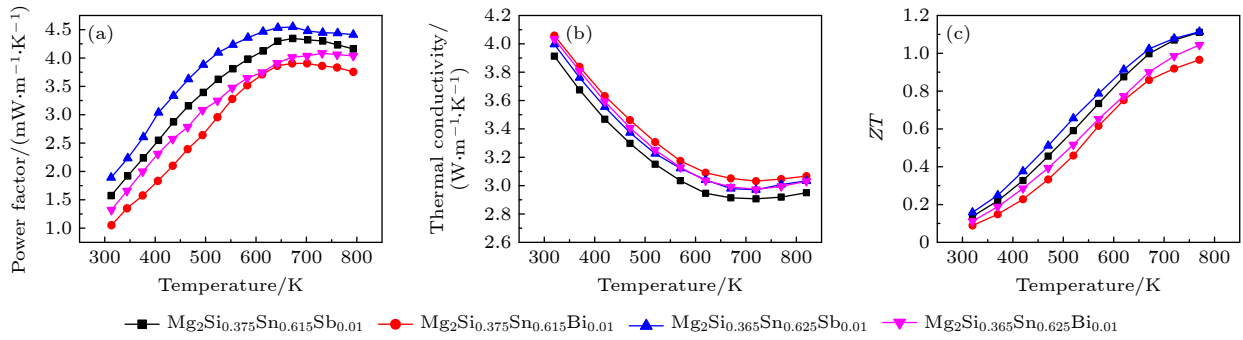


图 8 不同 s 掺杂条件下 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金功率因子 (a)、热导率 (b) 和 ZT 值 (c) 随温度的变化曲线

Fig. 8. Temperature dependence of power factor (a), thermal conductivity (b), and ZT (c) of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ crystals under different doping conditions.

可以看出, 由于同样的掺杂浓度和晶粒尺度对声子散射效率相同, Bi 掺杂 Si/Sn 位和 Sb 掺杂 Si 位时的合金热导率非常接近, 只是由于 Sb 掺杂 Si 位时较低的电导率使其电子热导率 ($\kappa_e = L\sigma T$) 较低, 从而得到的总热导率略低. Sb 取代 Sn 位时的 κ 值则明显低于其他三个成分的合金, 根据 3.1 节计算结果可知, Sb 取代 Sn 位时, 由于 Mg—Sb 键具有更强的极性, 其导致的晶格收缩有利于提高声子的散射, 因此在测试温度范围内 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Sb}_{0.01}$ 合金具有最低的热导率值. 根据图 8(a) 和图 8(b) 的结果计算得到的热电优值 (ZT) 随温度的变化曲线如图 8(c) 所示, 所有曲线均随温度呈不断上升的趋势, Sb 掺杂的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金因具有更高的 PF 值而获得更优的 ZT 值, Sb 取代 Si 位的合金在 $T = 770$ K 时 ZT 值可达 1.1. 虽然 Sb 取代 Sn 位的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Sb}_{0.01}$ 合金 PF 值明显低于 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.625}\text{Sb}_{0.01}$ 合金, 但更低的热导率使得二者的 ZT 值相差无几, 因此有望通过调整掺杂浓度来提高功率因子的方式对其热电优值进行进一步优化.

综上所述, 通过第一性原理计算的缺陷形成能分析了不同掺杂元素和置换位置的难易程度, 根据其成键类型、电荷密度分布、能带和态密度计算结果, 得到了对载流子浓度、迁移率和有效质量的贡献率. 对甩带快速凝固+SPS 方法制备相应成分的合金进行电子传输性能进行测试, 并结合求解 Boltzmann 方程对电子传输性能进行的预测结果进行对比分析. 可以得到不同的元素掺杂类型和原子置换位置对各电子传输性能参数的贡献率, 通过此本文的计算和实验分析可以优化 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$

合金的掺杂条件, 为其热电性能的进一步提升提供有效的理论指导.

4 结 论

通过第一性原理计算和甩带快速凝固+SPS 制备方法对不同 Sb/Bi 原子置换位置下 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金的缺陷形成能、电子结构和电子传输性能进行了分析和预测. 计算得到的所有的缺陷形成能均为负值, 表明 Si 和 Sn 位均可以被 Sb 和 Bi 原子取代, 而 Sb/Bi 原子置换 Si 原子具有更低的 E_f 值说明在掺杂过程中优先进行 Si 位取代. 能带结构计算结果表明 Bi 原子掺杂可以提供更高的电子浓度, n 值最高可以达到 $1.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而相应 DOS 计算结果表明, Sn 位进行取代可以得到更大的载流子迁移率, 因此, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Bi}_{0.01}$ 合金的最大电导率值可达 1620 S/cm . Sb 原子掺杂则可以得到更高的载流子有效质量, 对应的 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.625}\text{Sb}_{0.01}$ 合金最大 S 值为 $-228 \mu\text{V/K}$. Sb 掺杂 Si 位的合金的功率因子略高于 Sn 位取代, 最大值在 $T = 800$ K 时可达 $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 相应的 ZT 值在 $T = 770$ K 时最高可达 1.1, 而 Sb 取代 Sn 位时产生的晶格收缩现象获得了更低的热导率. 同等掺杂量下 Bi 掺杂合金的功率因子值较低, 因此其最优掺杂浓度低于 Sb 元素. 基于本文中实验和计算结果可以为掺杂优化 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基合金的电子传输性能提供理论依据和参考.

参考文献

- [1] Bahrami A, Schierning G, Nielsch K 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1904159

- [2] Mao J, Chen G, Ren Z F 2021 *Nat. Mater.* **20** 454
- [3] Zhao Y H, Zhang R, Zhang B P, Yin Y, Wang M J, Liang D D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 128401 (in Chinese) [赵英浩, 张瑞, 张波萍, 尹阳, 王明军, 梁豆豆 2021 物理学报 **70** 128401]
- [4] Cheng L D, Liu R H, Shi X 2018 *Thermoelectric Materials and Devices* (Beijing: Science Press) pp8–13 (in Chinese) [程立东, 刘瑞恒, 史迅 2018 热电材料与器件 (北京: 科学出版社) 第8–13页]
- [5] Fan R J, Jiang X Y, Tao Q R, Mei Q C, Tang Y F, Chen Z Q, Su X L, Tang X F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137102 (in Chinese) [范人杰, 江先燕, 陶奇睿, 梅期才, 唐颖菲, 陈志权, 苏贤礼, 唐新峰 2021 物理学报 **70** 137102]
- [6] Chen L C, Chen P Q, Li W J, Zhang Q, Struzhkin V V, Goncharov A F, Ren Z F, Chen X J 2019 *Nat. Mater.* **18** 1321
- [7] Li C Y, He W K, Wang D Y, Zhang X, Zhao L D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 208401 (in Chinese) [李彩云, 何文科, 王东洋, 张潇, 赵立东 2021 物理学报 **70** 208401]
- [8] Huang Q S, Duan B, Chen G, Ye Z C, Li J, Li G D, Zhai P C 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 157401 (in Chinese) [黄青松, 段波, 陈刚, 叶泽昌, 李江, 李国栋, 翟鹏程 2021 物理学报 **70** 157401]
- [9] Chen Y F, Wei F, Wang H, Zhao W Y, Deng Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207303 (in Chinese) [陈赉斐, 魏锋, 王赫, 赵未昀, 邓元 2021 物理学报 **70** 207303]
- [10] Kim M S, Lee W J, Cho K H, Ahn J P, Sung Y M 2016 *ACS Nano* **10** 7197
- [11] Zhao Y W, Liu Y, Ma H Y, Deng S P, Wang H Y, Xiong R, Huang S 2021 *Ceram. Int.* **47** 28268
- [12] Cahana M, Gelbstein Y 2020 *Intermetallics* **120** 106767
- [13] Sankhla A, Kamila H, Kelm K, Mueller E, de Boor J 2020 *Acta Mater.* **199** 85
- [14] Gao P, Lu X, Berkun I, Schmidt R D, Case E D, Hogan T P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 202104
- [15] Mao J, Kim H S, Shuai J, Liu Z, He R, Saparamadu U, Tian F, Liu W, Ren Z F 2016 *Acta Mater.* **103** 633
- [16] Tan X J, Liu W, Shi H J, Tang X F, Uher C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205212
- [17] Li X, Li S M, Feng S K, Zhong H 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 1022
- [18] Li X, Li S M, Yang B, Feng S K, Zhong H 2018 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** 6245
- [19] Li X, Li S M, Feng S K, Zhong H 2018 *J. Alloy Compd.* **739** 705
- [20] Fan W H, Chen S P, Zeng B, Zhang Q, Meng Q S, Wang W X, Mumir Z A 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **34** 28635
- [21] Jiang G Y, He J, Zhu T J, Fu C G, Liu X H, Hu L P, Zhao X B 2014 *Adv. Func. Mate.* **24** 1
- [22] Liu W, Tang X F, Li H, Sharp J, Zhou X Y, Uher C 2011 *Chem. Mater.* **23** 5256
- [23] Du Z L, Zhu T J, Zhao X B 2012 *Mater. Lett.* **66** 76
- [24] Khan A U, Vlachos N, Kyratsi T 2013 *Scripta Mater.* **69** 606
- [25] Howlader S, Gupta S, Vasudevan R, Banerjee M K, Sachdev K 2020 *Mater. Today Proc.* **30** 100
- [26] Chen X X, Wu H J, Cui J, Xiao Y, Zhang Y, He J Q, Chen Y, Cao J, Cai W, Pennycook S J, Liu Z H, Zhao L D, Sui J H 2018 *Nano Energy* **52** 246
- [27] Imasato K, Kang S D, Ohno S, Snyder G J 2018 *Mater. Horiz.* **5** 59
- [28] Mao J, Wu Y X, Song S W, Shuai J, Liu Z H, Pei Y Z, Ren Z F 2017 *Mater. Today Phys.* **3** 1
- [29] Liu Y, Hu W C, Li D J, Zeng X Q, Xu C S 2013 *Phys. Scripta* **88** 45302
- [30] Feng S K, Li S M, Fu H Z 2014 *Comp. Mater. Sci.* **82** 45
- [31] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **41** 7892
- [32] Scheidemantel T J, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, Badding J V, Sofo J O 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125210
- [33] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comp. Phys. Commun.* **175** 67
- [34] Chou T L, Mustonen O, Tripathi T S, Karppinen M 2015 *J. Phys. Condens. Matter.* **28** 35802
- [35] Chong X Y, Guan P W, Wang Y, Shang S L, Palma J P S, Drymiotis F, Ravi V A, Star K E, Fleuri J, Liu Z K 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 6600
- [36] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nature Mater.* **7** 105
- [37] Zhang Q, Zheng Y, Su X L, Yin K, Tang X F, Uher C 2015 *Scripta Mater.* **96** 1
- [38] Liu W, Zhang Q, Yin K, Chi H, Zhou X Y, Tang X F, Uher C 2013 *J. Solid State Chem.* **203** 333

Effect of Sb/Bi atom substitution site on electronic transport properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloy*

Li Xin[†] Xie Hui Zhang Ya-Long Ma Ying Zhang Jun-Tao Su Heng-Jie

(School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

(Received 8 July 2022; revised manuscript received 12 September 2022)

Abstract

$\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ -based thermoelectric materials, which are environmentally friendly and low-cost, have great development potential in a moderate temperature range. Electronic transport properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys can be optimized by doping elements. Doping is still one of the most effective methods of optimizing electronic transport performance, such as carrier concentration, mobility, and effective mass. The most effective doping elements are Sb and Bi. Much attention has been paid to the influence of element type and doping content. Different substitution sites will also greatly affect the electronic transport parameters. In this work, the defect formation energy value of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloy for substituting Sb atoms and Bi atoms for Sn sites and Si sites, respectively, are calculated by first-principles calculations. The influence on electronic transport parameters is systematically analyzed by combining the calculated results of band structures and density of states. Corresponding component Sb and Bi atoms doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloys are prepared by rapid solidification method, and microstructures, Seebeck coefficients, and electrical conductivities of the alloys are measured. Combined with the predicted results by solving the Boltzmann transport equation, electronic transport performances are compared and analyzed. The results indicate that both Sn and Si sites are equally susceptible to Sb and Bi doping, but the Si sites are preferentially substituted due to their lower ΔE_f values. Doped Bi atoms provide a higher electron concentration, and Sb atoms offer higher carrier effective mass. Thus, the maximum σ value of the $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Bi}_{0.01}$ alloy is 1620 S/cm. The maximum S value of the $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.365}\text{Sn}_{0.625}\text{Sb}_{0.01}$ alloy is $-228 \mu\text{V/K}$. Correspondingly, the highest PF value for this alloy is 4.49 mW/(m·K) at $T = 800 \text{ K}$ because of the dominant role of S values. Although its power factor is slightly lower, the $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.615}\text{Sb}_{0.01}$ alloy is expected to exhibit lower lattice thermal conductivity due to the lattice shrinkage caused by substituting Sb sites for Sn sites. The optimal doping concentration of the Bi-doped alloy is lower than that of the Sb-doped alloy. These results are expected to provide a significant reference for optimizing the experimental performance of $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ -based alloys.

Keywords: first-principles calculation, atomic substituted sites, electronic transport performance, rapid solidification

PACS: 84.60.Rb, 63.20.dk, 74.20.Pq, 81.30.Fb

DOI: 10.7498/aps.71.20221364

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51904219), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2020JQ-906), and the Youth Innovation Team of Shaanxi Universities, China.

[†] Corresponding author. E-mail: lixin005@xaau.edu.cn



Bi/Sb原子置换位置对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金电子传输性能的影响

李鑫 谢辉 张亚龙 马莹 张军涛 苏恒杰

Effect of Sb/Bi atom substitution site on electronic transport properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloy

Li Xin Xie Hui Zhang Ya-Long Ma Ying Zhang Jun-Tao Su Heng-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 248401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221364

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221364>

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

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

快凝 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金原子团簇的演化特性及遗传机制

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy

物理学报. 2020, 69(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190970>