

多元素掺杂优化 SnTe 的热电性能

苏浩健^{1,2}, 周敏¹, 李来风¹

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 低温科学与技术重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 热电材料可实现热能和电能直接相互转换, 在温差发电和半导体制冷领域具有广阔的应用前景。SnTe 作为 PbTe 的无毒同族类似物, 是一种极具潜力的中温区热电材料。本研究采用超重力场辅助燃烧合成(HG-CS)技术, 结合放电等离子体烧结(SPS)制备多元素掺杂的 SnTe 基热电材料, 系统研究了多元素掺杂对 SnTe 热电性能的影响规律和作用机制。在 SnTe 的阳离子位引入等价离子 Ge^{2+} 和 Pb^{2+} , 阴离子位引入 S^{2-} 和 Se^{2-} , 多元素掺杂引起大量晶格畸变点缺陷。同时, 在超重力场下快速凝固带来的塑性变形引入了应力场和大量位错, 从而形成了多级微观结构缺陷, 强烈散射中高频声子, 室温热导率从 $7.28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (未掺杂 SnTe) 大幅下降到 $2.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$), 在 873 K 时, 其最小热导率仅为 $1.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这些微结构缺陷散射声子的同时也散射载流子, 导致载流子迁移率和电导率降低。值得一提的是, 掺杂使 SnTe 的带隙减小, Seebeck 系数提高, 因此掺杂后材料的功率因子仍保持较高值。实验得到 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$ 的最大热电优值(ZT)达到 1.02(873 K), 与未掺杂的 SnTe 相比得到大幅提高。

关键词: 碲化锡; 热电材料; 熵工程; 超重力场辅助燃烧合成

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1159-08

Optimization of Thermoelectric Properties of SnTe via Multi-element Doping

SU Haojian^{1,2}, ZHOU Min¹, LI Laifeng¹

(1. Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Thermoelectric materials can realize the direct conversion of heat and electric energy, and have broad application prospects in the fields of thermoelectric power generation and semiconductor refrigeration. Both SnTe and PbTe thermoelectric materials belong to the IV–VI group, and have the same NaCl-type crystal structure, but SnTe possesses poor thermoelectric properties. In this work, SnTe-based thermoelectric materials were prepared by a fast method, known as self-propagating high-temperature synthesis under high-gravity field (HG-CS) combined with spark plasma sintering (SPS). The effect and mechanism of multi-element doping on the thermoelectric properties of SnTe compounds were also studied. Multi-element doping, equivalent ions Ge^{2+} and Pb^{2+} in cation of SnTe and anionic S^{2-}

收稿日期: 2024-02-02; 收到修改稿日期: 2024-04-23; 网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 低温科学与技术重点实验室课题(CRYO20230203); 国家自然科学基金(51872299)

Funding of Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology (CRYO20230203); National Natural Science Foundation of China (51872299)

作者简介: 苏浩健(1995–), 男, 博士研究生. E-mail: suhaojian19@mails.ucas.ac.cn

SU Haojian (1995–), male, PhD candidate. E-mail: suhaojian19@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 周敏, 研究员. E-mail: mzhou@mail.ipc.ac.cn

ZHOU Min, professor. E-mail: mzhou@mail.ipc.ac.cn

and Se^{2-} , causes a large number of lattice distortion point defects. At the same time, rapid solidification under the supergravity field brings about plastic deformation and introduces a stress field and a large number of dislocations, which results in the formation of multilevel microstructural defects and strong scattering of medium- and high-frequency phonons. As a result, the room-temperature thermal conductivity decreases dramatically from $7.28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (undoped SnTe) to $2.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$), with a minimum thermal conductivity of only $1.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 873 K. These microstructural defects scatter phonons and carriers, leading to a decrease in carrier mobility and conductivity. It is worth mentioning that doping decreases the bandgap of SnTe and increases the Seebeck coefficient, so that the power factor PF of the doped material remains at a high value. Finally, the peak thermoelectric figure of merit ZT of $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$ sample is greatly improved to 1.02 (873 K).

Key words: tin telluride; thermoelectric material; entropy engineering; combustion under high-gravity field

热电转换是通过 Seebeck 效应或 Peltier 效应实现热能和电能直接相互转化的新型能源技术, 具有无需机械运动部件、无有害气体排放、可靠性高、寿命长等特点, 可用于航空航天领域的放射性同位素温差发电电源(RTG)、工业余热发电、半导体冰箱制冷、5G 芯片制冷、精密电子精确控温等领域^[1-3]。热电转换效率是评价其性能的重要指标, 主要取决于热电材料的无量纲热电优值 ZT:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

式中, S 是材料的 Seebeck 系数; σ 是电导率; κ 是热导率(由载流子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_L 组成); T 为绝对温度^[4-5]。理想的热电材料具有高的 Seebeck 系数, 高的 σ , 以及低的 κ 。构成 ZT 的这三个参数相互制约, 单独追求一个参数增大或减小往往会引起其它参数发生非协同变化, 这也是 ZT 难以持续提升的根本原因。 κ_L 是唯一相对独立的参数。近年来, 形成了固溶合金化、结构纳米化等^[6-7]降低 κ_L 的理论, 但仅仅通过降低 κ_L 来提高 ZT 的效果有限。研究人员又提出了诸如“电子晶体-声子玻璃”、声子共振散射、类液体效应、熵工程等电热运输解耦新机制^[8-10], 在降低 κ_L 的同时, 保持甚至提高电性能, 实现热电性能的协同调控。

PbTe 是性能最优异的中温区(500~900 K)热电材料之一, 但 Pb 元素有毒, 制约了其进一步应用^[11-12]。SnTe 和 PbTe 材料同属 IV-VI 族化合物^[13-15], 具有相似的 NaCl 型晶体结构和双价带结构, 室温下禁带宽度为 0.18 eV, 是一种窄带隙半导体。未掺杂 SnTe 的本征 Sn 空位浓度很高, 呈现重掺杂 p 型半导体特性。高的载流子浓度($10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)抑制了其本征 Seebeck 系数。同时, 轻重价带间的带隙较大($\sim 0.3 \text{ eV}$), 阻碍了重价带对 Seebeck 系数的贡献。此外, 与 Pb 元素($M=207.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)相比, Sn 元素($M=118.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)的

相对原子质量 M 较小, 因此 SnTe 的平均相对分子质量较低, κ_L 较高($>2.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ @ 300 K), 最终导致未掺杂的 SnTe 的热电性能远低于 PbTe。近年来, 针对以上问题, 科研人员提出了许多策略。例如, 通过 Mn、Mg、Hg、Cd、Ca 等掺杂改善 SnTe 的能带结构^[16-18], 从而优化 Seebeck 系数和功率因子。这些阳离子掺杂不仅提高了 SnTe 的禁带宽度, 还缩小了轻重价带间的带隙(即价带简并)。Kanatidis 课题组^[19]报道了共振态和能带简并共同作用对 SnTe 的影响。In 掺杂引入的共振态和 Cd 掺杂引入的价带简并共同作用, 提高了室温到高温整个温区的 Seebeck 系数和热电性能, 在 300~923 K 温区内的平均 ZT 提高至 0.5。此外, 通过缺陷工程, 如构造纳米结构或引入点缺陷等, 可有效降低 κ_L 。Pei 等^[20]制备的 $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{Cu}_2\text{Te})_x$ 固溶体中, 由于间隙 Cu 原子引起的强声子散射, 导致得到的 κ_L ($0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 接近 SnTe 非晶极限。Zhao 等^[21]在 $(\text{SnBi})\text{Te}$ 中原位析出 SrTe 第二相, 导致 κ_L 降低。目前, 对 SnTe 的研究普遍从单元掺杂发展为多元掺杂/化合, 通过各效应协同作用提升热电性能。其中, 熵工程是一种有效的手段, 它源于高熵合金的设计思想^[22]。对于热电材料, 高熵使合金内部无序度增加, 每个原子都可以看成是溶质原子, 合金内部的结构无序和晶格畸变程度加重, 导致声子散射增强、 κ_L 降低。此外, 熵增加使材料具有更高的宏观晶体对称性, 易于形成高度对称的晶体结构。在实空间和倒空间中都存在许多等效位点, 能够形成高简并的带边以及对称性相关的多能谷电子口袋, 这有助于提高材料的有效质量和 Seebeck 系数, 改善电学性能^[10]。2015 年, Shafeie 等^[23]发现 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金是一种潜在的高温热电材料, 在 1200 K 下 ZT 达到 0.08。随着熵增大, 载流子迁移率恶化, 这一直是高熵合金应用于热电领域的挑战。2018 年, Hu 等^[24]在 SnTe

的阳离子位引入了 Ge、Pb 和 Mn 元素, 设计了一系列 SnTe 基多组元化合物。虽然组元不是等摩尔的, 但熵却足以引发高熵合金的核心效应, 从而拉开了熵工程优化 SnTe 热电性能的序幕。熵增加提高了体系的能带简并度, 在相同载流子浓度下获得了更高的 Seebeck 系数; 同时, 在微结构方面, 引入了原子尺度点缺陷、线缺陷, 纳米尺度的应变簇和微米尺度的界面。最终获得了超低的 κ_{L} ($0.32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (900 K)), ZT 峰值达到 1.42。

目前, 对 SnTe 的研究以阳离子位掺杂为主, 对阴离子掺杂和阴阳离子位双掺杂的报道较少。本研究采用超重力场辅助燃烧合成(HG-CS)技术, 结合放电等离子体烧结(SPS)方法制备阴阳离子位双掺杂 SnTe 基热电材料, 系统研究了多元素掺杂/合金化对材料电、热输运性能的影响规律, 探讨了热电性能提升的物理机制。

1 实验方法

1.1 样品制备

根据化学式 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 称量高纯原料粉末 Sn(99.995%)、Te(99.999%)、Ge(99.999%)、Pb(99.95%)、Se(99.999%) 和 S(99.999%)。原料混合均匀后在 200 MPa 压力下冷压成坯, 密封于真空石英管内。

采用超重力燃烧合成方法制备样品(如图 1 所示)。将装有原料的石英管置于石墨容器内, 用化学炉(C+Ti)包围, 并在化学炉顶部安置点火钨丝(图 1(a))。图 1(b)为超重力设备示意图, 在离心机的一端放置石墨磨具, 另一端放置等量的配重。反应室抽真空 ($<100 \text{ Pa}$) 后, 启动超重力实验装置。钨线圈通电放电诱发反应进行, 设备稳定运行 10 s 后停机, 待样品冷却后取出。本研究中离心力半径 $r=0.280\sim 0.290 \text{ m}$, 超重力系数 $G=1000$ 。

将 HG-CS 的锭砸碎研磨后装入直径 20 mm 的石墨模具中, 在真空度小于 6 Pa 的条件下进行 SPS。烧结温度、压力和时间分别为 773 K、50 MPa 和 5 min。

1.2 表征与测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker, D8 Advance)在 40 kV 和 40 mA 的条件下表征材料的相结构。采用扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi, 4800)观察样品的断口形貌。采用透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社, JEM-2100F)分析样品的精细结构。利用公式 $\kappa = D\rho C_p$, 计算得到热导率 κ 。用激光导热仪(德国 NETSCH, LFA457)测试热扩散系数 D 。电阻率和 Seebeck 系数由热电材料测试系统(中国柯锐欧, CTA-3)测得。采用阿基米德排水法测量样品的密度 ρ 。通过 IV-VI 族化合物经验公式^[25-26]估算比热容 C_p :

$$C_p = 3.07 + 4.7 \times 10^{-4}(T - 300) \quad (1)$$

式中, T 为绝对温度, K。

2 结果与讨论

2.1 微观表征

图 2 为烧结样品 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 的 XRD 图谱。由图 2 可知, 样品的衍射峰与 NaCl 型面心立方结构的衍射峰对应(PDF#46-1210)。在检测范围内, 未发现杂峰, 说明所有掺杂元素均固溶于 SnTe。图 2(b)中, 随着 x 增大, 峰位逐渐向高衍射角偏移, 表明样品的晶格常数减小, 这是由于 S^{2-} (0.197 nm) 和 Se^{2-} (0.198 nm) 的半径小于 Te^{2-} (0.221 nm) 的半径。

为了探究样品的微观结构, 选取 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$ 样品进行 SEM 分析(图 3)。图 3(a, b)为烧结块体的断口形貌, 样品颗粒间连接紧密, 断面光滑。图 3(d)为(c)中标线位置

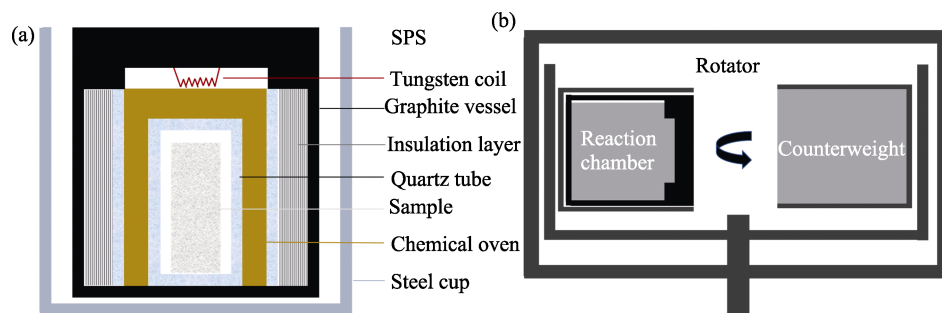


图 1 实验方法原理示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of preparative principles

(a) Raw material filling in the reaction chamber; (b) Equipment for high gravity field assisted combustion synthesis

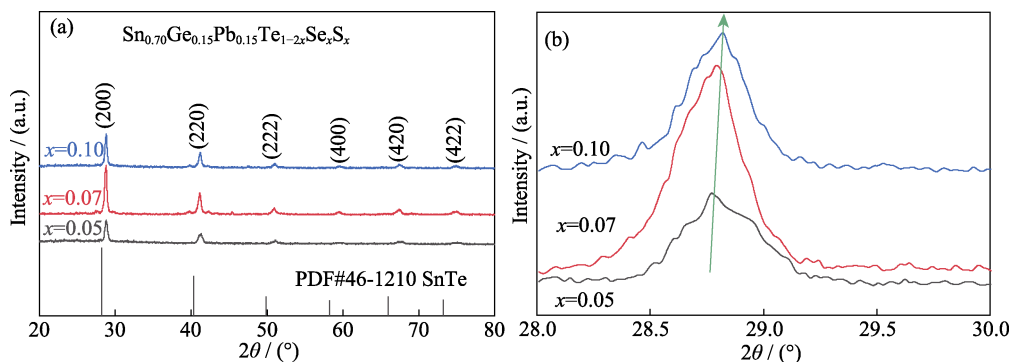


图 2 样品 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) samples
(b) Magnified patterns of $2\theta=28^\circ\sim30^\circ$

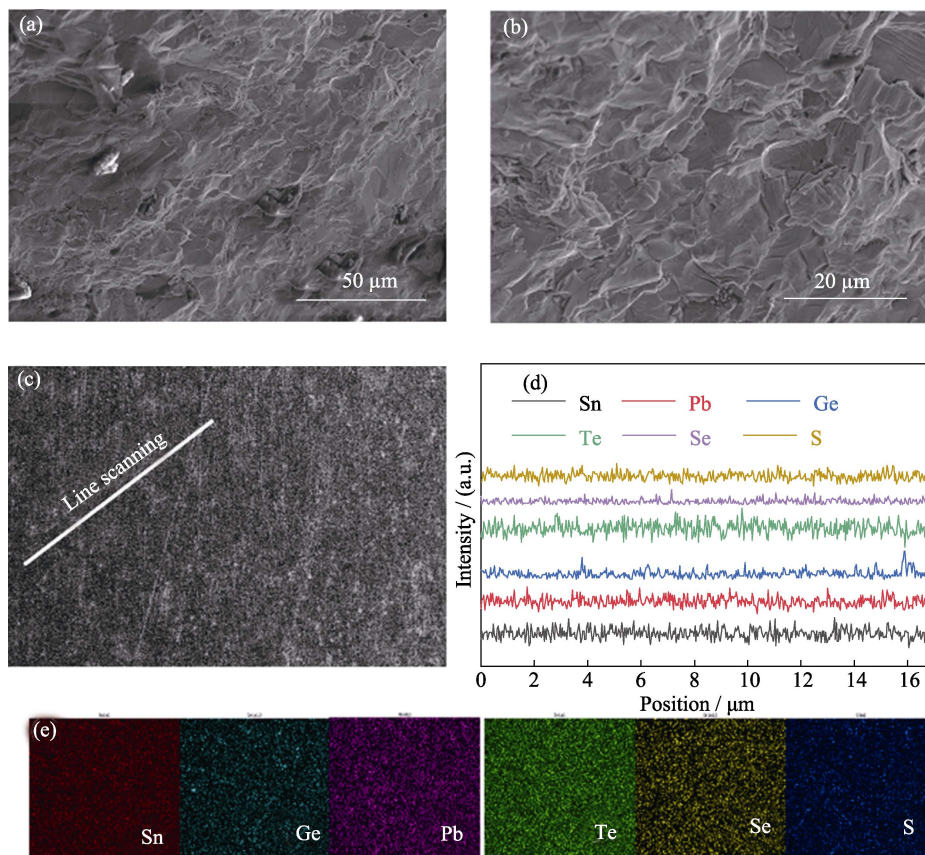


图 3 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$ 样品的(a~c)SEM 照片和(d~e)EDS 能谱结果
Fig. 3 (a-c) SEM images and (d-e) EDS spectra of $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$
Colorful figures are available on website

的线扫描结果, 图 3(e)为块体的 EDS 元素分布图, 结果表明 Ge、Pb、Se 和 S 元素均匀分布在 SnTe 基体中, 与 XRD 的结果吻合。

熵变 ΔS 是一个热力学函数, 被用来衡量系统的混乱程度, 表示为^[10]:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = -N_A k_B \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2)$$

式中, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), x_i 为组分 i 的摩

尔分数, N_A 为阿伏伽德罗常数, k_B 为玻尔兹曼常数。

当 $\Delta S > 1.5R$ 时, 材料为高熵合金; 对于传统的低熵合金, $\Delta S < R$; 介于两者之间 ($R \leq \Delta S \leq 1.5R$) 的为中熵合金^[27]。可以预见, ΔS 会随着材料中元素数量的增加而增大。如图 4 所示, SnTe , $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$ 和 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}$ 的 ΔS 分别为 0、 $0.4R$ 和 $0.8R$ 。随着阴离子位的置换, 即随着 x 增大, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$)

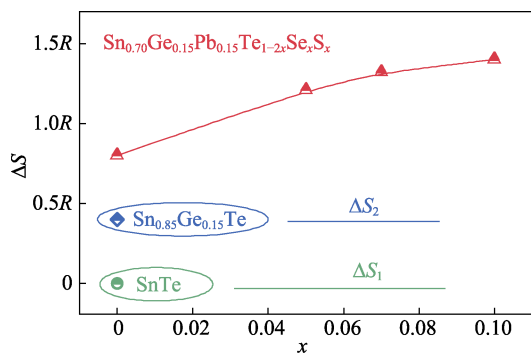


图 4 熵变(ΔS)与 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ 中 x 的关系
Fig. 4 Relationship of entropy change (ΔS) and x in $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$
 ΔS_1 : Entropy change of SnTe; ΔS_2 : Entropy change of $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$;
 R : Gas constant, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

的 ΔS 持续增加, 并一直保持在中熵区域。

2.2 电输运性能

$\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ 样品的电输运特性如图 5 所示。从 300 K 到 873 K, Seebeck 系数为正 (图 5(a)), 表现为 p 型半导体特性; σ 随温度升高而降低 (图 5(c)), 表现出简并半导体输运行为。随着元素数量 n 增加, Seebeck 系数增大, σ 降低。随着 x 增大, Seebeck 系数进一步增大, σ 降低。掺杂 Ge 和 Pb 后, SnTe 的导价带反转, 带隙减小^[28]。继续掺杂 Se 和 S, 有利于提高 Seebeck 系数。 σ 降低则可

归因于随着元素数量增加, 微结构缺陷增加, 导致载流子迁移率降低^[28]。将未掺杂的 SnTe 与 $x=0.10$ 样品相比, 室温下前者的 Seebeck 系数为 $31.64 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 后者提高到 $40.44 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; 而室温 σ 由未掺杂 SnTe 的 $7587.08 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下降到 $1858.09 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 873 K 下, 未掺杂 SnTe 与 $x=0.10$ 样品的 Seebeck 系数分别增加了 65% 和 212%, 达到 96.98 和 $171.96 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; 高温 σ 分别降低至 1767.58 和 $540.97 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 5(d) 为样品的功率因子 PF 随温度的变化曲线。虽然 σ 恶化, 但得益于 Seebeck 系数的提升, 所有样品的高温功率因子 PF 相差不大。873 K 下, 未掺杂 SnTe 和 $x=0.10$ 样品的 PF 分别为 16.62 和 $16.00 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 电输运性能基本保持不变。

2.3 热输运性能

图 6(a) 为材料的 κ 随 T 的变化曲线, 随着 T 升高, κ 下降。随着元素数量增加, κ 呈下降的变化趋势。室温 κ 从未掺杂 SnTe 的 $7.28 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 下降到 $x=0.05$ 样品的 $2.99 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。随着 x 增大, $x=0.10$ 样品的 κ 在室温和 873 K 时分别降低至 2.74 和 $1.38 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

图 6(b) 为 298、573 和 873 K 下样品的晶格热导率 κ_L 随元素数量 n 的变化曲线。 κ_L 为总热导率 κ 减去载流子热导率 κ_e 所得^[29]。随着 n 增大, κ_L 大致呈现下降的趋势。例如, 未掺杂 SnTe ($n=2$) 在室温和

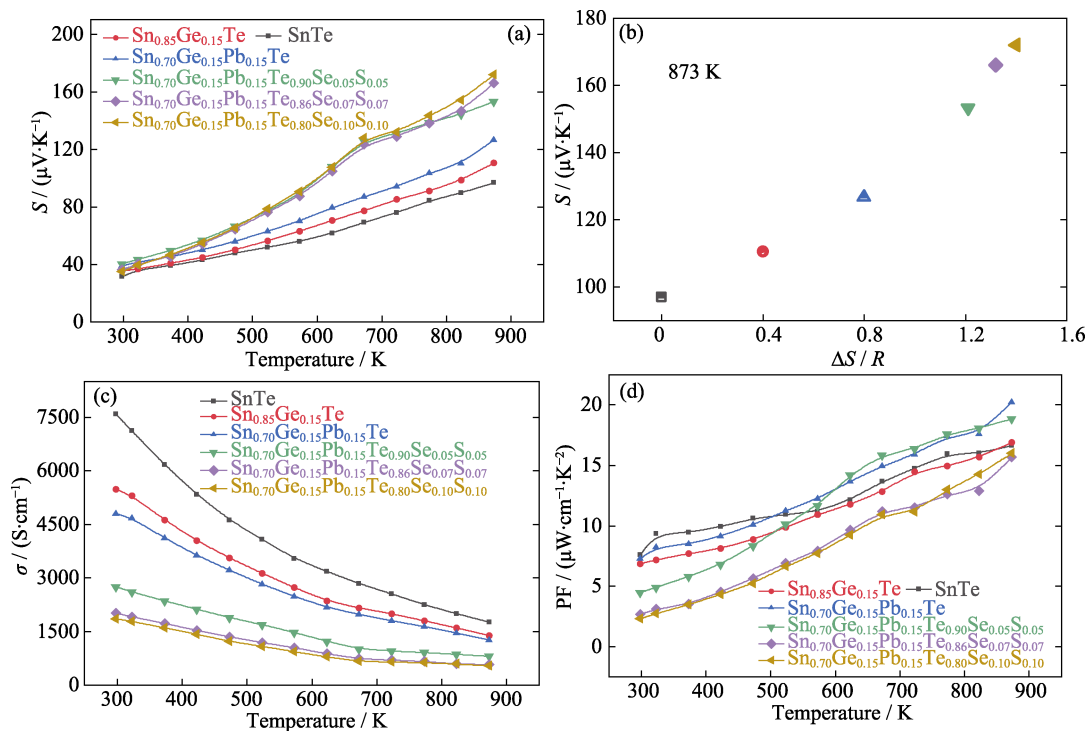


图 5 SnTe, $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}$ 和 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 的电输运性能

Fig. 5 Electrical transport performance for bulk SnTe, $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}$ and $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) samples

(a, c, d) Temperature dependence of (a) Seebeck coefficient, (c) electrical conductivity and (d) power factor; (b) Dependence of Seebeck coefficient on the entropy change

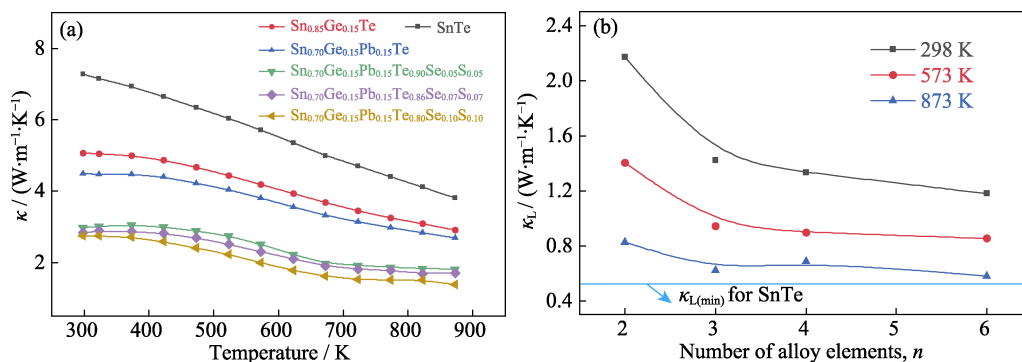


图 6 SnTe, Sn_{0.85}Ge_{0.15}Te, Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te 和 Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{1-2x}Se_xS_x ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 的热输运性能

Fig. 6 Thermal transport performance for bulk SnTe, Sn_{0.85}Ge_{0.15}Te, Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te and Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{1-2x}Se_xS_x ($x=0.05, 0.07, 0.10$) samples

(a) Temperature dependence of thermal conductivity; (b) Lattice thermal conductivities at 298, 573 and 873 K as a function of the number of alloying elements

873 K 下的 κ_L 分别为 2.17 和 0.83 W·m⁻¹·K⁻¹。而样品 Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{0.80}Se_{0.10}S_{0.10} ($n=6$) 的室温 κ_L 为 1.18 W·m⁻¹·K⁻¹, 降低了 46%; 873 K 下 κ_L 为 0.58 W·m⁻¹·K⁻¹, 降低了 30%。这可能是由于: 当一个化合物具有多种元素时, 元素间的质量和原子半径差异会引起质量场和应力场涨落, 进而导致溶质原子作为点缺陷散射中心干扰高频声子传输。同时, 多元素掺杂诱导局部微观区域出现晶格畸变。这些纳米-微米尺度的晶格畸变与点缺陷共同作用, 在材料中形成全尺度的多级微观结构, 对声子实现宽频散射^[27,29-30]。此外, 在 HG-CS 过程中, 超重力场加快了燃烧和冷却速率, 导致晶粒细化^[31]。同时, 超重力场作用下快速凝固带来的塑性变形, 还可以引入应力场和大量位错, 从而降低热导率 κ ^[28], 这也是 κ 较低的原因之一。

为了进一步揭示微观结构对 κ 的影响, 分析 Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{0.80}Se_{0.10}S_{0.10} 样品的 TEM 照片 (图 7)。图 7(a) 为低分辨形貌, 其中有一些位错和纳米尺度析出物。这可能是由于离子质量、尺寸或键

态不匹配导致的。图 7(b) 为 (a) 中区域 1 对应的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片, 3.063 Å 的晶格间距与 SnTe 的 (200) 晶面相对应。为了进一步说明样品中的晶格畸变和相应的应力分布, 利用反傅里叶转换分析 (IFFT) 和几何相位分析 (GPA) 对图 7(b) 中的区域 2 进行处理。如图 7(c) 所示, 其中有高密度的晶格畸变, GPA 分析结果也表明畸变周围存在强烈的应力集中。体系内存在 Ge、Pb、Se、S 等多种不同原子尺寸的元素, 因此这些局部畸变和应力集中是合理的。这些位错、纳米级析出物、晶格畸变以及相应的应力集中共同作用, 可在一定程度上增加声子散射, 有效抑制晶格热输运, 降低 κ 。

2.4 无量纲热电优值 (ZT)

结合 Seebeck 系数、 σ 和 κ , 得出材料的 ZT 与温度之间的关系 (图 8)。随着元素数量增加, ZT 整体上呈现升高的趋势。 $x=0.10$ 样品的 ZT 在 873 K 时达到峰值, 约 1.02。与之前掺杂 Se、Se/S 的结果^[32-33] 相比, ZT 明显提升, 比未掺杂 SnTe 提高了 168% (0.38)。这主要是由于多元素掺杂引入多尺

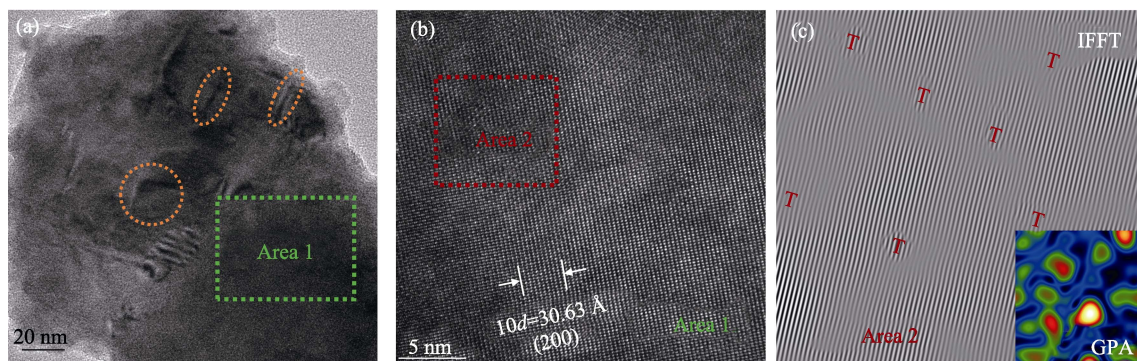


图 7 样品 Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{0.80}Se_{0.10}S_{0.10} 的微观结构

Fig. 7 Microstructure of the sample Sn_{0.70}Ge_{0.15}Pb_{0.15}Te_{0.80}Se_{0.10}S_{0.10}

(a) Low magnification TEM image; (b) HRTEM image of the selected area 1 in (a); (c) Inverse fast Fourier transform (IFFT) and geometric phase analysis (GPA) images of the selected area 2 in (b)

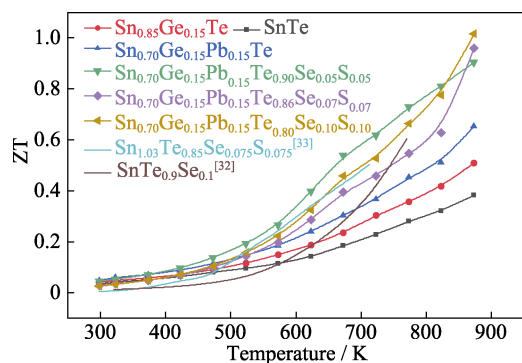


图 8 SnTe、 $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$ 、 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}$ 、 $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$) 及相关文献^[32-33]样品的 ZT 值随温度的变化关系

Fig. 8 Temperature dependence of ZT for bulk SnTe, $\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ ($x=0.05, 0.07, 0.10$), and samples in literature^[32-33]

Colorful figure is available on website

度微结构缺陷, 增强声子散射, 降低热导率。同时掺杂还导致 SnTe 的导价带反转, 带隙减小, Seebeck 系数提高, 从而保持了较高的功率因子。这证实了固溶 Ge、Pb、Se、S 可以有效提升 SnTe 的热电性能。

3 结论

本研究系统探索了多元素掺杂对 SnTe 基化合物热电性能的影响规律和作用机制。随着掺杂元素种类增加, 位错、纳米级析出物、晶格畸变以及相应的应力集中共同作用, 在一定程度上增加了声子散射, 有效抑制了热输运, 降低了热导率。 $x=0.10$ 样品的 κ 在室温和 873 K 时分别降低至 2.74 和 $1.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。最低 κ_L 达到 $0.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (873 K)。尽管这些微结构缺陷散射声子的同时也散射载流子, 导致载流子迁移率和电导率降低, 但是掺杂使 SnTe 的禁带宽度减小, Seebeck 系数提高, 因此功率因子仍保持较高水平。873 K 下, 未掺杂 SnTe 和 $x=0.10$ 样品的 PF 分别为 16.62 和 $16.00 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。最终, $\text{Sn}_{0.70}\text{Ge}_{0.15}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{0.10}$ 样品的最大 ZT 提高至 1.02 (873 K), 与化学计量比的 SnTe 相比提高了 168%。本研究再次验证了超重力场辅助燃烧合成技术在 SnTe 基材料制备方面的适用性, 以及多元素掺杂在调控热电性能方面的积极作用。

参考文献:

- [1] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, *et al.* Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1606884.
- [2] WANG H, LALONDE A D, PEI Y Z, *et al.* The criteria for beneficial disorder in thermoelectric solid solutions. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(12): 1586.
- [3] HONG M, CHEN Z G, YANG L, *et al.* Realizing ZT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping. *Advanced Materials*, 2018, **30**(11): 1705942.
- [4] ZHOU Y M, ZHAO L D. Promising thermoelectric bulk materials with 2D structures. *Advanced Materials*, 2017, **29**(45): 1702676.
- [5] SU H J, MIAO Z C, PENG Y, *et al.* SnTe thermoelectric materials with low lattice thermal conductivity synthesized by a self-propagating method under a high-gravity field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24**(47): 29186.
- [6] ZHAO L D, HAO S Q, LO S H, *et al.* High thermoelectric performance via hierarchical compositionally alloyed nanostructures. *Journal of American Chemistry Society*, 2013, **135**(19): 7364.
- [7] BANIK A, VISHAL B, PERUMAL S, *et al.* The origin of low thermal conductivity in $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$: phonon scattering via layered intergrowth nanostructures. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(6): 2011.
- [8] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of American Chemistry Society*, 2011, **133**(20): 7837.
- [9] LIU H L, SHI X, ZHANG L L, *et al.* Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, **11**(5): 422.
- [10] LIU R H, CHEN H Y, ZHAO K P, *et al.* Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(38): 1702712.
- [11] CHEN Z W, JIAN Z Z, LI W, *et al.* Lattice dislocations enhancing thermoelectric PbTe in addition to band convergence. *Advanced Materials*, 2017, **29**(23): 1606768.
- [12] PEI Y Z, GIBBS Z M, GLOSKOVSKII A, *et al.* Optimum carrier concentration in n-type PbTe thermoelectrics. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(13): 1400486.
- [13] LI W, ZHENG L L, GE B H, *et al.* Promoting SnTe as an eco-friendly solution for p-PbTe thermoelectric via band convergence and interstitial defects. *Advanced Materials*, 2017, **29**(17): 1605887.
- [14] TANG J, YAO Z, CHEN Z, *et al.* Maximization of transporting bands for high-performance SnTe alloy thermoelectrics. *Materials Today Physics*, 2019, **9**: 100091.
- [15] JIANG Q H, HU H S, YANG J Y, *et al.* High thermoelectric performance in SnTe nanocomposites with all-scale hierarchical structures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(20): 23102.
- [16] WU H J, CHANG C, FENG D, *et al.* Synergistically optimized electrical and thermal transport properties of SnTe via alloying high-solubility MnTe. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(11): 3298.
- [17] TAN X J, SHAO H Z, HE J, *et al.* Band engineering and improved thermoelectric performance in M-doped SnTe (M = Mg, Mn, Cd, and Hg). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(10): 7141.
- [18] TAN G J, SHI F Y, DOAK J W, *et al.* Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(1): 267.
- [19] TAN G J, SHI F Y, HAO S Q, *et al.* Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence. *Journal of American Chemistry Society*, 2015, **137**(15): 5100.
- [20] PEI Y Z, ZHENG L L, LI W, *et al.* Interstitial point defect scattering contributing to high thermoelectric performance in SnTe. *Advanced Electronic Materials*, 2016, **2**(6): 1600019.
- [21] ZHAO L D, ZHANG X, WU H J, *et al.* Enhanced thermoelectric

- properties in the counter-doped SnTe system with strained endotaxial SrTe. *Journal of American Chemistry Society*, 2016, **138**(7): 2366.
- [22] WEI P X, LIAO C E, WU H A, *et al.* Thermodynamic routes to ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2020, **32**(12): 1906457.
- [23] SHAFEIE S, GUO S, HU Q, *et al.* High-entropy alloys as high-temperature thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**(18): 105.
- [24] HU L, ZHANG Y, WU H, *et al.* Entropy engineering of SnTe: multi-principal-element alloying leading to ultralow lattice thermal conductivity and state-of-the-art thermoelectric performance. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(29): 1802116.
- [25] PEI Y Z, LALONDE A D, WANG H, *et al.* Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(7): 7963.
- [26] BLACHNIK R, IGEL R. Thermodynamic properties of IV-VI compounds lead chalcogenides. *Zeitschrift Fur Naturforschung B*, 1974, **29**(7): 633.
- [27] ZHANG Q, GUO Z, WANG R Y, *et al.* High-performance thermoelectric material and module driven by medium-entropy engineering in SnTe. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(35): 2205458.
- [28] SU H J, HAN Y M, XIE L C, *et al.* Fast fabrication of SnTe via a non-equilibrium method and enhanced thermoelectric properties by medium-entropy engineering. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(16): 5363.
- [29] KIM H S, GIBBS Z M, TANG Y, *et al.* Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 2015, **3**(4): 041506.
- [30] YANG Q, QIU P, SHI X, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 347.
- [31] KIM Y M, CHUNG K, YOO J, *et al.* Effect of fine boron powders prepared with a self-propagating high temperature synthesis on flux pinning properties of the MgB₂/Fe composite wires. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **485**(1): 44.
- [32] WANG L J, CHANG S Y, ZHENG S Q, *et al.* Thermoelectric performance of Se/Cd codoped SnTe via microwave solvothermal method. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, **9**(27): 612.
- [33] ROYCHOWDHURY S, BISWAS R K, DUTTA M. Phonon localization and entropy-driven point defects lead to ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance in (SnTe)_{1-2x}(SnSe)_x(SnS)_x. *ACS Energy Letters*, 2019, **4**(7): 1658.