

采用熵工程技术改善 SnTe 基材料的热电性能*

李梦荣¹⁾²⁾ 应鹏展²⁾ 李颀¹⁾ 崔教林^{1)†}

1) (宁波工程学院材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

2) (中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

(2022 年 6 月 26 日收到; 2022 年 7 月 26 日收到修改稿)

SnTe 相比于 PbTe 在热电领域更具有应用潜力, 原因是可以减少 Pb 对环境的毒性作用. 但 SnTe 化合物带隙宽度小, 本征 Sn 空位浓度 ($n_v(\text{Sn})$) 大, 因此, 本征 SnTe 具有太大的载流子浓度 ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). 改善 SnTe 材料的热电性能有多种方法, 但本次工作以熵工程技术为指导分步设计材料成分. 第一步, 与 5% 的 GeTe 形成 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 合金以增大外加元素或化合物的固溶度; 然后, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 与 5% n-型 Ag_2Se 固溶以进一步降低 SnTe 的 p-型载流子浓度; 第三步, 采用 Bi/Sn 等摩尔置换形成 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0 - 0.1$) 合金, 以进一步增大固溶体的构型熵 (ΔS). 经过多组元固溶后, 共增加构型熵 $\Delta S = 5.67 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($x = 0.075$), 从而大大降低了载流子浓度和热导率, 使得最大热电优值 (ZT) 从本征 SnTe 的约 0.22 提高到约 0.80 ($x = 0.075$). 证实了熵工程技术是一种能改善 SnTe 化合物热电性能的有效机制. 但实验结果也说明, 虽然熵增对材料的热电输运机制有较大影响, 但熵增机制需要与其他机制协调才能大幅提高材料的热电优值.

关键词: 热电性能, 熵工程, SnTe, 热导率, 电学性能, 载流子浓度

PACS: 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.71.20221247

1 引言

SnTe 化合物的带隙宽度为 0.3—0.4 eV^[1], 略高于同类化合物 PbTe (0.15 eV)^[2]. 在 SnTe 中本征 Sn 空位浓度 ($n_v(\text{Sn})$) 很高, 相应的 p-型载流子浓度 (n_H) 也很大, 在室温时可达 10^{20} — 10^{21} cm^{-3} ^[3,4]. 因此, SnTe 材料的 Seebeck 系数 (α) 很低但载流子热导率 (κ_e) 很大, 这也使得本征 SnTe 的热电性能远低于同类物 PbTe^[5-7]. 但由于 SnTe 和 PbTe 具有相似的晶体及能带结构, 因此, 许多提升 PbTe 材料热电性能的措施均可借鉴用于 SnTe, 因此 SnTe 化合物作为热电材料仍然备受重视. 从改善 SnTe 的电学性能方面, 有能带收敛及能带叠加工程等^[8-12]; 从阻碍声子输运方面, 有纳米工程^[13]、晶格非谐性^[14]、点缺陷^[15,16]等. 但就目前研

究情况, 熵工程与 SnTe 热电性能的关系问题研究开始升温^[17]. 材料的熵有构型熵 (也称组态熵)、热熵 (也称运动熵) 和磁性熵等. 但目前主要集中于构型熵对热电输运性能的影响研究. 从这一点可以看出, 熵工程与热电输运机制的联系存在一定的不足. 但尽管如此, 由于构型熵与材料的合金化密切相关, 因此仍然对热电输运机制具有很大的影响. 构型熵一般根据公式 $\Delta S = -N_A \kappa_B \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$ ($\sum_{i=1}^n x_i = 1$) 计算. 这里的 κ_B 是 Boltzmann 常数, N_A 是 Avogadro 常数, x_i 为组分的摩尔分数.

虽然 SnTe 化合物具有大量的 Sn 空位, 但实际上并不能固溶太多的外加元素. 例如, 在 SnTe 中引入摩尔分数 >2% 具有 1/3 空位面的 In_2Te_3 后, 则由于固溶度有限而析出纳米杂相^[18]. 同样, CdTe 和 MgTe 在 SnTe 中的固溶限也分别只有 6% 和 12% (摩尔分数). 通过添加 5% 的 GeTe 后,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671109) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cuijiaolin@163.com

可以将 CdTe 和 MnTe 的固溶限分别增加到摩尔分数为 20%^[19] 和 25%^[16]; 添加 PbTe 后 MnTe 的固溶限还可以进一步增大^[20]. 由此可以推断, 在 SnTe 中添加适量 Ge 后, 也可以增大其他元素或化合物的固溶度. 由于固溶度与材料内部的微观构型熵密切相关, 随着固溶度或合金化的增大, 构型熵也必定增大; 反之, 构型熵增大也会影响外加元素的固溶度. 这说明构型熵与材料的声电输运存在着某种联系^[21], 部分实验结果也证实了这一设想. 例如, 在 SnTe 中固溶少量同类物 SnSe 和 SnS 后, 固溶体的构型熵增大, 极大地降低了晶格热导率^[17]. 同样, 由于多种元素 (Ge, Pb, Mn) 同时掺杂, 在 900 K 时 SnTe 基固溶体的晶格热导率可降低到 $0.32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 低于非晶 SnTe 的晶格热导率^[22]. 因此, 熵工程技术的有效机制在热电领域值得重视.

为降低 SnTe 化合物过大的 p-型载流子浓度, 人们采用 Sn 过量的办法^[23,24]. 但 Sn 过量并不能有效增大外加元素或化合物的固溶度. 因此设计材料时将采用分步进行. 第一步, 将 SnTe 与摩尔分数为 5% 的 GeTe 形成 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 合金, 以增大其他元素的固溶限, 同时也可增加构型熵 (ΔS_1) $1.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 第二步, 将 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 与摩尔分数为 5% 的 n 型 Ag_2Se 形成合金, 新增构型熵 (ΔS_2) $1.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 以进一步降低 SnTe 的 p 型载流子浓度^[4]. 这一步的缺点是 Ag_2Se 是一种在相变温度 (407 K) 以上呈现超离子导体的化合物^[25,26], 掺杂到 SnTe 中有可能导致主相热电性能最佳时的温度不可控^[26]. 但通过这一系列的固溶处理, 材料的室温 n_{H} 可以降低到 10^{19} cm^{-3} 左右, 基本上达到了热电性能最佳时所需的 n_{H} 值^[27]. 最后, 在固溶体 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 的基础上, 继续采用 Bi/Sn 等摩尔置换, 再一次将构型熵从 $3.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\Delta S_1 + \Delta S_2$) ($x = 0$) 增加到 $5.67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x = 0.075$), 见图 1, 从而有效地协调了 SnTe 基固溶体的声电输运.

2 实验方法

2.1 材料与样品制备

根据化学式 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 及 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$) 制备这三套材料, 本征 SnTe 作为比较. 先将所有样品用石英管真空密封后置于箱式电

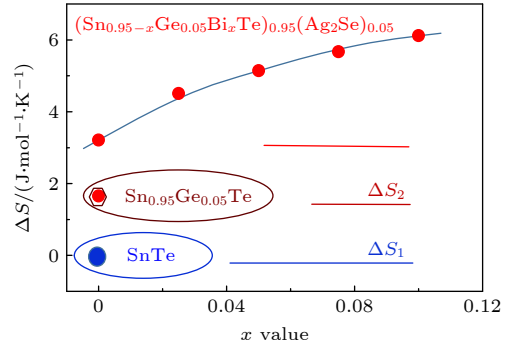


图 1 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$) 的构型熵 (ΔS) 与 Bi 含量 (x) 的关系. ΔS_1 和 ΔS_2 代表添加摩尔分数 5% Ge 和 5% Ag_2Se 后的熵增

Fig. 1. Dependence of the configurational entropy (ΔS) on the Bi content (x) in $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$), where the ΔS_1 and ΔS_2 represent the increased entropy after addition of 5% Ge and 5% Ag_2Se (mole fraction), respectively.

阻炉中, 并在 12 h 内缓慢加热至 1223 K, 保温 72 h 后随炉冷却至室温. 然后将冷却的所有铸锭打碎并进行湿法球磨. 球磨时溶剂为石油醚, 转速为 350 r/min. 随后将粉末自然晾干并在轴向压力 60 MPa 的真空下, 通过放电等离子烧结装置在 923 K 下烧结成形, 得到尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 和 $\phi 10 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ 的硬币状块体. 然后分别抛光成条状 (约 $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) 和硬币状 ($\phi 10 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$) 样品, 供电学性能和热扩散系数测试.

2.2 材料物理性能测试

使用 ZEM-3 电学性能测试装置测试电导率和 Seebeck 系数. 而热导率通过公式 $\kappa = DC_p\rho$ 计算获得, 其中热扩散系数 (D) 通过激光闪光系统 (TC-1200 RH) 测量, 而比热容 (C_p) 通过 Dulong-Petit 定律计算得到. 材料密度 (ρ) 由阿基米德法测量. 载流子热导率 (κ_e) 通过 Wiedemann-Franz (W-F) 公式 ($\kappa_e = L_0\sigma T$) 计算获取, 其中 L_0 为洛伦兹常数, 通过 $L_0 = 1.5 + \exp(-|\alpha|/116)$ ($10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$)^[28] 计算获得, 其中 α 为 Seebeck 系数. 晶格热导率通过公式 $\kappa_L = \kappa_{\text{total}} - \kappa_e$ 直接计算获取. Seebeck 系数和电导率的不确定性误差均为 5% 左右, 而热扩散系数的小于 10%, 故 ZT 值的总误差约为 20%.

采用 PPMS-9 测试霍尔系数 (R_{H}), 测试时磁场恒定为 $\pm 1 \text{ T}$. 载流子浓度 (n_{H}) 及迁移率 (μ) 通过公式 $n_{\text{H}} = 1/(e|R_{\text{H}}|)$ 与 $\mu = |R_{\text{H}}|\sigma$ 计算获取.

2.3 材料结构分析

粉末材料的相结构由 X 射线衍射仪 (XRD) (D8 Advance) 在 50 kV 和 40 mA 的条件下分析测试. 衍射角 2θ 范围为 10° — 110° , 扫描步长为 0.02° . 晶体结构常数 (a)、原子空间坐标位置以及其他晶体学结构数据等直接由 XRD 精修获得, 精修时扫描步长为 0.01° .

采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 在 200 kV 下观察掺杂 SnTe 样品 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0.05$) 的微观结构, 以佐证 XRD 获得的相结构.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 2 为所有材料的物相分析结果, 其中图 2(a) 为室温下本征 SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 以及 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) 三套材料合在一起的 X-射线衍射图. 由图 2(a) 可知, 所有样品的衍射峰均与岩盐晶 SnTe 结构的衍射峰相对应 (PDF#46-1210), 并且不含任何杂峰, 说明所有掺杂元素均固溶于本征 SnTe. 相继掺杂 Ge 元素、 Ag_2Se 以及 Bi 元素后, 主峰位置明显向高角度方向移动, 具体见 XRD 放大图 (图 2(b)). 在掺杂单质 Ge 后, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 的峰位向高角度移动, 这是因为 Ge^{2+} 的离子半径 (0.073 nm) 小于 Sn^{2+} 的离子半径 (0.093 nm). 继续加入 Ag_2Se 以后, 固溶体 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 的衍射峰位仍然向高角方向移动. 虽然 Ag^+ 的离子半径 (0.126 nm)

远大于 Sn^{2+} , 但是 Se^{2-} (0.198 nm) 的离子半径小于 Te^{2-} (0.221 nm). 这说明 Se 使得晶格发生收缩所产生的效果要大于 Ag 使晶格膨胀所产生的反作用, 具体晶体结构常数 (a) 见图 2(c) (误差约为 0.1%). 由图 2(c) 可见, 掺杂 Bi 后, 材料的晶格常数与成分呈线性关系, 并符合 Vegard 定律, 进一步证实 Bi 原子已固溶于 SnTe 晶格中.

为进一步了解原子的固溶情况, 选择了 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 和 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) 两套样品进行 XRD 精修, 精修结果见附加材料图 S1 和附加材料表 S1, 内容包括晶格常数 (a), 晶胞体积 (V) 以及精修精度等. 根据精修结果可知, Ge, Ag 和 Bi 均占据在 Sn(4a) 位置, Se 占据 Te(4b) 位置. 通过与标准卡片 (PDF#46-1210) 对比, 各衍射峰位置与 SnTe 的衍射峰位完全保持一致, 并且没有任何杂相出现.

为了更好地了解外加原子固溶后的微结构与 XRD 的对应性, 选择 $x = 0.05$ 的样品进行透射电镜观察分析, 具体结果见图 3, 其中图 3(a) 是低倍透射电镜图 (TEM); 图 3(b) 是相对应的高分辨透射电镜图 (HRTEM). 根据分析可知, 两个同一方向晶粒的晶面间距均约为 3.16 nm, 这与 SnTe 标准卡片 (PDF#46-1210) 的 (200) 晶面间距相对应. 图 3(c) 为选区电子衍射花样 (SAED), 部分衍射斑对应于 SnTe 的 (200) 和 (400) 两晶面; 图 3(d) 对应的是能谱分析结果, 材料中含有所有配比元素, 只是 Ge, Se 两元素峰高较弱. Cu 元素应该是从 Cu 网中引入. 结合 XRD 分析结果, 可以得出该样品制备良好, 也进一步证实是单相 SnTe 基固溶体.

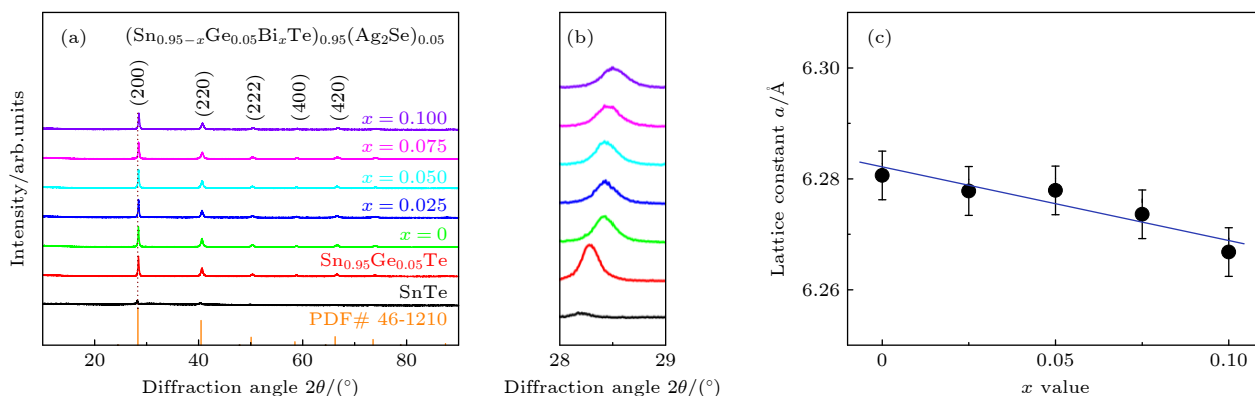


图 2 (a) 各组材料的 XRD 谱图; (b) XRD 的放大图 (28° — 29°); (c) 晶格常数 a 与 Bi 含量 x 的关系

Fig. 2. (a) XRD diffraction patterns of different materials; (b) close-up view XRD patterns between 28° — 29° ; (c) lattice constants a as a function of Bi content x .

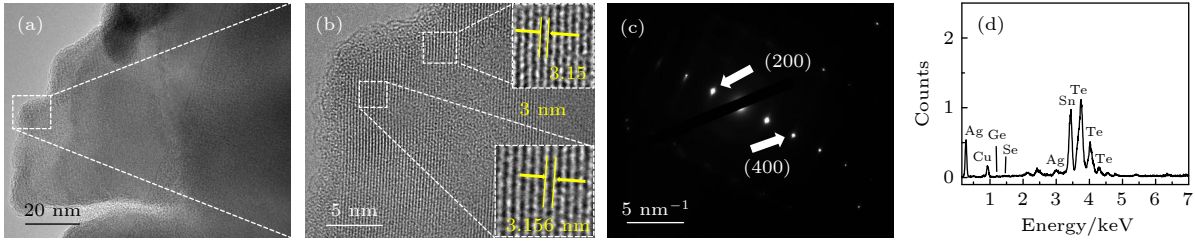


图 3 样品 ($x = 0.05$) 的透射电镜图 (a) 低倍 TEM 图; (b) 高倍透射电镜图 (HRTEM); (c) 选区电子衍射花样 (SAED); (d) 能谱分析图 (EDS)

Fig. 3. Transmission electron microscopy (TEM) images observed on the sample $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0.05$): (a) TEM image; (b) HRTEM image; (c) the selected area electron diffraction (SAED) pattern; (d) EDS analysis.

3.2 载流子输运和热电性能

为了研究 Ge, Ag_2Se 和 Bi 掺杂对 SnTe 基材料的载流子输运和热电性能影响, 测试了各类样品的霍尔系数. 计算获得的载流子浓度 (n_{H}) 和迁移率 (μ) 见图 4. 从图 4(a) 中可以看出, 5% Ge 等量取代 Sn 后, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 材料的平均 n_{H} 约为 $4.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, 略低于本征 SnTe 的 n_{H} ($\sim 7.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$), 这是因为等量且等电子元素置换后, Sn 空穴浓度并没有发生改变. 这可以根据原子占位情况加以解释 (见附加材料表 S2). 经数次重复测试, SnTe 和 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 材料的 n_{H} 变化不大 (见图 4(a)), 但仍高于目前所报道的 SnTe 载流子浓度 ($10^{26} - 10^{27} \text{ m}^{-3}$) [1,18,29,30]. 这可能是由于材料的制备工艺不同所致. 经掺杂 5% Ge 后, 新增构型熵 $\Delta S_1 = 1.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 见图 1, 这可增大 SnTe 基材料对外加元素的固溶限 [16,19], 因此可以固溶 5% 的 Ag_2Se 而没有杂相析出. 但值得注意的是, 掺杂 Ag_2Se 后, 构型熵 (ΔS_2) 只增加 $1.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与掺杂 Ge 后的熵增 $1.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 基本相当, 但载流子浓度陡降至约 $2.3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, 下降了约 2 个数量级. 这显然不应是这点熵增可以产生的效果. 载流子浓度的大幅降低不仅与熵增有关, 更与 n 型 Ag_2Se 中和了 p 型载流子浓度、Ag 占位在 Sn 位置导致 Sn 空穴浓度降低、同时还与电子带结构的改变等其他机制有关. 但为进一步调控载流子浓度, 在固溶体 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 的基础上继续实施 Bi/Sn 置换固溶. 结果, n_{H} 开始随 Bi 含量而缓慢下降, 在 $x = 0.075$, n_{H} 下降到了 10^{25} m^{-3} 以下. n_{H} 的下降与 Bi 是施主掺杂剂有关 [31–33]. 虽然构型熵 ΔS 又新增 $2.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x = 0.075$) (见图 1), 比掺杂 Ge 或 Ag_2Se 增加得更多一些, 但对 n_{H} 甚至 μ 均只产生微调作用. 同样地, 迁移率 (μ) 值从掺杂

Ge 前的约 $8.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (SnTe) 缓慢增加至掺杂 Ge 后的 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$); 但掺杂 Ag_2Se 后却迅速增大到约 $1.3 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 熵增还可以促进外加元素固溶、抑制材料内部相变 [34–36]. 以上这些实验结果有力地说明了载流子的输运机制除受熵变影响外, 还受缺陷、载流子散射以及电子结构调控等多种机制的强烈影响. 熵增显然不是调控载流子浓度和迁移率的唯一机制.

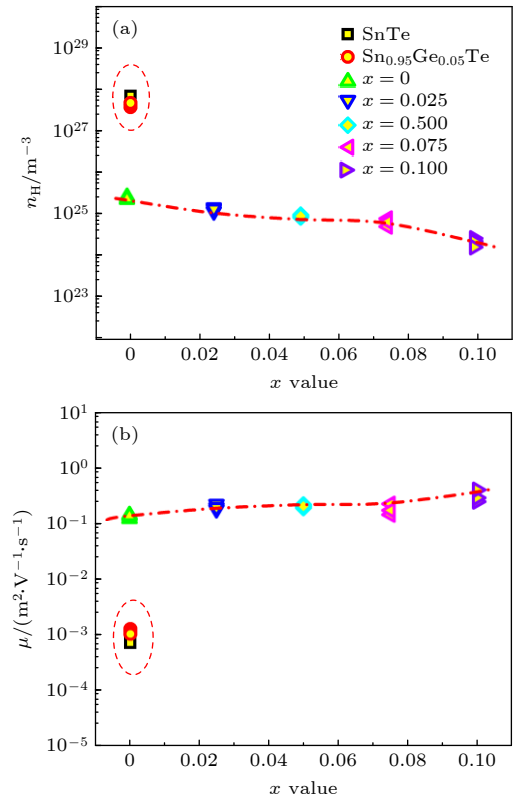


图 4 室温条件下本征 SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 和 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) 样品的 (a) 载流子浓度 (n_{H}); (b) 载流子迁移率 (μ)

Fig. 4. (a) Hall hole concentration (n_{H}) and (b) carrier mobility (μ) of the pristine SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) at room temperature (RT).

材料的热电性能如图 5 所示. 图 5(a) 为 Seebeck 系数随温度的变化关系, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 表明 SnTe 基材料为 p 型半导体. 与本征 SnTe 相比, 掺杂 5% Ge 以后的 Seebeck 系数并没有得到很大提升. 但将本征 SnTe 与 Bi/Sn 置换后的材料 ($x = 0.1$) 相比, 前者室温下的 Seebeck 系数为 $41.3 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 而后者增大到约 $106 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$; 在最高温度下, 它们分别增加到约 $83 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (SnTe) 和 $167 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ($x = 0.1$). 这跟 SnTe 与多种元素和化合物固溶后构型熵不断增大有关. Bi/Sn 置换固溶后的构型熵 (ΔS) 与室温时各热电参量之间的关系参见图 6. 可见, 材料在室温时的 Seebeck 系数随着 ΔS 增大而单调增大 (图 6(a)).

从图 5(b) 中可以看出, 在与 Ag_2Se 合金形成固溶体 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 后, 电导率随温度单调下降. 尤其是在近室温附近, 电导率由本征 SnTe 的约 $7.92 \times 10^5 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 下降到约 $4.97 \times 10^5 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ($x = 0$). 这一方面是由于 Ag_2Se 作为 n 型半导体有效中和了 p 型载流子浓度; 另一方面也与熵增有

关, 见图 6(b). 随着 Bi 含量的增加, $x = 0.1$ 的样品电导率在室温和 740 K 时分别降低到约 1.0×10^5 和 $6.5 \times 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 见图 5(b). 图 5(b) 中的插图为功率因子随温度的变化. 当温度在 600 K 以下, 所有样品的功率因子都较本征 SnTe 的低; 而温度高于 600 K 以后, 多数材料的功率因子有增大趋势. 值得注意的是, 达到最大 PF 值时的载流子浓度约为 $4.2 \times 10^{27} \text{m}^{-3}$, 约比最优载流子浓度 (约 $2 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$) 大 1 个数量级 [27], 见附加材料图 S2.

材料的晶格热导率 (κ_L) 与温度关系见图 5(c). 虽然在整个温区晶格热导率在 $0.5\text{--}1.67 \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 范围内波动. 但仔细观察可看出, 随着 Bi/Sn 置换量的增大, 室温晶格热导率从 $1.67 \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 逐渐下降到 $1.09 \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. 在降低室温晶格热导率的贡献中, 除了引进点缺陷、晶格变形等结构缺陷外, 也与熵增有较大关系, 见图 6(c). 值得注意的是, 在中低温区本征 SnTe 具有较低的 κ_L 值, 这可能与大量 Sn 空位 (Sn_V) 对声子产生强烈散射有关 [12]. 而 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 在整个温区具有较大的 κ_L 值, 在升

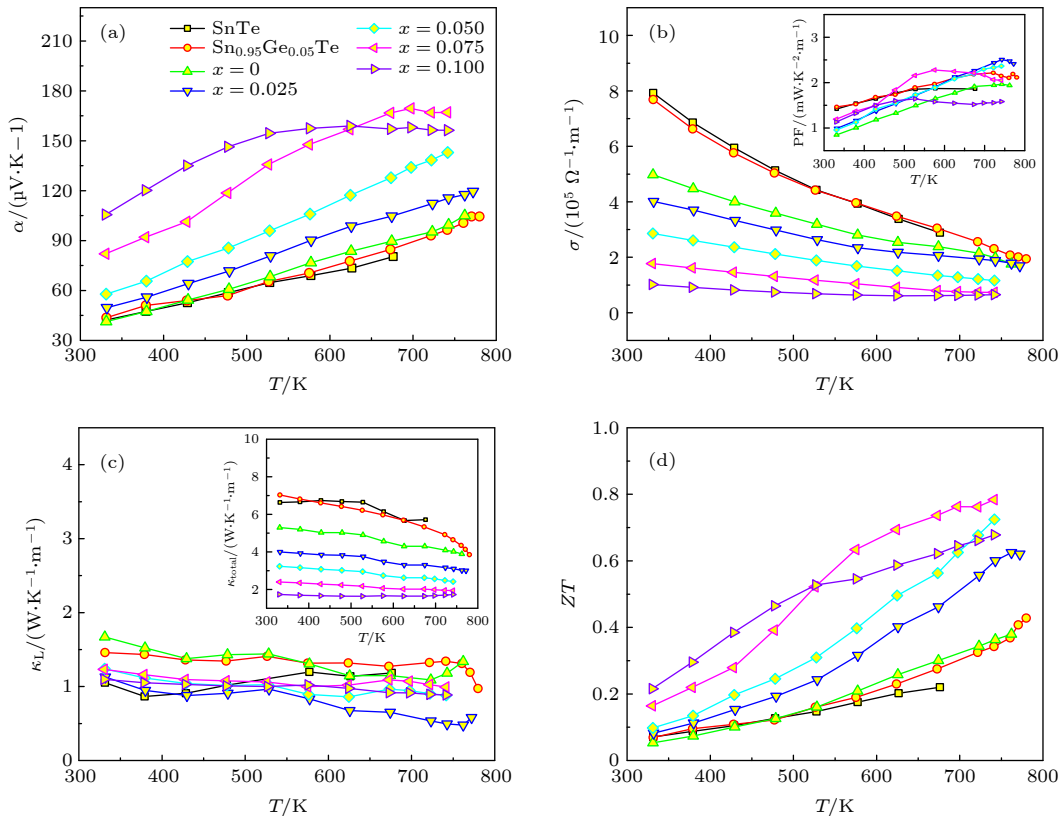


图 5 SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 和 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) 热电性能随温度的变化 (a) Seebeck 系数 (α); (b) 电导率 (σ), 插图为功率因子 (PF); (c) 晶格热导率 (κ_L), 插图为总热导率 (κ_{total}); (d) 热电优值 (ZT)

Fig. 5. Temperature dependence of the TE properties for SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ and $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$): (a) Seebeck coefficients (α); (b) electrical conductivities (σ), the insert is the power factors (PF); (c) lattice thermal conductivities (κ_L), the insert is the κ_{total} ; (d) Figure of the merit ZT .

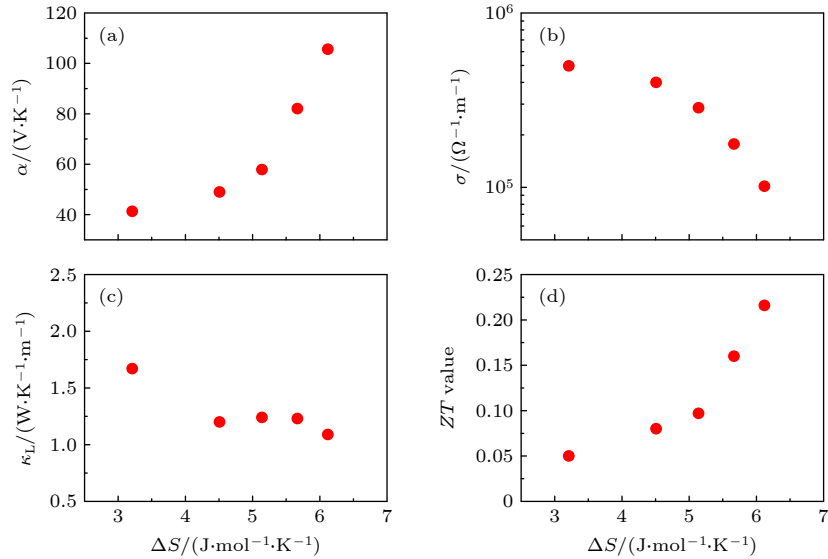


图 6 室温下各热电参数与 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$) 构型熵 (ΔS) 的关系 (a) Seebeck 系数与 ΔS 的关系; (b) 电导率与 ΔS 的关系; (c) 晶格热导率与 ΔS 的关系; (d) 热电优值与 ΔS 的关系

Fig. 6. Dependence of the TE performance on the configurational entropy (ΔS) of $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$): (a) Dependence of the Seebeck coefficient (α) on the configurational entropy (ΔS); (b) dependence of the electrical conductivity (σ) on the configurational entropy (ΔS); (c) dependence of the lattice thermal conductivity (κ_L) on the configurational entropy (ΔS); (d) dependence of the ZT value on the configurational entropy (ΔS).

温时熵增的作用非常不明. 说明 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ 与本征 SnTe 具有不同的声子散射机制. 图 5(c) 的插图为总热导率 (κ_{total}) 与温度的关系图. 随着 x 的增大, 总热导率有规律地大幅下降. 例如, 在室温附近本征 SnTe 的总热导率 (κ_{total}) 为 $6.7 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 而当 x 增加到 0.1 时, κ_{total} 下降至 $1.73 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. 并且随着 $\text{Bi}(x)$ 含量的增加, 每个样品的 κ_{total} 值随温度升高下降速度变缓. 根据计算, 对于 SnTe 材料, 最小晶格热导率 ($\kappa_{L, \text{min}}$) 只有约 $0.5 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 甚至更低 [37,38], 因此该材料的热电性能仍然具有很大的提升空间.

结合 Seebeck 系数, 电导率和热导率, 得出材料的 ZT 值与温度之间的关系, 如图 5(d) 所示. 从图 5(d) 中可以看出, ZT 值随着温度的升高单调增大. $x = 0.075$ 的样品在 740 K 时达到了最大值约 0.8, 而本征 SnTe 在最高测试温度 (680 K) 下仅为 0.22. 证实了先固溶 Ge、再与 Ag_2Se 合金化, 然后再采用 Bi/Sn 固溶置换可以提升 SnTe 材料的热电性能. 但通过解读 ZT 值的增大原因, 尤其是在低温区时, 熵增机制还是起了不少的作用, 见图 6(d). 当 ΔS 从 $3.19 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($x = 0$) 增大到 $6.11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (对应于 $x = 0.1$) 时, ZT 值从 0.05 单调增大到 0.22. 通过与载流子浓度相关的功率因子相比, 达到最高 ZT 时的室温载流子浓度仅约为 $5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, 约

比最优载流子浓度小 1 个数量级 [27]. 可见熵增不仅参与电子输运机制, 也同时也参与热传导调控. 但从目前的数据看, 在 SnTe 基材料中这两者调控机制并不协同. 另外, 本次工作仅限于构型熵 (ΔS) 的作用机制研究, 并没有考虑与温度密切相关的热熵 ($\Delta S(T) = \int_{300}^T \frac{C_p(T)}{T} dT$) 的作用, 原因是目前无法取得随温度变化的热熔数据, 所以也无法解释在高温下的总熵 ($\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + S(T^*)$) 与成分 (x) 以及 ZT 值的定量关系. 但可以肯定的是, 温度对固溶体的溶解度有着直接的影响, 并存在着基于温度依赖溶解度的动态掺杂效应 [39]. 因此, 随温度升高, 固溶体的溶解度也增大, 材料内部的能量和构型熵增也必然增大, 从而可进一步调控载流子和声子的输运机制 [40]. 如此, 对于 $x = 0.075$ 的材料, 原本在室温时相对偏低的最优载流子浓度在高温时将会进一步增大, 而对声子运动的抑制也会进一步增强、降低晶格热导率 (见图 5(c)). 因此, 在高温时材料的 ZT 值有可能随着固溶度 (x 值) 的增大而增大. 但在本次工作中发现, 当固溶度继续增大到 $x = 0.1$ 时, 材料的 ZT 值在高温区段增大缓慢, 见图 5(d), 暗示着在高 Bi 含量的材料中有其他输运机制的强势作用.

尽管如此, $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$

($x = 0.075$) 的材料最高热电性能仍然低于目前大多报道的 SnTe 基材料^[6,29,41,42]. 这说明虽然熵工程可以调控载流子及声子的散射机制, 并对提高热电性能起着重要的作用, 但是熵变的作用机制只是诸多机制中的一种. 就目前的实验数据而言, 熵增机制需要与其他作用机制进一步协调才能大幅提高材料的热电性能.

4 结 论

本文以熵工程技术指导改善 SnTe 材料的热电性能. 实验先采用 5% GaTe 与 SnTe 形成固溶体 $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, 再与 5% Ag_2Se 形成 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 多元合金. 在 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ 的基础上, 采用 Bi/Sn 元素置换形成 $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0-0.1$) 固溶体进一步将构型熵提高到 $\Delta S = 6.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x = 0.1$). 研究表明, 随着构型熵 (ΔS) 的增大, 材料的载流子浓度、电导率和晶格热导率大都降低, 而 Seebeck 系数则增大. 最终, SnTe 材料的最大热电优值 (ZT) 从本征 SnTe 的 0.22 提高到约 0.80. 说明采用熵工程技术可以指导调控载流子及声子的散射机制, 并对提高热电性能起着一定的作用. 但这种调控机制需与其他机制协调才能大幅提高材料的热电性能.

参考文献

- [1] Zhang Q, Liao B, Lan Y C, Lukas K, Liu W, Esfarjani K, Opeil C, Broido D, Chen G, Ren Z 2013 *PNAS* **110** 13261
- [2] Rogers L 1968 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **1** 845
- [3] Brebrick R 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 27
- [4] Li M, Ying P, Du Z, Liu X, Li X, Fang T, Cui J 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 8171
- [5] Banik A, Shenoy U S, Saha S, Waghmare U V, Biswas K 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 13068
- [6] Tan G, Shi F, Hao S, Chi H, Bailey T P, Zhao L, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11507
- [7] Zhou M, Gibbs Z M, Wang H, Han Y, Xin C, Li L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 20741
- [8] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [9] Pei Y, Wang H, Snyder G J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [10] Moshwan R, Yang L, Zou J, Chen Z G 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703278
- [11] Wang L, Tan X, Liu G, Xu J, Shao H, Yu B, Jiang H, Yue S, Jiang J 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1203
- [12] 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
- [13] Banik A, Vishal B, Perumal S, Datta R, Biswas K 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2011
- [14] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [15] Zheng L, Li W, Lin S, Li J, Chen Z, Pei Y 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 563
- [16] Tang J, Gao B, Lin S, Li J, Chen Z, Xiong F, Li W, Chen Y, Pei Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803586
- [17] Roychowdhury S, Biswas R K, Dutta M, Pati S K, Biswas K 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1658
- [18] Tan G, Zeier W G, Shi F, Wang P, Snyder G J, Dravid V P, Kanatzidis M G 2015 *Chem. Mater.* **27** 7801
- [19] Tang J, Gao B, Lin S, Wang X, Zhang X, Xiong F, Li W, Chen Y, Pei Y 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1969
- [20] Yao Z, Li W, Tang J, Chen Z, Lin S, Biswas K, Burkov A, Pei Y 2019 *InfoMat* **1** 571
- [21] Liu R, Chen H, Zhao K, Qin Y, Jiang B, Zhang T, Sha G, Shi X, Uher C, Zhang W, Chen L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702712
- [22] Hu L, Zhang Y, Wu H, Li J, Li Y, McKenna M, He J, Liu F, Pennycook S, Zeng X 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802116
- [23] Acharya S, Anwar S, Mori T, Soni A 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 6489
- [24] Sarkar D, Ghosh T, Banik A, Roychowdhury S, Sanyal D, Biswas K 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 11115
- [25] Jood P, Ohta M 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 2160
- [26] Mi W, Qiu P, Zhang T, Lv Y, Shi X, Chen L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 133903
- [27] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [28] Kim H, Gibbs Z, Tang Y, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [29] Roychowdhury S, Shenoy U S, Waghmare U V, Biswas K 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5737
- [30] Song S, Lo C, Aminzare M, Tseng Y, Valiyaveetil S, Mozharivskij Y 2020 *Dalton Trans.* **49** 6135
- [31] Tan G, Shi F, Sun H, Zhao L, Uher C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20849
- [32] Guo X, Chen Z, Tang J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 103901
- [33] Chen Z, Guo X, Zhang F, Shi Q, Tang M, Ang R 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 16790
- [34] Chen R, Qiu P F, Jiang B B, Hu P, Zhang Y M, Yang J, Ren D, Shi X, Chen L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 6493
- [35] Qiu Y, Jin Y, Wang D Y, Guan M, He W, Peng S, Liu R, Gao X, Zhao L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 26393
- [36] Jiang B, Qiu P, Chen H, Huang J, Mao T, Wang Y, Song Q, Ren D, Shi X, Chen L 2018 *Mater. Today Phys.* **5** 20
- [37] Orabi R A R A, Mecholsky N A, Hwang J, Kim W, Rhyee J, Wee D, Fornari M 2016 *Chem. Mater.* **28** 376
- [38] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131
- [39] You L, Zhang J, Pan S, Jiang Y, Wang K, Yang J, Pei Y, Zhu Q, Agne M T, Snyder G. J, Ren Z, Zhang W, Luo J 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 3089
- [40] Zhu H, Zhao T, Zhang B, An Z, Mao S, Wang G, Han X, Lu X, Zhang J, Zhou X 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2003304
- [41] Li S, Li J, Yang L, Liu F, Ao W, Li Y 2016 *Mater. Des.* **108** 51
- [42] 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

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

Li Meng-Rong¹⁾²⁾ Ying Peng-Zhan²⁾ Li Xie¹⁾ Cui Jiao-Lin^{1)†}

1) (School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 26 June 2022; revised manuscript received 26 July 2022)

Abstract

SnTe is a good alternative to PbTe in the thermoelectric (TE) applications, in that it is a compound with no toxic element Pb. Besides, the compound SnTe has a relatively narrow bandgap (0.3–0.4 eV) and high Sn vacancy concentration (Sn_v) as well. Accordingly, it gives a high carrier concentration (10^{21} cm^{-3}) at room temperature (RT), which is not favorable for thermoelectrics, therefore the regulation of both the electronic and phonon scattering mechanisms is strongly required. Up to date, there have been many approaches to improving its TE performance. The typical examples are those involving the valence band convergence, nanostructuring, substitutional and interstitial defects, and lattice softening, which are all practical and effective to improve the TE performance of SnTe. However, in this work the entropy is taken as an indicator to design the SnTe-based TE material with multicomponents and then optimize its TE performance. The detailed scheme involves the chemical composition design step by step. At first, SnTe alloys with 5% GaTe to form a solid solution $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, aiming to increase the solubility of the foreign species. The second step is to form another solid solution $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ via the alloying $\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ with 5% Ag_2Se . The purpose of this step is to reduce the p-type carrier concentration of the system, for the species Ag_2Se is a typical n-type semiconductor. The last step is to form a series of solid solutions $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ by substituting different amounts of Bi on Sn in $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$, to further enhance the configurational entropy (ΔS). Because of the above approaches, both the carrier concentration and thermal conductivity decrease while the highest TE figure of merit (ZT) increases from 0.22 for the pristine SnTe to ~ 0.8 for the alloy $(\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ge}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te})_{0.95}(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}$ ($x = 0.075$). This result proves that the entropy engineering is a practical way to improve the TE performance of SnTe, and at the same time it illustrates that it is very important to harmonize the entropy engineering with other electronic and phonon scattering mechanisms, in order to improve the TE performance of SnTe effectively.

Keywords: thermoelectric performance, entropy engineering, SnTe, thermal conductivity, electronic property, carrier concentration

PACS: 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.71.20221247

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671109).

† Corresponding author. E-mail: cuijiaolin@163.com

采用熵工程技术改善SnTe基材料的热电性能

李梦荣 应鹏展 李颢 崔教林

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

Li Meng-Rong Ying Peng-Zhan Li Xie Cui Jiao-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 237302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221247

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221247>

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

Si微/纳米带的制备与热电性能

Fabrication and thermoelectric properties of Si micro/nanobelts

物理学报. 2021, 70(18): 187304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210801>

多组元掺杂提升 Cu_3SbSe_4 基固溶体的热电性能

Polycomponent doping improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 -based solid solutions

物理学报. 2021, 70(10): 107303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202094>

Mn-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

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

物理学报. 2021, 70(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

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>

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ doped by Ag or Li

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

低维纳米材料热电性能测试方法研究

Methodology of testing thermoelectric properties of low-dimensional nanomaterials

物理学报. 2021, 70(4): 047301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201175>