

# n 型 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 基化合物的缺陷结构 调控与电热输运性能\*

李睿英<sup>1)2)</sup> 罗婷婷<sup>1)2)†</sup> 李貌<sup>1)2)</sup> 陈硕<sup>1)2)</sup> 鄢永高<sup>1)2)</sup>  
吴劲松<sup>2)3)</sup> 苏贤礼<sup>1)2)</sup> 张清杰<sup>2)</sup> 唐新峰<sup>1)2)‡</sup>

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)

(2024 年 1 月 15 日收到; 2024 年 3 月 1 日收到修改稿)

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物是目前室温附近性能最好的热电材料, 但其存在着大量复杂的缺陷结构, 缺陷工程是调控材料热电性能的核心手段, 因此理解和有效地调控缺陷形态和浓度是获得高性能  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的关键. 本文系统地研究了四元 n 型  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  基化合物的缺陷演化过程及其对电热输运性能的影响规律. Sb 和 Se 的固溶引入的带电伴生结构缺陷使得材料的载流子浓度发生了巨大变化, 在  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品中, Sb 的固溶降低了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  形成能, 诱导产生了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$ , 使得少数载流子空穴浓度从  $2.09 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  增加至  $3.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 严重劣化了电性能. 在  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品中, Se 的固溶使得  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能更低, 抑制了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的产生,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.30}\text{Cl}_{0.006}$  样品的少数载流子空穴浓度降至  $1.49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 消除了其对材料热电性能的劣化效果, 显著地提升了材料的功率因子, 室温下达到  $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ . 结合 Sb 和 Se 固溶增强合金化散射降低材料的热导率,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.844}\text{Se}_{0.15}\text{Cl}_{0.006}$  样品在室温下获得最大  $ZT$  值为 0.98. 该研究为调控具有复杂成分的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的点缺陷、载流子浓度和热电性能提供了重要的指导.

关键词:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物, 缺陷工程, 热电性能

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.73.20240098

## 1 引言

热电转换技术是一种利用材料的 Seebeck 效应和 Peltier 效应实现热能与电能直接相互转换的新能源转换技术, 近年来, 在 5G 光通信中激光二极管的精确温度控制<sup>[1,2]</sup>、集成芯片的瞬态冷却<sup>[3]</sup>和可穿戴智能电子产品自供能<sup>[4]</sup>等一些战略新型领域得到了广泛应用. 热电器件的转换效率与环境

温差  $\Delta T$  及材料的热电性能无量纲优值  $ZT$  密切相关. 其中  $ZT = S^2\sigma T/\kappa_{\text{tot}}$ ,  $S$ ,  $\sigma$ ,  $T$ ,  $\kappa_{\text{tot}}$  分别为热电材料的 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和总热导率. 因此一个性能优异的热电材料, 必须同时具有高的功率因子  $PF = S^2\sigma$  和低的热导率. 但这些物理参数之间相互关联、相互耦合, 给优化材料的热电性能带来了巨大的挑战<sup>[5-9]</sup>.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金是室温附近性能优异的热电材料, 也是目前唯一被广泛商业化应用的热电材料,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52122108)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703600) 和湖北隆中实验室自主创新项目 (批准号: 2022ZZ-07) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luotingting27@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

因此开发高性能  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料对推进热电产业的发展以及拓展应用领域具有重要意义<sup>[10]</sup>.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物为六方晶系, 属于  $R\bar{3}m$  空间群, 具有六面层状晶体结构, 层内沿  $c$  轴方向由  $\text{—Te(1)—Bi—Te(2)—Bi—Te(1)—}$  五原子层构成, 由离子键或共价键结合, 而交替排布的 5 原子层间由相对较弱的范德瓦耳斯力连接. 这种独特的层状结构导致  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的热电输运特性表现出明显的各向异性, 沿面内方向的迁移率是沿面外方向迁移率的 3—4 倍, Seebeck 系数基本表现为各向同性<sup>[11,12]</sup>. 由于范德瓦耳斯间隙的影响, 沿面外方向的声子输运受到了更大的散射, 从而导致面外方向具有更低的晶格热导率<sup>[13]</sup>.

迄今为止, 大量研究表明  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物中存在复杂的缺陷结构, 包括阴离子空位、阳离子空位、间隙原子以及反位缺陷等<sup>[14–20]</sup>. 实际上缺陷的种类、浓度和排布方式均会直接影响材料的载流子浓度和热输运性能, 进而影响材料热电性能<sup>[21–27]</sup>. 如 Navratil 等<sup>[28]</sup> 发现当  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料受到严重形变时, 空位和反位缺陷的相互作用会大幅度提高样品的电导率. Shen 等<sup>[29]</sup> 发现通过热锻工艺可以有效地调控  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  体系的阴离子空位和反位缺陷, 优化载流子浓度, 显著地提升材料热电性能, 在 445 K 时 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$  样品获得最大  $ZT$  为 1.2, 在 380 K 时 p 型  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  样品获得最大  $ZT$  为 1.2. 固溶和掺杂是调控  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料热电输运性能的重要手段之一, 也是提升材料热电性能的重要途径. 人们往往通过在 Bi 位固溶 Sb 以及在 Te 位固溶 Se 来提高其热电性能. 对于  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  化合物, 由于反位缺陷的存在, 本征  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物表现为 p 型传导, 随着 Se 含量的增加, 样品中的电子浓度逐渐增大, 使  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$  样品表现出 p-n 转变, 并随 Se 含量的进一步增加, Seebeck 系数降低<sup>[30]</sup>. 然而需要注意的是, 固溶不可避免地会增加样品组元成分. 随着组元的增加, 会使缺陷演变的过程变得更加复杂, 给开发和制备具有优异热电性能的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料带来了巨大挑战. 因此研究和揭示多组元  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料中缺陷的类型及缺陷结构随组分的演变过程, 将为优化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的热电性能提供重要的指导.

本研究采用区熔法制备了一系列相同 Cl 掺杂浓度以获得更优的电输运性能, 而不同 Sb, Se 含量的 n 型  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  基材料, 采用第一性原

理计算结合实验系统地研究了 Sb, Se 固溶对缺陷结构和热电性能的影响规律. Sb, Se 的固溶对样品的点缺陷类型、浓度有着重要影响. 由于  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的反位缺陷形成能低于  $V_{\text{Te}}$ ,  $\text{Bi}_{\text{Te}_2}$ ,  $V_{\text{Bi}}$  等其他点缺陷, Sb 的固溶易诱导反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的产生, 显著地增加了少数载流子的浓度, 劣化了热电性能. Se 固溶导致  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能更低, 抑制了反位缺陷的形成, 显著地降低了材料中少子的浓度, 大幅提升了材料的电传输性能和热电性能. 该研究从动力学和热力学的角度揭示了在组分变化过程中其样品缺陷的演变机制, 为调控  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的点缺陷和载流子浓度提供了更好的理解和指导.

## 2 实验方法

### 2.1 材料的制备

将高纯度的 Bi (5N), Sb (5N), Te (6N),  $\text{BiCl}_3$  (4N) 等按  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ;  $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) 化学计量比称量, 并将混合物真空密封在锥形管尖石英管中. 将密封的石英管放置于摇摆熔融炉中加热至 973 K, 在此温度下保温 5 h, 快速淬火冷却至室温, 将淬火后的石英管及锭体放置于区熔炉中, 快速升温至 973 K, 保温 20 min, 按照提拉速率为 15 mm/h 进行区熔. 区熔后得到的锭体在 653 K 下真空退火 48 h.

### 2.2 材料的物相组成和微结构表征

材料的物相采用粉末 X 射线衍射分析 (PANalytical-Empryan; 铜  $K\alpha$ ) 进行测量. 采用波长色散光谱 (EPMA, JXA-8230, JEOL, 日本)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU-8020, 日本) 样品的组成、形貌和元素分布进行了表征.

### 2.3 热电性能测试

考虑到材料的各向异性, 在不作特殊说明的情况下, 本研究中所有性能的测试均沿着提拉方向测量. 电导率和塞贝克系数由商用设备 (LSR-3, Linseis, Germany) 在 He 气氛下进行测量. 材料的热导率根据  $\kappa = \rho DC_p$  关系式计算得到, 其中  $\rho$  为材料的密度, 采用阿基米德排水法进行测量;  $D$  为材料的热扩散系数, 采用激光微扰法通过商用设备 (LFA-467, Netzsch, Germany) 测得;  $C_p$  为

材料的热容, 采用 Dulong-Petit 定律计算得到. 样品的霍尔系数  $R_H$  采用物理性质测量系统 (PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, USA) 测量, 载流子浓度 ( $n$ ) 和载流子迁移率 ( $\mu_H$ ) 分别由  $n = 1/(eR_H)$  和  $\mu_H = \sigma/(ne)$  计算得到.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微结构与相组成

图 1(a) 给出了  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的 X 射线衍射图谱, 所有样品的粉末 X 射线衍射峰均与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的标准卡片 (JCPDS# 00-015-0863) 匹配, 未检测到第二相的杂质峰, 说明在 XRD 的检测极限范围内, 所有样品均为单相. 此外, 由于 Sb, Se 的原子半径分别小于 Bi 和 Te, 随着 Sb/Se 含量的增加, 样品的 (0 1 5) 主衍射峰均向高角度偏移, 晶胞尺寸收缩. 为了进一步说明样品组成的均匀性, 选取  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  典型样品进行了电子探针微区分析, 如图 1(c) 所示. Bi, Sb, Te, Se 等元素分布均匀, 为均

一的单相, 与 XRD 结果一致, 其实际组成与名义组成  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  基本相当. 由于所有样品均采用相同的工艺制备, 具有相同的形貌特征, 因此选取  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  作为典型样品讨论其微结构. 图 1(b) 所示为样品垂直于生长方向的自由断裂面场发射扫描电子显微镜照片, 可以看出, 样品呈现典型的层状结构, 原子密排  $ab$  面沿着提拉方向生长.

#### 3.2 不同 Sb 和 Se 含量对电输运性能的影响

图 2 为  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品电输运性能随温度的变化. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的电导率随温度的变化, 所有样品的电导率随着温度的升高先减小后增加. 在  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品中, 随着 Sb 含量的增加, 样品的电导率逐渐下降. 在室温下,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的电导率为  $1.12 \times 10^5$  S/m, 而  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的电导率下降至  $5.79 \times 10^4$  S/m. 在  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品中, 样品的电导

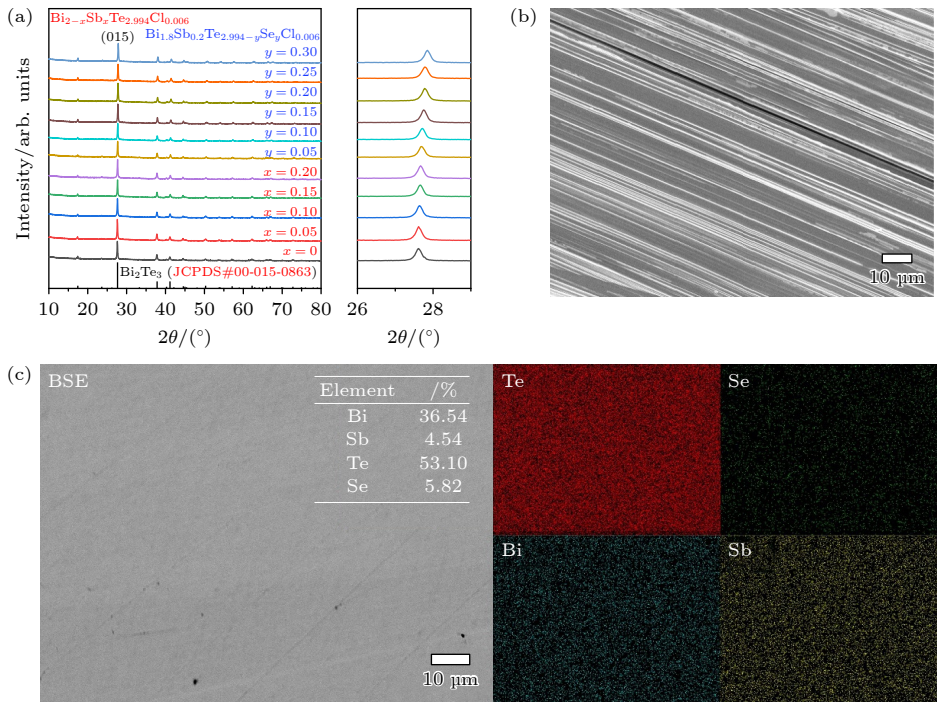


图 1 (a) 区熔法制备  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品粉末 X 射线衍射图谱; (b)  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  样品垂直于提拉方向自由断裂截面的场发射扫描电子显微镜照片; (c)  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  样品抛光表面背散射电子图像 (单位原子百分比) 以及对应区域 Bi, Sb, Se 和 Te 等元素的面分布图像

Fig. 1. (a) Powder XRD patterns of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  and  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  samples prepared by zone melting method; (b) field emission scanning electron microscope images of freshly fractured surfaces of the  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  sample measured perpendicular to the travel direction during zone melting; (c) backscattered electron image of polished surfaces for  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  sample and the corresponding elemental mapping images for Bi, Sb, Se and Te, respectively.

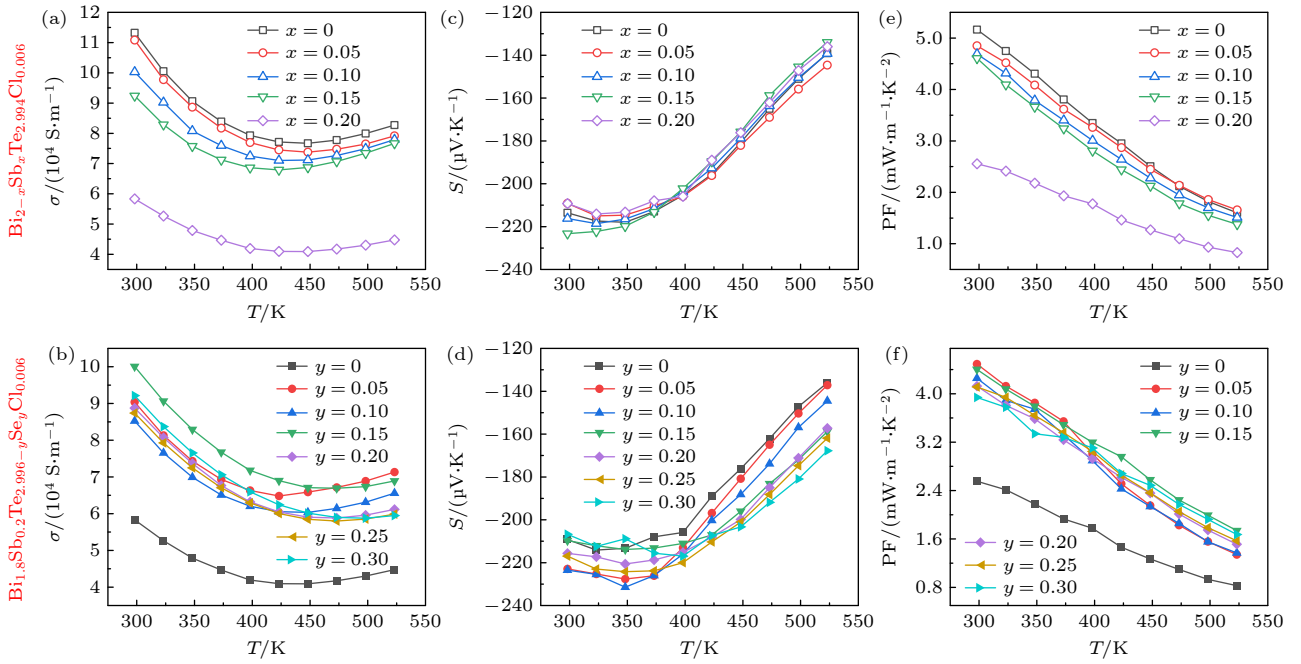


图 2  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的电输运性能 (a), (b) 电导率; (c), (d) Seebeck 系数; (e), (f) 功率因子  
 Fig. 2. Temperature-dependent electronic transport properties for  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  and  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  samples: (a), (b) Electrical conductivity; (c), (d) Seebeck coefficient; (e), (f) power factor.

表 1  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的室温物理性能参数  
 Table 1. Room-temperature physic properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  and  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  samples.

Samples	$\sigma/(10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$n/(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$m^*/m_0$
$x = 0$	11.2	-214.0	1.06	568	1.84	0.51
$x = 0.05$	11.0	-209.6	0.91	750	1.75	0.45
$x = 0.10$	9.94	-216.4	0.88	706	1.72	0.45
$x = 0.15$	9.16	-223.2	0.82	698	1.58	0.45
$x = 0.20$	5.79	-210.0	0.64	661	1.66	0.36
$y = 0.05$	8.97	-223.1	1.16	481	1.42	0.57
$y = 0.10$	8.46	-223.6	1.95	271	1.41	0.80
$y = 0.15$	9.94	-209.9	2.35	264	1.35	0.86
$y = 0.20$	8.82	-215.8	2.57	214	1.45	0.94
$y = 0.25$	8.68	-217.4	1.92	282	1.33	0.66
$y = 0.30$	9.15	-207.2	1.80	318	1.30	0.70

率随着 Se 含量的增加而增大. 在室温下,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.844}\text{Se}_{0.15}\text{Cl}_{0.006}$  样品的电导率增加至  $9.94 \times 10^4 \text{ S/m}$ , 如表 1 所列. 图 2(c) 和图 2(d) 分别为  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的 Seebeck 系数随温度的变化. 可以看出, 所有样品的塞贝克系数均为负值, 表现为 n 型传导; 塞贝克系数的绝对值随温度的升高先增大后减小, 表现出与电导率变化相反的趋势, 这可能由于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料带隙较小, 在较低的温度下已经发生本征激发所导致; 此外需要指出的是, 所有样品的塞贝克系数随组分变化较小, 室温下材料的塞贝克系

数在  $-200$ — $230 \mu\text{V/K}$  之间, 这与载流子浓度和态密度有效质量的变化有关. 在 498 K,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.894}\text{Se}_{0.10}\text{Cl}_{0.006}$  样品获得了最大塞贝克系数为  $-227.62 \mu\text{V/K}$ . 图 2(e) 为  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的功率因子随温度的变化. 随着 Sb 含量增加, 样品电导率的下降, 而样品的 Seebeck 系数基本不变, 因此所有样品的功率因子随着 Sb 含量的增加显著降低, 室温下  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的功率因子为  $5.16 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的功率因子下降至  $2.55 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ . 如图 2(f) 所示, 由于 Se 的固溶导致电导率的显著增加, 样品的

功率因子得到显著提升, 在室温下,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Se}_{0.05}\text{Cl}_{0.006}$  样品获得最大功率因子为  $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 较  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品提升了 76%.

材料的电传输性能与材料的载流子浓度、载流子迁移率和态密度有效质量密切相关, 如图 3(a) 所示, 随着 Sb 固溶量的增加, 样品的载流子浓度逐渐下降. 在室温下,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的载流子浓度为  $1.06 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 固溶 Sb 后,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的载流子浓度下降至  $6.40 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 尽管样品的载流子浓度随着 Sb 含量增加呈下降趋势, 但是载流子迁移率表现为先上升后下降的变化趋势. 在室温下,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的载流子迁移率为  $568 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,  $\text{Bi}_{1.95}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的载流子迁移率增加至  $750 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 随着 Sb 固溶量的进一步增加,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的载流子迁移率下降至  $661 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 样品的载流子迁移率主要与载流子的散射相关, 一方面载流子浓度的变化会影响载流子与载流子之间的散射, 另一方面固溶 Sb 会增强合金化载流子散射, 这些导致材料的载流子迁移率随着 Sb 含量的增加先增大后减小. 此外, 如图 3(b) 所示, 随着 Se 的加入, 载流子浓度先上升后下降, 从  $6.40 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  增加至  $2.57 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 再下降到  $1.80 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . 材料的载流子浓度与掺杂浓度和结构中的缺陷密切相关, 材料的载流子迁移率表现出与载流子浓度相反的变化趋势, 在 Se 固溶量  $y = 0.20$  时, 样品具有最低迁移率为  $214 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 综上所述, 所有样品的 Cl 掺杂浓度相同, Sb 和 Se 的固溶对材料的电传输性能产生了重要影响. 需要指出的是, Sb 置换 Bi 位和 Se 置换 Te 位均属于等电子取代, 一般不会影响到材料的载流子浓度. 但是实际测试的载流子浓度和载流子迁移率均发生很大的变化, 这说明在 Sb 置换 Bi 位和 Se 置换 Te 位的过程中, 结构中产生了其他带电的伴生缺陷结构, 这种伴生带电缺陷结构的产生对材料的电传输性能产生了重要影响. 假设材料的导带可以采用单抛物线型能带结构来描述且载流子的散射以声学支声子散射占主导, 材料的 Seebeck 系数可以表示为<sup>[31]</sup>

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

其中  $S$  是材料的塞贝克系数,  $T$  是绝对温度,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $e$  为载流子电荷,  $m^*$  为态密度有效

质量,  $n$  为载流子浓度,  $h$  是普朗克常数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ). 图 3(c) 所示为室温下所有样品的塞贝克系数与载流子浓度的关系曲线. 图 3(c) 中紫色实线、红色实线、黄色实线分别表示样品在态密度有效质量为  $0.36m_0$ ,  $0.45m_0$ ,  $0.94m_0$  时计算得到

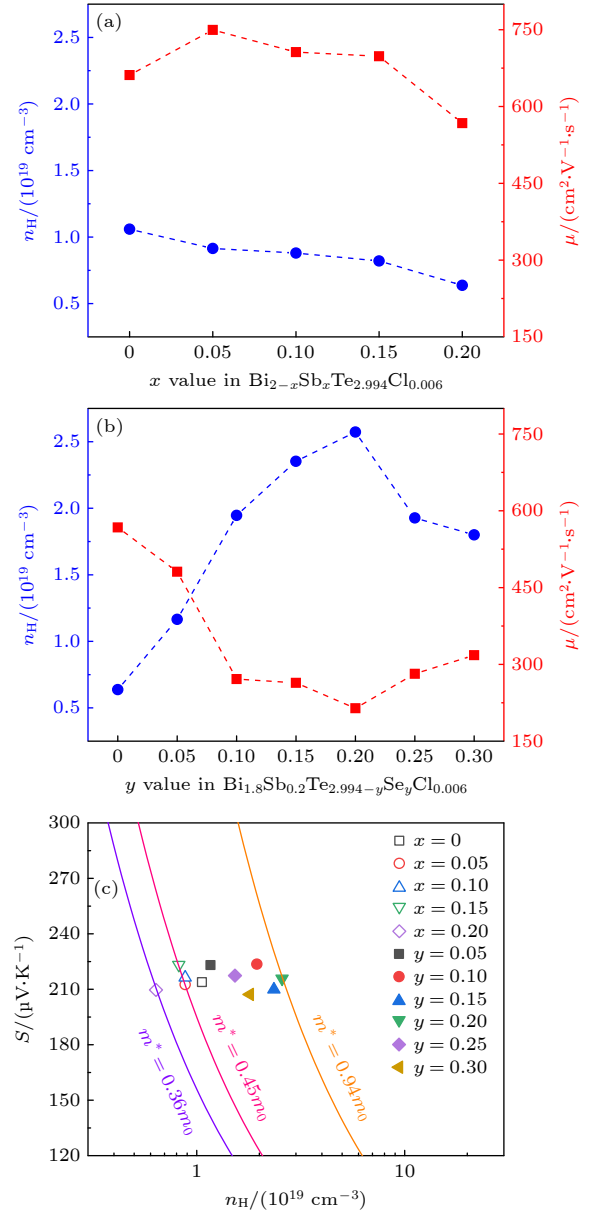


图 3 (a), (b) 室温载流子浓度及迁移率随 Sb, Se 含量的变化; (c) 室温下样品的塞贝克系数与载流子浓度的关系, 图中紫色实线、红色实线、黄色实线为不同态密度有效质量下基于单抛物线模型计算的塞贝克系数与载流子浓度关系曲线

Fig. 3. (a), (b) Hall carrier mobility and concentration change with respect to the Sb, Se content; (c) Seebeck coefficients as a function of the charge carrier concentration at 300 K, where the colored dash lines are Pisarenko plots based on the single parabolic band model with different effective mass.

的 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线. Sb 固溶时, 样品的态密度有效质量逐渐下降. 随着 Se 固溶, 样品的态密度有效质量先增加后降低,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.944}\text{Se}_{0.05}\text{Cl}_{0.006}$  样品具有最大态密度有效质量为  $m^* = 0.94m_0$ . 态密度有效质量的变化与导带底的结构密切相关, 说明  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物的导带底的非抛物线能带结构.

### 3.3 第一性原理计算缺陷形成能

在前述的工作中, 我们发现在相同 Cl 掺杂浓度的条件下, 所有样品随着 Sb, Se 的先后固溶, 载流子浓度出现先下降后上升的显著变化. 实际上, 材料的载流子浓度和材料的缺陷结构息息相关, Sb 置换 Bi 位和 Se 置换 Te 位均属于等电子取代, 然而载流子浓度发生了显著的变化, 说明在等电子取代过程伴生其他带电缺陷的产生和消失. 在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料中, 存在着丰富的点缺陷, 如 Te 空位  $V_{\text{Te}}$ 、Bi 空位  $V_{\text{Bi}}$ 、反位缺陷  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ 、反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}}$  等. 为了说明结构中缺陷的演化过程, 采用 VASP 中的投影缀加波 (projected augmented wave) 算法进行第一性原理计算关于贫 Te 环境中  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的各类点缺陷形成能. 具体计算方法如下: 采用局部密度近似作为交换相关函数; 使用  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  (53 个 Bi 原子和 82 个 Te 原子) 晶胞的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞; Sb 和 Se 占据其中一个原子位置, 摩尔浓度各约为 1%; 采用 400 eV 的平面波能量截止和  $10^{-7}$  eV 的自洽能量收敛准则; 所有的原子位置都被松弛到平衡, 直到计算出的每个原子上

的赫尔曼-费曼力小于  $3 \times 10^{-2}$  eV/Å.

如图 4(a) 所示, 在本征  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中, 随着费米能级的移动, 缺陷形成能最低的缺陷在  $E_F = 0.05$  eV 时由  $V_{\text{Te}}$  变为  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ . 固溶 Sb 后, 与  $V_{\text{Te}}$  和  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  相比,  $\text{Sb}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能更低, 显著地增加了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的浓度, 导致样品载流子浓度下降. 如图 4(b) 所示, 在此基础上固溶 Se, 虽然 Se 的加入会降低  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的缺陷形成能, 但需要指出的是, 此时  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷具有更低的形成能, 为 -0.27 eV. 因此 Se 固溶抑制了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的形成, 从而增加了材料的载流子浓度.

### 3.4 缺陷演化机制

前述缺陷形成能计算表明当 Sb 固溶时, 相比于其他点缺陷, 反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的形成能最低, 会为样品提供空穴. 而固溶 Se 后,  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能最低, 抑制了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的形成, 会对材料中空穴浓度产生影响. 众所周知, 当体系中有两种类型的载流子 (电子和空穴) 参与运输, 两种载流子的总电导率 ( $\sigma_{\text{total}}$ ) 和总塞贝克系数 ( $S_{\text{total}}$ ) 可以用玻尔兹曼输运方程表示如下 [31,32]:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sigma_h = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h), \quad (2)$$

$$S_{\text{total}} = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h}. \quad (3)$$

下标 e 和 h 分别表示电子和空穴在电导率和塞贝克系数中的贡献. 通过测试不同磁场下的电阻和霍尔电阻, 根据其中的依赖关系, 可以计算出其电导

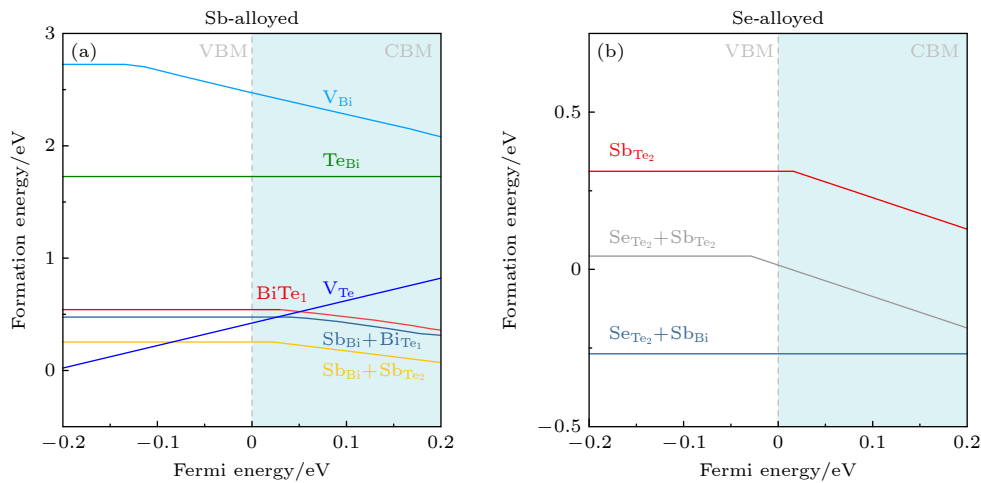


图 4  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物中不同点缺陷形成能 (a)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  固溶体; (b)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  固溶体

Fig. 4. Theoretically calculated formation energies of different point defects in (a)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  and (b)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  solid solution as a function of the Fermi level under the Te-poor condition.

率张量, 分离出不同载流子对材料电传输性能的贡献, 具体如下:

$$\sigma_{xx} = q \left[ -\frac{n_e \mu_e}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{n_h \mu_h}{1 + (\mu_h B)^2} \right], \quad (4)$$

$$\sigma_{xy} = qB \left[ -\frac{n_e \mu_e^2}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{n_h \mu_h^2}{1 + (\mu_h B)^2} \right], \quad (5)$$

其中  $n_e$ ,  $\mu_e$  分别代表电子的载流子浓度和迁移率;  $n_h$ ,  $\mu_h$  分别代表空穴的载流子浓度和迁移率;  $q$  代表电子电量;  $B$  为磁场强度. 为了揭示反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的产生和抑制是影响电输运性能的主要原因, 选取  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$ ,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$ ,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.894}\text{Se}_{0.1}\text{Cl}_{0.006}$  和  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  四个样品测试了其随磁场强度的霍尔系数和磁电阻测试. 考虑到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料为窄带隙半导体材料, 高温下本征激发产生的电子和空穴对会对实验产生影响, 测试温度选取为未发生本征激发的 200 K.

图 5(a) 和图 5(b) 分别为这四个样品中两种载流子浓度及其比值和两种载流子迁移率及其比值随组分的变化. 如图 5(a) 所示,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样

品中电子浓度为  $9.95 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 空穴浓度为  $2.09 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . 固溶 Sb 后,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的空穴浓度上升了一个数量级, 增加至  $3.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 空穴迁移率从  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品的  $2031 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  下降至  $1596 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 随着 Sb 固溶量的增加, 相比于其他点缺陷, 反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的缺陷形成能更低导致样品中反位缺陷浓度和空穴浓度增加. 随着 Se 的固溶, 样品的电子浓度增大, 空穴浓度降低, 迁移率呈相反趋势.  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  样品的空穴浓度下降至  $1.49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 空穴迁移率上升至  $2995 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 如前所述, Se 的固溶使得  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能最低, 因此, Se 固溶后, Sb 重新回到 Bi 的格点位置, 反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  得到抑制, 空穴浓度下降. 此外, 还需注意到, 无论是电子还是空穴, 载流子迁移率变化趋势均与载流子浓度的变化趋势相反, 这说明载流子与载流子散射占据主要地位. 图 5(c) 为随着 Sb, Se 固溶的缺陷演化过程的示意图. Cl 取代 Te 为样品提供了电子, 当大部分 Sb 取代 Bi 形成置换缺陷  $\text{Sb}_{\text{Bi}}$ , 小部分 Sb 占据  $\text{Te}(2)$  的格点位置, 形成反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$ , 贡献空穴少数载流子, 劣化了材料的电传输

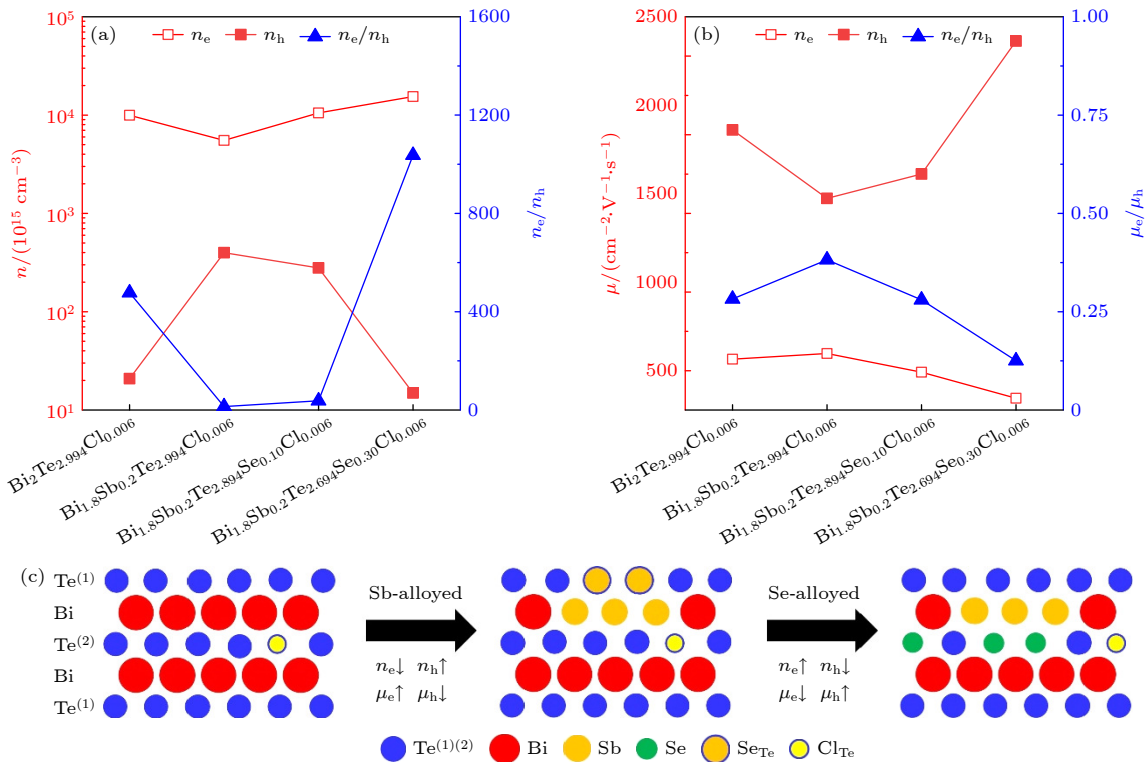


图 5 在 200 K 下, 不同样品 (a) 两种载流子浓度及其比值随组分变化情况, 以及 (b) 两种载流子迁移率及其比值随组分变化情况; (c)  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  固溶体缺陷演化过程示意图

Fig. 5. Composition dependence of (a)  $n_e$ ,  $n_h$ , and  $n_h/n_e$ , (b)  $\mu_e$ ,  $\mu_h$ , and  $\mu_e/\mu_h$  of different samples at 200 K. (c) Defect evolution process for  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  solid solution.

性能. Se 进一步固溶取代 Te(2) 的晶格位点, 抑制了反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的形成, 样品中最终形成  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ ,  $\text{Sb}_{\text{Bi}}$ ,  $\text{Se}_{\text{Te}}$  三种置换缺陷, 大幅消除空穴少数载流子对材料电传输性能的影响, 显著提升了材料的功率因子.

### 3.5 $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$ 样品的热输运性能和 $ZT$ 值

图 6(a) 给出了  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的总热导率随温度的变化. 由于 Umklapp 散射占

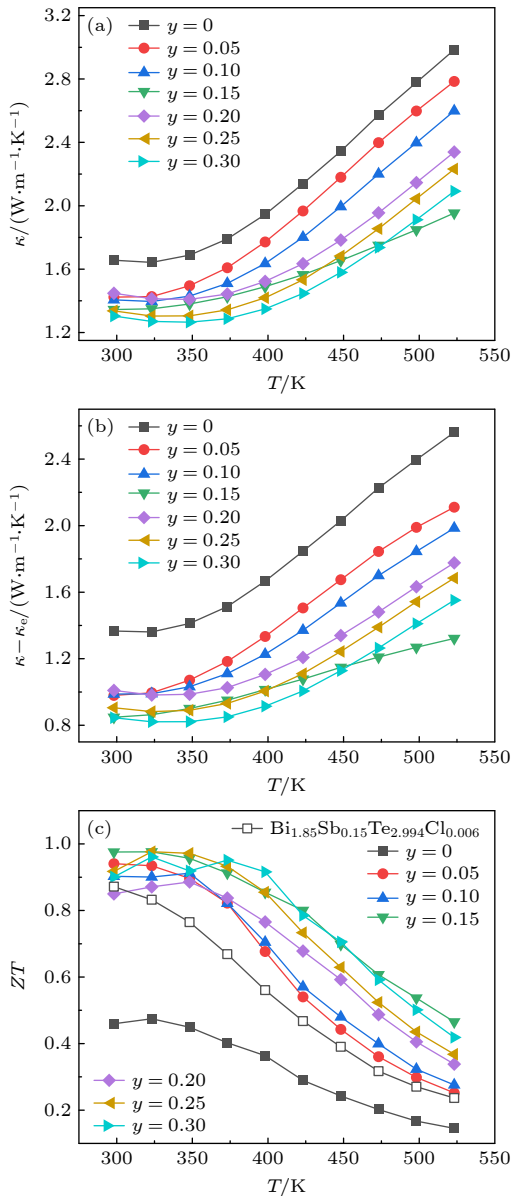


图 6  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品的 (a) 总热导率  $\kappa$ 、(b) 热导率  $\kappa - \kappa_e$  和 (c) 无量纲热电优值  $ZT$  随温度的变化  
Fig. 6. Temperature-dependent (a) Total thermal conductivity, (b) thermal conductivity  $\kappa - \kappa_e$ , (c)  $ZT$  for  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  samples.

主导, 样品的总热导率随着温度的升高先降低, 随着温度的进一步升高, 本征激发导致双极热导的贡献, 总热导率增大. 样品的总导热系数随着 Se 含量的增加而下降.  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  样品在 348 K 时获得最低总热导率为  $1.27 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 材料的总热导率由电子热导率 ( $\kappa_e$ )、晶格热导率 ( $\kappa_l$ ) 和双极热导率 ( $\kappa_b$ ) 构成<sup>[33-36]</sup>. 材料的电子热导率  $\kappa_e$  可以由 Wiedemann-Franz 定律来描述,  $\kappa_e = L\sigma T$ , 其中  $L$  是洛伦兹数, 假设声学支声子占主导, 在单抛物线型能带结构的情况下, 洛伦兹数  $L$  可以通过简化公式计算得到<sup>[37]</sup>. 图 6(b) 展示了通过总热导率减去电子热导率计算出晶格热导率和双极热导率的总和随温度的依赖关系曲线, 样品的双极导热系数和晶格导热系数之和与总热导率表现出相同的变化趋势. 相比于未固溶 Se 的样品, Se 固溶样品的双极导热系数和晶格导热系数之和显著下降,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_{0.006}$  样品在 323 K 时获得  $\kappa_l + \kappa_b$  最低值为  $0.82 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 一方面, Se 固溶显著增强了点缺陷声子散射, 降低了晶格热导率. 另一方面, Se 固溶增大了材料的带隙, 抑制了本征激发, 显著降低了材料双极热导率<sup>[38]</sup>. 此外, Se 固溶还提升了材料的电导率和功率因子, 最终  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.844}\text{Se}_{0.15}\text{Cl}_{0.006}$  样品在 323 K 时, 获得最大  $ZT$  值为 0.98, 相比于  $\text{Bi}_{1.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  样品提高了约 13%.

## 4 结 论

本文采用区熔法成功制备了  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  样品, 系统地研究了四元 n 型  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  基化合物中 Bi-Sb, Te-Se 的相对含量对其热输运性能的影响规律. 虽然 Sb 置换 Bi 位和 Se 置换 Te 位均属于等电子取代, 但 Sb 和 Se 固溶引入的带电伴生结构缺陷使得载流子浓度发生了显著的变化. Sb 的固溶会降低反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  的缺陷形成能, 引入反位缺陷  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$ , 使得少数载流子空穴浓度上升了一个数量级, 从  $2.09 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  增加至  $3.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 导致电输运性能严重劣化. 固溶 Se 后,  $\text{Se}_{\text{Te}_2} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$  的缺陷形成能最低, 抑制  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  反位缺陷形成, 空穴浓度恢复到初始水平  $1.49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 消除了其材料电性能的劣化, 显著提升了材料的功率因子, 室温下达到  $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ . 此外, Sb 和 Se 的固溶增强了点缺陷散射,

降低了晶格热导率; Se 固溶增大了材料的带隙, 抑制了本征激发, 显著地降低了材料双极热导率. 最终,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.844}\text{Se}_{0.15}\text{Cl}_{0.006}$  样品室温下获得最高  $ZT$  为 0.98. 本研究对具有复杂成分的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的缺陷演变过程有了更深入的了解, 可以更好地指导我们对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的优化.

## 数据可用性声明

本篇论文的关联数据可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.16914> 中访问获取.

## 参考文献

- [1] Liu S X, Tian J L, Wu S, Zhang W, Luo M Y 2022 *Nano Energy* **93** 106812
- [2] Hu B X, Shi X L, Zou J, Chen Z G 2022 *Chem. Eng. J.* **437** 135268
- [3] Chen W Y, Shi X L, Zou J, Chen Z G 2022 *Mater. Sci. Eng., R* **151** 100700
- [4] Han C G, Qian X, Li Q K, Deng B, Zhu Y B, Han Z J, Zhang W Q, Wang W C, Feng S P, Chen G, Liu W S 2020 *Science* **368** 1091
- [5] Zhang Q, Yuan M, Pang K, Zhang Y, Wang R, Tan X, Wu G, Hu H, Wu J, Sun P, Liu G Q, Jiang J 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300338
- [6] Xie H Y, Hao S Q, Bao J K, Slade T J, Snyder G J, Wolverton C, Kanatzidis M G 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 9553
- [7] Xie H, Zhao L D, Kanatzidis M G 2024 *Interdiscip. Mater.* **1** 24
- [8] Liu Z, Hong T, Xu L, Wang S, Gao X, Chang C, Ding X, Xiao Y, Zhao L D 2022 *Interdiscip. Mater.* **2** 161
- [9] Suh J, Yu K M, Fu D Y, Liu X Y, Yang F, Fan J, Smith D J, Zhang Y H, Furdyna J K, Dames C, Walukiewicz W, Wu J Q 2015 *Adv. Mater.* **27** 3681
- [10] Tang X, Li Z, Liu W, Zhang Q, Uher C 2022 *Interdiscip. Mater.* **1** 88
- [11] Medlin D L, Yang N, Spataru C D, Hale L M, Mishin Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1820
- [12] Cheng Y, Cojocaru-Mirédin O, Keutgen J, Yu Y, Küpers M, Schumacher M, Golub P, Raty J Y, Dronskowski R, Wuttig M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1904316
- [13] Shen J J, Hu L P, Zhu T J, Zhao X B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 124102
- [14] Zhu T J, Hu L P, Zhao X B, He J 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600004
- [15] Horak J, Stary Z, Lošťák P, Pancfř J 1990 *J. Phys. Chem. Solids* **51** 1353
- [16] Stary Z, Horak J, Stordeur M, Stölzer M 1988 *J. Phys. Chem. Solids* **49** 29
- [17] Horak J, Čermák K, Koudelka L 1986 *J. Phys. Chem. Solids* **47** 805
- [18] Miller G R, Li C Y 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 173
- [19] Gobrecht H, Pantzer G, Boeters K E 1964 *Z. Phys.* **177** 68
- [20] Offergeld G, Van Cakenberghe J 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **11** 310
- [21] Lu Z Q, Liu K K, Li Q, Hu Q, Feng L P, Zhang Q J, Wu J S, Su X L, Tang X F 2023 *J. Inorg. Mater.* **38** 1331 (in Chinese) [鲁志强, 刘可可, 李强, 胡芹, 冯丽萍, 张清杰, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2023 *无机材料学报* **38** 1331]
- [22] Li Q, Chen S, Liu K K, Lu Z Q, Hu Q, Feng L P, Zhang Q J, Wu J S, Su X L, Tang X F 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 097101 (in Chinese) [李强, 陈硕, 刘可可, 鲁志强, 胡芹, 冯丽萍, 张清杰, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2023 *物理学报* **72** 097101]
- [23] Zhang Q, Cao F, Liu W, Lukas K, Yu B, Chen S, Opeil C, Broido D, Chen G, Ren Z 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10031
- [24] Mehta R J, Zhang Y L, Karthik C, Singh B, Siegel R W, Borca-Tasciuc T, Ramanath G 2012 *Nat. Mater.* **11** 233
- [25] Heremans J P, Wiendlocha B, Chamoire A M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5510
- [26] Pei Y Z, Heinz N A, LaLonde A, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3640
- [27] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102111
- [28] Navratil J, Stary Z, Plechacek T 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 1559
- [29] Shen J J, Zhu T J, Zhao X B, Zhang S N, Yang S H, Yin Z Z 2010 *Energy Environ. Sci.* **3** 1519
- [30] Oh T S, Hyun D B, Kolomoets N V 2000 *Scr. Mater.* **42** 849
- [31] Hao F, Qiu P, Tang Y, Bai S, Xing T, Chu H S, Zhang Q, Lu P, Zhang T, Ren D, Chen J, Shi X, Chen L 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3120
- [32] Hwang J Y, Kim J, Kim H S, Kim S I, Lee K H, Kim S W 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800065
- [33] Qin B, Wang D, Liu X, Qin Y, Dong J F, Luo J, Li J W, Liu W, Tan G J, Tang X F, Li J F, He J, Zhao L D 2021 *Science* **373** 556
- [34] Su X L, Wei P, Li H, Liu W, Yan Y G, Li P, Su C Q, Xie C J, Zhao W Y, Zhai P C, Zhang Q J, Tang X F, Uher C 2017 *Adv. Mater.* **29** 23
- [35] Tao Y, Qi N, Wang B, Chen Z Q, Tang X F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197201 (in Chinese) [陶颖, 祁宁, 王波, 陈志权, 唐新峰 2018 *物理学报* **67** 197201]
- [36] Yang D W, Luo T T, Su X L, Wu J S, Tang X F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 991 (in Chinese) [杨东旺, 罗婷婷, 苏贤礼, 吴劲松, 唐新峰 2021 *无机材料学报* **36** 991]
- [37] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y L, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [38] Witting I T, Ricci F, Chasapis T C, Hautier G, Snyder G J 2020 *Research* **2020** 4361703

# Defect structure regulation and thermoelectric transfer performance in n-type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -based compounds\*

Li Rui-Ying<sup>1)2)</sup> Luo Ting-Ting<sup>1)2)†</sup> Li Mao<sup>1)2)</sup> Chen Shuo<sup>1)2)</sup>

Yan Yong-Gao<sup>1)2)</sup> Wu Jin-Song<sup>2)3)</sup> Su Xian-Li<sup>1)2)</sup>

Zhang Qing-Jie<sup>2)</sup> Tang Xin-Feng<sup>1)2)‡</sup>

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*)

( Received 15 January 2024; revised manuscript received 1 March 2024 )

## Abstract

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds are thermoelectric materials with the best performance near room temperature. The existence of a large number of complex defects makes defect engineering a core stratagem for adjusting and improving the thermoelectric performance. Therefore, understanding and effectively controlling the existence form and concentration of defects is crucial for achieving high-thermoelectric performance in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloy. Herein, a series of Cl doped n-type quaternary  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  compounds is synthesized by the zone-melting method. The correlation between defect evolution process and thermoelectric performance is systematically investigated by first-principles calculation and experiments. Alloying Sb on Bi site and Se on Te site induce charged structural defects, leading to a significant change in the carrier concentration. For  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.994}\text{Cl}_{0.006}$  compounds, alloying Sb on Bi site reduces the formation energy of the  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  antisite defect, which generates the antisite defect  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$  and accompanied with the increase of the minority carrier concentration from  $2.09 \times 10^{16}$  to  $3.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . The increase of the minority carrier severely deteriorates the electrical transport properties. In contrast, alloying Se in the  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.994-y}\text{Se}_y\text{Cl}_{0.006}$  compound significantly lowers the formation energy of the complex defect  $\text{Se}_{\text{Te}} + \text{Sb}_{\text{Bi}}$ , which becomes more energetically favorable and suppresses the formation of the antisite defect  $\text{Sb}_{\text{Te}_2}$ . As a result, the concentration of minority carriers decreases to  $1.46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . This eliminates the deterioration effect of the minority carrier on the electrical transport properties of the material and greatly improves the power factor. A maximum power factor of  $4.49 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  is achieved for  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.944}\text{Se}_{0.05}\text{Cl}_{0.006}$  compound at room temperature. By reducing thermal conductivity through intensifying the phonon scattering via alloying Sb and Se, the maximum  $ZT$  value of 0.98 is attained for  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.844}\text{Se}_{0.15}\text{Cl}_{0.006}$  compound at room temperature. Our finding provides an important guidance for adjusting point defects, carrier concentrations, and thermoelectric performances in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds with complex compositions.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compound, defect engineering, thermoelectric properties

**PACS:** 71.20.Nr, 72.20.Pa

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240098](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240098)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52122108), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0703600), and the Independent and Innovative Project of Longzhong Laboratory in Hubei Province, China (Grant No. 2022ZZ-07).

† Corresponding author. E-mail: [luotingting27@whut.edu.cn](mailto:luotingting27@whut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [tangxf@whut.edu.cn](mailto:tangxf@whut.edu.cn)



n型 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 基化合物的缺陷结构调控与电热输运性能

李睿英 罗婷婷 李貌 陈硕 鄢永高 吴劲松 苏贤礼 张清杰 唐新峰

**Defect structure regulation and thermoelectric transfer performance in n-type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -based compounds**

Li Rui-Ying Luo Ting-Ting Li Mao Chen Shuo Yan Yong-Gao Wu Jin-Song Su Xian-Li Zhang Qing-Jie Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 097101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240098

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240098>

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

利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>

表面修饰工程协同优化 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基微型热电器件的界面性能

Interface performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based micro thermoelectric devices optimized synergistically by surface modification engineering

物理学报. 2022, 71(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220549>

高压烧结制备Tb掺杂n型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

$\text{Ag}_y\text{In}_{3.33y/3}\text{Se}_5$ 化合物结构和热电性能

Structure and thermoelectric performance of  $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33y/3}\text{Se}_5$  compounds

物理学报. 2022, 71(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220179>

$\text{Mn}_3\text{As}_2$ 掺杂 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 纳米结构的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of  $\text{Mn}_3\text{As}_2$ -doped  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  nanostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584>

高性能 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thermoelectric thin films

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>