

Mn-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

黄青松 段波 陈刚 叶泽昌 李江 李国栋 翟鹏程

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials

Huang Qing-Song Duan Bo Chen Gang Ye Ze-Chang Li Jiang Li Guo-Dong Zhai Peng-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 157401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202020

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

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

氧化铟/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

基于PE型压机中子衍射高温高压组装的优化设计与实验验证

Optimal design and experimental verification of high-temperature and high-pressure assembly of neutron diffraction based on PE-type press

物理学报. 2020, 69(22): 226101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200832>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

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

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

Mn-In-Cu 共掺杂优化 SnTe 基材料的热电性能*

黄青松¹⁾ 段波^{1)†} 陈刚¹⁾ 叶泽昌¹⁾ 李江¹⁾ 李国栋¹⁾²⁾ 翟鹏程¹⁾²⁾¹⁾ (武汉理工大学, 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉 430070)²⁾ (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2020 年 11 月 29 日收到; 2021 年 3 月 17 日收到修改稿)

无铅硫族化合物 SnTe 因与 PbTe 具有相似的晶体结构和能带结构, 近些年受到广泛关注, 然而其较低的 Seebeck 系数、本征高 Sn 空位浓度以及高的热导率导致本征热电性能较差. 本文通过高温高压结合热压烧结的方式制备了 Mn, In, Cu 共掺杂的 SnTe 基热电材料. Mn 带来的能带收敛和 In 引入的共振能级的共同作用提高了材料整个温度范围内的 Seebeck 系数, 优化了材料的功率因子. 此外, Mn 合金化带来的点缺陷和 Cu 引入的间隙缺陷增强了声子散射, 有效降低了材料的晶格热导率. 多种策略结合下材料的电性能与热性能同时得到优化, 其中 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品在 873 K 时获得最大 $zT \approx 1.45$, 300—873 K 的平均 zT 达到 0.76. 多策略协同调控 SnTe 基热电材料时仍能较好地保持单策略所发挥的优异特性, 这为进一步改进 SnTe 基热电材料性能提供了可能.

关键词: SnTe, 高温高压, 掺杂, 热电材料**PACS:** 74.25.fg, 71.20.Nr, 72.15.Jf**DOI:** 10.7498/aps.70.20202020

1 引言

热电器件能实现热能和电能的相互转化, 在废热回收利用、深海和深空电源及绿色制冷等领域有着巨大应用潜力^[1]. 热电器件的转换效率主要由热电材料的无量纲热电优值 zT 决定:

$$zT = \sigma S^2 T / \kappa, \quad (1)$$

其中 σ 为电导率, S 为 Seebeck 系数, T 是绝对温度, 热导率 κ 通常由载流子热导率 κ_c 和晶格热导率 κ_L 组成. 由于 S , σ 和 κ_c 均与载流子浓度有关, 相互耦合, 很难在其他参数不变的情况下对某一参数单独调控. 因此, 如何通过部分参数的解耦来优化材料的热电性能一直是热电材料研究面临的挑战之一.

PbTe 基热电材料作为最早被开发的传统热电材料之一, 具有较高的热电性能, 得到了广泛的研究^[2,3], 但 PbTe 在高温下不稳定, 且 Pb 易挥发污染环境, 这些问题限制了其应用. SnTe 和 PbTe 是具有相似晶体结构和能带结构的 IV-VI 族半导体材料, SnTe 对环境的污染较小, 被认为是一种潜在的优良热电材料. 然而, 由于 Sn 空位的存在, 纯 SnTe 的载流子浓度在 10^{20} — 10^{21} cm^{-3} 之间^[4], 过高的载流子浓度使得材料的 Seebeck 系数较低, 且载流子热导率较高. 同时, 与 PbTe 相比, SnTe 具有更小的带隙 (0.18 eV) 和更大的轻重价带之间的能量差 (0.35 eV)^[5], 导致严重的双极扩散和更低的 Seebeck 系数. 此外, 纯 SnTe 还具有较高的晶格热导率, 使得 SnTe 材料的本征热电性能较低.

近年来, 人们在优化多晶 SnTe 热电性能方面做了大量的工作. 一种重要的策略是通过 Mn, Mg,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772231, 51972253) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2020IB001, 2020IB013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanboabc@whut.edu.cn

Hg, Cd 等阳离子掺杂改善 SnTe 的能带结构, 来优化 SnTe 的 Seebeck 系数和功率因子^[6–10]. Zhang 等^[11]发现在 SnTe 中掺杂少量的 In 能在费米能级附近产生共振能级, 可以有效提高材料室温下的 Seebeck 系数, 且在其他元素共掺杂的情况下仍明显保持这种效果, 如 Pd-In^[12], Mg-In^[13] 共掺杂. 此外, 通过缺陷工程如构造纳米结构或引入点缺陷等, 可以有效降低 SnTe 材料的晶格热导率^[14–16]. Pei 等^[17]研究发现, 在 $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{Cu}_2\text{Te})_x$ 固溶体中, 由于间隙 Cu 原子引起的强声子散射, 晶格热导率在 850 K 时下降至 $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 接近 SnTe 的非晶态极限. Hu 等^[18]利用高熵合金效应, 大幅提高了 Mn 在 SnTe 基体中的溶解度, 并诱发了多尺度的微结构, 得到了低于非晶极限的晶格热导率 (约 $0.32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ @900 K). 相比于单策略的研究, 现阶段研究人员更多地倾向于多策略结合的方式来改善 SnTe 基材料的热电性能. 如通过掺杂 Ge 元素来提升 Mn 元素在 SnTe 中的溶解度, 提升能带收敛程度, 在此基础上, 引入了 Cu 间隙缺陷, 进一步降低晶格热导率, 最终材料的 zT 在 900 K 时达到 1.8^[19]. Tang 等^[20]研究发现 $\text{Sn}_{1/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Te}$ 合金中存在大量无序阳离子, 由此产生的强声子散射导致整个温度范围内晶格热导率明显下降, 此外还引入了 MnTe 合金来优化材料的能带结构, 电性能与热性能的提升使得材料的性能增强. Xu 等^[21]通过在 $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{SnTe})_n$ 中引入各向异性的范德瓦耳斯间隙结构, 在降低了晶格热导率的同时优化了能带结构, 并进一步通过 Re 掺杂调节了载流子浓度和范德瓦耳斯间隙微观结构, 最终在 323–773 K 的平均 zT 达到了 0.83.

本研究通过高温高压 (high-temperature and high-pressure, HTHP) 快速合成结合热压的方法制备了 Mn, In, Cu 共掺杂的 SnTe 基热电材料, 期望通过能带收敛和引入共振态来优化材料的 Seebeck 系数与功率因子, 并通过引入 Cu 间隙缺陷来增强声子散射, 降低材料的晶格热导率. 最终 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品在 873 K 时的 zT 值达到了 1.45, 300–873 K 的平均 zT 达到了 0.76.

2 实验部分

通过 HTHP 合成了 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0–0.17$) 材料. 按照化学计量比称量高

纯 Sn 粉 (99.9%)、Te 粉 (99.999%)、Mn 粉 (99.9%)、In 粉 (99.95%)、Cu 粉 (99.9%), 原料混合均匀后在 200 MPa 的压力下冷压 5 min, 将冷压后的块装入钼杯中. 最后将包裹样品的钼杯组装好后放入六面顶压机中, 在 973 K, 2.5 GPa 的条件下烧结 15 min. 将 HTHP 工艺合成的锭砸碎研磨后装入直径 12.7 mm 的石墨模具中, 在 973 K, 40 MPa 的条件下热压烧结 2 h, 最后得到直径 12.7 mm、厚度 4.5 mm 的样品.

采用 X 射线衍射仪 (Empyrean) 对热压后的样品进行物相分析. 用场发射扫描电子显微镜 (Zeiss Ultra Plus) 对其微观结构进行表征. 材料在 300–873 K 的电阻率与 Seebeck 系数由热电材料测试系统 (CTA-3) 在氦气氛围下测得. 用霍尔效应测试系统 (HL5500PC) 测得室温下的载流子浓度 n_{H} 和载流子迁移率 μ_{H} . 利用激光热导仪 (LFA-457) 测量氩气保护环境下 300–873 K 的热扩散系数 D . 通过阿基米德排水法测量样品的密度 d . 材料的热容 c_{p} 来自 Blachnik 和 Igel^[22] 的实验值, 可由下式估算:

$$c_{\text{p}} (k_{\text{B}}/\text{atom}) = 3.07 + 0.00047 \times (T/\text{K} - 300). \quad (2)$$

样品的总热导率由下式计算:

$$\kappa = dDc_{\text{p}}. \quad (3)$$

3 结果与讨论

图 1(a) 为 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0–0.17$) 样品室温下的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱. 所有样品的主相与 SnTe 标准 PDF 卡片 (#65-0319) 相符合, 均为面心立方晶体结构. 如图 1(a) 所示, 随着 Mn 掺杂量的增加, 出现了 Cu_2Te 的杂峰和其他未知杂峰, *标记的杂峰可能为 MnTe, Cu_2SnTe_3 或 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 杂相, 这可能是由于 Mn 掺杂降低了 Cu_2Te 在 SnTe 中的溶解度以及 Mn 过量掺杂造成的^[23]. 由图 1(b) 局部峰位放大图可见, 随着 Mn 掺杂量的增加, 峰位向高角度偏移, 表明样品的晶格常数减小, 这是由 Mn^{2+} 的半径 (约 0.66 Å) 比 Sn^{2+} 的半径 (约 0.93 Å) 小造成的. 如图 1(c) 所示, 当 $0.06 \leq x \leq 0.15$ 时计算的晶格常数的变化与 Vegard 定律基本一致, 随着掺杂量的增加逐渐减小. 当掺杂量超过 0.15 后, 晶格常数基本不变, 说明 Mn 在 SnTe 中的固

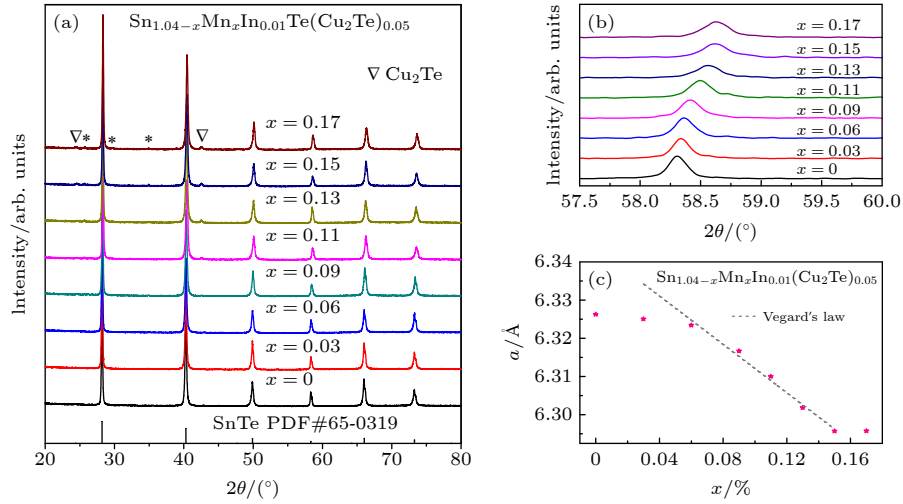


图 1 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 的 (a) XRD 图谱, (b) $57.5^\circ-60^\circ$ XRD 图谱局部放大图, (c) 晶格常数随 Mn 掺杂量 x 的变化

Fig. 1. $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ samples ($x = 0-0.17$): (a) XRD patterns; (b) enlarged view between $57.5^\circ-60^\circ$; (c) lattice parameter as a function of x .

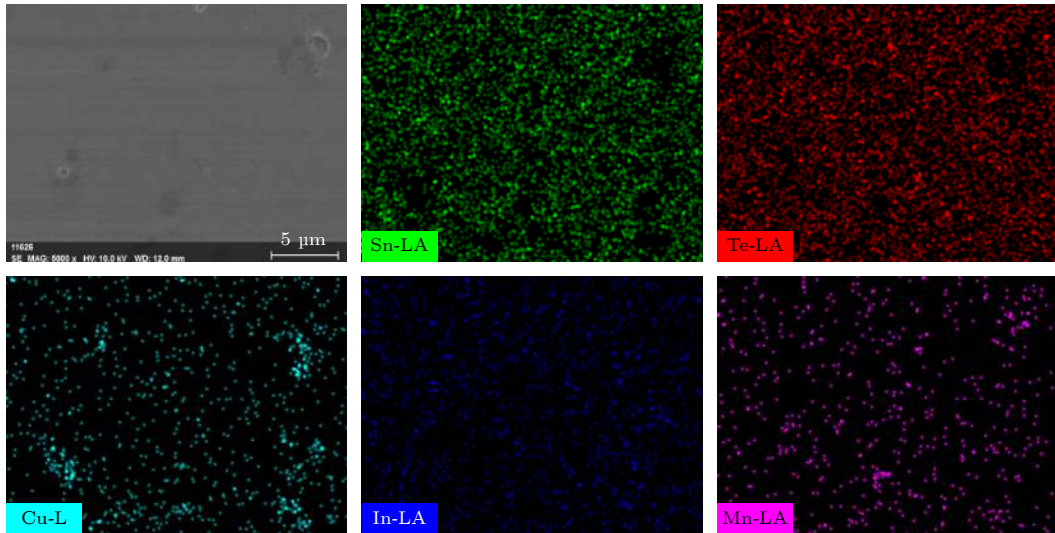


图 2 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品的扫描电子显微镜图像

Fig. 2. Scanning electron microscope images of the $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ sample.

溶极限约为 15% (摩尔分数), 这与文献报道的 Mn 在 SnTe 中的固溶极限一致^[24]. 此外, 随着 Mn 掺杂量的增加, XRD 衍射峰出现了宽化和弱化的现象 (图 1(b)), 表明材料的结晶度有所降低, 这可能是 Mn 掺杂后点缺陷和晶格应变增加导致的^[25-27].

为了进一步表征样品的相组成, 对 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品进行了扫描电子显微镜分析. 如图 2 所示, Sn, Te 和 In 元素在基体内分布均匀, 在二次电子成像图中存在微米级别的浅灰色区域, 元素分布情况显示为 Cu 元素富集, Sn 元素缺少, 表明存在 Cu_2Te 的杂相, 与 XRD 结果一致.

此外, 二次电子成像图中还能观察到黑斑的存在, 对应着少量 Mn 的富集, 这可能是由于 Mn 元素掺杂过多后开始出现 MnTe 杂相.

图 3 为 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 样品电性能随温度的变化曲线. 从图 3(a) 可以看出, 所有样品的电导率均随温度的增加而降低, 表现为典型的简并半导体行为. 当 $x < 0.06$ 时, 样品的电导率随掺杂量有所增加, 这与文献报道结果类似^[23], 可能是 Mn 掺杂导致 SnTe 中可溶性 Cu_2Te 的量减少造成的. 当 $x \geq 0.06$ 时, 样品的电导率随着 Mn 含量的增加而逐渐降低, 这主要是由样

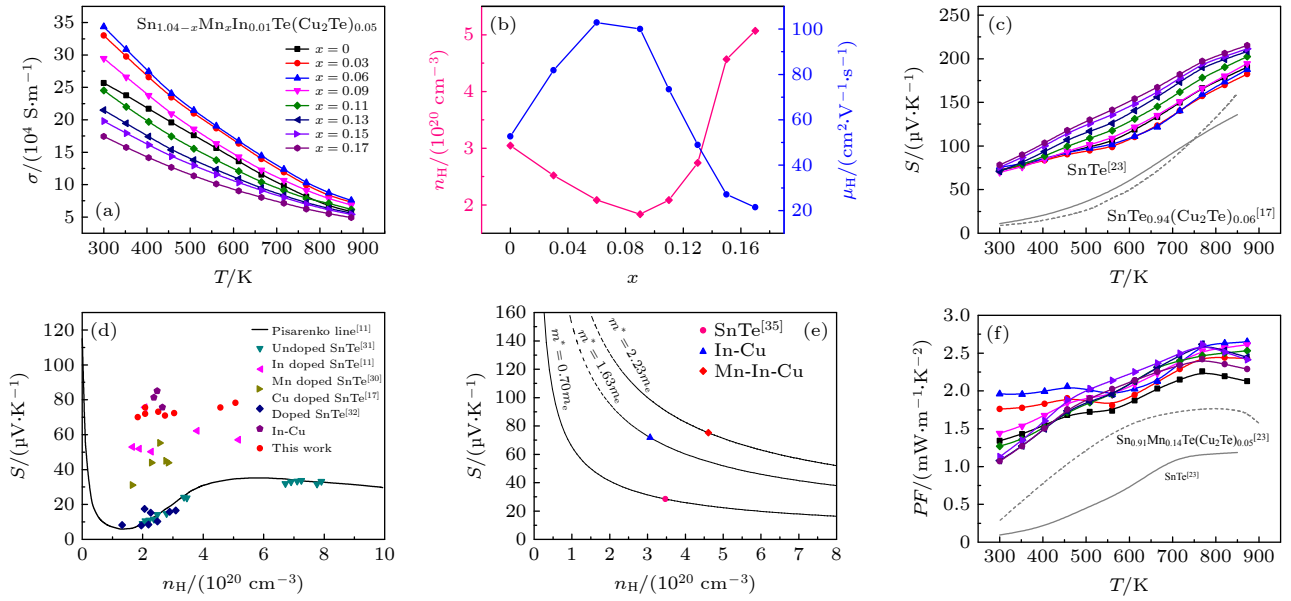


图 3 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 样品的 (a) 电导率随温度的变化, (b) 室温下载流子浓度和迁移率随 x 的变化, (c) Seebeck 系数随温度的变化, (d) 室温下 Seebeck 系数与载流子浓度关系以及和相关研究的对比图 [11,17,30-32], (e) 室温下有效质量对比图, (f) 功率因子随温度的变化

Fig. 3. $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) samples: (a) Electrical conductivities as a function of temperature; (b) carrier concentration and mobility as a function of x at room temperature; (c) Seebeck coefficients as a function of temperature; (d) the relationship between Seebeck coefficient and carrier concentration at room temperature and comparison with the correlation studies [11,17,30-32]; (e) effective mass comparison at room temperature; (f) power factor as a function of temperature.

品的载流子迁移率大幅降低造成的 [28,29], 如图 3(b) 所示. 迁移率的降低可能是由于 Mn 掺杂后点缺陷增加, 导致散射增强以及价带收敛带来的载流子有效质量的增加 (详细讨论见下文). 随着 Mn 掺杂量的增加, 载流子浓度先降低后升高. 载流子浓度先降低可能是因为 Mn 掺杂后降低了 Cu_2Te 在基体中的溶解度, 使得部分作为电子受体的 Cu^{1+} 减少 [17,23]. 而随着 Mn 掺杂量的继续增加, 载流子浓度上升可能是因为 Mn 取代 Sn 后引入了更多的 Sn 空位 [28-30].

图 3(c) 为样品的 Seebeck 系数随温度的变化曲线. 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 说明样品为空穴导电的 p 型半导体. 根据玻尔兹曼方程, 简并半导体材料的 Seebeck 系数可以简化为下式计算:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

$$m^* = N_v^{2/3} m_b^*, \quad (5)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, e 为电子电荷量, h 为普朗克常数, m^* 为载流子有效质量, T 为绝对温度, n 为载流子浓度, N_v 为简并能谷数, m_b^* 为能带有效质量 [31]. 室温下 Cu 掺杂 [17] 与纯 SnTe [23] 的 Seebeck

系数相差不大, 为 $10 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 左右, 而 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品室温下 Seebeck 系数达到了 $72 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 这可能是 In 掺杂在费米能级附近引入了局域电子共振态, 增大了能带有效质量 m_b^* , 从而大幅度提高了室温下的 Seebeck 系数 [11]. 此外, 掺入 Mn 元素后仍能保持较高的室温 Seebeck 系数, 且随着 Mn 掺杂含量的增加室温 Seebeck 系数没有明显变化, 说明室温下 Seebeck 系数的提升主要由 In 掺杂贡献, Mn 掺杂对 Seebeck 系数的影响被削弱了, 这与傅铁铮等 [32] 报道的 In-Sb 共掺杂的现象类似. 而在高温下 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 样品的 Seebeck 系数整体上随着 Mn 掺杂含量的增加而逐渐增加, $x = 0.17$ 样品在 873 K 时的 Seebeck 系数达到 $215 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 高温下的 Seebeck 系数随着 Mn 掺杂量的增加而明显提升, 这是由于 In 带来的共振能级对高温 Seebeck 系数影响较弱 [11], Mn 掺杂带来的影响得以体现. Mn 掺杂减小了轻重价带的能量差, 导致简并能谷数 N_v 增加, 提高了能带简并度 [10,28,29], 从而提高了高温下的 Seebeck 系数.

为了更直观地展示掺杂对 Seebeck 系数的影响, 绘制了载流子浓度与 Seebeck 系数的关系图.

如图 3(d) 所示, 将几种 SnTe 基材料的实验值与 Pisarenko 曲线进行了比较, 其中实线是由 Zhang 等^[11] 在假定轻重带能量差 $\Delta E_v = 0.35$ eV 条件下基于双价带模型计算得来. Brkbrick 和 Strauss^[33] 报道的未掺杂 SnTe 样品的实验值符合 Pisarenko 曲线的预期, 而 Mn 掺杂^[30] 的样品由于能带收敛作用高于 Pisarenko 曲线的预期. In 掺杂^[11] 和 In-Cu 共掺杂^[34] 样品较 Pisarenko 曲线高出更多, 这主要是 In 带来的共振能级造成的^[11]. Mn-In-Cu 共掺杂样品提升的幅度与 In-Cu 共掺杂类似, 说明掺入 Mn 后共振现象仍然存在且室温下 Seebeck 系数的提升主要由 In 掺杂贡献^[32]. 图 3(e) 计算了 $x = 0$ 和 $x = 0.15$ 样品的载流子有效质量 m^* . 与纯 SnTe^[35] 相比, $x = 0$ 的 In-Cu 共掺杂的样品由于共振态的引入载流子有效质量从 $0.70m_e$ 提高到了 $1.63m_e$. 而 $x = 0.15$ 的 Mn-In-Cu 共掺杂样品的载流子有效质量相比 In-Cu 共掺杂样品进一步提升, 从 $1.63m_e$ 提高到了 $2.23m_e$, 说明 Mn 掺杂后提高了能带简并度, 与前文的推测一致. Seebeck 系数的提升最终也导致了功率因子的提升, 如图 3(f) 所示, 室温下 Mn-In-Cu 共掺杂样品的功率因子均

在 $1.0 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 以上, 相比 Mn-Cu^[23] 共掺杂样品提高了 2 倍以上.

$\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 的热性能随温度的变化如图 4 所示. 晶格热导率为总热导率减去载流子热导率所得, 载流子热导率可由下式计算:

$$\kappa_c = L\sigma T. \quad (6)$$

这里 L 为洛伦兹数, 可由考虑声子散射的单抛物带模型公式估算^[36]:

$$L = 1.5 + \exp\left(\frac{-|S|}{116}\right). \quad (7)$$

如图 4(a) 所示, 随着 Mn 元素掺杂量的提高, 样品的总热导率先升高后降低, 这是载流子热导率和晶格热导率共同作用的结果. 此外, $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品由于 Cu 间隙缺陷的强散射作用^[17], 高温下的总热导率和晶格热导率均为最低, 晶格热导率在 873 K 降至 $0.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 接近非晶态极限 $\kappa_{\min} = 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与 Guo 等^[34] 报道一致. 而随着 Mn 元素的掺入, 样品高温下的晶格热导率先增加后降低, 在 Mn 掺杂摩尔分数为 15% 时降低到 $0.68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与非晶态极限仍有一定差

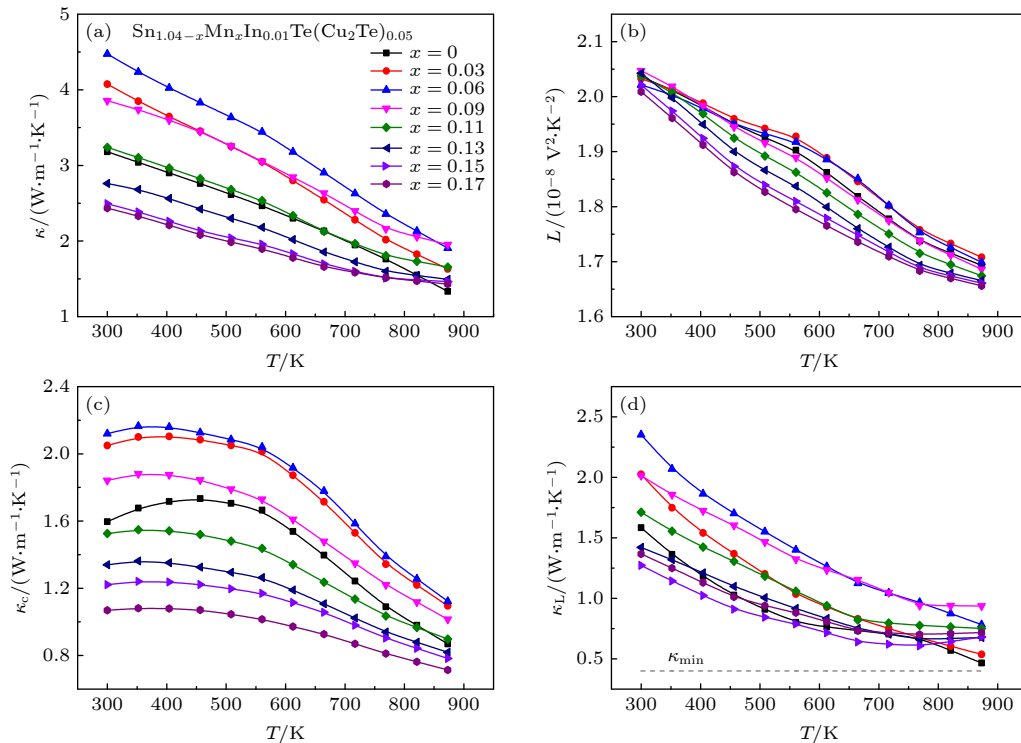


图 4 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 样品的 (a) 总热导率、(b) 洛伦兹数、(c) 载流子热导率、(d) 晶格热导率随温度的变化

Fig. 4. Thermoelectric properties of $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) as a function of temperature: (a) Total thermal conductivity; (b) Lorenz number; (c) carrier thermal conductivity; (d) lattice thermal conductivity.

距. 这与 Li 等^[23]报道的高温下 Cu_2Te 能较好地溶解在 Mn 掺杂 SnTe 样品中有所不同, 这可能是 Mn, In 共掺杂后 Cu_2Te 在整个温度范围内溶解性降低, Cu 间隙缺陷的散射效果下降造成的, 因此高温下的晶格热导率相比 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品有所上升. 另一方面, 随着 Mn 掺杂量的增加, Mn 合金化产生的点缺陷散射增强, 样品的晶格热导率降低, 而 Mn 掺杂摩尔分数为 17% 时晶格热导率出现了反常的增高, 这可能是 Mn 掺杂过量导致的.

为了进一步解释共掺杂前后热导率降低效果差异的原因, 用 Debye-Callaway 公式^[37]拟合了 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品和 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品的晶格热导率:

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau_C^{-1} (e^x - 1)^2} dx, \quad (8)$$

式中 x 为简约频率 ($x = \hbar\omega/(k_B T)$), \hbar 为简约普朗克常数, ω 为声子频率, v_s 为声速, θ_D 为德拜温度, τ_C^{-1} 为声子弛豫时间, 本文的散射类型选择了 PD 散射 (点缺陷散射)、U 散射 (声子-声子散射)、NP 散射 (纳米沉淀物引起的散射) 和 strain 散射 (Cu 间隙缺陷带来的应变场散射), 与 In-Cu 共掺杂文献一致^[34].

$$\tau_C^{-1} = \tau_{\text{PD}}^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_{\text{NP}}^{-1} + \tau_{\text{strain}}^{-1}, \quad (9)$$

$$\tau_{\text{PD+U}}^{-1} = A\omega^4 + BT\omega^2, \quad (10)$$

$$\tau_{\text{NP}}^{-1} = v_s \left\{ \frac{1}{2\pi R^2} + \left[\frac{4}{9} \pi R^2 \left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 \left(\frac{\omega R}{v_s} \right)^4 \right]^{-1} \right\}^{-1} V_P, \quad (11)$$

$$\tau_{\text{strain}}^{-1} = \begin{cases} 0, & (\omega < \omega_0), \\ C \frac{(\omega - \omega_0)^3}{\omega_D}, & (\omega \geq \omega_0), \end{cases} \quad (12)$$

式中 A, B, C 为拟合参数; R 为纳米析出相的平均粒子半径; D 为基体的质量密度; ΔD 为基体与纳米粒子的质量密度差; V_P 为纳米粒子的数目密度; ω_0 为应变场中声子散射的临界频率; ω_D 为德拜频率. 晶格热导率拟合曲线如图 5(a) 所示, 整体上来看 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 表现出的拟合效果较好, 对 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品进行拟合时, 在 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品的基础上降低了 V_P 的值, 拟合后发现 A 的值增大, 而 C 的值减小, 在一定程度上反映了 Mn 掺杂后点缺陷的增

强和 Cu 间隙缺陷的减弱. 如图 5(a) 所示, 对 Mn-In-Cu 共掺杂样品拟合后的低温晶格热导率与实验值符合较好, 而在高温时拟合值与实验值相差较大, 这可能是因为高温时产生了双极扩散效应. 图 5(b) 所示为晶格热导率与 T^{-1} 函数关系图, 在高温下发现 Mn-In-Cu 共掺杂样品明显的非线性行为, 说明了双极扩散效应的存在^[38]. 一般来说, Mn 掺杂后会增大带隙抑制双极扩散效应, 而本研究 Mn 掺杂后在高温下出现双极扩散效应, 这可能是高掺杂量下杂相的增加以及高压合成工艺对其带隙的影响造成的^[39], 这一问题还需进一步深入研究.

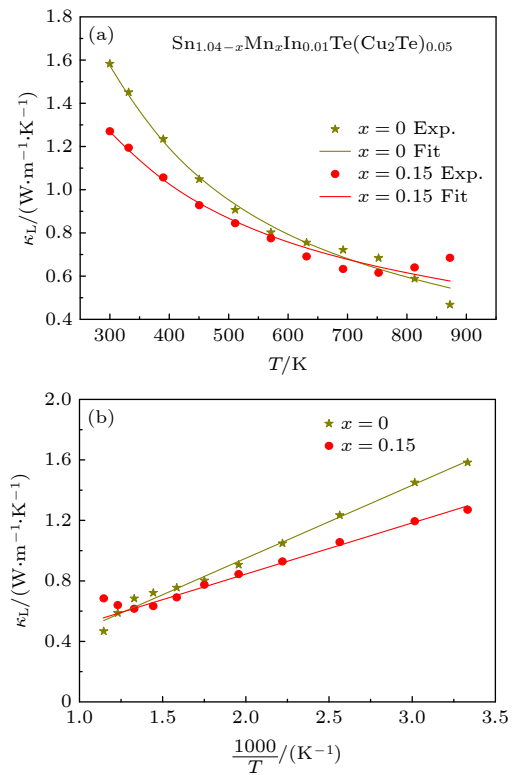


图 5 $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品和 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品的 (a) 晶格热导率的实验值与拟合结果对比, (b) 晶格热导率与 $1000/T$ 的函数关系图

Fig. 5. (a) Experimental and fitting results of lattice thermal conductivity for $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ and $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$; (b) lattice thermal conductivity as a function of $1000/T$ for $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ and $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$.

图 6(a) 为材料 $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 的 zT 值随温度的变化. 随着 Mn 含量的增加, 样品的 zT 值整体上呈现先降低后升高的变化趋势, $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品在 873 K 时获得最大 $zT \approx 1.45$, 相比纯 SnTe 提

高了 260%. 由于整体较高的功率因子和较低的热导率使得样品的平均 zT 较优, $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品在 300—873 K 的平均 zT 达到 0.76. 图 6(b) 为本工作与已报道的 SnTe 最优掺杂成分 [11,19,23,30,32,40–43] 在 300—873 K 的平均 zT 对比图, 相比其他掺杂方式, 本文研究的 Mn-In-Cu 共掺杂的样品在保持了较高 zT 的同时获得了较优的平均 zT .

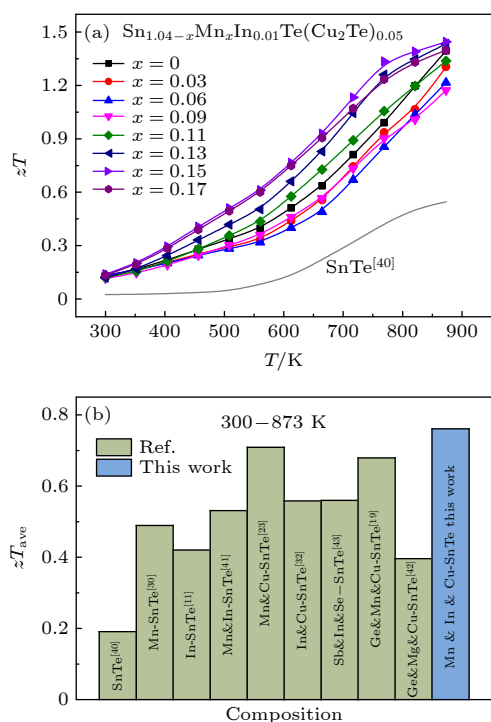


图 6 (a) $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) 样品的 zT 值随温度的变化; (b) 不同掺杂样品 300—873 K 的 zT_{ave} [11,19,23,30,32,40–43]

Fig. 6. (a) Temperature dependent zT for $\text{Sn}_{1.04-x}\text{Mn}_x\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ ($x = 0-0.17$) samples; (b) comparison of zT_{ave} with a temperature gradient of 300–873 K [11,19,23,30,32,40–43].

4 结 论

通过 HTHP 结合热压烧结制备了 Mn, In, Cu 共掺杂的 SnTe 样品. 结果表明, Mn 和 In 掺杂带来的能带简并和共振能级的作用提高了材料整个温度范围内的 Seebeck 系数, 使得样品整体功率因子提高. Mn 取代产生的点缺陷和 Cu 带来的间隙缺陷增强了声子散射, 导致了晶格热导率的降低. 电性能和热性能的优化使得 $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ 样品在 873 K 时取得最大 zT 约 1.45, 在 300—873 K 的平均 zT 达到了 0.76. 相比单个

策略某一性能较优而整体性能不足的情况, 多策略结合的方式较好地保留了单一策略的优异特性, 从而使得材料的整体性能得到了较大提升. 此外, 研究表明, 单一策略的优异特性并没有被发挥到极致, 多策略结合的方式仍有较大的提升空间.

参考文献

- [1] Wood C 1988 *Rep. Prog. Phys.* **51** 459
- [2] Biswas K, He J, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [3] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [4] Brebrick R F 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 27
- [5] Rogers L M 1968 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1** 845
- [6] Wu H, Chang C, Feng D, Xiao Y, Zhang X, Pei Y, Zheng L, Wu D, Gong S, Chen Y, He J, Kanatzidis M G, Zhao L D 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 3298
- [7] Banik A, Shenoy U S, Anand S, Waghmare U V, Biswas K 2015 *Chem. Mater.* **27** 581
- [8] Tan G, Shi F, Doak J W, Sun H, Zhao L D, Wang P, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 267
- [9] Tan G, Zhao L D, Shi F, Doak J W, Lo S H, Sun H, Wolverton C, Dravid V P, Uher C, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7006
- [10] Tan X J, Shao H Z, He J, Liu G Q, Xu J T, Jiang J, Jiang H C 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 7141
- [11] Zhang Q, Liao B, Lan Y, Lukas K, Liu W, Esfarjani K, Opeil C, Broido D, Chen G, Ren Z 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 13261
- [12] Ma Z, Lei J, Zhang D, Wang C, Wang J, Cheng Z, Wang Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33792
- [13] Bhat D K, Shenoy U S 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 7123
- [14] Banik A, Vishal B, Perumal S, Datta R, Biswas K 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2011
- [15] Roychowdhury S, Biswas R K, Dutta M, Pati S K, Biswas K 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1658
- [16] Tan G, Hao S, Hanus R C, Zhang X, Anand S, Bailey T P, Rettie A J E, Su X, Uher C, Dravid V P, Snyder G J, Wolverton C, Kanatzidis M G 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 705
- [17] Pei Y, Zheng L, Li W, Lin S, Chen Z, Wang Y, Xu X, Yu H, Chen Y, Ge B 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600019
- [18] Hu L, Zhang Y, Wu H, Li J, Li Y, McKenna M, He J, Liu F, Pennycook S J, Zeng X 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802116
- [19] Tang J, Gao B, Lin S, Li J, Chen Z, Xiong F, Li W, Chen Y, Pei Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803586
- [20] Tang J, Yao Z, Wu Y, Lin S, Xiong F, Li W, Chen Y, Zhu T, Pei Y 2020 *Mater. Today Phys.* **15** 100247
- [21] Xu X, Cui J, Yu Y, Zhu B, Huang Y, Xie L, Wu D, He J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 5135
- [22] Blachnik R, Igel R 1974 *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **29** 625
- [23] Li W, Zheng L, Ge B, Lin S, Zhang X, Chen Z, Chang Y, Pei Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605887
- [24] Li W, Chen Z, Lin S, Chang Y, Ge B, Chen Y, Pei Y 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 307
- [25] Wu Y, Chen Z, Nan P, Xiong F, Lin S, Zhang X, Chen Y, Chen L, Ge B, Pei Y 2019 *Joule* **3** 1276
- [26] Zak A K, Majid A W H, Abrishami M E, Yousefi R 2011

- Solid State Sci.* **13** 251
- [27] Sarker P, Sen S K, Mia M N H, Pervez M F, Mortuza A A, Hossain S, Mortuza M F, Ali M H, Nur S, Kabir H, Chowdhury M A M **2021** *Ceram. Int.* **47** 3626
- [28] Guo F, Cui B, Liu Y, Meng X, Cao J, Zhang Y, He R, Liu W, Wu H, Pennycook S J, Cai W, Sui J **2018** *Small* **14** 1802615
- [29] Acharya S, Pandey J, Soni A **2016** *Appl. Phys. Lett.* **109** 133904
- [30] Li S M, Li J Q, Yang L, Liu F S, Ao W Q, Li Y **2016** *Mater. Des.* **108** 51
- [31] Uher C **2016** *Materials Aspect of Thermoelectricity* (Vol. 1) (Boca Raton: CRC Press) p8
- [32] Fu T Z, Shen J J, Qi J Z, Zhu T J **2019** *J. Chin. Ceram. Soc.* **47** 1467 (in Chinese) [傅铁铮, 沈家骏, 忻佳展, 朱铁军 **2019** *硅酸盐学报* **47** 1467]
- [33] Brebrick R F, Strauss A J **1963** *Phys. Rev.* **131** 104
- [34] Guo F, Cui B, Geng H, Zhang Y, Wu H, Zhang Q, Yu B, Pennycook S J, Cai W, Sui J **2019** *Small* **15** 1902493
- [35] Shenoy U S, Bhat D K **2020** *J. Mater. Chem. C* **8** 2036
- [36] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y, Wang H, Snyder G J **2015** *APL Mater.* **3** 041516
- [37] Callaway J **1959** *Phys. Rev.* **113** 1046
- [38] Hussain T, Li X, Danish M H, Rehman M U, Zhang J, Li D, Chen G, Tang G **2020** *Nano Energy* **73** 104832
- [39] Li W, He Q Y, Chen J F, Pan Z L, Wang T **2014** *Chem. Phys. Lett.* **616-617** 196
- [40] Guo F, Wu H, Zhu J, Yao H, Zhang Y, Cui B, Zhang Q, Yu B, Pennycook S J, Cai W, Chu C W, Sui J **2019** *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** 21998
- [41] Wang H, Hwang J, Zhang C, Wang T, Su W, Kim H, Kim J, Zhai J, Wang X, Park H, Kim W, Wang C **2017** *J. Mater. Chem. A* **5** 14165
- [42] Tang J, Yao Z, Chen Z, Lin S, Zhang X, Xiong F, Li W, Chen Y, Pei Y **2019** *Mater. Today Phys.* **9** 100091
- [43] Wang D, Zhang X, Yu Y, Xie L, Wang J, Wang G, He J, Zhou Y, Pang Q, Shao J, Zhao L D **2019** *J. Alloys Compd.* **773** 571

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials*

Huang Qing-Song¹⁾ Duan Bo^{1)†} Chen Gang¹⁾ Ye Ze-Chang¹⁾
Li Jiang¹⁾ Li Guo-Dong¹⁾²⁾ Zhai Peng-Cheng¹⁾²⁾

1) (*Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 29 November 2020; revised manuscript received 17 March 2021)

Abstract

Lead-free chalcogenide SnTe has a similar crystal structure and energy band structure to high performance thermoelectric material PbTe, which has been widely concerned in recent years. However, due to its low Seebeck coefficient, high intrinsic Sn vacancy concentration and high thermal conductivity, its intrinsic thermoelectric performance is poor. In this study, Mn-In-Cu co-doping SnTe-based thermoelectric materials are prepared by hot pressing sintering at high-temperature and high-pressure. Indium (In) doping brings the resonant level in SnTe and increases the density of states which greatly improves Seebeck coefficient at room temperature; the Seebeck coefficient of $\text{Sn}_{1.04}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ reaches $70 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ at room temperature. With adding manganese (Mn), the Seebeck coefficient at room temperature is well preserved, indicating that Mn doping has little effect on the resonant level brought by In doping. In addition, due to the band convergence brought by Mn doping, the high temperature Seebeck coefficient of the material is improved, the maximum Seebeck coefficient reaches $215 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ for the sample with 17% Mn doping amount at 873 K. Owing to the combination of band convergence and resonant level, the Seebeck coefficient of the whole temperature range of the material increases, the power factor of the material is also greatly optimized, and all samples have a power factor of more than $1.0 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at room temperature. On the other hand, the point defects brought by Mn alloying and the interstitial defects introduced by copper (Cu) enhance the phonon scattering and effectively reduce the lattice thermal conductivity of the material, the lattice thermal conductivity decreases to $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 873 K. The electrical and thermal properties of the materials are optimized simultaneously under the combination of various strategies, the peak $zT \approx 1.45$ is obtained at 873 K in the p-type $\text{Sn}_{0.89}\text{Mn}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Te}(\text{Cu}_2\text{Te})_{0.05}$ sample and the average zT of 300–873 K reaches 0.76. In the process of multi-strategy coordinated regulation of SnTe-based thermoelectric materials, the excellent properties of single strategy can be well maintained, which provides a possibility for further improving the performance of SnTe-based thermoelectric materials.

Keywords: SnTe, high-temperature and high-pressure, doping, thermoelectric materials

PACS: 74.25.fg, 71.20.Nr, 72.15.Jf

DOI: 10.7498/aps.70.20202020

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772231, 51972253) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 2020IB001, 2020IB013).

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