

Nb 掺杂 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的热-电输运性能优化

周星圆, 柳 伟, 张 程, 华富强, 张 敏, 苏贤礼, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 固溶结合掺杂是优化材料热电性能的有效途径。本研究采用固相反应结合等离子体活化烧结成功合成了一系列单相的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体及其 Nb 掺杂产物。热电输运研究表明, W 固溶结合 Nb 掺杂显著提高了 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的载流子浓度、载流子迁移率、电导率和功率因子, 适当降低了样品的晶格热导率, 进而显著提高了材料的热电优值 ZT 。随着 Nb 掺杂量的增加, 掺杂引入的离散能级转变为连续的杂质能带, 同步提升了载流子浓度和载流子迁移率。取向性研究发现, 由于在平行方向晶格热导率较低, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体在平行烧结压力方向的 ZT 略优。最优组分 $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 在垂直于烧结压力和平行于烧结压力方向获得了最高 ZT , 分别达到 0.31 和 0.36 (@823 K), 是目前 MoSe_2 基热电材料获得的最好结果之一。后续通过优化掺杂元素来改善 Seebeck 系数和功率因子, 将有望进一步提升 MoSe_2 基化合物的 ZT 。

关 键 词: $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体; Nb 掺杂; 晶格热导率; 热电优值 ZT

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Optimization of Thermoelectric Transport Properties of Nb-doped $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ Solid Solutions

ZHOU Xingyuan, LIU Wei, ZHANG Cheng, HUA Fuqiang, ZHANG Min, SU Xianli, TANG Xinfeng

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

Abstract: Solid solutions forming and doping is an effective approach to optimize the transport properties of thermoelectric materials. In this study, a series of single-phase $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solutions and their Nb-doped products were successfully synthesized with solid-state reaction followed by rapid sintering utilizing a Plasma Assisted Sintering apparatus. Thermoelectric transport studies showed that the carrier concentration, carrier mobility, electrical conductivity and power factor of the $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ solid solutions were significantly increased by W substitution and Nb doping, while their lattice thermal conductivity was reduced, leading to remarkably enhanced dimensionless figure of merit ZT . The simultaneous increment of carrier density and carrier mobility with the increasing Nb content is due to the transition from discrete energy levels to continuous impurity band through Nb doping. The study of anisotropy indicated that, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ solid solutions owned a higher ZT value along the //P direction as a result of the lower lattice thermal conductivity. The $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ compound presented the highest ZT values among all samples, which were 0.31 and 0.36 (@823 K) along the $\perp P$ and //P directions, respectively, representing one of the best results based on MoSe_2 -based

收稿日期: 2020-03-16; 收到修改稿日期: 2020-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(51702246, 51632006) National Natural Science Foundation of China (51702246, 51632006)

作者简介: 周星圆(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhouxingyuan@whut.edu.cn

ZHOU Xingyuan(1995-), male, Master candidate. E-mail: zhouxingyuan@whut.edu.cn

通讯作者: 柳 伟, 研究员. E-mail: w.liu@whut.edu.cn; 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

LIU Wei, professor. E-mail: w.liu@whut.edu.cn; TANG Xinfeng, professor. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

materials. The enhancement of the Seebeck coefficient and the power factor is expected to further improve the ZT values of MoSe_2 -based compounds by optimizing the doping elements.

Key words: $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ solid solutions; Nb doping; lattice thermal conductivity; thermoelectric figure of merit ZT

近几十年来,化石能源的大量使用带来了严重的能源危机和环境污染问题,因此,开发环境友好的新能源材料和新能源技术吸引了科学家的广泛关注^[1]。热电材料能够实现热能和电能的可逆转换,在汽车废热回收、工业余热发电、半导体精确温控、制冷、5G/6G 通讯和深空/深海特种电源等领域有重要和广泛的应用前景^[2-4]。热电材料性能的优劣可以用无量纲热电优值 ZT 来表征, $ZT=S^2\sigma T/(\kappa_e+\kappa_L+\kappa_B)$, 其中 σ 为电导率, S 为塞贝克系数, $PF=S^2\sigma$ 被称为材料的功率因子, T 为绝对温度, κ_e 、 κ_L 和 κ_B 分别为载流子热导率、晶格热导率和双极热导率。 κ_B 主要在材料中发生本征激发,电子和空穴对形成双极扩散时比较显著。提升热电转换效率要求提高热电材料的 ZT , 意味着增加功率因子($S^2\sigma$)以及降低 κ ^[5]。然而,决定 ZT 的主要热电参数(σ 、 S 和 κ)是相互制衡的,单独优化某一个物理参数难以实现 ZT 的提升:优化三个物理参数中任何一个通常会对其它两个参数造成不利的影响,例如增大 σ 会同时增大 κ_e 和 κ 以及降低 S 。因此,要显著改善热电材料 ZT 需实现各热电输运参数(σ 、 S 和 κ)之间的解耦和独立优化。近年来,研究人员主要采用载流子浓度优化、能带工程、固溶和结构纳米化等策略来解耦和优化各热电输运参数^[6-15],且在 Bi_2Te_3 ^[9]、 PbTe ^[10]、 CoSb_3 ^[11]、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ^[12]、 SnSe ^[13]、Half-Heusler^[14]、 Mg_3Sb_2 ^[15]等代表性热电材料中获得了 ZT 值的显著提升。

过渡金属硫属化合物(TMDs)具有可调制的电子能带结构和电学性能,且部分 TMDs 拥有较大的禁带宽度以及较高的 S , 具有中高温热电发电应用潜力^[16-17]。Huang 等^[18]通过在 WS_2 中进行 Ti 掺杂可将本征 WS_2 较低的 ZT 提升 70 倍,该化合物的层状结构特征导致烧结块体的热电性能具有强各向异性。Kong 等^[19]以 MoS_2 为载体,通过掺杂 O 形成 MoO_2 纳米第二相使材料的热电性能提升了 50 倍,说明带隙较大的半导体拥有较大的中温热电应用潜力。此外,在 MoS_2 中掺杂 V 可以同时优化载流子浓度和载流子迁移率以及显著提升 σ ,并能通过原位形成 VMo_2S_4 纳米夹杂物来增强界面声子散射和降低材料的 κ_L ,最终实现热电优值 ZT 的大幅提高^[20]。由于自身具有多电子能谷能带结构和较大的禁带宽度, MoSe_2 和 MoTe_2 被认为是 TMDs 热电应用中的

佼佼者。Ruan 等^[21]通过在 MoSe_2 中进行 Mg 插层,优化材料的能带结构,并结合 Nb 掺杂,提高空穴浓度,能够提升 σ 和 PF 并同时降低 κ_L , ZT 值获得显著提高。Zhang 等^[22]研究发现在 MoSe_2 的 Se 位进行 Te 固溶能增强对载热声子的散射作用,显著降低二元固溶体较高的 κ_L , 室温下的降幅达到 85%;同时, Nb 掺杂能显著优化材料的 PF 和 ZT , $\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{0.8}$ 组分在 823 K 时获得最优 $PF(0.85 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$ 和最佳 $ZT(0.34)$, 这也是 TMDs 基热电材料获得的最好结果之一。此外,对 MoSe_2 进行 VB 族元素(V、Nb 和 Ta)掺杂的实验和理论计算发现,VB 族元素掺杂优化电性能的机制在于引入杂质能级,且 VB 族元素掺杂可提高费米能级以及提高电子能谷简并度,有利于获得高的 PF , 为阳离子位掺杂优化 MoSe_2 基材料电输运性能提供了理论支撑^[23]。

上述研究表明,固溶结合掺杂是优化 MoSe_2 基固溶体热电性能的一种有效手段,然而其热电优值 ZT 还很低,有待进一步优化。因此,本研究希望通过阳离子位的 W 固溶进一步降低三元 MoSeTe 固溶体的 κ_L , 结合 Nb 掺杂改善其电输运性能,最终提升材料的 ZT 值。本研究采用两步固相反应结合等离子体活化烧结(PAS)工艺制备了一系列 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1)和 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035)致密块体,系统研究 W 固溶和 Nb 掺杂对 MoSeTe 固溶体热-电输运性能的影响规律及调控机制。

1 实验方法

1.1 材料合成与制备

本实验采用二次固相反应结合 PAS 烧结的方法合成了致密的块体材料。将高纯原料粉末 Mo 粉(99.95%)、W 粉(99.95%)、Nb 粉(99.95%)、Se 粉(99.999%)和 Te 粉(99.999%)按化学计量比 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1.0)和 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035)进行称量、研磨混合和压片。压制锭体真空密封于石英玻璃管内,在 900 °C 保温 48 h 后随炉冷却;为促进反应物充分反应,重复进行第二次固相反应,选用的温度制度与第一次固相反应相同。二次固相反应产物经研磨

细化后装入石墨模具中, 采用 PAS (Elenix Ed-PAS-III) 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、单轴压力 50 MPa 、保温 10 min 的工艺下烧结得到直径 15 mm 、高度 12 mm 的块体, 所有块体的致密度均达到 96% 以上。烧结块体沿垂直于烧结压力方向($\perp\text{P}$)和平行于烧结压力方向($\parallel\text{P}$)切割成两套样品用于热电输运测量, 以说明取向性对性能的影响。

1.2 材料的相成分、结构与热电性能表征

固相反应产物和烧结块体的物相采用 X 射线衍射仪(XRD, Philips PANalytical Empyrean, $\text{CuK}\alpha$)表征; 烧结块体的断面形貌选用场发射扫描电镜(SEM, Hitachi SU8020)表征。样品的实际组成采用电子探针微区分析仪(JEOL JXA-8230)表征, 选用能谱仪(EDS)以及波谱仪(WDS)。 σ 和 S 采用 ZEM-3 测试, 原理为标准四探针法。室温 Hall 系数通过综合物理性能测试系统(PPMS-9, Quantum Design)测试, 载流子浓度 p 和迁移率 μ 分别采用 $p = 1/eR_H$ 和 $\mu = R_H\sigma$ 计算获得。样品的 κ 通过公式 $\kappa = DC_p\rho$ 计算得到, 其中 D 为热扩散系数, 采用激光散射法(Netzsch LFA 457)测试得到; C_p 为定压热容, 通过杜隆-珀替定律计算得到; ρ 为烧结块体的密度, 采用阿基米德排水法测得。样品的禁带宽度 E_g 通过紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 750 S)测试, 光谱采集范围为紫外可见近红外($\lambda=200\sim 2500\text{ nm}$)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的取向性与热输运性能

图 1 给出了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体($0 \leq x \leq 0.5$)的粉末和块体 XRD 图谱。当 $0 \leq x \leq 0.5$ 时, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体为六方结构, 没有明显的第二相, 与文献[22]报道的三元 MoSeTe 化合物晶型相同。而当 $x > 0.5$ 时,

$\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体中析出了四方 WTe_2 第二相, 见补充材料图 S1。六方结构 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体具有层状结构, 层间为弱范德华作用力, 因而其烧结块体具有很强的各向异性。相比 $\parallel\text{P}$ 方向, $\perp\text{P}$ 方向表现出明显的(00 l)择优取向, 其块体 XRD 的(00 l)谱峰很强。烧结后块体的断面 SEM 照片显示, 产物沿 $\perp\text{P}$ 方向晶粒呈片状分布, 而沿 $\parallel\text{P}$ 方向可观察到明显的层状结构, 见补充材料图 S2。通过计算, $x=0$ 、 $x=0.25$ 和 $x=0.5$ 三个样品沿(00 l)晶面的取向因子 LF , 我们发现三个组分的固溶体均具有明显的(00 l)择优取向, 其在 $\perp\text{P}$ 方向的 LF 因子分别为 0.58 、 0.34 和 0.23 , 计算方法见补充材料。随着 W 固溶量增加, LF 因子明显降低, 这是 W 固溶增加了晶格无序度的缘故, 与三元 MoSeTe 中发现的规律一致[22]。

图 2 为 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体沿 $\perp\text{P}$ (a) 和 $\parallel\text{P}$ (b) 方向的晶格热导率随温度变化的关系曲线。未掺杂的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 σ 很低, 在整个温度范围内不超过 $1400\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (见补充材料图 S3), 与三元 MoSeTe 固溶体类似[22]。根据 Widmanm-Franz 公式: $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数), 未掺杂的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 的 κ_e 很小。同时, 由于 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 E_g 较大($\sim 1.0\text{ eV}$, 见补充材料表 S1), 在测试温度范围内本征激发不显著, 导致 κ_B 也很小。因此, 未掺杂 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 的 κ_L 近乎等于 κ 。结果表明, 所有 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 κ_L 随着温度的升高而降低, 表明测试温度范围内声子的 U 散射主导样品的热传导过程。沿 $\perp\text{P}$ 方向, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 κ_L 随 W 含量增加而显著降低, 而沿 $\parallel\text{P}$ 方向, 其 κ_L 随 W 含量增加而升高。一般而言, 对于强取向材料, 取向性越强, 则在两个方向的 κ_L 差值越大, 见图 2 所示。在择优方向 κ_L 相似时, 取向性更强的样品在非择优方向可取得更低的 κ_L 。因而, 高 W 含量样品在 $\parallel\text{P}$ 方向的 κ_L 相对较高, 是择优取向对非择优方向 κ_L 调节

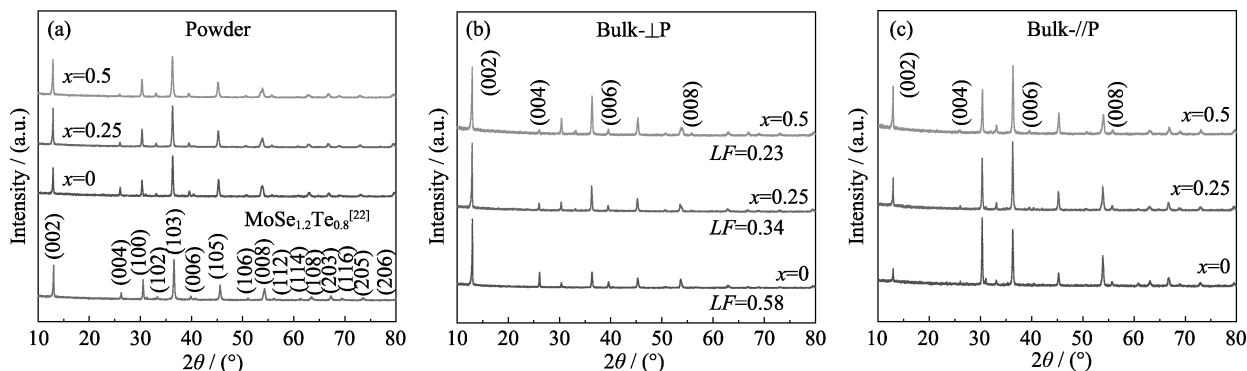


图 1 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the prepared $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solutions

(a) Powder; (b) Bulk- $\perp\text{P}$; (c) Bulk- $\parallel\text{P}$

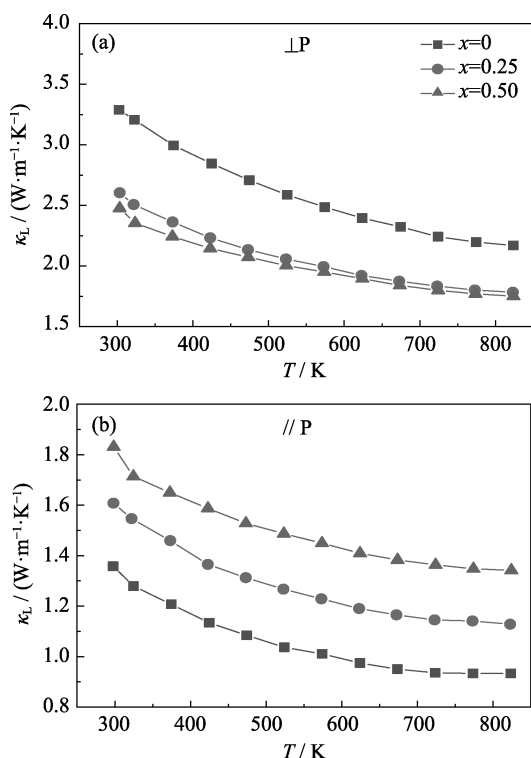


图2 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 晶格热导率 κ_L 随温度 T 的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependent lattice thermal conductivities of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

(a) $\perp P$; (b) $//P$

的结果。在 Zhang 等^[22]的研究中, $\text{MoSe}_{1.2}\text{Te}_{0.8}$ 组分沿 $\perp P$ 和 $//P$ 两个方向的室温 κ_L 均达 $\sim 2.78 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 明显高于本研究中 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 在 $\perp P$ 和 $//P$ 的 ~ 2.48 和 $\sim 1.83 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这进一步证实, 在排除择优取向的影响后, W 固溶本身依然会使 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 κ_L 降低。

2.2 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 的热电输运性能

根据 2.1 的研究, 选择具有较小 (00 l) 择优取向以及较低 κ_L 的 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 四元固溶体进行 Nb 掺杂优化电性能和热电优值 ZT 的研究。并且, 由于 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 固溶体在 $\perp P$ 方向具有 (00 l) 择优取向且 LF 因子 ~ 0.23 , 其 Nb 掺杂产物 ($\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$) 的电输运性能和热输运性能具有各向异性的特征。因此, 本研究中, 我们选取 $\perp P$ 方向系统研究了 Nb 掺杂对热电输运性能的影响规律 ($//P$ 方向热电输运数据见补充材料图 S4), 并在此基础上选取性能最优的两个组分研究了取向对热电性能的影响规律。

图 3 为 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035) 固溶体的粉末 XRD 图谱。结果表明, 不同 Nb 掺杂量的 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体均为结晶度良好的单相, 没有发现明显的第二相结构。如表 1 所示, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的实际 Nb

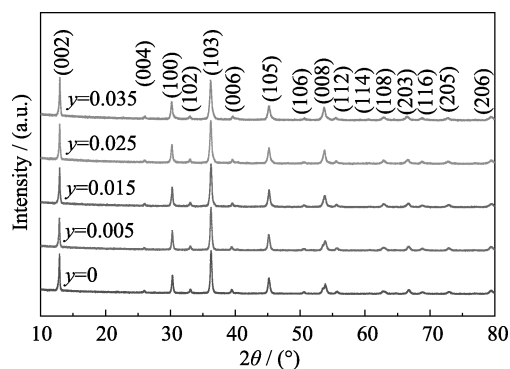


图3 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) 的粉末 XRD 图谱
Fig. 3 Powder XRD patterns of the prepared $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) solid solutions

含量随 y 值增大而增加, 说明 Nb 进入了 Mo/W 晶格位置。 $y=0.005$ 的样品由于 Nb 掺杂量太低, 电子探针的 WDS 成分分析没有检测到 Nb。通过 Highscore 软件对 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 XRD 图谱进行结构精修, 并计算晶胞参数 (见补充材料表 S3), $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 四元固溶体中 Nb 掺杂对 a 参数和 c 参数的影响均不明显, 在 $\text{MoSe}_{1.2}\text{Te}_{0.8}$ 三元固溶体中掺杂 Nb 后 a 参数没有明显变化而 c 参数明显降低^[22]。Nb 掺杂样品的 Hall 系数为正值, 主要载流子为空穴, 表现出明显的 p 型传导特性, 且随 Nb 含量 y 增加, 载流子浓度 p 显著提高。室温下 (表 1), $y=0.035$ 组分的载流子浓度高达 $7.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 相比本征样品提升 1~2 个数量级, 这证实 Nb 是 MoSe_2 基化合物的有效 p 型掺杂元素。

图 4(a) 为 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035) 固溶体沿 $\perp P$ 方向的电导率随温度的变化关系曲线。结果表明 (表 1), 随 Nb 含量增加, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 σ 提高了 2~3 个数量级, 室温下由本征样品的 $200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 提升至 $6.98 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 这主要是载流子浓度提高的缘故。由图 4(a) 可知, 当掺杂量 $y \leq 0.005$ 时, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 σ 随温度升高而增大, 表现为本征半导体传导特性; 而当 $y \geq 0.015$ 时, 固溶体的 σ 随温度升高而降低, 表现为重掺杂简并半导体传导特性。由表 1 可知, Nb 掺杂不仅提高了载流子浓度 p , 也显著提高了载流子迁移率 μ , 这违背了载流子迁移率与载流子浓度变化趋势相反的一般规律。Zhang 等^[23]和 Mott 等^[24]对 V、Nb 和 Ta 掺杂 MoSe_2 的研究发现, V、Nb 和 Ta 掺杂在浅掺杂情况下引入了离散的掺杂能级, 而在重掺杂情况下引入了连续的杂质能带, 如图 4(a) 中插图所示, 这引起 p 与 μ 随掺杂量增加而同步增大。 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体中 p 与 μ 之间的反常变化关系也源于此。

表 1 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) 固溶体的组成和室温热电输运性质

Table 1 Compositions and transport parameters of $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) solid solutions at room temperature

Sample	Actual composition	$p/(\times 10^{20}, \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$\sigma/(\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$		$S/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	
			$\perp P$	$\parallel P$	$\perp P$	$\parallel P$	$\perp P$	$\parallel P$
$y=0$	$\text{Mo}_{0.54}\text{W}_{0.46}\text{Se}_{0.93}\text{Te}_{0.94}$	0.16	0.79	0.26	0.02	0.01	22.4	42.0
$y=0.005$	$\text{Mo}_{0.53}\text{W}_{0.47}\text{Se}_{0.99}\text{Te}_{1.09}$	1.53	1.37	1.32	0.33	0.32	17.2	15.1
$y=0.015$	$\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.51}\text{W}_{0.46}\text{Se}_{0.93}\text{Te}_{0.96}$	5.96	2.95	2.52	2.82	2.40	102	93.1
$y=0.025$	$\text{Nb}_{0.04}\text{Mo}_{0.44}\text{W}_{0.52}\text{Se}_{0.97}\text{Te}_{0.95}$	6.61	5.45	4.80	5.76	5.07	65.9	70.9
$y=0.035$	$\text{Nb}_{0.05}\text{Mo}_{0.51}\text{W}_{0.43}\text{Se}_{0.90}\text{Te}_{0.86}$	7.63	5.72	4.29	6.98	5.24	53.2	52.0

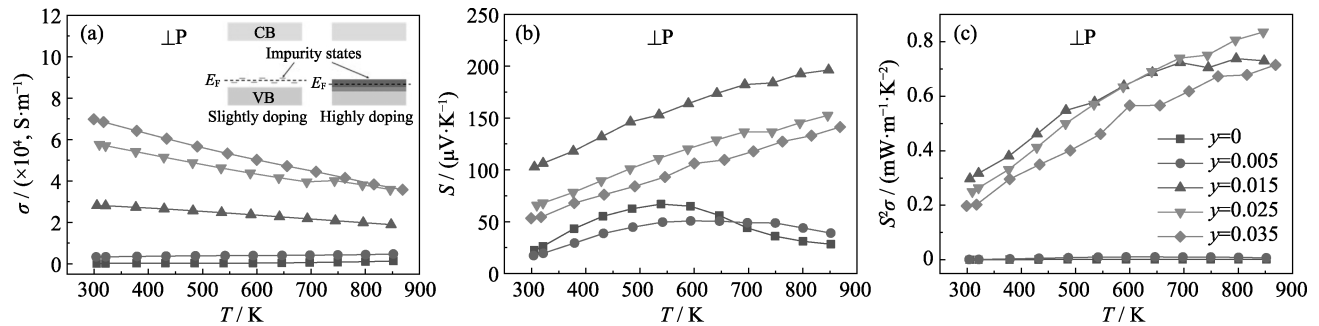


图 4 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) 固溶体的 (a) 电导率 σ , (b) 塞贝克系数 S 和 (c) 功率因子 PF 随温度的变化关系曲线, (a) 中插图为本掺杂后引入的杂质能级示意图。

Fig. 4 Temperature dependence of (a) electrical conductivity σ , (b) Seebeck coefficient S and (c) power factor PF of $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) solid solutions with inset in (a) showing the impurity states introduced by the Nb doping.

图 4(b)为 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035) 固溶体沿 $\perp P$ 方向的 Seebeck 系数随温度的变化关系。当掺杂量 $y \leq 0.005$ 时, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 S 很小且随温度升高先增大后减小, 拐点出现在 ~ 600 K。这与低掺杂量条件下的离散掺杂能级有关: 离散杂质能级的电子态密度较小导致 S 较低, 且价带顶与离散杂质能级之间的载流子激发使得 S 在较低温度即出现拐点。当 $y \geq 0.015$ 时, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 S 和传统简并半导体类似: 随掺杂量增加, 样品的 S 降低, 且样品的 S 随温度升高而增加。由图 4(c) 可知, Nb 掺杂大幅提升了本征 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 较低的 σ , 掺杂后 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 的功率因子 PF ($PF=S^2\sigma$) 得到了明显的提升。除 $y=0.005$ 的样品由于 Nb 含量过少, 未能达到良好的受主掺杂的效果外, 其余 Nb 掺杂量的 PF 都有显著提升。与 S 变化的规律类似, 掺杂后样品的 PF 随着温度的升高而增大, $y=0.025$ 的样品在 823 K 时获得最大 PF , 达到 $0.84 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 与 MoSeTe 三元固溶体^[22]相当, 明显高于 MoSe_2 二元化合物^[23]。

根据经典单抛物带模型可知, 简并半导体的 Seebeck 系数与载流子浓度以及载流子有效质量有关。图 5 为 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体沿 $\perp P$ 方向的室温 Seebeck 系数和载流子浓度的相互关系。基于

单抛物带模型, 假设声学声子散射主导载流子输运^[5], 计算 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 Pisarenko 曲线, 如图 5 中实线所示。结果表明, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的载流子有效质量较未掺杂样品有明显提升, 其值在 $2.2m_0 \sim 3.5m_0$ 之间。并且, 高 Nb 掺杂量的 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 四元固溶体的载流子有效质量较 MoSeTe 三元固溶体 ($m^*=2.2m_0 \sim 2.7m_0$)^[22] 和 MoSe_2 二元化合物 ($m^*=1.0m_0 \sim 2.3m_0$)^[23] 有所提高, 这有利于该四元固溶体获得更高的功率因子 ($PF \propto (m^*)^{2/3} \mu$)。 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 四元掺杂固溶体中高的载流子

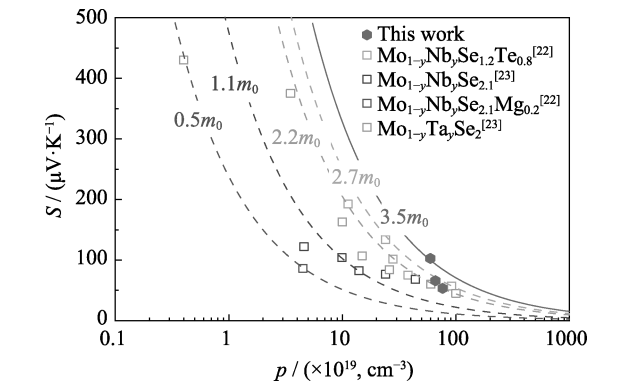


图 5 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) 与文献报道的其它化合物的 Pisarenko 曲线对比

Fig. 5 Pisarenko plots for $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) samples compared with the reported data

有效质量可能是由于 Nb 掺杂引入的杂质能带具有更高的载流子有效质量。

图 6 为 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($y=0, 0.005, 0.015, 0.025$ 和 0.035) 固溶体沿 $\perp P$ 方向的热导率(a)和晶格热导率(b)以及 ZT (c)随温度的变化关系。结果表明, 随着 Nb 掺杂量的增加, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 κ 同时增大, 这主要是由于掺杂 Nb 后固溶体的 σ 得到了大幅提升, κ_e 随之增加的缘故。由于 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 固溶体的 E_g 较大(0.998 eV , 见补充材料表 S1), $y \geq 0.015$ 样品在测试温度区域内不会出现显著的本征激发, 这与 S 随温度升高也没有出现拐点的现象一致, 因而 $y \geq 0.015$ 组分固溶体的 κ 不包含双极热导 κ_B 的贡献。同时, $y \leq 0.005$ 组分固溶体的 κ 随温度升高单调降低, 表明由于禁带宽度较大以及价带顶与杂质能级之间的载流子激发不显著, 其双极热导 κ_B 的贡献也不明显。因此, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 κ 主要来源于 κ_e 和 κ_L 的贡献。随温度升高, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 κ_L 单调降低, 近乎符合 $\kappa_L \propto T^{-1}$, 说明测量温度范围内 κ_L 由声子的 U 散射过程主导。结果也表明, 在一定掺杂浓度范围内, Nb 掺杂引入的质量波动和应力场波动散射能适当降低样品的 κ_L 。例如, $y=0.025$ 的样品在室温和 823 K 时的 κ_L 分别为 2.3 和 $1.65\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 较本征 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 的 2.48 和 $1.75\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 都有一定程度的降低。

由于 Nb 掺杂能同步提高 p 与 μ , $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 σ 和 PF 均获得了显著的提升; 再结合 Nb 掺杂能适当降低样品的 κ_L , $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 ZT 获得了明显优化。最终, $y=0.015$ 和 $y=0.025$ 组分样品在 823 K 时取得最大 $ZT \sim 0.31$, 较未掺杂样品有了大幅度提升。

前文提及, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的微结构具有明显的(00 l)择优取向。因而, 我们对 $y=0.015$ 和 $y=0.025$ 两个性能优化的组分进行了不同方向上

的热电输运性能比较(见补充材料图 S5)。结果表明, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体在 $\perp P$ 方向具有更高的 σ , 验证了此方向上的(00 l)择优取向特征, 也说明了不同方向 σ 的差别来源于载流子迁移率的差异(见表 1)。同时, S 没有表现明显的择优取向, 两个方向的 S 数值基本一致。此外, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 κ 和 κ_L 具有明显取向性, $\perp P$ 方向的数值更高, 这显然是(00 l)择优取向的结果。归纳可知, 虽然 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体在 $\perp P$ 方向具有更高的 σ 和 PF , 但是的 κ 和 κ_L 也更高, 因此在 $\parallel P$ 方向的 ZT 反而相对略高。 $y=0.015$ 的 $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 固溶体在 823 K 和 $\parallel P$ 方向获得最大 $ZT(0.36)$, 略优于 $\perp P$ 方向 $ZT(0.31)$ 。

本研究获得的 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体的 LF 因子为 ~ 0.30 , 明显低于文献报道三元 MoSeTe 的 ~ 0.40 以及二元 MoSe_2 的 ~ 0.70 ^[22], 具有最低的(00 l)择优取向。由于取向度和固溶的共同影响, 二元化合物 $\text{Ta}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Se}_2$ 的 κ_L 明显高于三元固溶体和四元固溶体; 且 $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 在 $\parallel P$ 方向获得了所有产物中最低的 κ_L 。同等掺杂量条件下, 四元固溶体 $\text{Nb}_{0.05}\text{Mo}_{0.475}\text{W}_{0.475}\text{SeTe}$ 的 p 为 $6.61 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, 明显高于文献报道的三元固溶体($3.8 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)^[22] 和二元化合物($5.3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)^[23] 的 p 。三元固溶体的 p 最低, S 最高以及 PF 略高于四元组分, 而二元化合物的 σ 和 S 均不突出, 导致其 PF 最低。本研究中 $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 和 $\text{Nb}_{0.05}\text{Mo}_{0.475}\text{W}_{0.475}\text{SeTe}$ 样品的 PF 都处于最高水平。并且, $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 沿 $\parallel P$ 方向的 κ_L 最低, 因此其获得了所有产物中最高热电优值, ZT 达到 0.36 。

3 结论

本研究采用固相反应结合 PAS 烧结成功合成了一系列单相的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 固溶体及其

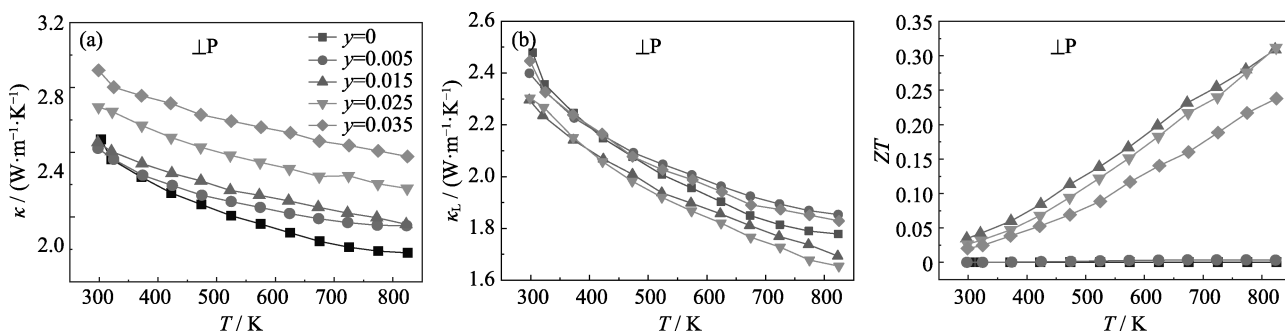


图 6 $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) 固溶体的(a)热导率 κ , (b)晶格热导率 κ_L 和(c) ZT 值随温度变化关系曲线

Fig. 6 Temperature dependent (a) thermal conductivity κ , (b) lattice thermal conductivity κ_L and (c) figure of merit ZT for $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ ($0 \leq y \leq 0.035$) solid solutions

Nb 掺杂产物, 探索了固溶结合掺杂对材料电输运和热输运性能的影响规律。结果发现, 在 Mo 位固溶 W 一方面明显降低了 $\perp P$ 方向的 $(00l)$ 择优取向, 另一方面也适当降低了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ 固溶体的 κ_L 。在 300 和 823 K 时, W 固溶量为 0.5 的 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 固溶体在 $\perp P$ 方向的 κ_L 分别为 2.48 和 $1.75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 较三元 MoSeTe 分别下降 25% 和 18%。对 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{SeTe}$ 固溶体的 Nb 掺杂研究表明, Nb 掺杂显著提高了材料的 σ 和 PF , 适当地降低了 κ_L , 进而显著提高了材料的热电优值 ZT 。Nb 含量增加会同时提高 p 与 μ , 这种反常变化趋势与 Nb 掺杂含量提高所引起的杂质能级由离散状态变成连续状态有关。此外, 取向性研究表明, $\text{Nb}_{2y}\text{Mo}_{0.5-y}\text{W}_{0.5-y}\text{SeTe}$ 固溶体在 $\perp P$ 方向的 σ 和 PF 更高, 但 κ 和 κ_L 也更高, 所以在 $\parallel P$ 方向反而获得相对更高的热电优值 ZT 。 $\text{Nb}_{0.03}\text{Mo}_{0.485}\text{W}_{0.485}\text{SeTe}$ 在 823 K 下 $\perp P$ 和 $\parallel P$ 方向获得的最高 ZT 值分别达到 0.31 和 0.36, 是目前 MoSe_2 基热电材料中获得的最好结果之一。本研究证实, 固溶结合掺杂是优化 MoSe_2 基材料热电性能的有效途径, 如能在优化的固溶组分下继续改善掺杂和提高 PF , 将能进一步提升 MoSe_2 基材料的 ZT 。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200135> 查看。

参考文献:

- [1] ROWE D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [2] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321**(5895): 1457–1461.
- [3] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 279–293.
- [4] CHEN L D, XIONG Z, BAI S Q. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 3–10.
- [5] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [6] BISWAS K, HE J Q, BLUM I D, *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, **489**(7416): 414–418.
- [7] TAN G J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 12123–12149.
- [8] SU X, WEI P, LI H, *et al.* Multi-scale microstructural thermoelectric materials: transport behavior, non-equilibrium preparation, and applications. *Advanced Materials*, 2017, **29**(20): 1602013.
- [9] POUDEL B, HAO Q, MA Y, *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, **320**(5876): 634–638.
- [10] PEI Y Z, SHI X, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473**(7345): 66–69.
- [11] LI H, SU X L, TANG X F, *et al.* Grain boundary engineering with nano-scale InSb producing high performance $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12+z}$ skutterudite thermoelectrics. *Journal of Materials*, 2017, **3**(4): 273–279.
- [12] LIU W, TAN X J, YIN K, *et al.* Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(16): 166601.
- [13] HE W K, WANG D Y, WU H J, *et al.* High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. *Science*, 2019, **365**(6460): 1418–1424.
- [14] FU C G, BAI S Q, LIU Y T, *et al.* Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 1–7.
- [15] SHI X, SUN C, BU Z, *et al.* Revelation of inherently high mobility enables Mg_3Sb_2 as a sustainable alternative to $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ thermoelectrics. *Advanced Science*, 2019, **6**(16): 1802286.
- [16] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(11): 699.
- [17] WICKRAMARATNE D, ZAHID F, LAKE R K. Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **140**(12): 124710.
- [18] HUANG Z, WU T, KONG S, *et al.* Enhancement of anisotropic thermoelectric performance of tungsten disulfide by titanium doping. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(26): 10159–10165.
- [19] KONG S, WU T, YUAN M, *et al.* Dramatically enhanced thermoelectric performance of MoS_2 by introducing MoO_3 nano-inclusions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(5): 2004–2011.
- [20] KONG S, WU T, ZHUANG W, *et al.* Realizing p-type MoS_2 with enhanced thermoelectric performance by embedding VMo_3S_4 nano-inclusions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, **122**(2): 713–720.
- [21] RUAN L, ZHAO H, LI D, *et al.* Enhancement of thermoelectric properties of molybdenum diselenide through combined Mg intercalation and Nb doping. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(6): 2926–2934.
- [22] ZHANG C, LI Z, ZHANG M, *et al.* Synergistically improved electronic and thermal transport properties in Nb-doped $\text{Nb}_y\text{Mo}_{1-y}\text{Se}_{2-2x}\text{Te}_{2x}$ solid solutions due to alloy phonon scattering and increased valley degeneracy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(29): 26069–26081.
- [23] ZHANG C, LI Z, ZHANG M, *et al.* Impurity states in $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$ compounds doped with group VB elements and their electronic and thermal transport properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(2): 619–629.
- [24] MOTT N F, DAVIS E A, WEISER K. Electronic processes in non-crystalline materials. *Physics Today*, 1972, **25**: 55.