

正负磁阻共存的 Fe/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 热电磁薄膜*

柯少秋# 叶先峰# 张昊俊 聂晓蕾† 陈天天

刘承姍 朱婉婷 魏平 赵文俞‡

(武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2024 年 5 月 17 日收到; 2024 年 9 月 24 日收到修改稿)

具有优异电输运性能的热电薄膜是发展高效面内散热技术的关键材料, 但是过低的电输运性能是制约其应用的重要难题. 热电磁耦合新效应是近年来发展的一种优化综合热电性能的新方法. 为了探索热电磁耦合新效应对热电薄膜电输运性能的影响机制, 本研究发展了一种球磨分散-丝网印刷-热压固化一体化成型的方法, 成功制备了一系列 Fe 纳米粒子作为第二相的 $x\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST)/环氧树脂热电磁薄膜, 并重点研究了其热电磁耦合作用及其对电输运性能的影响规律. 研究发现, $x\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST)/环氧树脂热电磁薄膜中存在正、负磁阻共存的现象; BST(000 l) 择优取向因子与正磁阻 (MR^+) 之间呈正比例关系并增加热电磁薄膜的电导率; 源于强铁磁性 Fe 纳米粒子局部磁矩的自旋相关散射的负磁阻 (MR^-) 会增加 Seebeck 系数. 因此, 室温附近 Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的功率因子高达 $2.87 \text{ mW}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 与 BST/环氧树脂热电磁薄膜相比, 提高了 78%. 这些结果表明, 热电磁薄膜中正、负磁阻的共存不仅可解耦热电材料中电导率与 Seebeck 系数之间的耦合关系, 还可以为磁纳米粒子诱导优异热电转换性能提供新的物理机制.

关键词: p 型 Bi₂Te₃ 基热电磁薄膜, 磁各向异性, 磁阻, 自旋相关散射

PACS: 73.50.Lw, 84.60.Rb, 85.80.Fi

DOI: 10.7498/aps.73.20240701

CSTR: 32037.14.aps.73.20240701

1 引言

随着微电子集成技术的快速发展, 高效散热已成为解决高集成度微电子系统中超高热流危害突出问题的唯一选择. 基于帕尔帖效应的热电薄膜面内制冷技术有望为电子元器件高效面内散热提供有效解决方案^[1], 但目前热电薄膜太低的电输运性能是制约其在该领域应用的瓶颈^[2,3]. 热电材料的热电效率决定于无量纲热电性能优值 $zT =$

$\alpha^2\sigma T/\kappa$, 其中 α , σ , T 和 κ 分别是 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和热导率. 电输运性能决定于功率因子 $\alpha^2\sigma$. 然而, 这些参数相互耦合会导致难以通过单独调控它们获得高 zT . 近年来, 在热电领域内优化载流子浓度、调整电子能带结构和增强声子散射提高 zT 方面已经取得了一些重要进展^[4-8], 但仍然不能满足当前商业化市场对热电材料性能的要求.

传统观点认为, 磁性杂质是降低热电性能的不利因素. 然而, 自 2017 年 Zhao 等^[9]发现磁性

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB3809400)、国家自然科学基金 (批准号: 52130203, 52102301, 52102298, 52172232, 92163122, 52202034, 52201256)、湖北省自然科学基金 (批准号: 2024AFB811) 和广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2022B1515120005) 资助的课题.

同等贡献作者.

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

‡ 通信作者. E-mail: wuzhao@whut.edu.cn

BaFe₁₂O₁₉ 纳米粒子的电子库效应可以有效抑制本征激发温度区的热电性能劣化, 超顺磁性 Fe, Co 和 Ni 纳米粒子产生的电子多重散射效应^[8]可以明显增强热电性能. 自此, 磁致增强热电性能的相关研究吸引了广大研究人员的关注. 特别是近年来, 在低温热电体系中也观察到了磁致增强热电性能现象, 如 n 型 Bi₂Te_{3-x}Se_x^[10,11] 和 p 型 Bi_{2-x}Sb_xTe₃^[12-14]. 自此, 磁致增强热电转换性能的 7 种热-电-磁耦合效应先后被发现并被总结^[15]. 此外, 磁性纳米粒子 Co^[16] 和 Ni^[17] 增强薄膜的电热转换性能也已先后被报道. 然而, 在所有这些磁性增强纵向热电转换性能的多学科交叉研究中, 磁性作用总是源于局部磁矩对导电电子的电荷散射. 而到目前为止, 尽管磁性引起的自旋相关散射对横向热电效应的贡献已被广泛报道, 但磁性引起的自旋相关散射如何调控纵向热电效应中电热输运行为尚不清楚^[18-22].

为揭开纵向热电效应中磁性和导电电子自旋之间的神秘面纱, 本研究在 BST/环氧树脂热电磁薄膜中嵌入强铁磁性 Fe 纳米粒子作为磁性功能基元, 成功引入取向随机的局部磁矩. 输运性能研究发现, Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜室温附近功率因子高达 2.87 mW/(K²·m), 远高于已报道的 Bi₂Te₃-基热电磁薄膜的值. 磁学测试表明, Fe 局部磁矩与导电电子之间的自旋相关散射增强热电磁薄膜的 Seebeck 系数, 高的 BST(000 l) 择优取向增大其电导率. 此外, 在 Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜中, 由 BST(000 l) 择优取向诱导的正磁阻 (MR⁺) 与由自旋相关 (SD) 散射和弱局域 (WL) 效应诱导的负磁阻 (MR⁻) 不仅被证明可同时存在, 还可单独剥离出对应的贡献值. 本研究不仅揭示了 BST(000 l) 择优取向因子与 MR⁺ 之间的数学关系, 还为热电磁薄膜内自旋相关散射的存在提供了实验上的证据, 更好地完善了热电磁耦合效应的物理机制.

2 实验

热电磁浆料制备. 按一定比例称量 BST 粉、铁粉、环氧树脂、固化剂、催化剂和稀释剂, 并按以下步骤制备可印刷热电磁浆料: 1) BST 铸锭被手工粉碎、筛选 (120 目) 获得 BST 粉末; 2) 用行星式球磨机制备系列片状 x Fe/BST 复合粉 ($x = 0, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%$ 和 0.4%), 商用 Fe 纳米粒子尺

寸约为 100 nm; 3) 用机械搅拌器混合 x Fe/BST 粉末、双酚 F 的二缩水甘油醚 (环氧树脂)、甲基六氢苯酐 (固化剂)、2-乙基-4-甲基咪唑 (催化剂) 和丁基缩水甘油醚 (稀释剂); 4) 超声分散前述有机/无机复合浆料, 得到均匀的可印刷 x Fe/BST/环氧树脂热电磁浆料.

Fe/BST/环氧树脂薄膜制备. 采用丝网印刷方法, 将 x Fe/BST/环氧树脂热电磁浆料印刷在厚度约为 125 μ m 的聚酰亚胺衬底上, 形成制备 x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜; 鼓风干燥后, 再采用自制的热压设备对热电磁薄膜进行热压固化处理, 得到 BST 晶粒具有 (000 l) 择优取向的 x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜, 其中单臂薄膜的厚度约为 60 μ m, 尺寸为 4.0 mm $\times$ 20.0 mm $\times$ 0.06 mm, 且薄膜表面具有明显的金属光泽. 为了表述方便, 后文将 Fe-NPs 掺入量为 $x = 0, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%$ 和 0.4% 的 x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜分别命名为 Fe00, Fe01, Fe02, Fe03 和 Fe04. 此外, 为探索 Fe 引起的 (000 l) 择优取向对 x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜正磁阻 (MR⁺) 的贡献, 本研究通过改变压力获得不同的择优取向因子 (F) 值, 制备了一系列可以忽略负磁阻 (MR⁻) 的 BST/环氧树脂热电磁薄膜, 压力分别为 0, 4, 8, 12 和 16 MPa 的相应样品分别被命名为 #0Fe00, #1Fe00, #2Fe00, #3Fe00 和 #4Fe00.

x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的物相组成采用粉末 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) 测试, 所用 Cu-K α 波长为 $\lambda = 0.154186$ nm. 采用赛默飞尔双像差校正透射电子显微镜 (HRTEM, Titan Themis G2 60-300, Thermo Fisher, Oregon, USA) 在 300 kV 下表征样品的微观结构, HRTEM 样品采用聚焦离子束系统 (FIB, Helios NanoLab G3 UC, Thermo Fisher, Oregon, USA) 制备. x Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜在室温的 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 采用标准四探针法 (CTA-3, 北京柯锐欧科技有限公司) 在氦气环境下同步测量, 其中 σ 测量误差为 $\pm(5\% - 7\%)$, α 测量误差约为 $\pm 5\%$. 采用多功能振动样品磁强计 (VSM, VersaLab, Quantum Design INC., California, USA) 测量不同温度、不同放样角度下磁化曲线 ($M-H$)、高磁场下磁电阻 (MR) 曲线.

3 结果与讨论

$x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 XRD 谱如图 1 所示, 所有样品的特征衍射峰都能很好地与菱方结构的 BST(JCPDS 49-1713) 对应. BST 的所有 (000 l) 面的衍射峰都非常强, 表明这些薄膜中 BST 晶粒具有 (000 l) 面择优取向. 当 $x > 0.2\%$ 时, 观察到与 Fe_3O_4 特征衍射峰相吻合的弱峰, 表明部分 Fe-NPs 在制备过程中已与氧原位反应成 Fe_3O_4 纳米粒子. 放大后图 1(b) 中所有 BST 的 (01 $\bar{1}$ 5) 特征衍射峰并没有观察到明显移动, 说明 Fe 纳米粒子氧化反应原位生成 Fe_3O_4 纳米粒子对 BST 的晶体结构并没有产生影响.

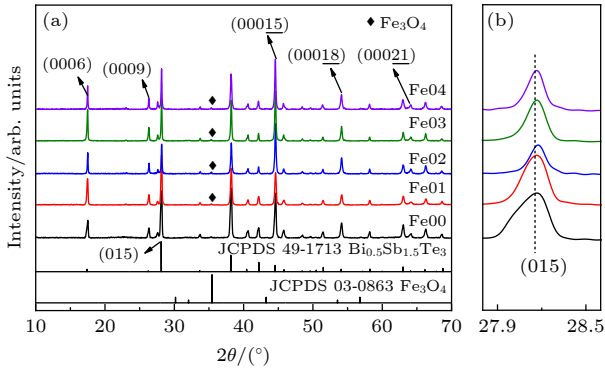


图 1 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜物相组成 (a) $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 XRD 谱; (b) 2θ 为 27.8° — 28.6° 的放大 XRD 谱

Fig. 1. Phase constituents of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films: (a) XRD patterns of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films; (b) the enlarged XRD patterns in the 2θ range of 27.8° – 28.6° .

为定量研究 Fe 对 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的影响, 采用 Lotgering 方法^[23] 计算了所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中 BST(000 l) 择优取向的取向因子 (F):

$$F(X) = (P - P_0)/(1 - P_0), \quad (1)$$

$$P = \sum I(X) / \sum I(hkil),$$

$$P_0 = \sum I_0(X) / \sum I_0(hkil), \quad (2)$$

其中, $\sum I(X)$, $\sum I_0(X)$, $\sum I(hkil)$ 和 $\sum I_0(hkil)$ 分别是择优取向样品和完全无择优取向样品的 (X) 和 ($hkil$) 衍射强度之和; P 和 P_0 分别是择优取向样品和完全无择优取向样品之和的比率. 所有样品的 F 值均采用 (1) 式进行计算, 结果列于表 1, 随着 Fe 含量增加, $\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中 BST 的 (000 l) 取向的 F 值先增后降, 且所有 $\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 F 值均远大于 BST/环氧树脂热电磁薄膜的 F 值; Fe02 样品的 F 值最大, 达到 0.41, 与 Fe00 相比增大了 58%. 这些结果表明 Fe 可以进一步增强 BST 晶粒的 (000 l) 择优取向.

为研究 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中 Fe-NPs 的存在形式, 采用 HRTEM 观察了 Fe02 中异质界面附近纳米尺度上微观结构. 图 2(a) 是 Fe-NPs 的流线型团聚体的 HAADF-STEM 图像, 图 2(b)–(f) 是 Bi, Te, Sb, Fe 和 O 元素的面分布. 可见, 靠近 BST 界面的部分 Fe-NPs 已经与 BST 晶粒表面吸附氧发生了原位氧化反应. 庆幸的是, Fe-NPs 没有与 Bi, Sb 和 Te 元素发生化学反应, 而是作为第二相存在于 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中.

为了研究 Fe-NPs 对 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜电输运特性的影响规律, 测量了室温下 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的电导率 σ 和 Seebeck 系数 α . 如图 3(a) 所示, 随 Fe-NPs 增加, 这些样品的 σ 先增大后减小; 且所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 σ 都比 BST/环氧树脂热电磁薄膜的 σ 大得多. 在 300 K 时, Fe02 的 σ 最大, 高达 $6.26 \times 10^4 \text{ S/m}$, 是 Fe00 的 1.7 倍. 从 BST 的晶体结构可

表 1 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 F , ΔF , MR^m , MR^- 和 MR^+ 值
Table 1. Values of F , ΔF , MR^m , MR^- , and MR^+ of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films.

No.	F	ΔF	0.5 T			1.0 T			1.5 T			2.0 T			2.5 T		
			MR^m	MR^+	MR^-	MR^m	MR^+	MR^-	MR^m	MR^+	MR^-	MR^m	MR^+	MR^-	MR^m	MR^+	MR^-
Fe00	0.26	0.00	0.85	0.85	0.00	2.36	2.36	0.00	4.87	4.87	0.00	7.70	7.70	0.00	11.51	11.51	0.00
Fe01	0.31	0.05	0.30	0.86	-0.57	1.07	2.42	-1.34	2.29	4.98	-2.69	3.86	7.87	-4.01	5.70	11.75	-6.05
Fe02	0.41	0.15	0.44	1.00	-0.56	1.41	2.87	-1.50	2.84	5.86	-3.02	4.66	9.24	-4.57	6.78	13.67	-6.90
Fe03	0.38	0.12	0.73	0.94	-0.21	1.96	2.69	-0.73	3.61	5.50	-1.90	5.63	8.68	-3.06	7.93	12.89	-4.96
Fe04	0.36	0.10	0.80	0.92	-0.11	2.08	2.59	-0.51	4.30	5.31	-1.01	7.19	8.38	-1.19	10.47	12.47	-2.00

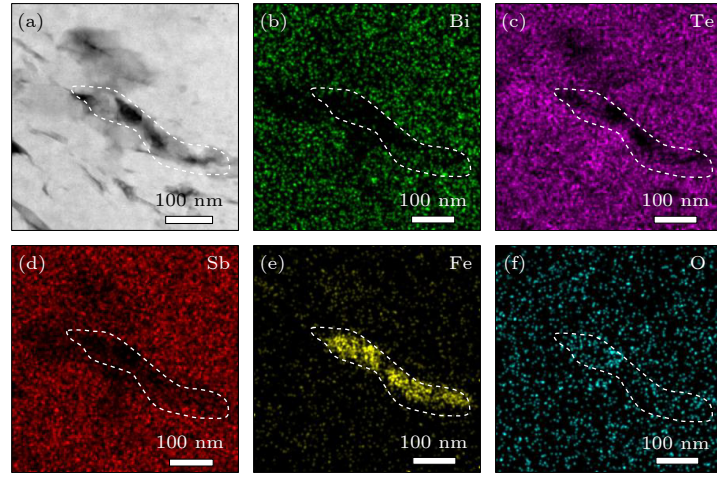


图 2 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 HRTEM 微观结构 (a) FeO_2 的 HAADF-STEM 像; (b)–(f) Bi, Te, Sb, Fe 和 O 的面分布
Fig. 2. Microstructures of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films from HRTEM: (a) HAADF-STEM image of FeO_2 ; (b)–(f) corresponding elemental mappings of Bi, Te, Sb, Fe, and O.

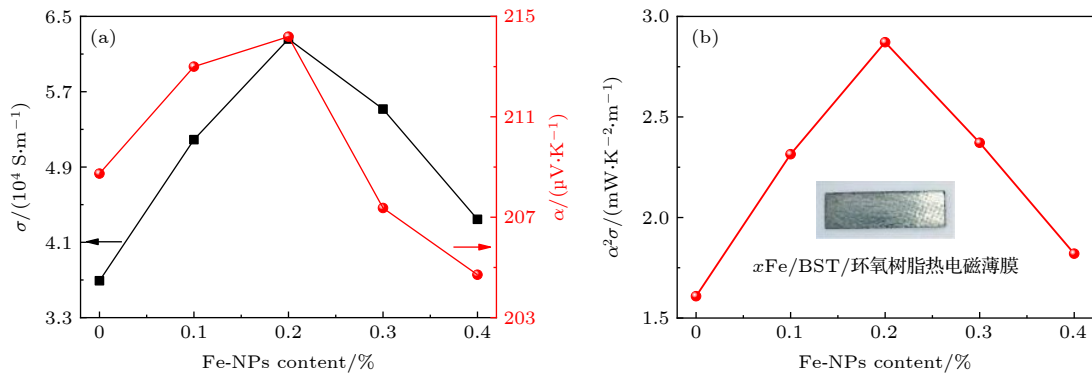


图 3 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜电输运性能 (a) 电导率和 Seebeck 系数; (b) 功率因子

Fig. 3. Electrical transport properties of the $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films: (a) Electrical conductivity and Seebeck coefficient; (b) power factor.

知, BST 晶粒的 (000 l) 面择优取向的增强利于热电磁薄膜的电导率和载流子迁移率. 从 BST 晶粒的 (000 l) 面择优取向的取向因子的计算结果可知, 随 Fe-NPs 增加, 取向因子 F 值先增后降, 从而使得热电磁薄膜的 σ 值和载流子迁移率也先增后降. 因此, 所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜 σ 的增加都源于 Fe-NPs 引起了载流子迁移率的显著增大, 而载流子迁移率的显著增大主要源于 Fe 诱导的 BST 晶粒的 (000 l) 面择优取向的增强. 一般而言, 当热电材料的 σ 降低时, 其 α 值会增大. 根据热电材料电热运输的传统认知, 所有 Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的 α 值应该先减小后增大. 然而, 如图 3(a) 所示, 随 Fe-NPs 增加, α 值先增后降, 其中 α 值的增大源于 Fe-NPs 诱导的自旋相关散射和弱局域钉扎效应 (影响机理详见后面的磁电阻特征分析中负磁电阻部分). 这种不正常的现象

说明, 在 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中, 还有其他因素协同提高 σ 和 α 值, 因此, 需要对其相关的磁电效应进行研究. 所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的功率因子 $\alpha^2 \sigma$ 值如图 3(b) 插图所示. 可见, 所有样品的 $\alpha^2 \sigma$ 值随 Fe 增加而先增大后减小, 且所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 $\alpha^2 \sigma$ 值均大于 BST/环氧树脂热电磁薄膜的 $\alpha^2 \sigma$. 此外, 与 BST/环氧树脂热电磁薄膜的 $\alpha^2 \sigma$ 值相比, 室温下 Fe-NPs 含量为 0.2% 的 Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的 $\alpha^2 \sigma$ 值提高了 78%. $\alpha^2 \sigma$ 的提高源于 σ 显著增大和 α 轻微增大的共同作用.

为探索可协同提高 σ 和 α 值的因素, 对 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的磁学性能和磁电效应进行了研究. 如图 2(a) 所示, 在热压固化过程中, Fe-NPs 重新排列, 导致 Fe-NPs 的团聚体变成流线型, 这种织构的各向异性必然导致磁各向异性

(MA). 为了揭示 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的磁各向异性, 在 300 K 时分别测量了 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜面外和面内方向的磁化 (M - H) 曲线, 测量装置和测量结果如图 4 所示. 可见, 没有 Fe 的 BST/环氧树脂热电磁薄膜 (Fe00) 在 300 K 时为抗磁性, 与已报道的结果一致 [12,24]; 但所有带有 Fe 的样品在 300 K 时表现出铁磁性. 同时, 右下角插图中所有放大 M - H 曲线在零场附近均清楚地显示出一个小的磁滞曲线, 表明所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜都有一定磁剩. 值得注意的是, 每个 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜在 300 K 时面外和面内 M - H 曲线都有明显偏差, 这是源于 MA 的影响. 在 Fe02 中观察到最大偏差, 意味着 Fe02 具有最大 MA. 此外, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的面内各向异性场 H_k 明显变小, 表明薄膜的面内方向为易轴, 面外方向为难轴.

根据 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 M - H 曲线, 还可以得到饱和磁化强度 M_s 、磁各向异性场 H_k 、矫顽力 H_c 和剩磁 M_r . 另外, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的磁各向异性 ΔE 可以用计算平面内和平面外 M - H 曲线的积分面积之差表示; 有效磁各向异性常数 K_{eff} 值可用公式 $K_{\text{eff}} = M_s \cdot H_k / 2$ 计算得到. 所有这些磁性能参数详见表 2, 随 Fe-NPs 增加, M_s , H_k , K_{eff} 和 ΔE 均是先增大后减小; 300 K 时, Fe02 的全部磁性参数最大, 其 M_s , H_k , K_{eff} 和 ΔE 分别为 122.17 emu/g, 14456.38 Oe, 8.83×10^5 erg/g 和 8.98×10^4 erg/g. 此外, Fe03 和 Fe04 的 K_{eff} 和 ΔE 减小可能源于 Fe-NPs 增加导致织构各向异性减弱.

为进一步了解 MA 的影响, 测量了 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 薄膜的各向异性磁电阻 (MR). MR 是由于磁场的存在而引起的电阻变化值, 可定义为

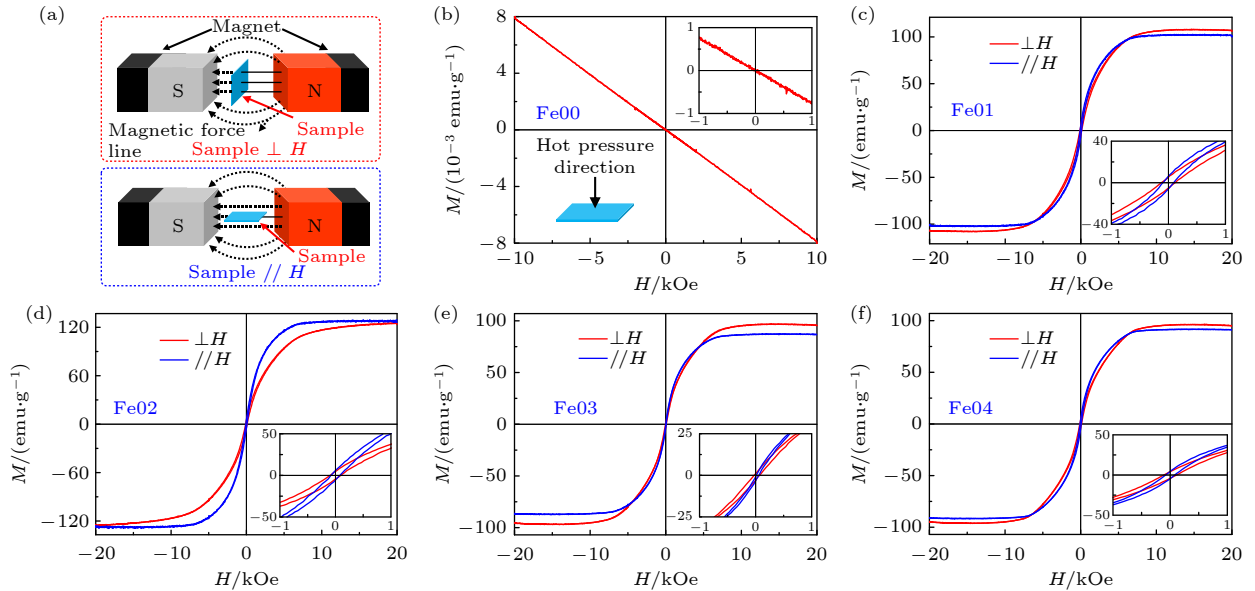


图 4 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的磁各向异性 (a) 测量装置; (b) Fe00, (c) Fe01, (d) Fe02, (e) Fe03 和 (f) Fe04 在 300 K 时 $\perp H$ 和 $// H$ 的 M - H 曲线. 图 (b)–(f) 中右下插图是零场 ($H = 0$) 附近的 M - H 曲线, 所有 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 M - H 曲线已经进行了扣除 BST/环氧树脂热电磁薄膜基底的数据处理

Fig. 4. Magnetic anisotropy of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films: (a) Measuring setup; M - H curves of (b) Fe00, (c) Fe01, (d) Fe02, (e) Fe03, and (f) Fe04 $\perp H$ (and $// H$) at 300 K. The lower-right insets in panels (b)–(f) show the M - H curves near zero field ($H = 0$), the M - H curves of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films were processed by BST/epoxy films background subtraction.

表 2 不同样品 300 K 时 $\perp H$ 方向的实测磁性能参数

Table 2. Magnetic properties of the $\perp H$ of the different samples at 300 K.

Samples	x	$M_s/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$	H_k/Oe	$K_{\text{eff}}/(10^5 \text{ erg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta E/(10^4 \text{ erg}\cdot\text{g}^{-1})$	H_c/Oe	$M_r/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$
Fe01	0.1%	107.76	9703.48	5.23	5.94	123.65	5.42
Fe02	0.2%	122.17	14456.38	8.83	8.98	93.37	4.84
Fe03	0.3%	95.80	10700.42	5.13	7.31	78.80	1.09
Fe04	0.4%	95.12	10144.43	4.82	6.23	117.48	4.14

$$\Delta\rho/\rho = [\rho(H, T) - \rho(0, T)]/\rho(0, T),$$

其中 $\rho(H, T)$ 和 $\rho(0, T)$ 分别是施加磁场 H 、不施加磁场 H 时样品在温度 T 下的电阻率. 根据科勒规则^[25], $\Delta\rho/\rho$ 的函数可以表示为

$$\text{MR} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F_K \left(\frac{H}{\rho_0} \right), \quad (3)$$

其中, F_K 函数的行为只取决于材料本身的性质^[25]. 对于相同的磁场, $H = 0$ T 时电阻率越小, MR 越明显, 而类金属或简并半导体电阻随着温度的降低而变小. 因此, 研究 MR 的行为最好在低温下进行.

为了研究织构各向异性对 MR 的影响, 在 50 K 和 1.0—2.5 T 范围内测量了 Fe00 和 Fe02 的 MR 随磁场 H 与平面外方向之间夹角 θ 的变化曲线, 如图 5(a), (b) 所示. 可见, θ 在 0° — 360° 整个范围内, Fe00 的所有测量 MR(MR^m) 值都比 Fe02 的大, 且 Fe00 的最大 ΔMR_{00}^m ($\Delta\text{MR}_{\text{max}}^m - \Delta\text{MR}_{\text{min}}^m$) 也比 Fe02 的大. 这些结果表明, Fe 在三维块体材料和二维薄膜中的作用可能是不同的, 因为我们团

队早前在三维块体材料发现了一个与薄膜材料相反的实验现象^[13]. 类似的波浪状曲线 (图 5(a), (b)) 清楚表明, Fe00 和 Fe02 的 MR 均源于热压固化过程中形成的强各向异性织构. 织构诱导的 MR 各向异性源于面内 (τ_{in}) 和面外 (τ_{out}) 弛豫时间的巨大差异, 因为 BST 材料 τ_{in} 远远大于 τ_{out} ^[13]. 因此, MA 可能是 Fe/BST/环氧树脂热电薄膜 σ 和 α 同时增大的原因. MA 影响电输运特性的详细机制还需要其他磁电效应的测量结果加以证明.

为进一步研究 Fe 对增强电热输运性能的有益作用, 在 50—300 K 和 0—2.5 T 条件下测量了 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电薄膜垂直于磁场 H 方向的 MR. 如图 5(c), (d) 所示, Fe00 和 Fe02 在所有测量条件下都表现出正的 MR, 它们的 MR 均随 H 增大而逐渐增大, 且在所有测量温度下, 最大测试磁场 2.5 T 时也没有达到饱和. 同时, Fe00 和 Fe02 的 MR 均随温度从 300 K 下降到 50 K 而逐渐增大, 且在所有测量条件下 Fe02 的 MR 都小于 Fe00.

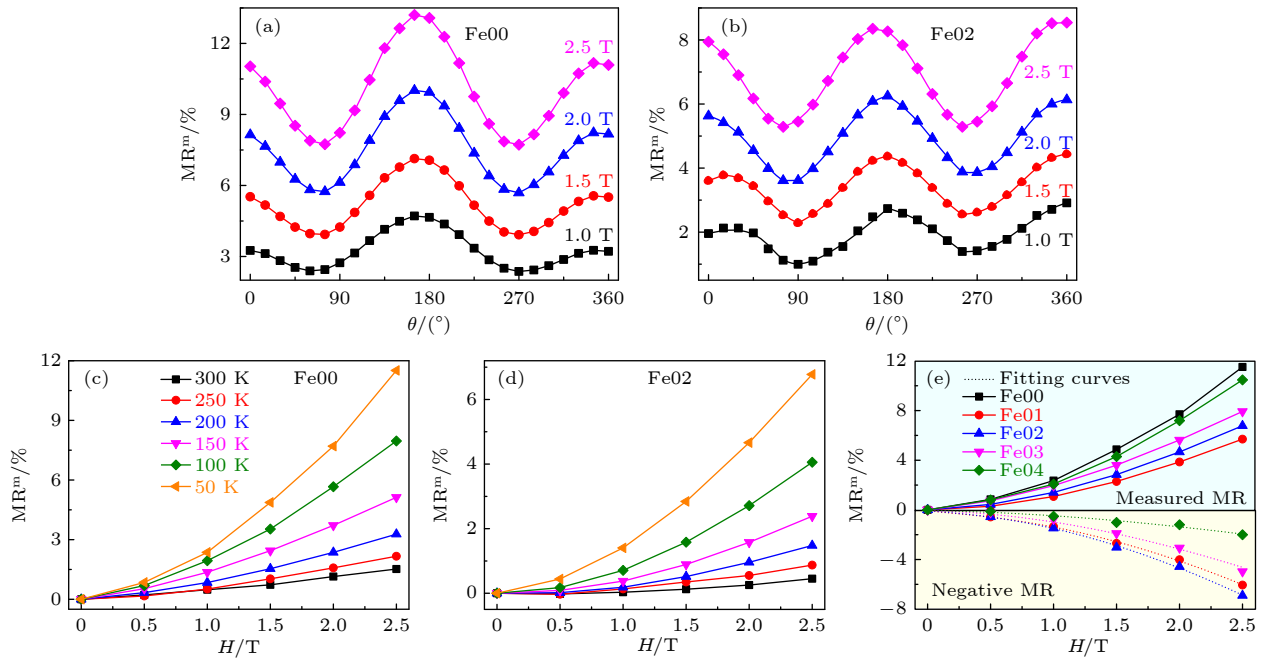


图 5 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电薄膜磁阻特征 (a), (b) 1.0—2.5 T 范围内, 50 K 时 Fe00 和 Fe02 的 MR 随磁场 H 与面外方向夹角 θ 的变化曲线; (c), (d) 0—2.5 T 范围内, 50—300 K 时 Fe00 和 Fe02 的测量 MR(MR^m) 随磁场的变化曲线; (e) 50 K 时 Fe00 和 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 薄膜热电薄膜 (Fe0 x , $x = 1, 2, 3, 4$) 的 MR^m 随磁场的变化曲线. MR⁻ ($\text{MR}_{\text{Fe0}x}^m - \text{MR}_{\text{Fe0}x}^+$) 和两种 MR 的拟合曲线分别显示在图 (e) 的下半部分, 并用虚线和颜色标注

Fig. 5. Magnetoresistance characteristic of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films: (a), (b) The MR dependence of the included angle θ between the magnetic field H and the out-plane direction of (a) Fe00 and (b) Fe02 in the range of 1.0–2.5 T at 50 K; (c), (d) the magnetic field dependences of measured MR (MR^m) of (c) Fe00 and (d) Fe02 at 50–300 K in the range of 0–2.5 T; (e) the magnetic field dependences of MR^m of Fe00 and $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ flexible films (Fe0 x , $x = 1, 2, 3, 4$) at 50 K. The MR⁻ ($\text{MR}_{\text{Fe0}x}^m - \text{MR}_{\text{Fe0}x}^+$) and fitting curves of two kinds of MR⁻ are shown in the lower half of panel (e) with the color remarks and the dotted lines, respectively.

这些结果表明,除了正磁阻 (MR^+) 外, $xFe/BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜一定存在负磁阻 (MR^-).

一般来说, MR^+ 计算公式如下^[13]:

$$MR^+ \propto (\omega_c \tau)^2 = \frac{(eH\tau)^2}{m^{*2}} = KH^2, \quad (4)$$

其中, ω_c 是回旋频率, e 是电子电荷, τ 是载流子的弛豫时间, m^* 是载流子的有效质量, K 是常数. 对于 $xFe/BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜而言, 因为同一磁场下 Fe 作为第二相几乎不影响能带结构, 所以 m^* 是不变的. 由于 BST 的载流子在 $(000l)$ 面上有最大 τ 和最小散射^[26], BST 具有 $(000l)$ 面择优取向的 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的 τ 必定增大. $xFe/BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜沿 $(000l)$ 面的取向因

子 F 在表 1 列出. 因此, 由于 Fe 引起 $(000l)$ 择优取向增大, $xFe/BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的 MR^+ 应该增大.

为了探索 Fe 引起的 $(000l)$ 择优取向对 $Fe/BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜 MR^+ 的贡献, 本研究通过改变压力获得不同的 F , 制备了系列可忽略 MR^- 的 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜, 压力为 0, 4, 8, 12 和 16 MPa 的相应样品分别被命名为 #0Fe00, #1Fe00, #2Fe00, #3Fe00 和 #4Fe00. 如图 6(c) 所示, $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的 F 值在 0—16 MPa 范围内随压力增大而逐渐增大, 从 0.27 增大到 0.47. 在 50 K 下 0—2.5 T 的不同磁场中, $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的正磁阻 (MR^+) 值结果如图 7(a) 所

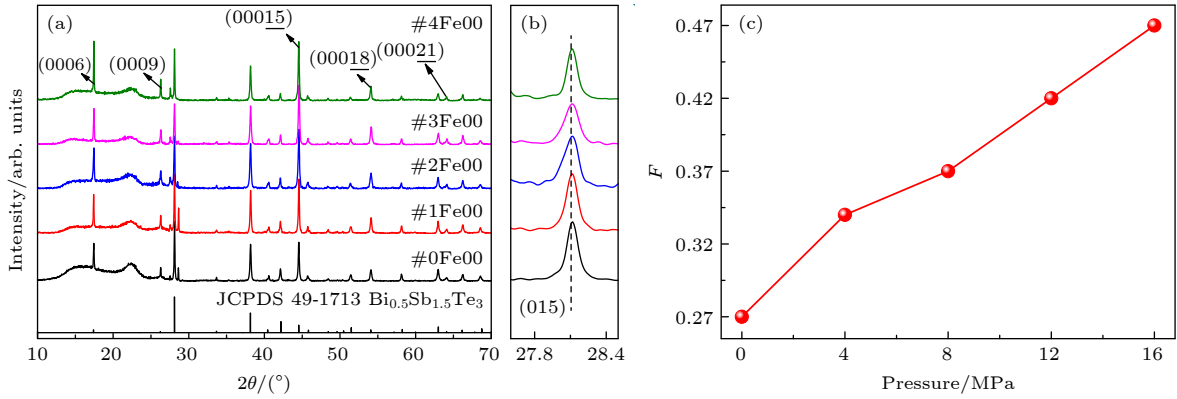


图 6 无 MR^- 的 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的物相组成分析 (a) #0Fe00, #1Fe00, #2Fe00, #3Fe00 和 #4Fe00 的 XRD 图案, 对应的压力为 0, 4, 8, 12 和 16 MPa; (b) 在 27.6° — 28.5° 范围内 XRD 谱放大图; (c) 取向因子 F 随烧结压力的变化曲线

Fig. 6. Phase constituents and preferential orientation of $BST/$ epoxy thermoelectricity films ignoring MR^- : (a) XRD patterns of #0Fe00, #1Fe00, #2Fe00, #3Fe00, and #4Fe00 corresponding the pressure being 0, 4, 8, 12, and 16 MPa; (b) the enlarged XRD patterns in the 2θ range of 27.6° – 28.5° ; (c) the pressure dependence of the F of $(000l)$ preferential orientation of BST .

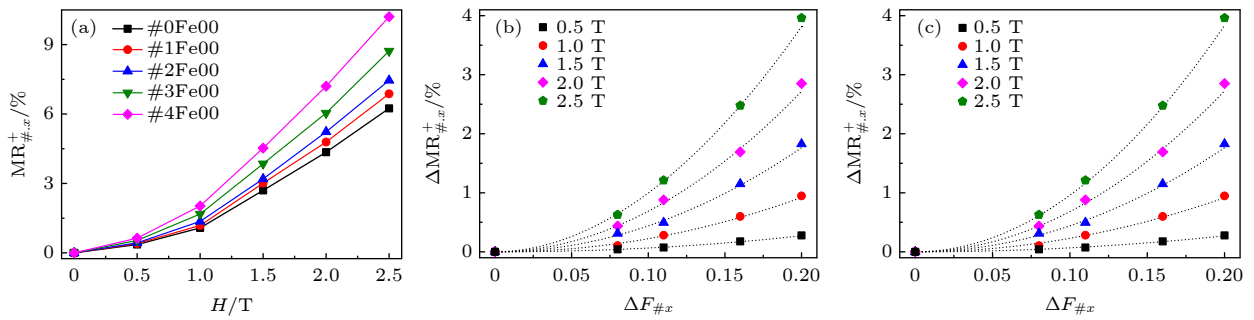


图 7 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的 $MR^+_{\#x}$ 随 $(000l)$ 择优取向度的变化曲线 (a) 50 K 时, 不同 F 的 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的测量 $MR^+_{\#x}$ 随磁场的变化曲线; (b) 50 K 时, 不同 F 的 $BST/$ 环氧树脂热电磁薄膜的 $\Delta MR^+_{\#x}$ 随 $\Delta F_{\#x}$ 的变化曲线, 在 $H = 0.5$ — 2.5 T 下, 拟合方程为 $\Delta MR^+_{\#x} = K_0 \Delta F_{\#x}^y H^2$, 其中 (K_0, y) 分别是 0.5 T 为 (30.67, 2.075), 1.0 T 为 (24.92, 2.049), 1.5 T 为 (19.79, 2.006), 2.0 T 为 (16.54, 1.983) 和 2.5 T 为 (13.79, 1.937); (c) 拟合方程为 $\Delta MR^+_{\#x} = K_0 \Delta F_{\#x}^2 H^2$, 其中 K_0 是常数

Fig. 7. The $MR^+_{\#x}$ dependences of the $(000l)$ preferential orientation $F_{\#x}$ of BST in $BST/$ epoxy thermoelectricity films: (a) The variation of $MR^+_{\#x}$ with the magnetic field at 50 K in the range of 0–2.5 T; (b) the fitting correlation between $\Delta F_{\#x}$ and $\Delta MR^+_{\#x}$ at $H = 0.25$ – 2.5 T, which is expressed as $\Delta MR^+_{\#x} = K_0 \Delta F_{\#x}^y H^2$, where (K_0, y) is (34.29, 2.129) for 0.5 T, (24.46, 2.021) for 1.0 T, (14.27, 1.902) for 1.5 T, (19.480, 2.063) for 2.0 T, and (16.12, 2.013) for 2.50 T; (c) $\Delta MR^+_{\#x} = K_0 \Delta F_{\#x}^2 H^2$, where K_0 is constant.

示. $\Delta F_{\#}$ 是 $F_{\#x\text{Fe}00}$ ($F_{\#x\text{Fe}00}$, $x = 1, 2, 3, 4$) 和 $F_{\#0\text{Fe}00}$ 之差, 即 $\Delta F_{\#} = F_{\#x\text{Fe}00} - F_{\#0\text{Fe}00}$; $\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$ 是 $\text{MR}_{\#x\text{Fe}00}^{+}$ 和 $\text{MR}_{\#0\text{Fe}00}^{+}$ 之差, 即 $\Delta \text{MR}_{\#}^{+} = \text{MR}_{\#x\text{Fe}00}^{+} - \text{MR}_{\#0\text{Fe}00}^{+}$. 通过拟合 $\Delta F_{\#}$ 和 $\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$ 之间的关系曲线 (图 7(b)), 可得到 $\Delta \text{MR}_{\#}^{+} = K_0 \Delta F_{\#}^y H^2$, 最终的拟合方程为

$$H = 0.5 \text{ T 时, } \Delta \text{MR}_{\#}^{+} = 30.67 \Delta F_{\#}^{2.075} H^2;$$

$$H = 1.0 \text{ T 时, } \Delta \text{MR}_{\#}^{+} = 24.92 \Delta F_{\#}^{2.049} H^2;$$

$$H = 1.5 \text{ T 时, } \Delta \text{MR}_{\#}^{+} = 19.79 \Delta F_{\#}^{2.006} H^2;$$

$$H = 2.0 \text{ T 时, } \Delta \text{MR}_{\#}^{+} = 16.54 \Delta F_{\#}^{1.983} H^2;$$

$$H = 2.5 \text{ T 时, } \Delta \text{MR}_{\#}^{+} = 13.79 \Delta F_{\#}^{1.937} H^2.$$

值得注意的是, 在 0—2.5 T 的不同磁场下, 所有拟合方程中 y 都非常接近 2.0. 因此, $\Delta F_{\#}$ 和 $\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$ 之间的拟合方程可以近似表示为 $\Delta \text{MR}_{\#}^{+} = K_0 \Delta F_{\#}^2 H^2$ (其中 K_0 是常数) (图 7(c)), 相关结果列在表 3 中. 因此, 对于 MR^{+} 完全来自 BST 晶粒 (000 l) 优先取向的 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜而言, 在不同 H 下 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR^{+} 可用图 7(c) 所示的拟合方程、表 3 列出的 K_0 值和表 1 中列出的 ΔF 值 ($\Delta F = F_{\text{Fe}0x} - F_{\text{Fe}00}$, $x = 1, 2, 3, 4$) 进行计算, 计算结果见表 1. 可见, 随着 Fe 增加, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR^{+} 先增大后减小; 2.5 T 时, Fe02 的最大 MR^{+} 达到 13.67%, 与 Fe00 相比增大了 19%. 因此, 由 BST(000 l) 择优取向引起的 MR^{+} 明显增加, 应该是 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜载流子迁移率 μ 和电导率 σ 都明显增大的原因. Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的 MR^{-} 可以用公式 $\text{MR}^{-} = \text{MR}^{\text{m}} - \text{MR}^{+}$ 计算. 50 K 时, 不同磁场下的 MR^{m} , MR^{+} 和 MR^{-} 值均列在表 1 中. 可见 2.5 T 时, Fe02 的最大 MR^{-} 为 -6.90%.

对于 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜而言, MR^{-} 主要来源于以下两个方面. 一是自旋相关 (SD) 散射, 在 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中, 传导电子因与 Fe 局域磁矩的交换作用, 其两个自旋方向会受到强弱不同的散射, 自旋方向与局域磁矩取向相同时, 局域磁矩对电子自旋的散射作用最弱, 相反时其散射作用最强, 这种由局域磁矩交换作用的不同强度自旋相关散射可产生负磁阻 $\text{MR}_{\text{SD}}^{-}$, 其大小可表示为 [27]

$$\text{MR}_{\text{SD}}^{-} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = -K_1 \ln(1 + K_2^2 H^2), \quad (5)$$

其中, K_1 和 K_2 是常数. 二是弱局域效应 (WL) 散射, 在 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中, 存在 BST 合金内由掺杂原子引起的晶格畸变、Fe 纳米粒子的结构、有机-无机复合界面等本征结构缺陷和无序缺陷引起的弱局域钉扎效应, 当磁场作用于这些本征结构缺陷时, 会产生负磁电阻, 这种由本征结构缺陷无序诱发的弱局域效应散射可产生负磁阻 $\text{MR}_{\text{WL}}^{-}$, 其大小可表示为 [28]

$$\text{MR}_{\text{WL}}^{-} = -K_3 H^{1/2} \quad (6)$$

其中, K_3 是常数. 因此, 理论上, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜总的 MR^{-} 可以表示为

$$\begin{aligned} \text{MR}^{-} &= \text{MR}_{\text{SD}}^{-} + \text{MR}_{\text{WL}}^{-} \\ &= -K_1 \ln(1 + K_2^2 H^2) - K_3 H^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

为了进一步确定 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中 $\text{MR}_{\text{SD}}^{-}$ 和 $\text{MR}_{\text{WL}}^{-}$ 对总 MR^{-} 的贡献, 利用拟合 (7) 式和表 1 中列出的 MR^{-} 值计算了 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 K_1 , K_2 , K_3 , $\text{MR}_{\text{SD}}^{-}$ 和 $\text{MR}_{\text{WL}}^{-}$, 结果见图 7(e) 和表 4. 可见, 拟合结果与测量值具有很好的一致性, 表明 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR^{-} 是来自于 $\text{MR}_{\text{SD}}^{-}$ 和 $\text{MR}_{\text{WL}}^{-}$; Fe01, Fe02, Fe03 和 Fe04 的 SD 散射常数 K_1 为 56.30, 36.77,

表 3 BST/环氧树脂热电磁薄膜的 $F_{\#}$, $\Delta F_{\#}$, $\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$ 和 K_0 的值
Table 3. Values of $F_{\#}$, $\Delta F_{\#}$, $\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$, and K_0 of BST/epoxy thermoelectricity films.

Sample	$F_{\#}$	$\Delta F_{\#}$	0.5 T		1.0 T		1.5 T		2.0 T		2.5 T	
			$\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$	K_0	$\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$	K_0	$\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$	K_0	$\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$	K_0	$\Delta \text{MR}_{\#}^{+}$	K_0
#0Fe00	0.26	0.00	0.00	26.99	0.00	22.91	0.00	19.59	0.00	17.04	0.00	15.35
#1Fe00	0.34	0.08	0.04	26.99	0.11	22.91	0.31	19.59	0.44	17.04	0.63	15.35
#2Fe00	0.37	0.11	0.07	26.99	0.28	22.91	0.49	19.59	0.88	17.04	1.21	15.35
#3Fe00	0.42	0.16	0.18	26.99	0.60	22.91	1.15	19.59	1.69	17.04	2.48	15.35
#4Fe00	0.46	0.20	0.28	26.99	0.95	22.91	1.83	19.59	2.85	17.04	3.96	15.35

表 4 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜在不同 H 中的 K_1 , K_2 , K_3 , MR_{SD}^- 和 MR_{WL}^- 值
 Table 4. Values of K_1 , K_2 , K_3 , MR_{SD}^- , and MR_{WL}^- of $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films in different H .

No.	K_1	K_2	K_3	0.5 T		1.0 T		1.5 T		2.0 T		2.5 T	
				MR_{SD}^-	MR_{WL}^-	MR_{SD}^-	MR_{WL}^-	MR_{SD}^-	MR_{WL}^-	MR_{SD}^-	MR_{WL}^-	MR_{SD}^-	MR_{WL}^-
Fe00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe01	56.30	0.12	0.52	-0.20	-0.37	-0.82	-0.52	-2.06	-0.64	-3.27	-0.74	-5.23	-0.82
Fe02	36.77	0.17	0.45	-0.24	-0.32	-1.02	-0.47	-2.47	-0.55	-3.94	-0.64	-6.18	-0.71
Fe03	19.10	0.20	0.23	-0.05	-0.16	-0.50	-0.23	-1.61	-0.28	-2.73	-0.33	-4.60	-0.36
Fe04	6.38	0.22	0.17	-0.00	-0.12	-0.34	-0.17	-0.81	-0.21	-0.95	-0.24	-1.73	-0.27

19.10 和 6.38, 相应的 K_2 为 0.12, 0.17, 0.20 和 0.22, 而 WL 散射的常数 K_3 分别为 0.52, 0.45, 0.23 和 0.17. 表 4 列出了 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR_{SD}^- 和 MR_{WL}^- 的贡献值, 可见低磁场下 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR 主要源于弱局域钉扎效应产生的 WL 散射, 高磁场下 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR 主要源于 Fe 局域磁矩产生的 SD 散射. 随着 Fe 增加, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的 MR_{WL}^- 的绝对值均逐渐减小, MR_{SD}^- 的绝对值先增后降, 与 MR, Seebeck 系数的演变规律一致, 表明热电磁薄膜内 SD 散射贡献的负磁阻可以增大热电磁薄膜的 Seebeck 系数. 此外, 随 Fe-NPs 的掺杂量增大, 负磁电阻贡献越小, 这主要归因于本实验掺杂的 Fe-NPs 的尺寸是纳米级别的 (直径约为 100 nm), 在掺杂过程中存在易团聚的现象 (图 2(a)), 这种团聚随掺杂量增大而明显增大, 然而 Fe-NPs 的团聚容易导致含 Fe-NPs 区域或局域磁矩的减小, 减弱局域效应, 使负磁阻减小. 同时, 在 50 K 和 0—2.5 T 的不同磁场下, Fe04 的 MR_{SD}^- 的绝对值与其他样品相比明显下降, 这可能是源于高含量 Fe-NPs 的团聚更加严重.

4 结 论

为揭开纵向热电效应和磁阻效应之间的神秘面纱并提高热电磁薄膜的电热输运性能, 本研究利用 Fe 纳米粒子 (Fe-NPs) 消耗 BST 晶粒表面吸附氧, 使部分 Fe-NPs 发生原位氧化反应生成 FeO 化合物, 这有效遏制了 BST 的氧化, 抑制了热电磁薄膜电热输运性能的降低; 同时为借助额外磁性散射提高热电磁薄膜的电热输运性能, 在 BST/环氧树脂 (EP) 柔性热电磁薄膜中嵌入了由强铁磁性 Fe-NPs 和弱铁磁性 FeO 化合物组成的磁性功能基元 (MFEs), 成功引入取向随机的局部磁矩, 最终本研

究采用丝网印刷结合热压固化工艺制备了一系列 p 型 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜 ($x = 0, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%$ 和 0.4%). 微观结构表征表明, 部分 Fe 纳米粒子与 BST 晶粒表面的吸附氧发生原位氧化反应生成 Fe_3O_4 , 阻止了 Fe 与 BST 发生反应; Fe 作为第二相对 BST 基体晶体结构没有影响, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中 BST 晶粒 (000 l) 择优取向因子随 Fe 增加而先增后降. 性能测试结果表明, 随着 Fe 增加, $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的空穴浓度降低, Seebeck 系数先增后降; BST 晶粒 (000 l) 择优取向因子先增后降, 但均大于 BST/环氧树脂热电磁薄膜的, 导致载流子散射减弱, 迁移率先升后降, 电导率先增后降, 因此功率因子先增后降, 但均大于 BST/环氧树脂热电磁薄膜的.

进一步研究发现, 随着 Fe 增加, Fe 诱导的织构各向异性使 $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜的磁各项异性性能先增后降, 与载流子迁移率的演变规律一致; $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{环氧树脂}$ 热电磁薄膜中存在正、负磁阻共存的情况, 其正磁阻正比于 BST 晶粒 (000 l) 择优取向因子的平方, 表明热电磁薄膜的电导率的增大是源于正磁阻的增大; 随着 Fe 增加, 源于 Fe 局域磁矩的自旋相关散射诱导的负磁阻的绝对值先升后降, 与 Seebeck 系数的演变规律一致, 表明热电磁薄膜的负磁阻可以增加热电磁薄膜的 Seebeck 系数. 因此, Fe/BST/环氧树脂热电磁薄膜的功率因子明显高于不含 Fe 的 BST/环氧树脂热电磁薄膜. 在 300 K 时, Fe02 的功率因子高达 $2.87 \text{ mW}/(\text{K}^2 \cdot \text{m})$, 与 BST/环氧树脂热电磁薄膜相比, 提高了 78%. 这些结果表明, 热电磁薄膜内正、负磁阻的共存不仅可以解耦热电材料中电导率与 Seebeck 系数之间的耦合关系, 还可以为磁纳米粒子诱导优异热电转换性能提供新的物理机制.

参考文献

- [1] Wang L M, Zhang Z M, Liu Y C, Wang B R, Fang L, Qiu J J, Zhang K, Wang S R 2018 *Nat. Commun.* **9** 3817
- [2] Yang Q Y, Yang S Q, Qiu P F, Peng L M, Wei T R, Zhang Z, Shi X, Chen L D 2022 *Science* **377** 854
- [3] He S Y, Li Y B, Liu L, Jiang Y, Feng J J, Zhu W, Zhang J Y, Dong Z R, Deng Y, Luo J, Zhang W Q, Chen G 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaz8423
- [4] Hinterleitner B, Knapp I, Poneder M, Shi Y, Müller H, Eguchi G, Eisenmenger-Sittner C, Stöger-Pollach M, Kakefuda Y, Kawamoto N, Guo Q, Baba T, Mori T, Ullah S, Chen X Q, Bauer E 2019 *Nature* **576** 85
- [5] Qin B C, Wang D Y, Liu X X, Qin Y X, Dong J F, Luo J F, Li J W, Liu W, Tan G J, Tang X F, Li J F, He J Q, Zhao L D 2021 *Science* **373** 556
- [6] Jiang B B, Wang W, Liu S X, Wang Y, Wang C F, Chen Y N, Xie L, Huang M Y, He J Q 2022 *Science* **377** 208
- [7] Chang C, Wu M H, He D Q, Pei Y L, Wu C F, Wu X F, Yu H L, Zhu F Y, Wang K D, Chen Y, Huang L, Li J F, He J Q, Zhao L D 2018 *Science* **360** 778
- [8] Zhao W Y, Liu Z Y, Sun Z G, Zhang Q J, Wei P, Mu X, Zhou H Y, Li C C, Ma S F, He D Q, Ji P X, Zhu W T, Nie X L, Su X L, Tang X F, Shen B G, Dong X L, Yang J H, Liu Y, Shi J 2017 *Nature* **549** 247
- [9] Zhao W Y, Liu Z Y, Wei P, Zhang Q J, Zhu W T, Su X L, Tang X F, Yang J H, Liu Y, Shi J, Chao Y M, Lin S Q, Pei Y Z 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 55
- [10] Ma S F, Li C C, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Sang X H, Zhang Q J, Zhao W Y 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4816
- [11] Ma S F, Li C C, Cui W J, Sang X H, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Sun F H, Zhao W Y, Zhang Q J 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2835
- [12] Li C C, Ma S F, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Sang X H, Sun Z, Zhang Q J, Zhao W Y 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 535
- [13] Li C C, Ma S F, Cui W J, Sang X H, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Zhao W Y, Zhang Q J 2021 *Mater. Today Phys.* **19** 100409
- [14] Xing L, Cui W, Sang X H, Hu F, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Zhang Q J, Zhao W Y 2021 *J. Materiomics.* **7** 998
- [15] Li C C, Zhao W Y, Zhang Q J 2022 *Sci. Bull.* **67** 891
- [16] Zhao Y, Nie X L, Sun C L, Chen Y F, Ke S Q, Li C, Zhu W T, Sang X H, Zhao W Y, Zhang Q J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 58746
- [17] Chen Y F, Nie X L, Sun C L, Ke S Q, Xu W J, Zhao Y, Zhu W T, Zhao W Y, Zhang Q J 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111373
- [18] Boona S R, Vandaele K, Boona I N, McComb D W, Heremans J P 2016 *Nat. Commun.* **7** 13714
- [19] Uchida K I 2022 *Nat. Mater.* **21** 136
- [20] Sakai A, Minami S, Koretsune T, Chen T T, Higo T, Wang Y, Nomoto T, Hirayama M, Miwa S, Nishio-Hamane D, Ishii F, Arita R, Nakatsuji S 2020 *Nature* **581** 53
- [21] Pan Y, Le C, He B, Watzman S J, Yao M, Gooth J, Heremans J P, Sun Y, Felser C 2022 *Nat. Mater.* **21** 203
- [22] Chen T T, Minami S, Sakai A, Wang Y, Feng Z, Nomoto T, Hirayama M, Ishii R, Koretsune T, Arita R, Nakatsuji S 2022 *Sci. Adv.* **8** eabk1480
- [23] Lotgering F K 1959 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** 113
- [24] Zhao L, Deng H, Korzhovska I, Chen Z, Konczykowski M, Hruban A, Oganessian V, Krusinbaum L 2014 *Nat. Mater.* **13** 580
- [25] Pippard A B 1989 *Magnetoresistance in Metals* (New York: Cambridge University Press) pp23–24
- [26] Mu X, Zhou H Y, He D Q, Zhao W Y, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Liu H J, Zhang Q J 2017 *Nano Energy* **33** 55
- [27] Khosla R P, Fischer J R 1970 *Phys. Rev. B* **2** 4084
- [28] Kawabata A 1980 *Solid State Commun.* **34** 431

$x\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectromagnetic films with coexistence of positive and negative magnetoresistance^{*}

Ke Shao-Qiu[#] Ye Xian-Feng[#] Zhang Hao-Jun Nie Xiao-Lei[†]

Chen Tian-Tian Liu Cheng-Shan Zhu Wan-Ting

Wei Ping Zhao Wen-Yu[‡]

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 17 May 2024; revised manuscript received 24 September 2024)

Abstract

Thermoelectric (TE) films with excellent electrical transport property are key materials for developing efficient in-plane heat dissipation technology, but their low electrical transport property is a challenge that restricts their application. Recently, a new thermo-electro-magnetic coupling effect has been proposed to significantly improve the comprehensive TE performance. In order to explore the influence of the above effects on the electric transport property of TE films, we develop an integrated preparation method through ball milling dispersion, screen-printing and hot-pressing curing, obtaining a series of $x\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST)/epoxy TE films in which Fe nanoparticles serve as the second phase, resulting in the thermo-electro-magnetic coupling effect, and also we study their influence on the electrothermal transport performance. The results are shown below. The positive and negative magnetoresistance are co-existent in $x\text{Fe}/\text{BST}/\text{epoxy}$ thermoelectromagnetic films; the preferred orientation factor of BST (000 l) is positively proportional to the positive magnetoresistance (MR^+), resulting in an increase of the conductivity; the spin-dependent scattering of negative magnetoresistance (MR^-) derived from the local magnetic moment of strong ferromagnetic Fe nanoparticles increases the Seebeck coefficient. Hence, the power factor of Fe/BST/epoxy thermoelectromagnetic film near room temperature reaches $2.87 \text{ mW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$, which is 78% higher than that of BST/epoxy thermoelectric film. These results indicate that the coexistence of positive and negative magnetoresistance in thermoelectromagnetic films can not only relieve the coupling relationship between conductivity and Seebeck coefficient in TE materials, but also provide a new physical mechanism for the excellent TE conversion performance induced by magnetic nanoparticles.

Keywords: p-type Bi_2Te_3 based thermoelectromagnetic films, magnetic anisotropy, magnetoresistance, spin dependent scattering

PACS: 73.50.Lw, 84.60.Rb, 85.80.Fi

DOI: 10.7498/aps.73.20240701

CSTR: 32037.14.aps.73.20240701

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFB3809400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52130203, 52102301, 52102298, 52172232, 92163122, 52202034, 52201256), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2024AFB811), and the Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2022B1515120005).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: xiaoleinie@whut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wyzhao@whut.edu.cn



正负磁阻共存的Fe/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃热电磁薄膜

柯少秋 叶先峰 张昊俊 聂晓蕾 陈天天 刘承姗 朱婉婷 魏平 赵文俞

xFe/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectromagnetic films with coexistence of positive and negative magnetoresistance

Ke Shao-Qiu Ye Xian-Feng Zhang Hao-Jun Nie Xiao-Lei Chen Tian-Tian Liu Cheng-Shan Zhu Wan-Ting Wei Ping Zhao Wen-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 227301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240701

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240701>

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

石墨烯/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃柔性热电薄膜及其面内散热器件的设计制备与性能评价

Design, fabrication and performance evaluation of graphene/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ flexible thermoelectric films and in-plane heat dissipation devices

物理学报. 2022, 71(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220358>

高性能Bi₂Te_{3-x}Se_x热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance Bi₂Te_{3-x}Se_x thermoelectric thin films

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

过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩及磁各向异性的调控

Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements

物理学报. 2024, 73(6): 066104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231744>

n型Bi₂Te₃基化合物的类施主效应和热电性能

Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type Bi₂Te₃-based compounds

物理学报. 2023, 72(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230231>

Co₃Sn₂S₂单晶的磁性和电-热输运性能

Magnetic and electrical-thermal transport properties of Co₃Sn₂S₂ single crystal

物理学报. 2023, 72(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230621>

二维磁性半导体笼目晶格Nb₃Cl₈单层的磁性及自旋电子输运性质

Magnetism and spin transport properties of two-dimensional magnetic semiconductor kagome lattice Nb₃Cl₈ monolayer

物理学报. 2023, 72(24): 247503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231163>