

p 型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 基材料低温热电性能*钟文龙¹⁾²⁾ 李珺杰^{1)2)†} 刘可可¹⁾²⁾ 郜顺奇¹⁾²⁾ 吴明轩¹⁾²⁾李貌¹⁾²⁾ 苏贤礼^{1)2)‡} 张清杰²⁾ 唐新峰¹⁾²⁾

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, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

(2025 年 2 月 6 日收到; 2025 年 2 月 26 日收到修改稿)

Bi_2Te_3 基化合物是目前唯一实现商业化应用的热电材料, 但对其研究大多都集中于室温及以上温区, 针对室温以下的低温区研究较少. 本工作系统研究了 Bi/Sb 相对含量调控和 Se 固溶对 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 化合物在低温区电热输运性能的影响规律. 在 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 体系中, 固溶 Bi_2Te_3 减小了材料的带隙, 并降低了 Sb_{Te} 反位缺陷的浓度, 使材料的峰值 ZT 温度向低温区偏移, 但显著增强的载流子点缺陷散射, 导致材料的载流子迁移率和电传输性能劣化, 功率因子从 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 $4.58 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 下降至 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 的 $1.12 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$. 为了进一步提升材料低温区热电性能, 选取 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 为基体, 在 Te 位固溶 Se, Se 的固溶使 $\text{Se}_{\text{Te}}+\text{Bi}_{\text{Sb}}$ 的缺陷形成能更低, 抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的产生, 降低了材料的载流子浓度. 少量 Se 固溶使材料能保持优异的电传输性能同时, 显著增强了点缺陷声子散射, 降低材料的晶格热导率, 在宽温区范围提升了材料的热电性能. $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 220 K 时, ZT 值为 0.80, 在 350 K 时 ZT 峰值为 1.17, 少量 Se 固溶 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 样品在 220 K 时 ZT 值增至 0.93. 在 350 K 时 ZT 峰值达到 1.31, 相比分别提升了约 16% 和 12%. 该研究为 BiSbTe 基热电材料低温区热电性能提升提供了重要的指导, 对 BiSbTe 基热电材料低温区的应用具有重要意义.

关键词: Bi_2Te_3 基化合物, 低温热电性能, 能带工程, 缺陷工程

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.74.20250150

CSTR: 32037.14.aps.74.20250150

1 引言

红外探测在航天、军事、气象等诸多关键领域有着广泛应用, 为实现红外探测器的精准信号捕捉, 探测芯片常常需要在大约 180 K 的低温环境下运行^[1]. 目前主要采用斯特林制冷技术来获得低温环境, 但斯特林制冷技术主要依靠复杂机械结构制冷, 含有传动部件, 且部件易磨损、制冷性能不稳定、设备体积重量大、制造维护成本高且需专业

人员操作等缺点, 限制了其在该领域的应用, 亟需发展新型制冷技术^[2-4].

半导体热电制冷技术是利用热电材料的帕尔贴 Peltier 效应, 在固体状态下实现热电制冷的新型制冷技术, 相比传统的制冷方式, 其具有制冷速度快、无运动部件安静、无噪音、体积小、重量轻、可靠性高等优点, 是一种绿色环保的制冷技术^[5-8]. 器件的制冷性能除了与温差相关外, 由材料的热电性能即材料的无量纲热电优值 ZT 来描述, 其计算式为 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S , σ , T , κ 分别为热电材

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0505900) 和国家自然科学基金 (批准号: W2412066) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

料的 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和热导率^[5,9-11].

传统单级热电器件的制冷温差约为 70 K, 很难实现大温差深制冷. 通过构造多级热电器件, 通过多层器件中电子泵热的叠加, 可以实现大温差深制冷^[12-14]. 热电深制冷的最大制冷温差和制冷性能除了与器件的级数相关外, 低温区热电材料的热电性能起着至关重要的作用, 对应温区材料的热电性能越好, 温差越大, 制冷性能越好^[11,15,16].

围绕低温区热电材料的开发, 研究者开展了大量尝试, 发现 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, CsBi_4Te_6 等材料表现出优异的热电性能, 但其存在着许多的局限性^[17-19]. 对于 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ 材料, 通过 Bi/Sb 含量的调控, 可以显著优化材料的热电性能, 在 200 K 时, $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ 得到最大 ZT , 约为 0.32, 但其 ZT 值仍相对较低^[20]. 此外, 在 Bi, Sb 二元相图中, 尽管 Bi, Sb 表现为连续固溶体, 但由于液相线与固相线间大的间隙, 且 Bi, Sb 元素间低的互扩散系数, 难以获得组成均匀的样品, 且制备工艺复杂^[18]. 对于 CsBi_4Te_6 材料来说, 相对稀有的 Cs 元素非常活泼具有一定的毒性, 高昂的成本极大地限制了其大规模的商业化应用. 此外其热稳定性差, 在较高温度或长时间使用中, 易出现结构不稳定等问题, 这些都制约了其在低温区的规模化应用^[21]. 为了实现高效的深制冷, 亟需开发高性能低温区热电材料.

相比之下, Bi_2Te_3 基热电材料是目前唯一商业化应用的热电材料. 在室温区附近表现出优异的热电性能, 其制备工艺相对成熟, 且生产效率较高, 为在低温制冷领域的广泛应用提供了有力支撑^[22-24]. 但迄今为止, Bi_2Te_3 基热电材料的研究主要集中在室温区及以上热电性能的优化, 这种室温区具有优异性能的热电材料难以满足多级热电器件室温以下应用的需求, 亟需提升其低温下的热电性能^[16,25,26]. 材料低温下热电性能的提升要求材料具有更小的带隙和更低的载流子浓度, 将热电性能对应的峰值温度向低温推移^[15,17].

因此, 本研究主要通过调控 Bi, Sb 的相对含量来优化材料的带隙, 然后进一步在 Te 位固溶 Se 来优化材料的载流子浓度. 在 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 体系中, 固溶 Bi_2Te_3 减小了材料的带隙, 并降低了 Sb_{Te} 反位缺陷的浓度, 使材料的峰值 ZT 温度向低温偏移, 但显著增强的载流子合金化散射, 导致材料的载流子迁移率和电传输性能劣化. 为进一步提升材料低温区热电性能, 选取 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 为基体, 在

Te 位固溶 Se 使 $\text{Se}_{\text{Te}}+\text{Bi}_{\text{Sb}}$ 的缺陷形成能更低, 抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的产生, 降低了材料的载流子浓度. 少量 Se 固溶使材料能保持优异的电传输性能, 同时显著增强了点缺陷声子散射, 降低材料的晶格热导率, 在宽温区范围提升了材料的热电性能. $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 220 K 时, ZT 值为 0.80, 在 350 K 时 ZT 峰值为 1.17, 少量 Se 固溶 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 样品在 220 K 时 ZT 值增至 0.93, 在 350 K 时 ZT 峰值达到 1.31, 相比分别提升了约 16% 和 12%. 本研究通过优化 Bi/Sb 比例与 Se 固溶, 显著提升了 Bi_2Te_3 基材料在低温区的热电性能, 同时保持其在室温区的优异热电性能, 为在宽温域的应用提供了新策略.

2 实验方法

2.1 材料的制备

将高纯的 Bi(5N), Sb(5N), Te(6N), Se(6N) 按照 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y\text{Se}_{3-y}$ 的化学计量比进行称量, 并将其真空密封于直径 20 mm 的石英管中. 将密封好的石英管放于马弗炉中, 经过 6 h 加热至 1073 K, 在此温度下保温 6 h 后进行冷水淬火, 将淬火后的石英管放于退火炉中, 在 673 K 下保温 48 h 并缓慢冷却至室温. 将退火后的锭体在大气中研磨, 并过 200 目筛网, 将粉体在 400 °C, 50 MPa 下进行 SPS 烧结 5 min, 得到直径约 12.7 mm, 高度约为 18 mm 的圆柱形烧结锭体. 通过电火花线切割机将烧结锭体进行切割, 得到性能测试和表征所需要的形状和尺寸的样品.

2.2 材料的物相组成和微结构表征

通过粉末 X 射线衍射分析 (XRD, PANalytical-Empyrean; Cu K α) 来分析材料的物相组成. 采用电子探针显微分析和波长色散光谱 (EPMA, JXA-8230, JEOL, Japan) 对样品的组成、形貌和元素分布进行表征分析.

2.3 热电性能测试

在 He 气氛下利用四探针法通过 Linseis (LSR-3, Germany) 测量样品在低温下的电导率和 Seebeck 系数 (170—400 K). 样品的热导率通过公式 $\kappa = C_p \rho D$ 计算得到. 其中 C_p 为材料的热容, 样品 170—400 K 的热容选取 20 mg 且上下表面规整的块体, 通过 Q2000 测试得到. ρ 为材料的密度,

用阿基米德排水法进行测量. D 是材料的热扩散系数, 通过低温 LFA-457 (Netzsch, Germany) 在 He 气氛采用激光微扰法进行测量. 样品在 250 K 时的霍尔系数 R_H 采用物理性质测量系统 (PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, USA) 进行测量, 载流子浓度 (n) 和载流子迁移率 (μ_H) 通过公式 $n = 1/(eR_H)$ 和 $\mu_H = \sigma/(ne)$ 计算得到.

3 结果与讨论

3.1 微结构和相组成

图 1(a), (b) 是 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58$) 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 烧结锭体进行破碎研磨后粉末 X 射线衍射图谱. 由图 1(a), (b) 可知, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58$) 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 样品所有的衍射峰均与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的标准卡片 (JCPDS#

00-049-1713) 相匹配, 未观测到第二相的衍射峰, 表明在 XRD 的检测极限范围内, 所合成的样品均为单相. 由于 Bi 的原子半径大于 Sb, Se 的原子半径小于 Te, 随着 Bi 含量的增大, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58$) 主衍射峰 (0 1 5) 向低角度偏移, 晶胞尺寸扩张; 随着 Se 含量的增大, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 主衍射峰 (0 1 5) 向高角度偏移, 晶胞尺寸收缩. 说明 Bi, Sb, Te, Se 均固溶进入晶格, 为进一步探究样品的组成元素分布的均匀性, 对样品进行电子探针显微分析, 图 1(c) 和补充材料图 S1 (online) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 组分样品的背散射电子像和元素面扫描图谱, 在背散射电子像中未观察到明显的衬度差异, Bi, Sb, Te, Se 元素分布均匀, 未观察到第二相存在, 且样品为均匀的单相, 实际组成与名义组成基本一致, 进一步说明 Bi, Sb, Te, Se 均固溶进入晶格, 形成了均匀的固溶体合金.

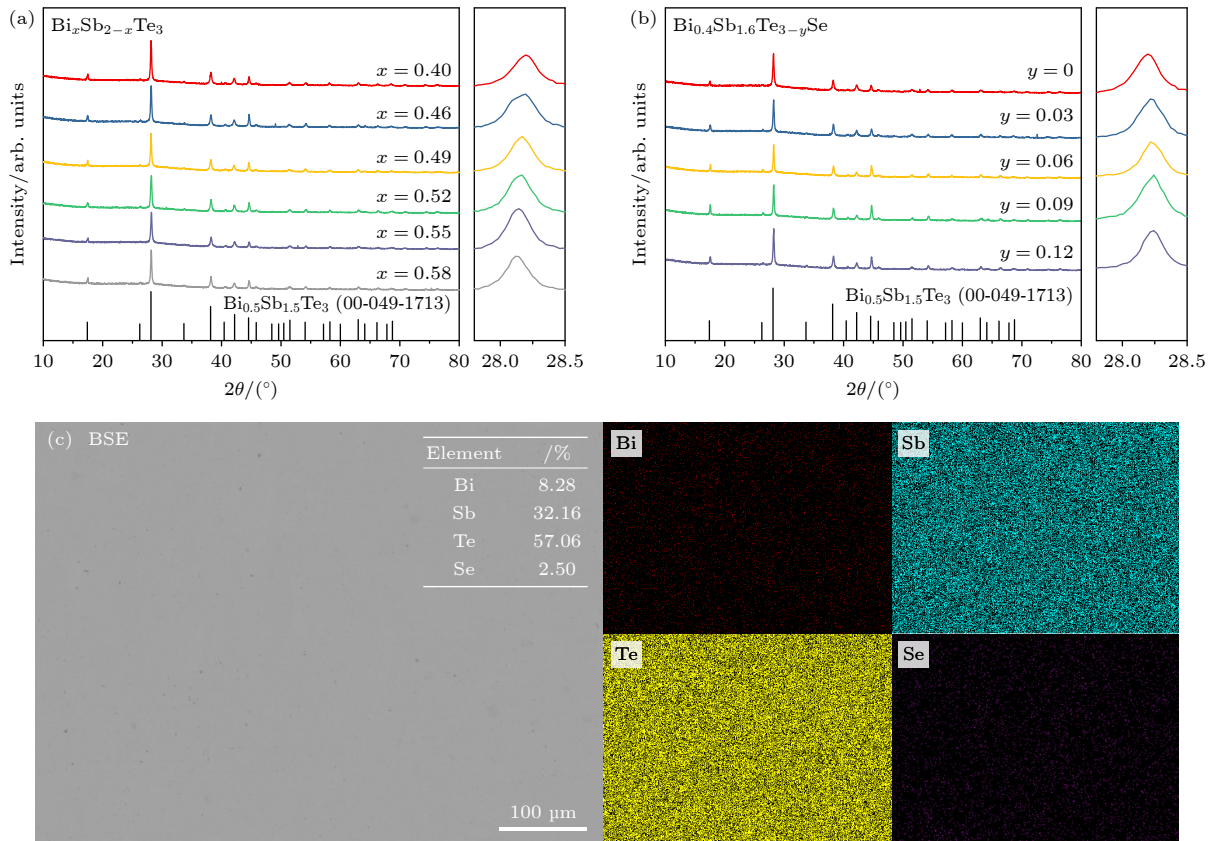


图 1 (a) 制备的 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品粉末 X 射线衍射图谱; (b) 制备的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品粉末 X 射线衍射图谱; (c) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品表面背散射电子图像 (单位原子百分比) 以及对应区域 Bi, Sb, Se 和 Te 元素的面分布图像

Fig. 1. (a) Powder X-ray diffraction patterns of the prepared $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ samples; (b) powder X-ray diffraction patterns of the prepared $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ samples; (c) backscattered electron image of the surface of the $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ sample and the planar distribution images of elements for Bi, Sb, Se and Te in the corresponding regions.

3.2 不同 Bi/Sb 含量对电热运输的影响

图 2 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58$) 样品电热运输性能随温度的变化规律曲线. 图 2(a) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品电导率随温度的变化关系曲线, 所有样品的电导率随着温度的升高而减小, 表现为金属传导特性, 随着 Bi 含量的增大, 电导率逐渐下降. 在 170 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的电导率为 $2.52 \times 10^5 \text{ S/m}$, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品的电导率减小至 $3.94 \times 10^4 \text{ S/m}$, 减小了约 84%. 图 2(b) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品 Seebeck 系数随温度的变化关系曲线, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 表现为 p 型传导, Seebeck 系数随着温度的升高先增大后降低. 随着 Bi 含量的增大, Seebeck 系数的峰值向低温偏移, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品 Seebeck 系数的峰值温度约为 400 K, 而 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品 Seebeck 系数的峰值温度下降至 275 K, 并且随着 Bi 含量的增大, Seebeck 峰值先增大后降低, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的 Seebeck 系数的峰值为 $198.72 \mu\text{V/K}$, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 样品得到最大 Seebeck 系数峰值, 为 $217.22 \mu\text{V/K}$, 随着 Bi 含量的进一步提升, Seebeck 系数峰值降低, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品的

Seebeck 系数的峰值为 $191.34 \mu\text{V/K}$. 材料的带隙可以通过材料 Seebeck 系数的峰值和对应的峰值温度来进行估算, 计算公式为

$$E_g = 2e|S_{\max}|T_{\max}, \quad (1)$$

其中 e 是单位电子电荷量, $S_{\max}$ 是样品 Seebeck 系数的峰值, $T_{\max}$ 是获得 Seebeck 系数峰值时的绝对温度 [27]. 随着 Bi 含量的增大, 材料的带隙分别为 0.168 eV, 0.154 eV, 0.151 eV, 0.128 eV, 0.116 eV, 0.113 eV, 带隙明显减小, 减小了约 33%. 使材料在更低的温度开始发生本征激发, 导致了这种 Seebeck 系数的峰值温度向低温偏移. 图 2(c) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品功率因子随温度的变化关系曲线. 所有样品的功率因子都随着温度的升高呈现出先增大后降低的趋势. 随着 Bi 含量的增大, 功率因子显著降低, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 240 K 下得到最大功率因子为 $4.58 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 由于电导率的显著降低, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品在 240 K 时的功率因子下降至 $1.12 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 下降了约 75%.

图 2(d) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58$) 样品的总热导率随温度的变化规律曲线. 其中所有样品在 170—400 K 温区的热容

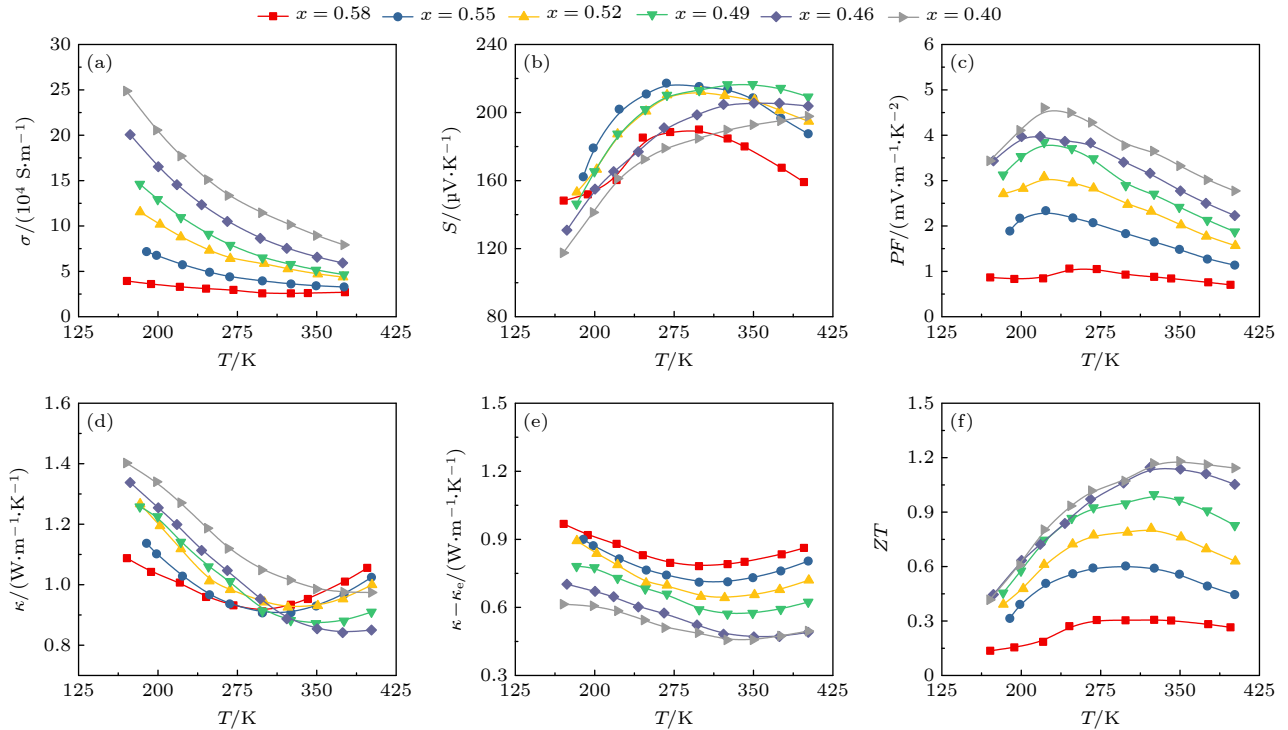


图 2 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品的电热运输性能 (a) 电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子; (d) 总热导率; (e) 总热导率减电子热导率; (f) ZT 值

Fig. 2. Temperature-dependent electronic transport properties for $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ samples: (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) total thermal conductivity; (e) thermal conductivity $\kappa - \kappa_e$; (f) ZT.

随温度变化规律曲线在补充材料图 S1 (online) 中给出. 在低温下, 随着温度升高, 材料热导率先降低, 随着温度进一步升高, 样品发生本征激发, 导致双极热导的贡献增大, 使热导率随着温度的升高而增大. 随着 Bi 含量的增大, 在低温下热导率呈现出降低的趋势, 并且总热导率峰值向低温偏移, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 400 K 时获得最低热导率为 $0.98 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品在 290 K 时获得最低热导率为 $0.92 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 材料的总热导率由电子热导率 (κ_e)、晶格热导率 (κ_l) 和双极热导率 (κ_b) 三部分构成. 其中电子热导率通过 Wiedemann-Franz 定律来计算, 计算公式为

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (2)$$

其中 L 为洛伦兹数, 在声学支声子占主导, 单抛物线型能带结构的假设下, L 可通过简化公式计算得到:

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

式中, k_B 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), e 为元电荷电量 ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$), r 为散射因子. 样品内的载流子主要受到声学支声子散射, 因此散射因子 $r = -1/2$, 为简约费米能级, 通过下列公式计算得到 $F_n(\eta)$:

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\chi^n}{1 + e^{\chi-\eta}} d\chi. \quad (4)$$

图 2(e) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品的晶格热导率和双极热导率总和随温度的变化关系曲线. 随着温度升高, 材料的 $\kappa_l + \kappa_b$ 先降低后升高. 在 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品中, 随着 Bi_2Te_3 固溶量的增大, 合金化散射增强, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 应该减小, 但实际上随着 Bi 含量的增大, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 呈现增大的趋势, 且峰值向低温偏移, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 324 K 时获得最低 $\kappa_l + \kappa_b$ 为 $0.46 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品在 299 K 时获得最低 $\kappa_l + \kappa_b$ 为 $0.78 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 升高了约 69%. 这可能与材料电声耦合作用有关, 据报道低温下电声耦合作用对声子的散射占主

导^[28]. 随着 Bi 含量的增大, 样品的载流子浓度下降, 载流子和声子之间的相互作用减弱, 对声子的散射减弱, 导致晶格热导率上升. 除此之外, 当 Bi 含量增大时, 材料的带隙减小和载流子浓度下降, 使本征激发在更低的温度开始发生, 导致了这种热导率反转温度向低温偏移. 图 2(f) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品的热电优值 ZT 随温度的变化关系曲线. 随着温度升高, 材料的 ZT 值先升高后降低. 随着 Bi 含量的增大, 样品的 ZT 值呈现出明显的降低趋势, 且 ZT 峰值向低温偏移, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 350 K 时获得最大 ZT 值为 1.17, 而 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品在 270 K 时获得 ZT 值为 0.31. 在 220 K 的低温下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品 ZT 值为 0.80, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品 ZT 值为 0.51.

3.3 不同 Se 含量对电热输运的影响

由 3.2 节可知, 与其他样品相比, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在整个温区均表现出优异的热电性能, 在 350 K 时获得最大 ZT 值为 1.17, 为了进一步提升材料的热电性能, 本节选取 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品为基体, 通过掺入 Se 来进一步优化其热电性能. 图 3 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 样品电热输运性能随温度的变化规律曲线. 图 3(a) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品电导率随温度的变化关系曲线, 所有样品的电导率随着温度的升高而减小, 表现为金属传导特性, 随着 Se 含量的增大, 电导率逐渐下降. 在 170 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的电导率为 $2.47 \times 10^5 \text{ S/m}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的电导率减小至 $1.54 \times 10^5 \text{ S/m}$. 图 3(b) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品 Seebeck 系数随温度的变化关系曲线, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 表现为 p 型传导, Seebeck 系数随着温度的升高而增大. 随着 Se 含量的增大, 样品的 Seebeck 呈现出逐渐增大的趋势, 在 300 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的 Seebeck 系数为 $184.81 \mu\text{V/K}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的 Seebeck 系数增至 $200.68 \mu\text{V/K}$. 图 3(c) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品功率因子随温度的变化关系曲线. 所有样品的功率因子都随着温度的升高呈现出先增大后减小的趋势. 随着 Se 固溶含量的增大, 功率因子呈现出降低的趋势, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 240 K 下得到最大功率因子为 $4.58 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 由于电导率的显著降低, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的功率因子下降至 $3.68 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$.

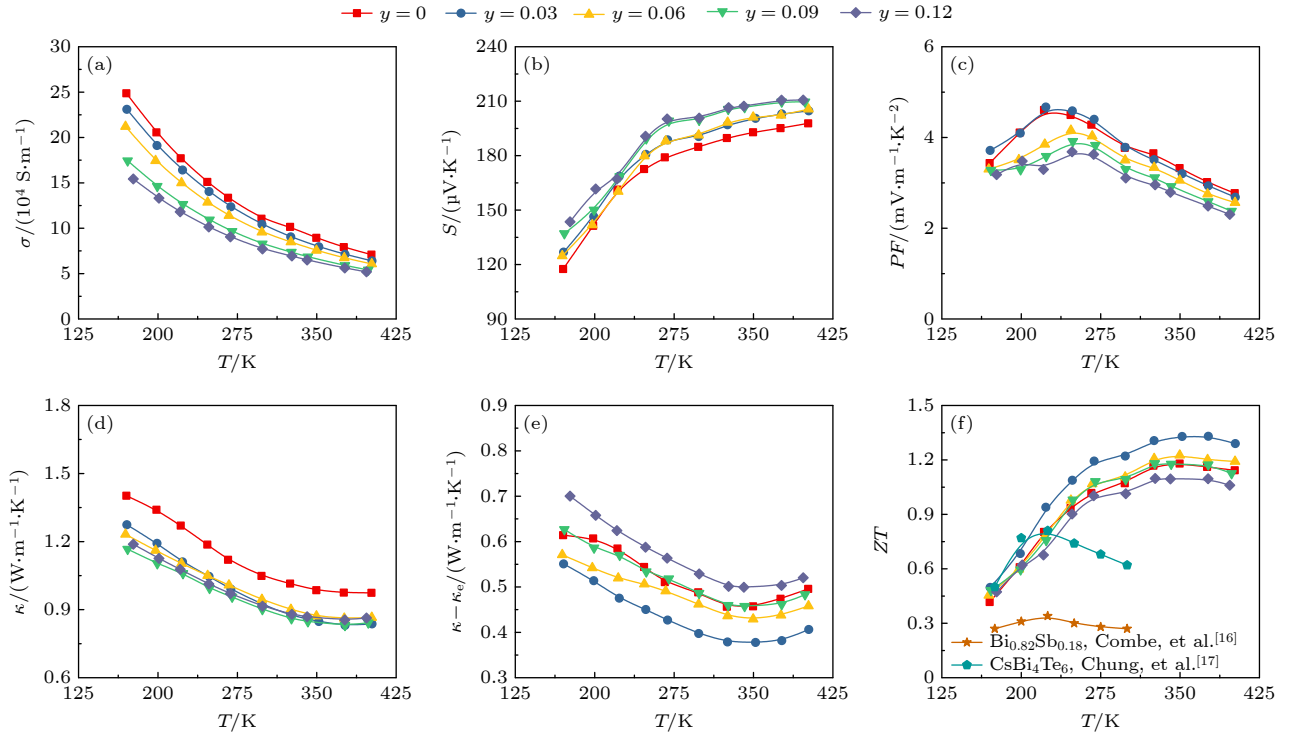


图3 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品的电热输运性能 (a) 电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子; (d) 总热导率; (e) 总热导率减电子热导率; (f) ZT 值

Fig. 3. Temperature-dependent electronic transport properties for $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ samples: (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) total thermal conductivity; (e) thermal conductivity $\kappa - \kappa_e$; (f) ZT .

图3(d) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 样品的总热导率随温度的变化曲线. 在低温下, 随着温度升高, 材料热导率先降低, 随着温度进一步升高, 样品发生本征激发, 导致双极热导的贡献增大, 使样品的热导率增大. 随着 Se 含量的增大, 在低温下热导率呈现出先降低后增加的趋势, 在 170 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的总热导率为 $1.40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ 样品得到最低的总热导率为 $1.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 随着 Se 含量的进一步增大, 材料总热导率增大, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的总热导率为 $1.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 图3(e) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品的晶格热导率和双极热导率总和随温度的变化关系曲线. 随着温度升高, 材料的 $\kappa_l + \kappa_b$ 先降低后升高. 在 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品中, 随着 Se 固溶量的增大, 引入的点缺陷增多, 合金化散射增强, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 应该降低, 但实际上随着 Se 含量的增大, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 呈现先降低后增加的趋势, 在 324 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 为 $0.46 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 样品得到最低的 $\kappa_l + \kappa_b$ 为 $0.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 随着 Se 含量的进一步增大, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 逐渐增大,

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 增至 $0.50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 材料的热导率主要与声子的散射机制密切相关, 当在 Te 位固溶 Se 时, Se 的固溶显著增强了合金化散射, 但需要指出的是 Se 固溶后样品的载流子浓度下降, 电声耦合作用减弱, 在电声耦合作用和点缺陷合金化散射的共同作用下, 样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 随着 Se 含量的增大先减小后增大.

图3(f) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品的热电优值 ZT 随温度的变化关系曲线. 随着温度升高, 材料的 ZT 值先升高后降低. 随着 Se 含量的增大, 样品的 ZT 值先升高后降低. 在 350 K 时, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 ZT 值为 1.17, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 得到最大 ZT 值为 1.31, 随着 Se 含量的进一步增大, 材料 ZT 值降低, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 的 ZT 值为 1.09. 在 220 K 的低温下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 ZT 值为 0.80, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 的 ZT 值为 0.93, 随着 Se 含量的进一步增大, 材料 ZT 值降低, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 的 ZT 值为 0.68. 这主要与材料热导率变化程度较大有关. 总体来说, 通过固溶 Se, 材料的 ZT 值由 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 1.17 提升至 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 的 1.31, 提升了约 12%. 在 220 K 的低温下, 材料的 ZT 峰

值由 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 0.80 提升至 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 的 0.93, 提升了约 16%. 本研究所有制备的样品低温热电性能均高于文献 [20] 所报道的 $\text{Bi}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$. 与所报道的 CsBi_4Te_6 相比, 本研究所制备的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 样品在 200 K 以下 ZT 值与其相当, 当温度进一步升高时, 本工作所制备样品的热电性能均要优于 CsBi_4Te_6 [21]. 可以看出, 本研究所制备的样品低温热电性能较所报道的传统材料有较大的提升, 除此之外, 样品在室温区的热电性能优异, 拓宽了其应用温区.

3.4 不同 Bi 含量和 Se 含量对电运输的影响机制

为了进一步探究不同 Bi/Sb 比例和 Se 固溶对样品电学性能的影响机制, 测试了样品在 250 K 下的霍尔系数 R_H , 利用单抛带模型计算样品的载流子浓度和载流子迁移率. 图 4(a) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 样品载流子浓度和载流子迁移率随 Bi 含量变化的关系曲线, 随着 Bi 含量的增大, 样品的载流子浓度

和载流子迁移率逐渐下降. 在 250 K 下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度为 $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $332 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度下降到 $1.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率降低到 $109 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 图 4(b) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品载流子浓度和载流子迁移率随 Se 含量变化的关系曲线, 随着 Se 含量的增大, 样品的载流子浓度和载流子迁移率逐渐下降. 在 250 K 下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度为 $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $332 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的载流子浓度下降到 $2.64 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率降低到 $279 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Bi 置换 Sb 位和 Se 置换 Te 位属于等电子取代, 从这一点来说, 理论上不会影响材料的载流子浓度, 但是从实际测量的结果可以看出, 随着 Bi 和 Se 含量的改变, 材料的载流子浓度和载流子迁移率发生了较大的变化. 由此可知, 在 Bi 置换 Sb 和 Se 置换 Te 的过程中, 材料的结构中产生了对电运输性能有重要影响的其他带电的伴生缺陷结构. 为了进一步研究样品电性能

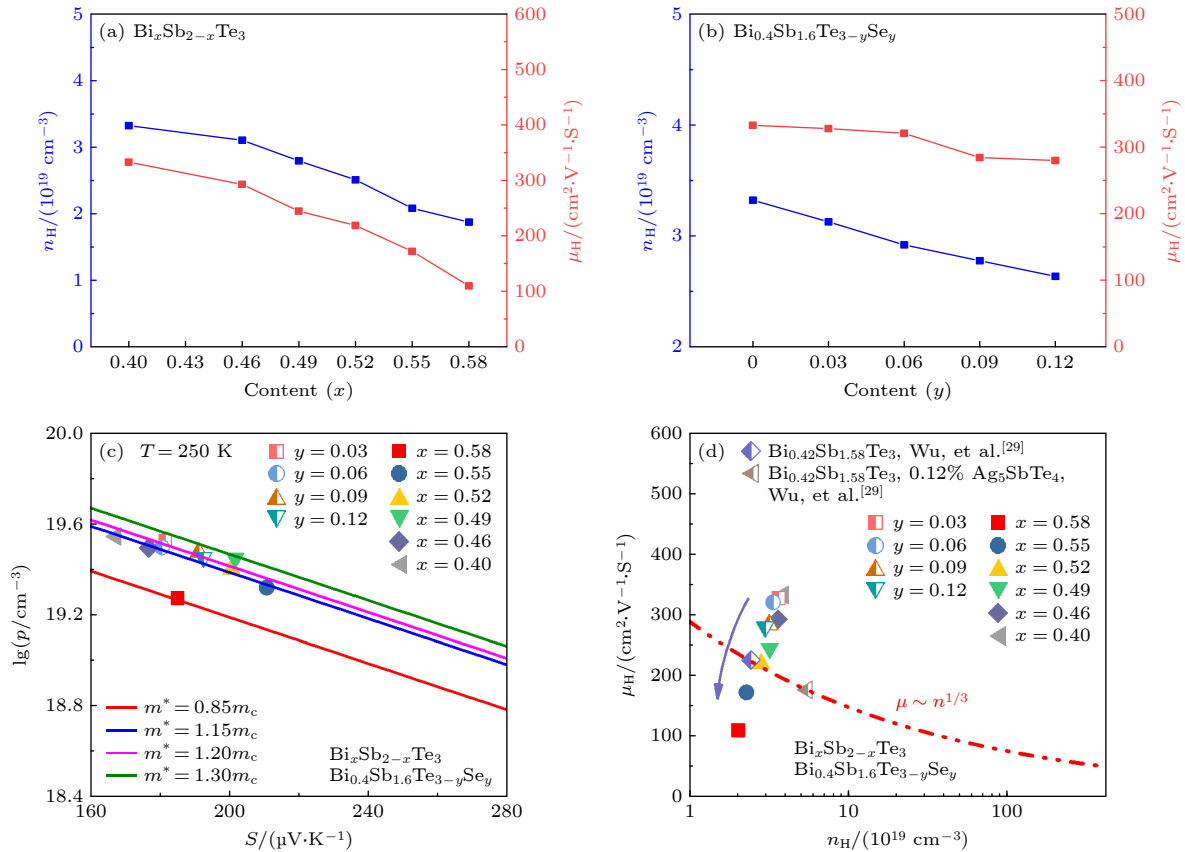


图 4 (a), (b) 250 K 时载流子浓度和载流子迁移率随 Bi, Se 含量的变化; (c) 250 K 时样品载流子浓度与 Seebeck 系数的关系; (d) 250 K 时样品载流子迁移率与载流子浓度的关系

Fig. 4. (a), (b) Hall carrier mobility and concentration change with respect to the Bi, Se content; (c) Seebeck coefficients as a function of the charge carrier concentration at 250 K; (d) the carrier mobility as a function of the charge carrier concentration at 250 K.

差异的机制, 绘制了样品 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线, 即 Pisarenko 曲线. Seebeck 系数与载流子浓度的关系为^[29,30]

$$\begin{aligned} & \log_{10}(m_d^*T/300) \\ &= \frac{2}{3}\log_{10}(n) - \frac{2}{3}[20.3 - (0.00508 \times |S|) \\ &+ (1.58 \times 0.967^{|S|})], \end{aligned} \quad (5)$$

其中 S 是材料的 Seebeck 系数, T 是绝对温度, m_d^* 为态密度有效质量, n 为载流子浓度. 图 4(c) 为 250 K 下 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品的 Pisarenko 曲线. 红色、蓝色、粉色、绿色实线表示样品在态密度有效质量为 $0.85m_e$, $1.15m_e$, $1.2m_e$, $1.3m_e$ 时的计算曲线, m_e 是元电荷的质量. 由图可知, 当 Bi 含量增大时, 态密度有效质量整体呈现出减小的趋势. $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的态密度有效质量为 $1.15m_e$, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品的态密度有效质量减小到 $0.85m_e$. 固溶 Se 后, 材料的态密度有效质量增至 $1.25m_e$ 附近且变化较小. 这种现象可能与 Bi 和 Se 掺杂引起的电子能带结构微小变化密切相关, 补充材料图 S3 为计算得到的 $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36}$, $\text{Bi}_6\text{Sb}_{18}\text{Te}_{36}$, $\text{Bi}_6\text{Sb}_{18}\text{Te}_{34}\text{Se}_2$, $\text{Sb}_{25}\text{Te}_{35}$ 等不同体系的电子能带结构和态密度. 由补充材料图 S3(d) 可以看出, Sb_{Te} 反位缺陷的电子态密度主要分布于价带顶附近. 尽管能带结构为 0 K 计算结果, 但在实验温区, 其热扰动远小于带隙宽度及缺陷态能量尺度, 因此能带框架及缺陷态分布仍可有效反映低温条件下的载流子行为. Sb_2Te_3 基材料在费米能级附近存在显著的非抛物线能带特征, 当 Bi 部分取代 Sb 时, 价带极值处的能带曲率增大, 导致能带结构更加尖锐, 减小了载流子的态密度有效质量, 价带顶附近的态密度降低, 减少了费米能级附近可占据的空穴态数量. 当 Se 部分取代 Te 位时, 价带极值处的能带曲率降低, 导致能带结构平坦化^[31]. 这种能带平坦化效应会增大载流子的态密度有效质量, 同时增强载流子的各向异性散射. 载流子浓度降低可能部分源于非抛物线能带体系下载流子浓度的独特响应机制——平坦化的能带结构会压缩载流子的能量分布范围, 导致费米能级更接近带边, 这种能带工程效应可能通过改变载流子的占据概率间接影响载流子浓度^[32]. 图 4(d) 为 250 K 下 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品的载流子迁移率随载流子浓度的变化关系曲线. 从图中可以看

出, 随着载流子浓度的降低, 载流子迁移率也呈现下降趋势, 但不同样品的变化斜率存在差异. 对于 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 体系, Bi 固溶不仅降低了载流子浓度, 还显著增强了合金化散射作用, 导致迁移率下降. 在 Se 固溶的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品中, 迁移率下降幅度较 Bi 固溶体系更小, 说明 Se 的引入虽同样引起合金散射, 但其对载流子迁移率的负面影响相对较弱. 在低载流子浓度区域 (如 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$, $n = 1.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 迁移率的急剧下降可能与电声耦合作用的减弱有关. Bi 固溶导致带隙减小和本征激发温度降低, 低温下电声耦合对声子散射的贡献减小, 晶格热导率上升, 间接反映了载流子与声子相互作用的弱化. Se 固溶样品中迁移率的相对稳定性可能与 Se 引入的点缺陷 Se_{Te} 和 Bi_{Sb} 缺陷协同抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的形成有关, 从而降低了电离杂质散射的负面影响. 所有样品的迁移率-浓度关系整体偏离经典散射模型, 表明材料中存在多种散射机制共同作用, 包括合金散射、电离杂质散射以及可能的声学声子散射. Bi 和 Se 的固溶通过调控缺陷类型和能带结构, 改变了主导散射机制, 进而影响载流子输运特性. 通过 Bi/Sb 比例和 Se 固溶的协同调控, 可在一定程度上平衡载流子浓度与迁移率的竞争关系, 为优化低温区热电性能提供了关键实验依据.

3.5 第一性原理计算缺陷形成能

在前文所述的工作中, 发现当 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品中 Bi 和 Se 含量增高时, 载流子浓度明显降低. 材料的载流子浓度的改变同材料中的缺陷结构演化过程密不可分, 在理论上, Bi 置换 Sb 位和 Se 置换 Te 位都属于等电子取代, 但是在这个过程中载流子浓度发生了明显的变化, 说明在等电子取代的过程中伴生着其他带电缺陷的产生和消失. 据报道, 在 Bi_2Te_3 基热电材料中存在着大量的点缺陷, 如 Bi 空位 V_{Bi} 、Te 空位 V_{Te} 、反位缺陷 Sb_{Te} , Bi_{Te} 等. 本研究采用 VASP 中的投影缀加平面波 (projected augmented wave) 算法进行第一性原理计算关于 Bi_2Te_3 基化合物中各类点缺陷形成能来解释结构中缺陷的演化过程. 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 Sb_6Te_9 (54 个 Sb 原子和 81 个 Te 原子) 晶胞的 $3 \times 3 \times 1$ 超晶胞; Bi 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

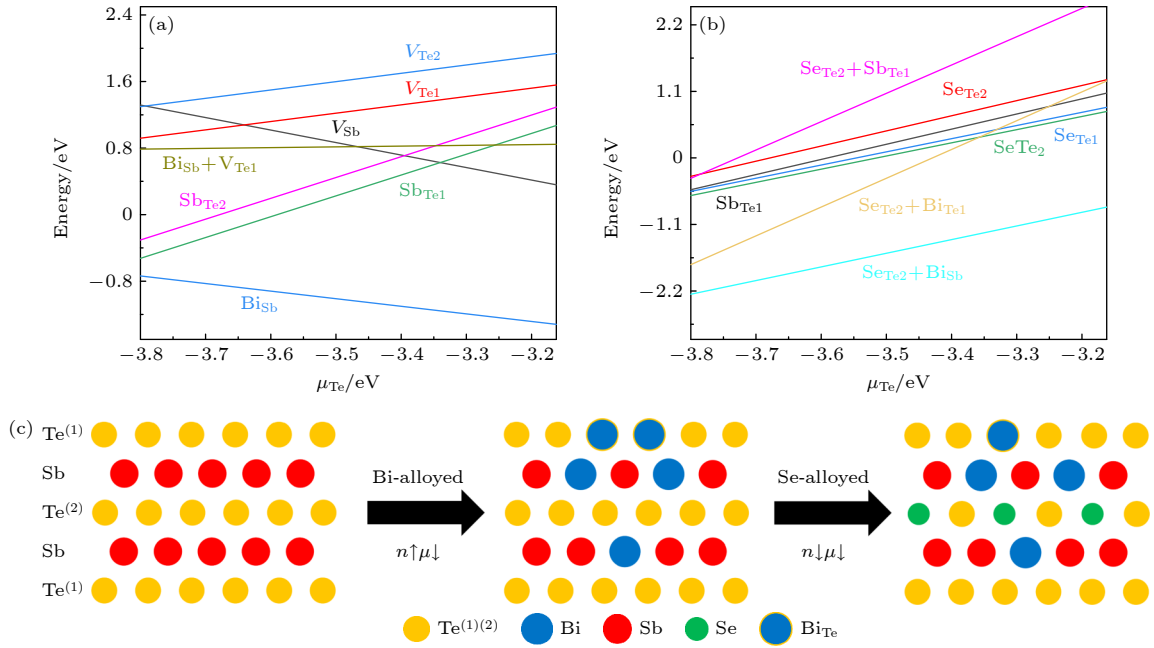


图 5 Bi_2Te_3 基化合物中不同的点缺陷形成能 (a) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$; (b) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$; (c) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 固溶体缺陷演化过程
Fig. 5. Theoretically calculated formation energies of different point defects in different solid solution: (a) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$; (b) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$; (c) Defect evolution process for $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solution.

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 3×10^{-2} eV/Å. 图 5(a) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 固溶体中各种缺陷的形成能, 在本征 Sb_2Te_3 中固溶 Bi 后, Bi_{Sb} 的缺陷形成能最低, 抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的形成, 使基体中产生正电荷的反位缺陷浓度减少, 载流子浓度降低. 图 5(b) 为 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 固溶体中各种缺陷的形成能, 在 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 固溶体中掺入 Se, $\text{Bi}_{\text{Sb}} + \text{Se}_{\text{Te}2}$ 的缺陷形成能最低, 抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的形成, 从而降低了材料的载流子浓度. 在 250 K 下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度为 $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度下降到 $1.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 图 5(c) 为 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 固溶体缺陷演化过程示意图, 固溶 Bi 后, Bi 占据 Sb 和 Te 位, 样品的载流子浓度降低. 固溶 Se 后, Bi_{Te} 缺陷减少, 载流子浓度降低. 在 250 K 下, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品的载流子浓度为 $3.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 样品的载流子浓度下降到 $2.64 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

4 结 论

本研究通过熔融-SPS 烧结制备了 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 样品, 系统研究了 Bi/Sb 相对

含量的改变和 Se 固溶对材料在低温区电热输运性能的影响规律. 在 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 体系中, 固溶 Bi_2Te_3 减小了材料的带隙, 由 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 0.168 eV 减小至 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 的 0.113 eV, 并降低了 Sb_{Te} 反位缺陷的浓度, 使材料的峰值 ZT 温度向低温区偏移, 但显著增强的载流子合金化散射, 导致材料的载流子迁移率和电传输性能劣化, 功率因子从 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的 $4.58 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 下降至 $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$ 的 $1.12 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$. 为了进一步提升材料低温区热电性能, 选取 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 为基体, 在 Te 位固溶 Se, 使 $\text{Se}_{\text{Te}} + \text{Bi}_{\text{Sb}}$ 的缺陷形成能更低, 抑制了反位缺陷 Sb_{Te} 的产生, 降低了材料的载流子浓度. 少量 Se 固溶使材料能保持优异的电传输性能的同时, 显著增强了点缺陷声子散射, 降低材料的晶格热导率, 在宽温区范围内提升了材料的热电性能. 当 Se 固溶含量进一步增大时, 载流子浓度降低, 电声耦合作用减弱, 材料的晶格热导率开始上升, 热电性能下降. $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 样品在 220 K 时, ZT 值为 0.80, 在 350 K 时 ZT 峰值为 1.17, 少量 Se 固溶 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ 样品在 220 K 时 ZT 值增至 0.93, 在 350 K 时 ZT 峰值达到 1.31, 相比分别提升了约 16% 和 12%. 该研究为 BiSbTe 基热电材料低温区热电性能提升提供了重要的指导, 对 BiSbTe 基热电材料低温区的应用具有重要意义.

参考文献

- [1] Han Y N, Zhang A K 2022 *Sci. Rep.* **12** 2349
- [2] Tong X, Qiu J, Li J P, Xie K Y, Chen J Y, Huai Y, Li S F, Huang Y B, Dong W 2024 *Cryogenics* **143** 103929
- [3] 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
- [4] Rogalski A, Martyniuk P, Kopytko M, Hu W D 2021 *Appl. Sci.* **11** 501
- [5] Tang J, Ni H, Peng R L, Wang N, Zuo L 2023 *J. Power. Sources* **562** 232785
- [6] Sun J C, Zhang Y, Fan Y T, Tang X F, Tan G J 2022 *Chem. Eng. J.* **431** 133699
- [7] Peng G Y, Hu L, Qu W B, Zhang C L, Li S R, Liu Z Y, Liu J C, Guo S W, Xiao Y, Gao Z B, Zhang Z, Zhang Y, Wu H J, Pennycook S J, Sun J, Ding X D 2023 *Interdiscip. Mater.* **2** 30
- [8] Huang Y L, Lyu T, Zeng M T, Wang M R, Yu Y, Zhang C H, Liu F S, Hong M, Hu L P 2024 *Interdiscip. Mater.* **3** 607
- [9] Hu C L, Xia K Y, Fu C G, Zhao X B, Zhu T J 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 1406
- [10] Zhang Y, Sun J C, Shuai J, Tang X F, Tan G J 2021 *Mater. Today Phys.* **19** 100405
- [11] Liu Z T, Hong T, Xu L Q, Wang S N, Gao X, Chang C, Ding X D, Xiao Y, Zhao L D 2023 *Interdiscip. Mater.* **2** 161
- [12] Choi S, Han U, Cho H, Lee H 2018 *Appl. Therm. Eng.* **132** 560
- [13] Reddy B V K, Barry M, Li J, Chyu M K 2014 *Energy Conv. Manag.* **77** 458
- [14] Yang D W, Xing Y B, Wang J, Hu K, Xiao Y N, Tang K C, Lyu J N, Li J H, Liu Y T, Zhou P, Yu Y, Yan Y G, Tang X F 2024 *Interdiscip. Mater.* **3** 326
- [15] Feng J H, Li J, Liu R H 2024 *Nano Energy* **126** 109651
- [16] Lyu J N, Yang D W, Liu Y T, Li J H, Zhang Z N, Li Z M, Liu M Y, Liu W, Ren Z G, Liu H J, Wu J S, Tang X F, Yan Y G 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 16505
- [17] Mao J, Chen G, Ren Z F 2021 *Nat. Mater.* **20** 454
- [18] Luo T T, Wang S Y, Li H, Tang X F 2013 *Intermetallics* **32** 96
- [19] Chen Z, Zhou M, Huang R J, Song C M, Zhou Y, Li L F 2012 *J. Alloy. Compd.* **511** 85
- [20] Combe E, Funahashi R, Takeuchi T, Barbier T, Yubuta K 2017 *J. Alloy. Compd.* **692** 563
- [21] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, Rocci-Lane M, Kannewurf C, Bastea M, Uher C, Kanatzidis M G 2000 *Science* **287** 1024
- [22] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102111
- [23] Li R Y, Luo T T, Li M, Chen S, Yan Y G, Wu J S, Su X L, Zhang Q J, Tang X F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 097101 (in Chinese) [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 2024 物理学报 **73** 097101]
- [24] 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]
- [25] Chen S, Luo T T, Yang Z, Zhong S L, Su X L, Yan Y G, Wu J S, Poudeu P F, Zhang Q J, Tang X F 2024 *Mater. Today Phys.* **46** 101524
- [26] 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** 1311 (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** 1311]
- [27] Goldsmid H J, Sharp J W 1999 *J. Electro. Mater.* **28** 869
- [28] Yang J, Morelli D T, Meisner G, Chen W, Dyck J, Uher C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 094115
- [29] Wu G, Zhang Q, Fu Y T, Tan X J, Noudem J G, Zhang Z W, Cui C, Sun P, Hu H Y, Wu J H, Liu G Q, Jiang J 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2305686
- [30] Lee K H, Kim S I, Lim J C, Cho J Y, Yang H, Kim H S 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2203852
- [31] Xu B, Xia Q, Ma S S, Zhang J, Wang Y S, Li J F, Gu Z H, Yi L 2022 *FlatChem* **34** 100394
- [32] Saberi Y, Sajjadi S A 2022 *J. Alloy. Compd.* **904** 163918

Low-temperature thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -based materials*

ZHONG Wenlong¹⁾²⁾ LI Junjie^{1)2)†} LIU Keke¹⁾²⁾ GAO Shunqi¹⁾²⁾

WU Mingxuan¹⁾²⁾ LI Mao¹⁾²⁾ SU Xianli^{1)2)‡}

ZHANG Qingjie²⁾ TANG Xinfeng¹⁾²⁾

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)

(Received 6 February 2025; revised manuscript received 26 February 2025)

Abstract

Bi_2Te_3 -based compounds are the thermoelectric materials available only commercially, but the research on their low-temperature performances below 300 K are still insufficient. The influences of Bi/Sb ratio modulation and Se substitution on the electrical and thermal transport properties of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ materials are systematically investigated in this work, aiming to optimize their thermoelectric performance in cryogenic regions through combined bandgap tuning and defect engineering. Materials are synthesized using a melt-quenching and spark plasma sintering process, and then phase analysis is conducted via X-ray diffraction and microstructural characterization by electron probe microanalysis. First-principles calculations and Hall effect measurements are used to investigate their defect formation mechanisms and carrier transport behaviors. In the $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ system, the increase of Bi content reduces the bandgap from 0.168 eV for $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ to 0.113 eV for $\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_3$, shifting the peak ZT temperature to lower ranges. However, the enhancement of alloy scattering leads the carrier mobility to decrease from 332 to 109 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and power factor to fall from 4.58 to 1.12 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$. To solve this problem, Se is substituted for the Te lattice of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$. First-principles calculations reveal that the Se substitution reduces the formation energy of $\text{Se}_{\text{Te}} + \text{Bi}_{\text{Sb}}$ complex, thus effectively suppressing Sb_{Te} antisite defects. This will result in the carrier concentration decreasing from 3.32×10^{19} to $2.64 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ while maintaining high mobility at 279 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Concurrently, Se-induced point defects enhance phonon scattering, reducing lattice thermal conductivity from 0.46 to 0.38 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, a decrease of 17%. $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$ sample achieves a ZT value of 0.93 at 220 K, which is 16% higher than the pristine $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ sample with a ZT value of 0.80. The peak ZT increases from 1.17 to 1.31 at 350 K, an increase of 12%. These improvements arise from the synergistic effects of band engineering, where flattened valence band edges increase effective mass, and defect engineering, where antisite defects and strengthens phonon scattering are suppressed. This work provides a dual optimization strategy for BiSbTe-based materials, i.e. balancing bandgap reduction by controlling defects to improve cryogenic performance. The findings are particularly significant for the applications of BiSbTe-based materials in infrared detectors and multistage thermoelectric cooling systems.

Keywords: Bi_2Te_3 -based compounds, low-temperature thermoelectric properties, band engineering, defect engineering

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.74.20250150

CSTR: 32037.14.aps.74.20250150

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFF0505900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. W2412066).

† Corresponding author. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

p型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 基材料低温热电性能

钟文龙 李珺杰 刘可可 郜顺奇 吴明轩 李貌 苏贤礼 张清杰 唐新峰

Low-temperature thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -based materials

ZHONG Wenlong LI Junjie LIU Keke GAO Shunqi WU Mingxuan LI Mao SU Xianli ZHANG Qingjie TANG Xinfeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 107103 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250150

CSTR: 32037.14.aps.74.20250150

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250150>

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

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

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

物理学报. 2024, 73(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240098>

表面修饰工程协同优化 Bi_2Te_3 基微型热电器件的界面性能

Interface performance of Bi_2Te_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>

n型 Bi_2Te_3 基化合物的类施主效应和热电性能

Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type Bi_2Te_3 -based compounds

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

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>

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>

采用熵工程技术改善SnTe基材料的热电性能

Improvement of thermoelectric performance of SnTe-based solid solution by entropy engineering

物理学报. 2022, 71(23): 237302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221247>