

## P 掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 材料的制备与热电输运性能

程 俊<sup>1,2</sup>, 张家伟<sup>1,2</sup>, 仇鹏飞<sup>1,2,3</sup>, 陈立东<sup>1,2</sup>, 史 迅<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3. 中国科学院大学 杭州高等研究院, 化学与材料科学学院, 杭州 310024)

**摘 要:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 作为一种绿色环保、高温抗氧化的热电材料, 在工业余热回收领域具有潜在的应用价值。虽然磷(P)是一种理想的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 硅(Si)位的 n 型掺杂元素, 但是 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 易出现第二相, 从而限制了其热电性能的提升。本研究采用感应熔炼法合成了一系列 FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 样品, 极大程度地避免了第二相的产生, 并系统研究了 P 掺杂对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 热电输运性能的影响。结果表明, P 在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中的掺杂极限约为 0.04, 与前期的理论缺陷计算结果相符。此外, P 掺杂优化了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能, 在 850 K 时, FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub> 的最高热电优值 ZT 约为 0.12, 远高于已有的研究结果(673 K, 最高 ZT 仅为 0.03)。然而, 与同为 n 型 Co 和 Ir 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相比(其载流子浓度可达  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的载流子浓度较低, 最高仅为  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 这导致其电声散射效应较弱, 从而限制了整体热电性能的提升。若能提高其载流子浓度, 则热电性能有望得到进一步提升。

**关 键 词:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; 热电材料; P 掺杂; 感应熔炼; 载流子浓度; 电声散射

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0895-09

## Preparation and Thermoelectric Transport Properties of P-doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

CHENG Jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiawei<sup>1,2</sup>, QIU Pengfei<sup>1,2,3</sup>, CHEN Lidong<sup>1,2</sup>, SHI Xun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemistry and Materials Science, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

**Abstract:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, an environmentally friendly and high temperature oxidation-resistant thermoelectric material, has potential applications in the field of industrial waste heat recovery. Previous studies have shown that phosphorus (P), an ideal n-type dopant in the silicon (Si) site of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, can easily lead to the formation of a secondary phase, thereby limiting the enhancement of thermoelectric performance. In this study, a series of FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) samples were synthesized using an induction melting method, which greatly inhibited the formation of the secondary phase. Then, the influence of P doping on the electrical and thermal transport properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> was studied. The results indicate that the solubility limit of P in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is about 0.04, consistent with earlier theoretical predictions based on the defect formation energy. It is also discovered that P doping enhanced the thermoelectric performance of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, culminating in an optimal figure of merit (ZT) of FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub> approximately 0.12 at 850 K, which is much

收稿日期: 2024-01-08; 收到修改稿日期: 2024-03-04; 网络出版日期: 2024-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(52122213); 国家重点研发计划 (2023YFB3809400)

National Natural Science Foundation of China (52122213); National Key R&D Program of China (2023YFB3809400)

作者简介: 程 俊(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: chengjun@student.sic.ac.cn

CHENG Jun (1997-), male, PhD candidate. E-mail: chengjun@student.sic.ac.cn

通信作者: 张家伟, 研究员. E-mail: jiaweizhang@mail.sic.ac.cn; 史 迅, 研究员. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

ZHANG Jiawei, professor. E-mail: jiaweizhang@mail.sic.ac.cn; SHI Xun, professor. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

higher than the previous results (ZT about 0.03 at 673 K). However, compared to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> doped with other n-type elements like cobalt (Co) and iridium (Ir), which can achieve carrier concentrations up to  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , P-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> exhibits lower carrier concentrations, with the highest of only  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . This results in a weaker electron-phonon scattering effect, which in turn constrains the overall enhancement of the thermoelectric performance. If the carrier concentration could be further increased, the thermoelectric performance of the material is expected to evolve significantly.

**Key words:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; thermoelectric material; P doping; induction melting; carrier concentration; electron-phonon scattering

随着工业的不断发展,人们对能源的需求逐渐增加,开发新能源和提高能源利用率对人类可持续发展尤为重要。热电转换技术可以实现热能与电能直接转换,在工业余热回收领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。评价热电材料性能优劣的指标通常为热电优值  $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ , 其中  $S$  是 Seebeck 系数( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\sigma$  是电导率( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\kappa$  是总热导率( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 包含晶格热导率  $\kappa_L$  和电子热导率  $\kappa_e$ ),  $T$  是绝对温度(K)<sup>[4]</sup>。功率因子  $PF=S^2\sigma$ , 用以评价材料的电输运性能。要实现热电转换技术的大规模商业化应用,热电材料不仅需要具有高 ZT, 还需要满足低成本、对环境友好、高稳定性等要求。目前,大多数具有优异热电性能的材料都含铅(Pb)、碲(Te)、铋(Bi)等有毒、稀有或贵金属元素,这严重限制了热电材料的大规模商业化应用<sup>[5-7]</sup>。

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是一种半导体硅化物热电材料,由地壳中储量丰富的铁(Fe)和硅(Si)两种元素组成,具有价格低廉、对环境友好、机械性能优良以及高温抗氧化能力强等优点<sup>[8-9]</sup>。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 具有正交结构,空间群为 Cmca<sup>[10]</sup>。每个晶胞中共有 48 个原子,其中 16 个 Fe 原子,32 个 Si 原子,晶格常数  $a=9.863 \text{ \AA}$ ,  $b=7.791 \text{ \AA}$ ,  $c=7.833 \text{ \AA}$ 。Chai 等<sup>[11]</sup>的计算结果表明, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 属于间接带隙半导体,其带隙宽度为 0.70 eV。未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能较差,最高 ZT 仅为 0.0007(450 K)<sup>[12-14]</sup>。在 Fe 位掺杂钴(Co)<sup>[15-16]</sup>、镍(Ni)<sup>[15, 17]</sup>、铂(Pt)<sup>[18]</sup>、锰(Mn)<sup>[19-20]</sup>、铬(Cr)<sup>[21-22]</sup>和铱(Ir)<sup>[14]</sup>等元素可以提升  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能。 $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ (M=Mn, Cr, Co, Ni, Pt, Ir)中, Mn 和 Cr 是 p 型掺杂元素: Mn 掺杂量  $x=0.10$  时, ZT 在 1040 K 达到最高(0.21)<sup>[19]</sup>; Cr 掺杂量  $x=0.05$  时, ZT 在 750 K 达到最高(0.04)<sup>[22]</sup>。Co、Ni、Pt 和 Ir 是 n 型掺杂元素: Co 掺杂量  $x=0.05$  时, ZT 在 940 K 达到最高(0.25)<sup>[16]</sup>; Ni 掺杂量  $x=0.001$  时, ZT 在 600 K 达到最高(0.019)<sup>[17]</sup>; Pt 掺杂量  $x=0.03$  时, ZT 在 847 K 达到最高(0.14)<sup>[18]</sup>。本课题组<sup>[14]</sup>前期研究结果表明,在

Fe 位中引入 Ir, 所制备的  $\text{Fe}_{0.84}\text{Ir}_{0.16}\text{Si}_2$  的 ZT 达到了目前  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 掺杂体系的最高值, 约 0.6(1000 K)。

除 Fe 位外, 在 Si 位掺杂铝(Al)和磷(P)等元素也可以提升  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能。Du 等<sup>[12]</sup>制备了一系列 Al 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 化合物, 发现 Al 在 Si 位的掺杂极限约为 0.04。当高于此极限时, 材料中会出现  $\epsilon$ -FeSi 第二相。在 850 K 时, Al 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 化合物的最高 ZT 可达 0.18。与 Al 相比, 由于 P 的熔沸点与 Fe 和 Si 相差较大, P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 在半导体薄膜中的研究相对较多<sup>[23-24]</sup>, 而块体热电材料的研究较少。为了避免 P 的低熔沸点导致的挥发问题, Ito 等<sup>[25]</sup>在电弧熔炼的基础上引入球磨, 制备了一系列 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的块体化合物: 按照  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0\sim0.10$ )的化学计量比, 首先采用电弧熔炼法制备 Fe-Si 化合物, 然后通过球磨法引入相应比例的 P, 最后通过热压烧结实现致密化。当 P 掺杂量  $x=0.02$  时, ZT 达到最大, 约为 0.03(672 K)。虽然 Ito 等的方法避免了直接采用电弧熔炼引起的 P 挥发, 但是仍然出现了大量的第二相 SiP 和  $\epsilon$ -FeSi, 使其热电性能远低于其它元素掺杂的 n 型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>。因此, 如果能够进一步优化合成工艺, 减少甚至消除第二相, 则有望显著提升 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 化合物的热电性能。

为了减少 P 的挥发, 本工作选用感应熔炼法, 制备了一系列  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )化合物, 探究了 P 在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中的掺杂极限, 并系统研究了 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能。此外, 本工作还对比了在相同掺杂量下, 掺杂 P、Co 和 Ir(均为 n 型掺杂元素)的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 化合物的热电性能, 旨在揭示它们之间的差异。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

按照化学式  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )各元素的化学计量比称取 Fe(颗粒, 纯度 99.98%, Alfa

Asear)、Si(颗粒, 纯度 99.999%, Alfa Asear)以及 P(红磷, 块体, 纯度 99.999%, Alfa Asear)的单质原料。将原料置于氮化硼处理的石墨坩埚中, 然后放入感应熔炼设备的炉腔内。熔融时电流缓慢增加至 25 A, 熔融三次以保证样品均匀。冷却后, 铸锭在玛瑙研钵中研磨成粉末, 然后装入直径为 10 mm 的石墨模具中。利用放电等离子体烧结技术在 1173 K、65 MPa 条件下将样品烧结成块体, 保温 10 min。烧结后的块体在干净的石英管中真空封装, 放入管式炉中进行退火热处理, 确保相变顺利进行<sup>[26]</sup>, 以  $100\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  的速率升温到 1173 K, 保温 120 h 后随炉冷却至室温。

为进一步分析同为 n 型的 Co、Ir 和 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 热电性能的差异, 本研究采用与 P 掺杂相同的工艺来制备  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06$ ), 并采用类似 P 掺杂的工艺来制备  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Si}_2$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06$ )<sup>[14]</sup>。

## 1.2 材料的物相表征

采用 X 射线衍射技术(XRD, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ , Rigaku D/max 2550V)对样品的晶体结构进行表征。实验过程中, 温度保持在室温, 扫描范围和速率分别设定为  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$  和  $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。此外, 采用配备有能量色散 X 射线谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Supra 55)表征样品的微观形貌和成分元素分布。

## 1.3 材料的热电性能表征

采用四探针法在 ZEM-3(Ulvac-Riko)设备上同时测量样品的电导率和 Seebeck 系数, 测试温度设置为 300~900 K。利用公式  $\kappa = DC_p d$  计算热导率, 其中  $D$  为热扩散系数, 采用激光热导仪(LFA457, Netzsch)测量获得; 热容  $C_p$  则利用杜隆-珀蒂定律估算得到; 样品的密度  $d$  通过阿基米德排水法测量得到。此外, 样品的室温霍尔载流子浓度  $n_H$  和霍尔迁移率  $\mu_H$  通过 AC/DC 霍尔测试系统(Lake Shore 8404)获得。通过超声波测量系统(UMS-100)采集室温声速  $v$ , 其中横波和纵波频率分别为 5 和 10 MHz。低温(5~300 K)热电参数通过综合物性测量系统(PPMS, Quantum design)获得。

# 2 结果与讨论

## 2.1 材料的物相分析

图 1(a)是 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的室温粉末 XRD 图谱, 从图中可以看出,  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04$ ) 的衍射峰均对应于图 1(b)正交结构  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的 PDF(#71-0642)卡片。当 P 的掺杂量  $x=0.06$  时, XRD 图谱显示出少

量对应于第二相  $\epsilon$ -FeSi 的衍射峰, 表明 P 在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中的掺杂极限在 0.04 左右。进一步通过 SEM 表征分析样品的微观形貌和成分, 结果如图 2 所示。当  $x<0.06$  时, Fe、Si 和 P 元素基本均匀分布, 没有元素富集或第二相产生。然而, 当  $x=0.06$  时,  $\text{FeSi}_{1.94}\text{P}_{0.06}$  中出现两种不同的衬度, 大面积的灰色衬度代表主相  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 少量的白色衬度代表与 XRD 结果一致的第二相  $\epsilon$ -FeSi。以上结果表明, 通过感应熔炼法制备的 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中, P 在 Si 位的掺杂极限约为 0.04。

上述结果与同样在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的 Si 位掺杂 Al 的掺杂极限一致。在本课题组的前期工作中, 利用第一性原理计算了掺杂元素 Al 和 P 在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中的缺陷形成能, 计算结果表明两者的缺陷形成能相近<sup>[14]</sup>。因此, 理论上 P 和 Al 在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中的掺杂极限应该相当, 这与本研究的实验结果相符。

## 2.2 材料的热电性能分析

图 3(a)为  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的电导率随温度的变化曲线, 从图中可以看出, 当  $x=0\sim 0.04$  时, 电导率随 P 掺杂量增加而增加。P 掺杂量仅为  $x=0.02$  时, 室温电导率就达到了  $1.66\times 10^3\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 与  $x=0$  相比(室温电导率约  $30\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ), 提高了约三个数量级。然而, 当  $x=0.06$  时, 电导率相比  $x=0.04$  仅有微弱提高, 这可能是杂质第二相的影响。从载流子浓度变化可知, 相较于未掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ( $\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ )<sup>[14]</sup>, P 掺杂样品的载流子浓度得到了大幅提升( $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ )。综上, P 掺杂可以提升  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的载流子浓度, 进而提高电导率, 表明 P 是一个有效的掺杂元素。

图 3(b)为  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的 Seebeck 系数随温度的变化曲线。图中所有样品的 Seebeck 系数均为负值, 表明电子是主要的载流子。此外, 随着 P 掺杂量增大, 样品的 Seebeck 系数逐渐下降, 这可能是载流子浓度增大导致的<sup>[2, 27]</sup>。从图 3(b)还可以看出,  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06$ ) 的 Seebeck 系数在约 750 K 时开始显著下降, 而且图 3(a)中对应样品的电导率在 750 K 以上明显上升, 因此推测 750 K 可能是样品的本征激发温度。

同为 n 型的 Co、Ir 和 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的 Seebeck 系数绝对值如图 3(c)所示, P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的 Seebeck 系数绝对值明显高于 Co 和 Ir 掺杂的样品。通过测量 Co、Ir 和 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的室温载流子浓度(图 3(d)), 发现在相同掺杂量下, Co 和 Ir 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的载流子浓度相近, 且远高于 P 掺杂样品的载流子浓度。这表明: (1)三者 Seebeck 系数的差异主要源于载流子浓度的不同; (2)在这三种掺杂元素中, Co、Ir 相较于 P 更为有效, 这一点与理论计算结果(即 Co 和 Ir 具有

更低的缺陷形成能)一致。

图 3(e)是  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的功率因子随温度的变化曲线, 当  $x<0.06$  时, 随着 P 掺杂量增大, 功率因子逐渐增大, 而当  $x=0.06$  时, 功率因子略微下降, 这可能是第二相  $\epsilon\text{-FeSi}$  的影响。这进一步印证了之前的推论, P 在  $\beta\text{-FeSi}_2$  中的掺杂极限大约为 0.04。不同 n 型元素掺杂的  $\beta\text{-FeSi}_2$  的室温功率因子如图 3(f)所示,  $\text{FeSi}_{1.96}\text{P}_{0.04}$  的室温功率因子  $9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  仅次于  $\text{Fe}_{0.84}\text{Ir}_{0.16}\text{Si}_2$  的  $9.8 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。因为 P 的价格远低于贵金属 Ir, 所以相较于 Ir 掺杂, P 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的热电材料在工业生产成本上展现出更显著的竞争优势。

$\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的总热导率随温

度的变化曲线如图 4(a)所示, 在整个测温区间, 所有样品的总热导率随温度上升呈整体下降趋势。在 300 K, 样品的总热导率从  $19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $x=0$ ) 降至  $11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $x=0.04$ )。然而, 随着温度上升, 在  $x=0.02\sim 0.06$  的样品中, 总热导率下降的幅度逐渐减小, 甚至在高温区域(900 K 附近),  $x=0.02\sim 0.06$  样品的总热导率和  $x=0$  样品的热导率相当。为进一步分析 P 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的热导率变化, 采用  $\kappa_{\text{L}}=\kappa-L\sigma T$  公式计算其晶格热导率, 其中  $L$  为洛伦兹常数, 可通过经验公式  $L=1.5+e^{-|S|/116}$  获得<sup>[28]</sup>。计算结果如图 4(b)所示, 从整个测试温度范围来看, 晶格热导率与总热导率(图 4(a))之间的差异并不大, 表明 P 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的总热导率主要由晶格热导率贡献。

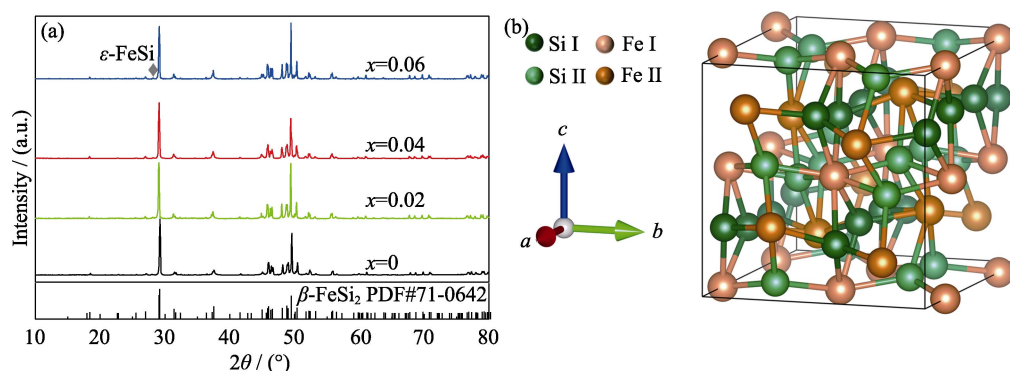


图 1 (a)  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的室温 XRD 图谱和 (b)  $\beta\text{-FeSi}_2$  的晶体结构示意图

Fig. 1 (a) Room-temperature XRD patterns of  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) and (b) crystal structure of  $\beta\text{-FeSi}_2$

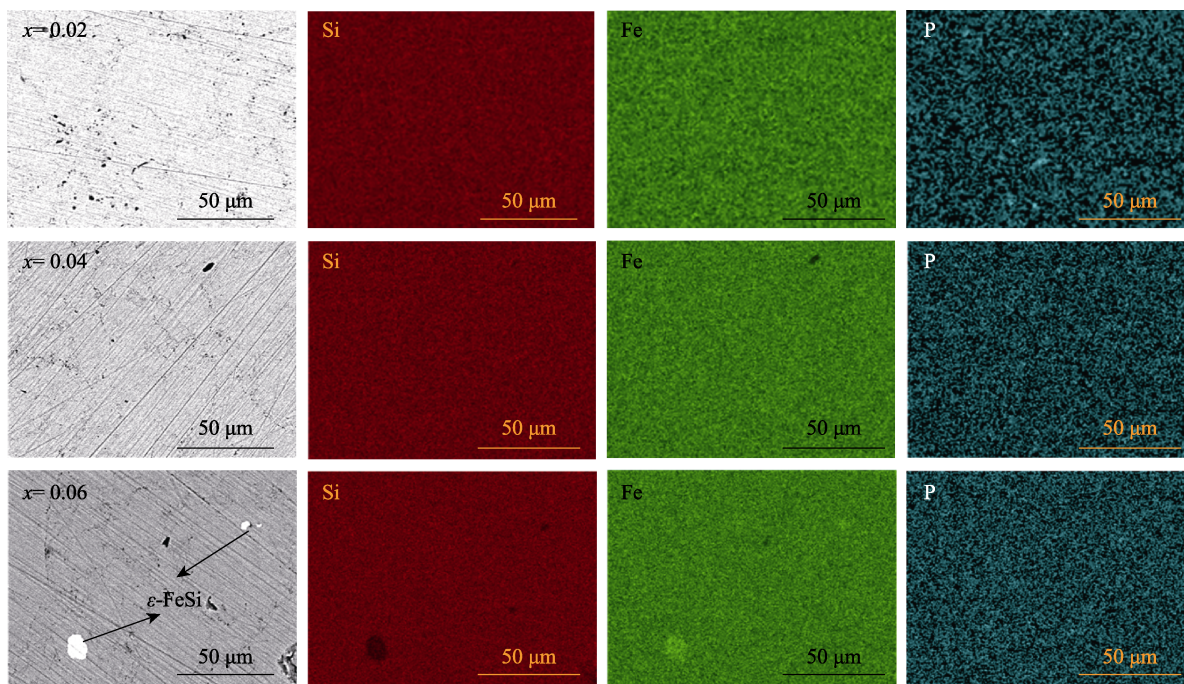


图 2  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06$ ) 的 SEM 照片和对应的 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images of as-synthesized  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06$ ) and corresponding EDS elemental mappings



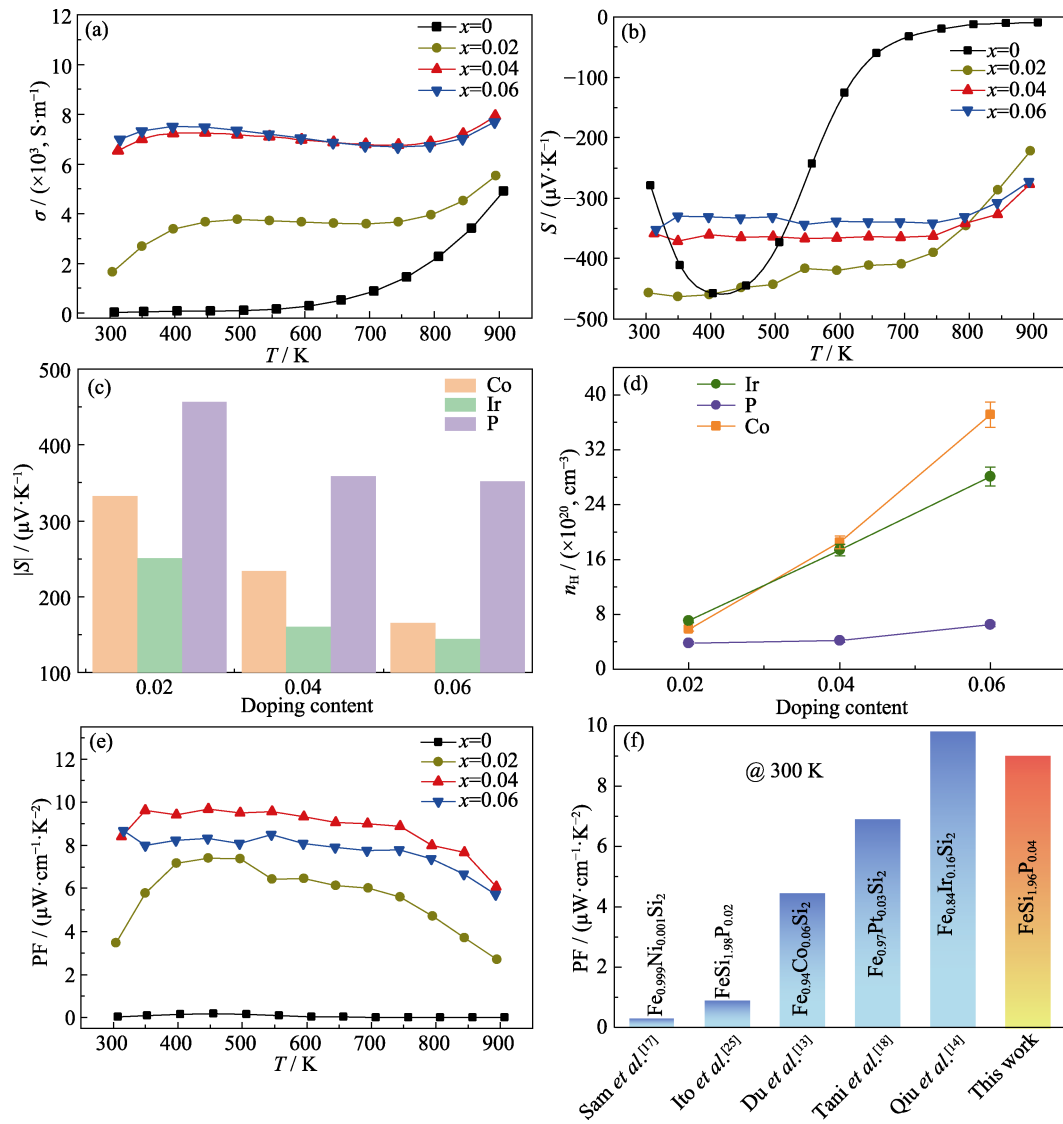


图 3 样品的电输运性能

Fig. 3 Electrical transport properties of samples

(a, b) Temperature dependences of electrical conductivity  $\sigma$  (a) and Seebeck coefficient  $S$  (b) for as-synthesized  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ); (c, d) Comparison of the absolute values of Seebeck coefficients  $|S|$  (c) and carrier concentrations  $n_H$  (d) for Co-, Ir- and P-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> at 300 K; (e) Temperature dependence of power factor PF for as-synthesized  $\text{FeSi}_{2-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ); (f) Comparison of room-temperature power factor PF for various n-type doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [13-14, 17-18, 25]. Colorful figures are available on website

利用德拜模型<sup>[29-31]</sup>拟合  $\text{FeSi}_{1.96}\text{P}_{0.04}$  的晶格热导率, 计算公式见式(1):

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v_{\text{avg}}} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \tau_C \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1)$$

其中,  $x = \hbar \omega / k_B T$ ,  $\omega$  是声子频率 (THz),  $\hbar$  是简约普朗克常量 ( $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $k_B$  是玻尔兹曼常数 ( $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $v_{\text{avg}}$  和  $\Theta_D$  分别是平均声速和德拜温度。在拟合过程中,  $\text{FeSi}_{1.96}\text{P}_{0.04}$  的平均声速和德拜温度分别为  $5440 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $698 \text{ K}$ 。鉴于掺杂后的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 体系中载流子浓度能够达到  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 并且电声散射在室温及以上对降低晶格热导率也起到了作用<sup>[32-33]</sup>, 本研究将电声散射对晶格热导率的影响

纳入考量。弛豫时间  $\tau_C$  根据式(2)可得:

$$\tau_C^{-1} = \frac{v_{\text{avg}}}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\Theta_D/3T} + C\omega^2 \quad (2)$$

其中,  $L$  是晶粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ),  $A$ 、 $B$  和  $C$  分别代表不同的拟合参数。式(2)等号右边每一项依次分别代表晶界散射(B), 点缺陷散射(PD), U 过程散射(U)以及电声散射(EP)。拟合参数见补充材料表 S1。图 4(c)中理论计算结果与实验测试结果吻合, 表明德拜模型可以描述 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的晶格热导率。此外, 德拜模型的拟合结果表明在 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中, 点缺陷散射对降低晶格热导率的贡献最大。

图 4(d)为 Co、Ir 和 P 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的室温晶格热导率, 在相同的掺杂量下, P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的室

温晶格热导率最高。鉴于 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的晶格热导率主要来自于点缺陷散射, 本研究进一步采用 Callaway 模型<sup>[31, 34-35]</sup>拟合分析制备工艺相同的 Co 和 P 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 以寻找它们之间的差异, 结果如图 4(e, f)所示。在掺杂量相同的条件下, P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的 Callaway 模型计算值与实验值相差较小, 而 Co 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的相应数值则相差较大。鉴于 Co 和 P 掺杂具有相同的合成工艺, 晶界散射对晶格热导率的影响相近, 而 Callaway 模型只考虑了 U 过程和点缺陷散射。因此, 与 P 掺杂相比, Co 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶格热导率的实验值大幅低于 Callaway 模型计算值, 其现象主要来源于电声散射。由于电声散射主要和载流子浓度相关<sup>[33, 36]</sup>, 而 Co 和 Ir 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的载

流子浓度较高(图 3(d)), 所以其具有较强的电声散射, 这很好地解释了为什么它们的室温晶格热导率远低于 P 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>。虽然 Co、Ir 和 P 掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 都属于 n 型, 但三者载流子浓度的差异不仅影响电性能, 还通过电声散射影响了晶格热导率。这也为进一步降低 P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热导率提供了思路, 即提高载流子浓度, 增强电声散射效应。

图 5(a)是 FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 的 ZT 随温度的变化曲线, 随着掺杂量增大( $x=0\sim 0.04$ ), ZT 也随之上升。在 850 K,  $x=0.04$  时, ZT 达到最大值, 约为 0.12。然而, 在相同温度下, 当  $x=0.06$  时, ZT 略微下降, 这个结果与功率因子随 P 掺杂量变化的趋势一致, 可能与第二相的出现有关。在热电材料

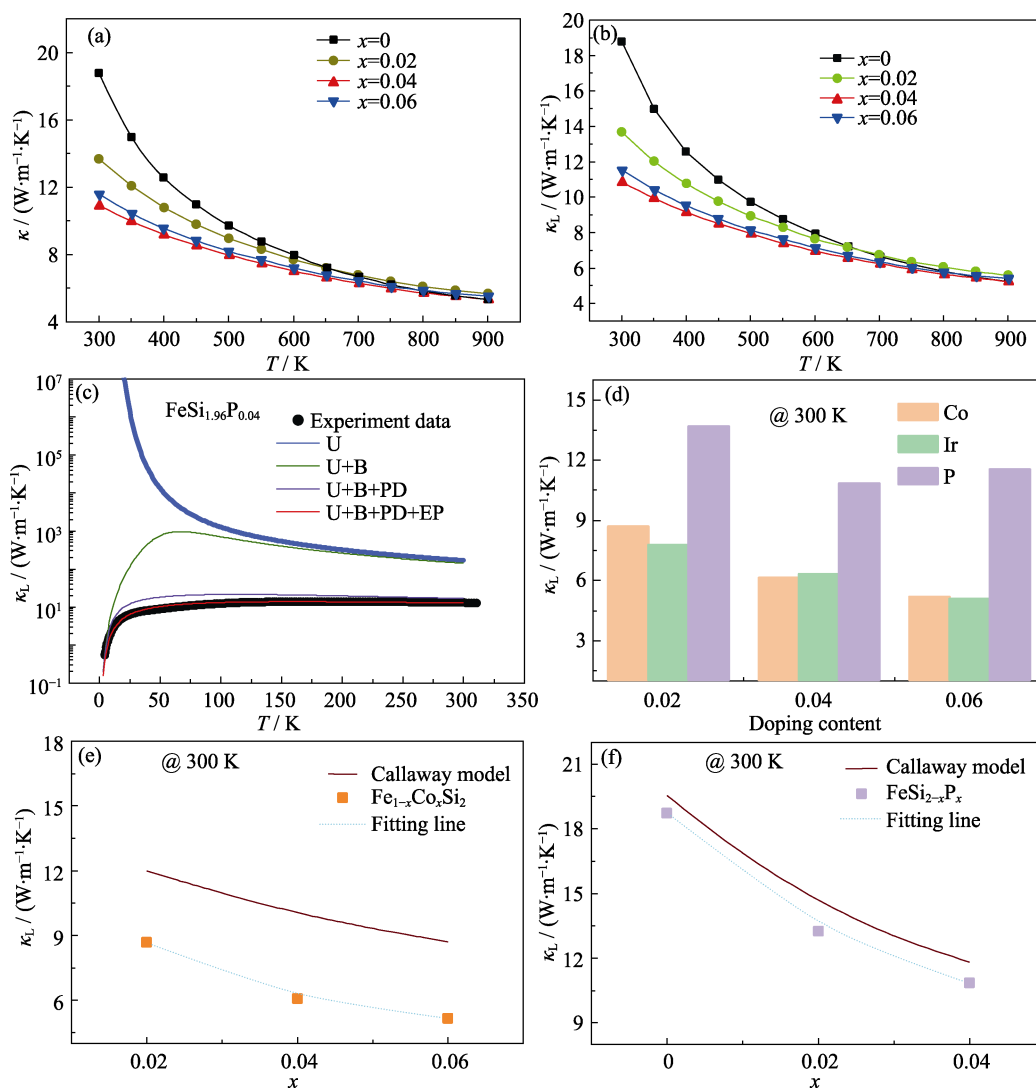


图 4 样品的热输运性能

Fig. 4 Thermal transport properties of samples

(a, b) Temperature dependences of total thermal conductivity  $\kappa$  (a) and lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  (b) for as-synthesized FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ); (c) Temperature dependence of the experimental and Debye model calculated lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  for as-synthesized FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub> (U: Umklapp process; B: grain-boundary scattering; PD: point-defect scattering; EP: phonon-electron scattering); (d) Comparison of room temperature lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  for Co-, Ir-, and P-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> at the same doping content; (e, f) Room-temperature lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  as a function of the doping content of Co-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (e) and P-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (f), in which the solid square symbols represent the experimental data, while the red solid lines denote the Callaway model; Colorful figures are available on website

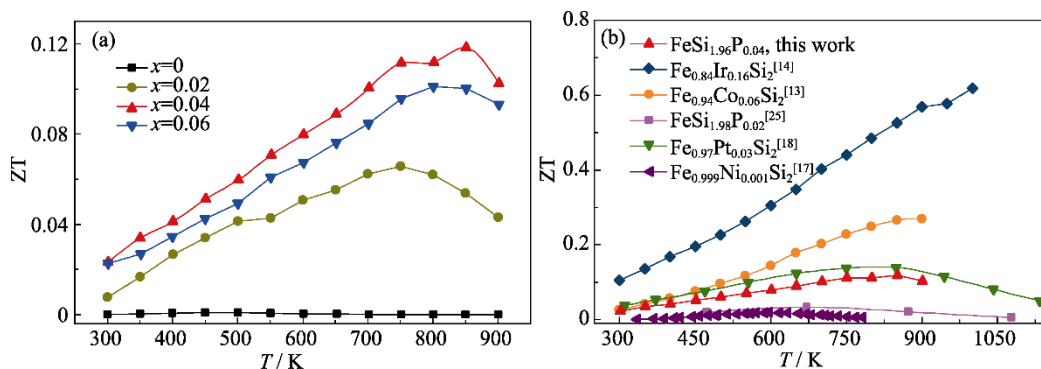


图5 样品的总热电性能

Fig. 5 Overall thermoelectric performance of samples

(a) Temperature dependence of ZT for as-synthesized FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06); (b) Comparison on ZT values of various n-type doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub><sup>[13-14, 17-18, 25]</sup>

研究中,许多报道都指出第二相会导致热电性能恶化<sup>[37-41]</sup>。因此,利用掺杂来优化 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的热电性能时,必须尽可能避免产生第二相。与已报道的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的n型掺杂元素相比(图5(b)),本研究通过感应熔炼法制备的P掺杂样品并没有达到n型元素 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>掺杂体系的最高ZT。但是,与已报道的P掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相比,本研究采用的合成方法减少了第二相的产生,其ZT是以往报道值的4倍。

### 3 结论

本研究通过感应熔炼法制备了一系列FeSi<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06)热电材料,XRD和SEM结果表明P的掺杂极限在0.04附近。相较于未掺杂的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>,P掺杂通过提高载流子浓度和引入点缺陷散射等方式优化了材料的热电性能。在x=0.04时,其室温功率因子可达 $9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,仅次于Fe<sub>0.84</sub>Ir<sub>0.16</sub>Si<sub>2</sub>。且在850 K时,FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub>的ZT最高为0.12,远高于之前的报道值。此外,相较于其他n型掺杂元素(Co和Ir),P掺杂样品的载流子浓度较低,电声散射效应较弱,热导率相对较高,整体热电性能并不突出,在n型 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>掺杂体系中处于中等水平。若能提高P掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的载流子浓度,并且增强电声散射效应,其热电性能有望得到进一步优化。

#### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240012> 查看。

#### 参考文献:

[1] 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.

- [2] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105.
- [3] WU Z, HU Z. Perspective—powerful micro/nano-scale heat engine: thermoelectric converter on chip. *ECS Sensors Plus*, 2022, **1**(2): 023402.
- [4] ZHU T, LIU Y, FU C, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1605884.
- [5] LIU Y, ZAMANIPUR Z, VASHAEE D. Economical FeSi<sub>2</sub>-SiGe composites for thermoelectric power generation. 2012 IEEE Green Technologies Conference, Tulsa, 2012.
- [6] MAKITA Y, OOTSUKA T, FUKUZAWA Y, et al.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> as a Kankyo (environmentally friendly) semiconductor for solar cells in the space application. *SPIE Proceedings: Photonics for Solar Energy Systems*, Strasbourg, 2006.
- [7] CABALLERO-CALERO O, ARES J R, MARTÍN-GONZÁLEZ M. Environmentally friendly thermoelectric materials: high performance from inorganic components with low toxicity and abundance in the earth. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, **5**(11): 2100095.
- [8] ITO M, NAGAI H, ODA E, et al. Thermoelectric properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with B<sub>4</sub>C and BN dispersion by mechanical alloying. *Journal of Materials Science*, 2002, **37**(13): 2609.
- [9] LAILA A, NANKO M, TAKEDA M. Upgrade recycling of cast iron scrap chips towards  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thermoelectric materials. *Materials*, 2014, **7**(9): 6304.
- [10] DUSAUSOY Y, PROTAS J, WANDJI R, et al. Structure cristalline du disiliciure de fer, FeSi<sub>2</sub> $\beta$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1971, **27**(6): 1209.
- [11] CHAI J, MING C, DU X, et al. Thermodynamics, kinetics and electronic properties of point defects in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(20): 10497.
- [12] DU X, QIU P, CHAI J, et al. Doubled thermoelectric figure of merit in p-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> via synergistically optimizing electrical and thermal transports. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(11): 12901.
- [13] DU X, HU P, MAO T, et al. Ru alloying induced enhanced thermoelectric performance in FeSi<sub>2</sub>-based compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(35): 32151.
- [14] QIU P, CHENG J, CHAI J, et al. Exceptionally heavy doping boosts the performance of iron silicide for refractory thermoelectrics. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(18): 2200247.
- [15] TANI J I, KIDO H. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 1998, **84**(3): 1408.
- [16] TANI J I, KIDO H. Thermoelectric properties of  $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**(5R): 3236.

- [17] SAM S, ODAGAWA S, NAKATSUGAWA H, *et al.* Effect of Ni substitution on thermoelectric properties of bulk  $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.03$ ). *Materials*, 2023, **16**(3): 927.
- [18] TANI J I, KIDO H. Thermoelectric properties of Pt-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(10): 5810.
- [19] TANI J I, KIDO H. Thermoelectric properties of Mn-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109**(1270): 557.
- [20] CHEN H Y, ZHAO X B, LU Y F, *et al.* Microstructures and thermoelectric properties of Fe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub>Si<sub>x</sub> alloys prepared by rapid solidification and hot pressing. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(10): 6621.
- [21] TANI J I, KIDO H. Electrical properties of Cr-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**(5R): 2717.
- [22] KIM S W, CHO M K, MISHIMA Y, *et al.* High temperature thermoelectric properties of p- and n-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with some dopants. *Intermetallics*, 2003, **11**(5): 399.
- [23] EHARA T, NAITO S, NAKAGOMI S, *et al.* Phosphorous doping in beta-irondisilicide by co-sputtering method. *Materials Letters*, 2002, **56**(4): 471.
- [24] EHARA T, NAKAGOMI S, KOKUBUN Y. Preparation of phosphorous dope beta-irondisilicide thin films and application for devices. *Solid-State Electronics*, 2003, **47**(2): 353.
- [25] ITO M, NAGAI H, ODA E, *et al.* Effects of P doping on the thermoelectric properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2002, **91**(4): 2138.
- [26] GOLDBECK O K. Fe-Si Iron-Silicon//IRON-Binary Phase Diagrams. Heidelberg: Springer, 1982: 136.
- [27] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, *et al.* High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(6): 1701797.
- [28] KIM H S, GIBBS Z M, TANG Y L, *et al.* Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 2015, **3**(4): 041506.
- [29] CALLAWAY J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*, 1959, **113**(4): 1046.
- [30] LIU H, YANG J, SHI X, *et al.* Reduction of thermal conductivity by low energy multi-Einstein optic modes. *Journal of Materiomics*, 2016, **2**(2): 187.
- [31] SHEN J J, FANG T, FU T Z, *et al.* Lattice thermal conductivity in thermoelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 260.
- [32] ZHOU Z Z, YAN Y C, YANG X L, *et al.* Anomalous lattice thermal conductivity driven by all-scale electron-phonon scattering in bulk semiconductors. *Physical Review B*, 2023, **107**(19): 195113.
- [33] ZHU T, YU G, XU J, *et al.* The role of electron-phonon interaction in heavily doped fine-grained bulk silicons as thermoelectric materials. *Advanced Electronic Materials*, 2016, **2**(8): 1600171.
- [34] QIN Y T, QIU P F, SHI X, *et al.* Thermoelectric properties for CuInTe<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) solid solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(11): 1171.
- [35] XIE H, SU X, ZHENG G, *et al.* The role of Zn in chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>: enhanced thermoelectric properties of Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeS<sub>2</sub> with *in situ* nanoprecipitates. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(3): 1601299.
- [36] YANG J, MORELLI D T, MEISNER G P, *et al.* Influence of electron-phonon interaction on the lattice thermal conductivity of Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 2002, **65**(9): 094115.
- [37] NAGAI H, TAKAMATSU T, IJIMA Y, *et al.* Effects of Ge substitution on thermoelectric properties of CrSi<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, **55**(11): 111801.
- [38] ZHOU A J, ZHU T J, ZHAO X B, *et al.* Improved thermoelectric performance of higher manganese silicides with Ge additions. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(9): 2002.
- [39] DU R, ZHANG G, HAO M, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of Mg-doped AgSbTe<sub>2</sub> by inhibiting the formation of Ag<sub>2</sub>Te. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(7): 9508.
- [40] WANG Y, ZHANG X, LIU Y, *et al.* Optimizing the thermoelectric performance of p-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> by Sn doping. *Vacuum*, 2020, **177**: 109388.
- [41] LI J C, LI D, QIN X Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of p-type SnSe doped with Zn. *Scripta Materialia*, 2017, **126**: 6.



补充材料:

P 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 材料的制备与热电输运性能

程 俊<sup>1,2</sup>, 张家伟<sup>1,2</sup>, 仇鹏飞<sup>1,2,3</sup>, 陈立东<sup>1,2</sup>, 史 迅<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3. 中国科学院大学 杭州高等研究院, 化学与材料科学学院, 杭州 310024)

表 S1 FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub> 的晶格热导率拟合参数  
Table S1 Parameters used to fit the lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  of FeSi<sub>1.96</sub>P<sub>0.04</sub>

Fitting parameter	FeSi <sub>1.96</sub> P <sub>0.04</sub>
$L/\mu\text{m}$	3
$A/(\times 10^{-41}, \text{s}^3)$	0.09
$B/(\times 10^{-18}, \text{s} \cdot \text{K}^{-1})$	0.48
$C/(\times 10^{-15}, \text{s}^{-1})$	0.08
$R^2$	0.99642
$\chi^2$	0.06560