

多晶 TaSb₂ 的热磁性能研究

李 鹏¹, 仇鹏飞², 江彬彬¹, 肖 杰², 史 迅²

(1. 电子科技大学(深圳)高等研究院, 深圳 518110; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 基于埃廷豪森效应的热磁制冷是一种低温固态制冷技术, 具有控温精确、体积小、无振动、无噪声等优点。近年来, 拓扑半金属因兼具电子与空穴两种载流子及高迁移率, 在低温下表现出优异的热磁性能, 成为潜在候选材料。本研究采用固相反应与放电等离子烧结工艺制备了高致密度多晶 TaSb₂, 并系统测试其低温热磁输运性质。结果表明, 多晶 TaSb₂ 的能斯特热电势(S_{yx}) 在 27 K 附近达到最大值, 且表现出与磁场的正相关关系。多晶 TaSb₂ 在 9 T、26 K 条件下的能斯特功率因子((PF)_N) 达到 315.1 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 在 9 T、22 K 条件下的能斯特热电优值(z_N) 达到 $7.1\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, 均优于大部分已报道的多晶热磁材料。机理分析发现, 强双极效应、高载流子迁移率及显著的声子曳引效应共同提升了其热电势, 从而赋予材料优异的热磁性能。此外, 磁场可显著抑制低温下的电子热导率, 导致磁场下总热导率主要来自于晶格贡献。本研究为低温固态制冷提供了新的材料选择和设计思路, 然而得到的材料晶格热导率较高, 在一定程度上限制了材料性能, 未来通过声子工程降低晶格热导率有望进一步优化性能。

关 键 词: 拓扑半金属; 多晶 TaSb₂; 热磁效应; 双极效应; 声子曳引

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0303-08

Thermomagnetic Performance of Polycrystalline TaSb₂

LI Peng¹, QIU Pengfei², JIANG Binbin¹, XIAO Jie², SHI Xun²

(1. Shenzhen Institute for Advanced Study, University of Electronic Science and Technology of China, Shenzhen 518110, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Thermomagnetic refrigeration based on the Ettingshausen effect is a low-temperature solid-state cooling technology with advantages of precise temperature control, compact size and noiseless operation. In recent years, topological semimetals, which possess both electrons and holes as charge carriers and exhibit high carrier mobility, have shown excellent thermomagnetic performance at low temperatures, making them promising candidates for cryogenic applications. In this study, highly dense polycrystalline TaSb₂ was synthesized *via* solid-state reaction followed by spark plasma sintering, and its low-temperature thermomagnetic transport properties were systematically investigated. The results show that the Nernst thermopower (S_{yx}) peaks at around 27 K and increases with applied magnetic field. Under 9 T and 26 K, the Nernst power factor ((PF)_N) reaches 315.1 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, while under 9 T and 22 K, the Nernst figure of merit (z_N) is $7.1\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, both outperforming most reported polycrystalline thermomagnetic materials. Mechanistic analysis indicates that the high performance originates from the combined effects of strong bipolar effect, high carrier mobility and significant phonon-drag enhancement of thermopower.

收稿日期: 2025-06-23; 收到修改稿日期: 2025-08-11; 网络出版日期: 2025-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(52402229); 中国博士后科学基金(2024M750346)

National Natural Science Foundation of China (52402229); China Postdoctoral Science Foundation (2024M750346)

作者简介: 李 鹏(1995-), 男, 博士. E-mail: pengli@whu.edu.cn

LI Peng (1995-), male, PhD. E-mail: pengli@whu.edu.cn

通信作者: 仇鹏飞, 研究员. E-mail: qiupf@mail.sic.ac.cn; 江彬彬, 教授. E-mail: jiangbb@uestc.edu.cn

QIU Pengfei, professor. E-mail: qiupf@mail.sic.ac.cn; JIANG Binbin, professor. E-mail: jiangbb@uestc.edu.cn

Moreover, magnetic fields markedly suppress the electronic contribution to thermal conductivity at low temperatures, making the total thermal conductivity predominantly determined by the lattice component. This work offers a new material option and design strategy for low-temperature solid-state cooling applications. The relatively high lattice thermal conductivity partially limits the thermomagnetic performance, and further reduction *via* phonon engineering could lead to substantial improvements.

Key words: topological semimetal; polycrystalline TaSb₂; thermomagnetic effect; bipolar effect; phonon drag

热电效应与热磁效应均涉及热能与电能之间的相互转换, 表现为温差驱动电流生成, 或电流诱导可逆热流。在佩尔捷效应中, 载流子通过两种材料的接触面, 发生热吸收或释放, 产生热流; 在埃廷豪森效应中, 载流子受到纵向电流驱动, 并在磁场下受到洛伦兹力发生偏转移动, 产生横向热流。基于这两种效应都可以实现固态制冷。在过去的一个世纪中, 基于佩尔捷效应的热电材料研究受到了广泛关注, 涌现出一大批新型高性能热电材料, 形成了非常完善的热电性能优化策略^[1-4], 并开发出系列高性能热电器件^[5-7]。然而, 基于埃廷豪森效应的热磁研究受到的关注较少。材料的热磁性能可以用能斯特功率因子 $((PF)_N = S_{yx}^2 / \rho_{yy})$ 和能斯特热电优值 $(z_N = (PF)_N / \kappa_{xx})$ 来评价(S_{yx} 为能斯特热电势, ρ_{yy} 为沿电势差方向的电阻率, κ_{xx} 为沿温差方向的热导率)^[8-9]。长期以来, 对于热磁效应的研究仅限于 Bi_{1-x}Sb_x 合金以及 InSb 合金等少数几个体系^[10-12]。寻找新型高性能热磁材料成为目前该领域研究的重要方向。

由于电子和空穴复合会显著降低材料的泽贝克热电势, 双极效应通常被认为不利于热电制冷。然而, 对基于埃廷豪森效应的热磁制冷, 运动方向相反的电子和空穴在洛伦兹力作用下向同一方向偏转, 可以对横向热流产生叠加贡献。此外, 为了达到载流子迁移率与外加磁感应强度的乘积 $\mu B > 1$ ^[9], 热磁材料中载流子迁移率通常需要大于 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此, 双极效应和高载流子迁移率是材料实现高热磁性能的两个基本条件。

拓扑半金属材料具有电子和空穴两种载流子, 其线性色散能带可导致高载流子迁移率^[13-16], 有可能实现优良的热磁性能。过去几年, 研究者^[17-23]在多种拓扑半金属单晶材料中都发现了很强的能斯特效应。其中, 单晶 PtSn₄ 的 $(PF)_N$ 在 9 T、15 K 条件下达 $90 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[19], 单晶 Mg₂Pb 在 10 T、30 K 条件下的 $(PF)_N$ 达 $425 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[20], 单晶 NbSb₂、NbAs₂ 和 TaAs₂ 的 $(PF)_N$ 最大值分别为 3800^[22]、850^[24] 和 $3100 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[25], 而单晶 WTe₂ 在 9 T、11.3 K 条件下的 $(PF)_N$ 超过了 $3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, z_N 达到了

$265 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ^[26]。相对于单晶材料, 多晶材料的热磁性能研究较少^[27-30]。其中, 多晶 NbP 的 $(PF)_N$ 在 9 T、150 K 条件下达 $35 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 是其泽贝克功率因子的 4 倍^[28]; 掺杂 Mn 使多晶 Mg₃Bi₂ 的 $(PF)_N$ 在 6 T、14 K 条件下达 $204 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[30], 多晶 NbSb₂ 的 $(PF)_N$ 在 9 T、28 K 条件下达 $1296 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[31]。虽然多晶材料的热磁性能低于单晶材料, 但是其制备工艺简单且易于批量化制备, 更适合实际应用。

在极低温制冷应用中, 热电制冷对材料带隙的要求极为苛刻(77 K 以下需要小于 66 meV)^[22], 具备如此小带隙的材料极为稀缺, 且热激发常导致显著的双极扩散效应, 从而削弱制冷性能。相比之下, 双极效应在热磁制冷中反而是有利因素, 近年来发现的大量拓扑半金属为热磁制冷提供了丰富的候选材料。热电制冷依赖性能匹配的 p 型与 n 型半导体材料, 而热磁制冷则仅需单一材料, 规避了寻找匹配材料的难题。此外, 热磁效应中热流与电流相互正交, 器件电极可焊接于低温端, 有效避免了高温端原子扩散问题。丰富的材料选择以及更为简便的器件制备工艺, 使热磁制冷技术在全固态制冷领域展现出巨大的应用潜力。

综上所述, 拓扑半金属在低温条件下具备实现优异热磁性能的潜力, 但目前针对多晶形态的研究仍较为有限, 特别是在材料制备工艺与性能提升机理方面尚需深入探讨。基于此, 本研究旨在通过固相反应结合放电等离子烧结工艺制备高致密度多晶 TaSb₂, 并系统测量其在不同温度与磁场条件下的电输运、热输运及热磁性能。通过双载流子模型拟合、声子曳引效应分析以及热导率分解, 揭示其高热磁性能的内在物理机制, 从而为低温固态制冷领域提供新的材料选择和优化思路。

1 实验方法

1.1 材料制备

本研究采用固相反应法制备 TaSb₂ 粉末。将摩

尔比为 1:2 的 Ta 粉(纯度 99.8%, Alfa)和 Sb 粒(纯度 99.999%, Alfa)封装于真空石英管中,在 750 °C 反应 48 h。将得到的产物研磨成粉后置于直径为 10 mm 的石墨模具中,使用放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS-725, Sojitz, 日本)技术将 TaSb₂ 粉末在 850 °C、65 MPa 真空条件下烧结 10 min,得到块体。

1.2 物相表征

从烧结的 TaSb₂ 块体上切下一小块并研磨成粉,测量其 X 射线衍射(XRD, D/max-2500 V, Rigaku, 日本)图谱。使用带有能量色散 X 射线谱(EDS, Oxford, 英国)的扫描电子显微镜(SEM, ZEISS supra-55, 德国)表征样品的微观形貌与元素分布。

1.3 热磁性能表征

从烧结的块体上切下两块尺寸分别为 8 mm×2 mm×2 mm 和 8 mm×2 mm×1 mm 的长方体样品,分别用于测量电输运性质和热输运性质。所有输运性质的测量都在综合物性测量系统(Physical property measurement system, Quantum, 美国)中进行。使用电阻模块(Resistivity),采用四线法测量电阻率;使用交流输运模块(AC transport),采用五线法测量霍尔电阻率;使用热输运模块(Thermal transport option),采用四端法测量泽贝克热电势、 $S_{yx}(S_{yx}=\Delta U_y L_x / \Delta T_x L_y)$; L_x 和 L_y 分别为两温度探针之间和两电压探针之间的距离, ΔU_y 为两电压探针之间的电压差, ΔT_x 为两温度探针之间的温度差)和热导率。为了去除接线误差的影响,分别测量了正(+B)、负(-B)磁场下的 S_{yx} , 并以得到的 $S_{yx}=[S_{yx}(+B)-S_{yx}(-B)]/2$ 计算 $(PF)_N$ 和 z_N 。

1.4 能带计算方法

在 Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) 中采用投影缀加波(PAW)方法进行第一性原理计算。交换-关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式的广义梯度近似(GGA)。平面波能量截止设为 400 eV。对于 TaSb₂, 结构优化采用 3×9×4 的 Monkhorst-Pack k 点网格;在自洽场(SCF)计算中使用 11×11×8 的 k 点网格,能量收敛准则设定为 10^{-4} eV。所有原子位置在 Hellmann-Feynman 力小于 10^{-2} eV/Å 的条件下充分弛豫。计算时考虑自旋轨道耦合效应。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

如图 1(a)所示, TaSb₂ 为单斜结构,空间群为 C2/m, 晶格常数为 $a=10.222$ Å、 $b=3.645$ Å、 $c=8.292$ Å

和 $\beta=120.39^\circ$ ^[32]。Ta 原子处于 Sb 原子形成的十一面体中,这些十一面体沿 a 、 b 和 c 轴分别以点与点、棱与棱和面与面的方式相连。在图 1(b)所示的能带结构中, TaSb₂ 的费米能级穿过导带底和价带顶,同时具有电子和空穴两种载流子,是典型的半金属特征。图 1(c)为多晶 TaSb₂ 粉末的 XRD 图谱,所有峰的位置、强度与 ICSD#651600 的精修结果相对应,表明多晶 TaSb₂ 样品为纯净的单相。加权轮廓因子 R_{wp} 为 8.69%, 拟合优度 χ^2 为 1.81。通过 SEM 观察酸洗后多晶 TaSb₂ 样品的断面(图 1(d)),判断晶粒尺寸在 10 μm 左右。抛光后表面的二次电子像显示样品致密(相对密度大于 98%),满足测试需求。EDS 结果显示 Ta 原子和 Sb 原子分布均匀,说明样品纯净无杂相,这与 XRD 的结论一致。

2.2 热磁性能分析

图 2(a)为不同磁场下多晶 TaSb₂ 的泽贝克热电势 S_{xx} 随温度的变化情况。在没有外加磁场时,多晶 TaSb₂ 的 S_{xx} 非常小, 100 K 以下小于 $10 \mu V \cdot K^{-1}$ 。 S_{xx} 在 100 K 以上随着温度的升高而减小,逐渐变为负值, 300 K 时约为 $-9.4 \mu V \cdot K^{-1}$ 。这表明空穴在 100 K 以下的输运中占主导,而电子在 100 K 以上的输运中逐渐占主导。外加磁场后,在 100 K 以下 S_{xx} 得到增强,在 30 K 附近出现峰值,约为 $24.9 \mu V \cdot K^{-1}$ 。 S_{xx} 在 100 K 以上不随磁场增大发生明显变化。图 2(b)为不同磁场下多晶 TaSb₂ 的能斯特热电势 S_{yx} 随温度的变化情况。 S_{yx} 为磁场的奇函数,在正磁场下, S_{yx} 为正值。随着温度的升高, S_{yx} 逐渐增大,在 27 K 附近达到最大值后开始减小。 S_{yx} 随着磁场的增大而增大,在外加磁场为 1 T 时, S_{yx} 的最大值约为 $19.1 \mu V \cdot K^{-1}$ 。当磁场增加到 9 T 时, S_{yx} 的最大值达到 $133.7 \mu V \cdot K^{-1}$ 。在热输运过程中,电子和空穴沿温差方向发生复合,导致 S_{xx} 很小,然而电子和空穴受到洛伦兹力的方向不同,在垂直于温差方向产生叠加的电势差,因此 S_{yx} 的最大值远大于 S_{xx} 的最大值。

图 2(c)为不同磁场下多晶 TaSb₂ 沿电势差方向的电阻率 ρ_{yy} 随温度的变化情况。无外加磁场时, ρ_{yy} 在 5 K 时为 $1.82 \mu\Omega \cdot cm$,并随着温度升高而升高, 300 K 时为 $85.90 \mu\Omega \cdot cm$ 。在外加垂直电流的磁场之后,低温时 ρ_{yy} 由于受到磁阻效应而快速增大,在 9 T、5 K 条件下为 $101.76 \mu\Omega \cdot cm$ 。随着温度升高,磁场下的导电性出现了从半导体到金属的转变,而且外加磁场越大,此转变温度越高。

图 2(d)为多晶 TaSb₂ 在不同磁场下的能斯特功率因子 $(PF)_N$ 随温度的变化。随着温度升高, $(PF)_N$ 先增大后减小,在 30 K 附近取得极大值。当磁

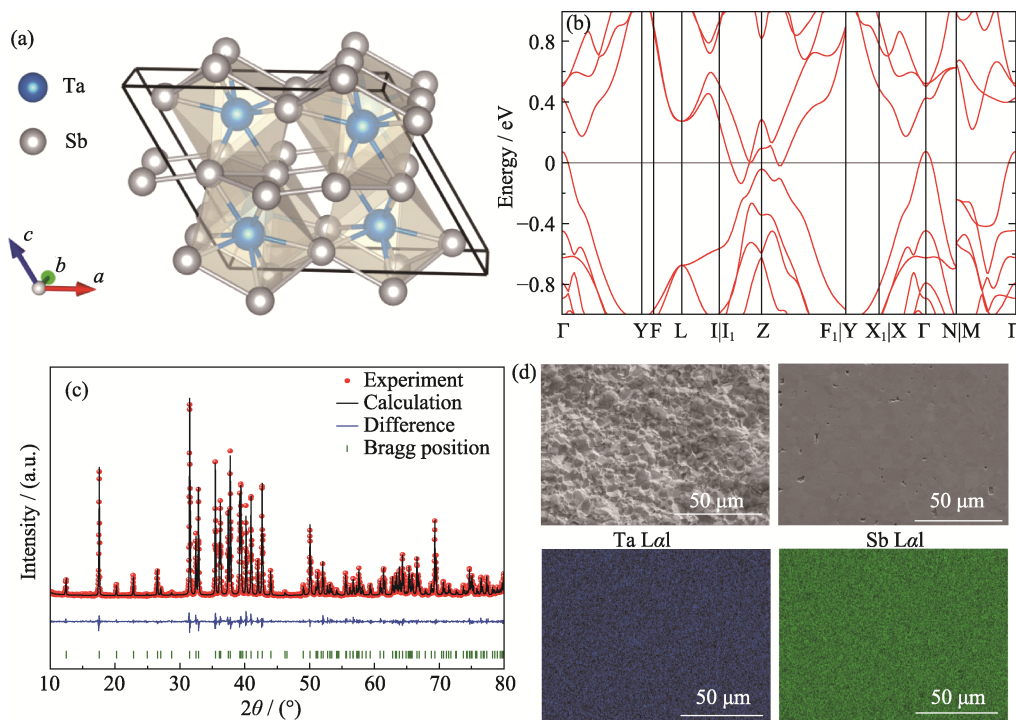


图 1 多晶 TaSb₂ 的晶体结构、能带结构和物相分析

Fig. 1 Crystal structure, band structure and phase analysis of polycrystalline TaSb₂

(a) Schematic representation of the unit cell; (b) Band structure with spin-orbit coupling considered; (c) Powder XRD pattern and Rietveld refinement results; (d) Secondary electron images of cross-section after acid pickling (upper left) and polished surface (upper right), and corresponding elemental mappings (lower)

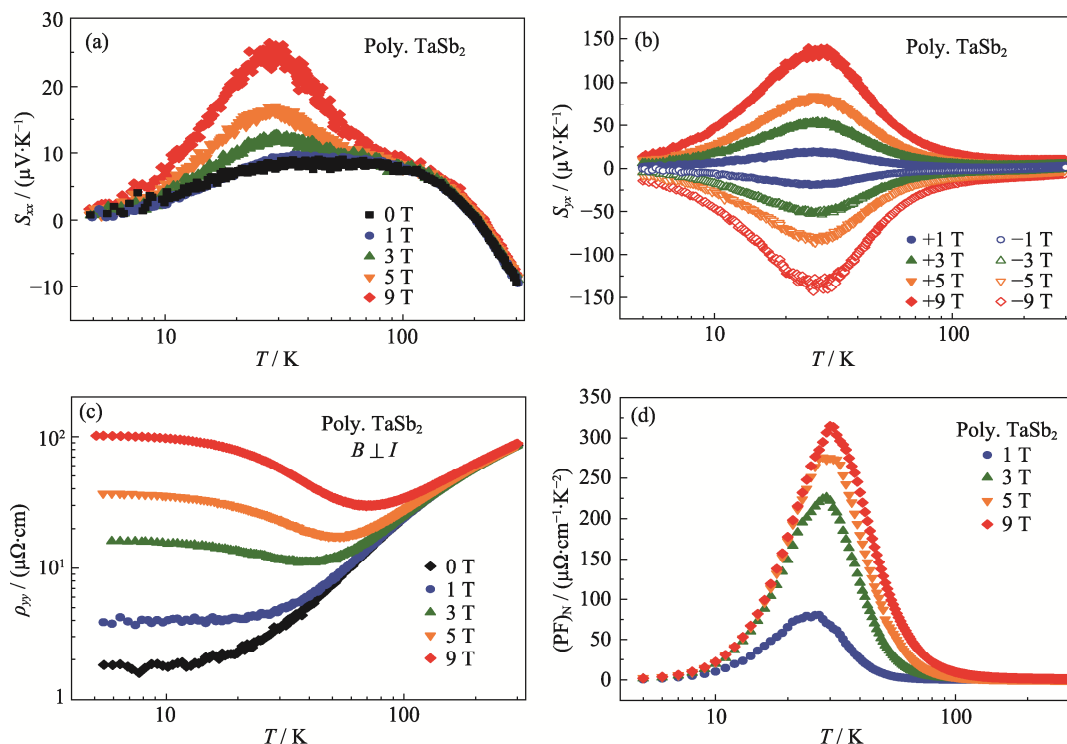


图 2 多晶 TaSb₂ 的电输运性质

Fig. 2 Electrical transport properties of polycrystalline TaSb₂

Temperature dependences of (a) Seebeck thermopower S_{xx} , (b) Nernst thermopower S_{xy} , (c) electrical resistivity ρ_{yy} , and (d) Nernst power factor $(PF)_N$ of polycrystalline TaSb₂ under different magnetic fields

场为 1 T 时, $(PF)_N$ 的最大值约为 $80.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 超过了经典热电材料的功率因子 (Bi_2Te_3 :

$41.3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2[33]}$, Mg_3Bi_2 : $25.4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2[33]}$, Cu_2Se : $11.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2[34]}$)。当磁场增大到 9 T 时,

多晶 TaSb₂ 的 $(PF)_N$ 增加到 $315.1 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 超过了多晶 NbP^[28] 和 Mn 掺杂多晶 Mg₃Bi₂^[30], 已经接近一些单晶热磁材料(如单晶 PtSn₄^[19]、单晶 Bi₉₇Sb₃^[11] 和单晶 Mg₂Pb^[20]等)。

图 3(a, b) 为不同温度下 ρ_{yy} 和霍尔电阻率 ρ_{yx} 随磁场的变化情况。 ρ_{yy} 在 100 K 以下表现出明显的磁阻, ρ_{yx} 在低温下对磁场的斜率逐渐增大, 并随着温度升高逐渐接近线性。结合 S_{xx} 随着温度上升出现符号变化以及 $10^2 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 量级的 S_{yx} , 判断多晶 TaSb₂ 同时存在电子和空穴两种载流子。基于双载流子模型(公式(1, 2)), 本工作对不同温度下 ρ_{yy} 和 ρ_{yx} 随磁场的变化进行了拟合, 以定量分析多晶 TaSb₂ 的载流子浓度和迁移率^[35]。

$$\rho_{yy}(B) = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_e \mu_h B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_e^2 \mu_h^2 B^2} \quad (1)$$

$$\rho_{yx}(B) = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_e^2 \mu_h^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_e^2 \mu_h^2 B^2} \quad (2)$$

其中, e 为元电荷, $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; B 为磁感应强度, T; n_e 和 n_h 分别为电子和空穴浓度, cm^{-3} ; μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴迁移率, $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。图 3(a, b) 显示了根据公式(1, 2)拟合的结果。在低温下, 双载流子模型

能够很好拟合 ρ_{yx} 随磁场的非线性变化, 而随着温度升高, 迁移率快速下降, ρ_{yx} 的非线性变化逐渐不明显。图 3(c) 为多晶 TaSb₂ 的 n_e 和 n_h , 在 5~300 K 温度区间, n_e 和 n_h 非常接近, 表明多晶 TaSb₂ 中存在很强的双极效应。这与实验测量的低 S_{xx} 和高 S_{yx} 一致。图 3(c) 插图为多晶 TaSb₂ 的 μ_e 和 μ_h 。5 K 时, μ_e 和 μ_h 分别为 0.84 和 $0.57 \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。高的载流子迁移率保证了多晶 TaSb₂ 材料在较低磁场下就能表现出优异的热磁性能。

在简并系统中, S_{yx} 可以表示为^[36]

$$S_{yx} = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{E_F} \mu B \quad (3)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K; E_F 为费米能级, eV。根据载流子浓度估算 E_F ^[37]:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (4)$$

其中, $\hbar$ 为约化普朗克常数, $1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$; m^* 为载流子有效质量, kg; n 为载流子浓度, cm^{-3} 。根据能带结构得到电子和空穴的有效质量分别为 $0.62m_e$ 和 $0.67m_e$ (m_e 为自由电子质量, $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)。取平

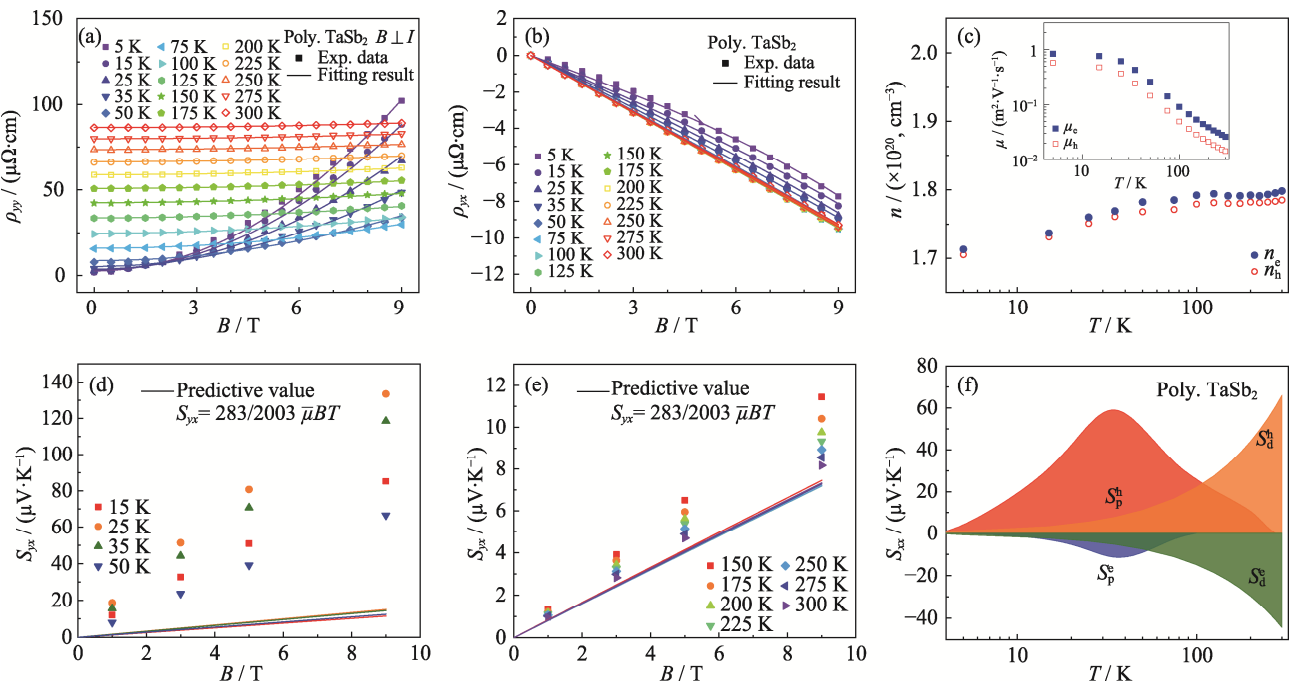


图 3 多晶 TaSb₂ 的电输运性能分析

Fig. 3 Analysis of the electrical transport properties of polycrystalline TaSb₂

(a, b) Comparison between experimental data and two-carrier model fitting results for (a) resistivity ρ_{yy} and (b) Hall resistivity ρ_{yx} of polycrystalline TaSb₂ (dots representing experimental data and lines representing fitting results); (c) Temperature dependences of electron concentration n_e and hole concentration n_h in polycrystalline TaSb₂ with inset showing temperature dependences of electron mobility μ_e and hole mobility μ_h ; (d, e) Comparison between experimental and theoretical values of Nernst thermopower S_{yx} at (d) low temperatures (15, 25, 35 and 50 K) and (e) high temperatures (above 150 K); (f) Contributions of thermal diffusion and phonon drag to the thermopower of electrons (S_d^e and S_p^e) and holes (S_d^h and S_p^h)

均载流子有效质量为 $0.65m_e$, 载流子浓度为 $1.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 对应的费米温度(E_F/k_B)为 2003 K。根据公式(3)预测不同温度下的 S_{yx} , 在 15、25、35 和 50 K 时(图 3(d)), 实验值比预测值高了一个数量级, 而在 150 K 以上时(图 3(e)), 预测值和实验值相差不大。这也验证了通过双载流子模型拟合得到的载流子浓度和迁移率的可靠性。可以看出, 即使多晶 TaSb₂ 存在很强的双极效应和高载流子迁移率, 载流子的热扩散仍然无法解释 S_{yx} 在 25 K 附近存在峰值。

在双载流子模型中, S_{xx} 和 S_{yx} 可以表示为^[8, 38]

$$S_{xx} = \frac{S_{xx}^e(\sigma_{xx}^e\sigma_{xx} + \sigma_{yx}^e\sigma_{yx}) + S_{xx}^h(\sigma_{xx}^h\sigma_{xx} + \sigma_{yx}^h\sigma_{yx})}{(\sigma_{xx}^e + \sigma_{xx}^h)^2} \quad (5)$$

$$S_{yx} = \frac{\sigma_{xx}^e\sigma_{xx}^h(\mu_e + \mu_h)B}{(\sigma_{xx}^e + \sigma_{xx}^h)^2}(S_{xx}^h - S_{xx}^e) \quad (6)$$

其中, σ_{xx} 、 σ_{xx}^e 和 σ_{xx}^h 分别为总电导率、电子和空穴贡献的电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; σ_{yx} 、 σ_{yx}^e 和 σ_{yx}^h 分别为总霍尔电导率、电子和空穴贡献的霍尔电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; S_{xx}^e 和 S_{xx}^h 分别为电子和空穴在磁场下的泽贝克热电势, $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。根据实验测得的 S_{yx} 以及拟合得到的 n_e 、 n_h 、 μ_e 和 μ_h , 得出电子与空穴的泽贝克热电势 S_{xx}^e 和 S_{xx}^h , 并结合热扩散热电势随温度线性变化的特点, 将热扩散的贡献与声子曳引的贡献分离^[39-40]。

如图 3(f)所示, 低温时声子曳引对热电势的贡献占主导。在 35 K 时, 声子曳引对电子热电势的贡献 S_p^e 大约是热扩散贡献 S_d^e 的 2.4 倍, 对空穴热电势的贡献 S_p^h 更是热扩散贡献 S_d^h 的 8.1 倍。外加 9 T 磁场下, 声子曳引对 S_{yx} 的贡献约为 $101.2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 大约是热扩散贡献的 5.8 倍, 占总 S_{yx} 的 85.4%。由此看出, 在 35 K 附近, 声子曳引大幅度增强了多晶 TaSb₂ 的 S_{yx} 。多晶 TaSb₂ 和多晶 NbSb₂ 一样存在很强的声子曳引效应^[31], 这是因为 TaSb₂ 和 NbSb₂ 具有相同的晶体结构和相近的能带结构。总之, 双极效应、高载流子迁移率和强声子曳引效应是多晶 TaSb₂ 具有优异热磁性能的三个主要原因。

不同磁场下多晶 TaSb₂ 沿温差方向的热导率 κ_{xx} 随温度的变化情况如图 4(a)所示。在无外加磁场时, κ_{xx} 随着温度升高先上升后下降, 在 35 K 附近达 $61.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 35 K 以下, κ_{xx} 随着磁场的增大迅速减小。5 K 时的 κ_{xx} 为 $7.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 外加 1 T 磁场后, κ_{xx} 减小至 $3.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 当磁场增大到 9 T 时, κ_{xx} 仅为 $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 κ_{xx} 主要由晶格热导率 κ_l 和载流子热导率 κ_c 组成, 磁场对 κ_l 没有影响, 但是对 κ_c 有很强的抑制作用。在更高温度下, 由于磁阻效应减弱, κ_{xx} 随磁场的变化不再明显。采用经验公式(7)分离出晶格和载流子的贡献^[19, 41-42]。

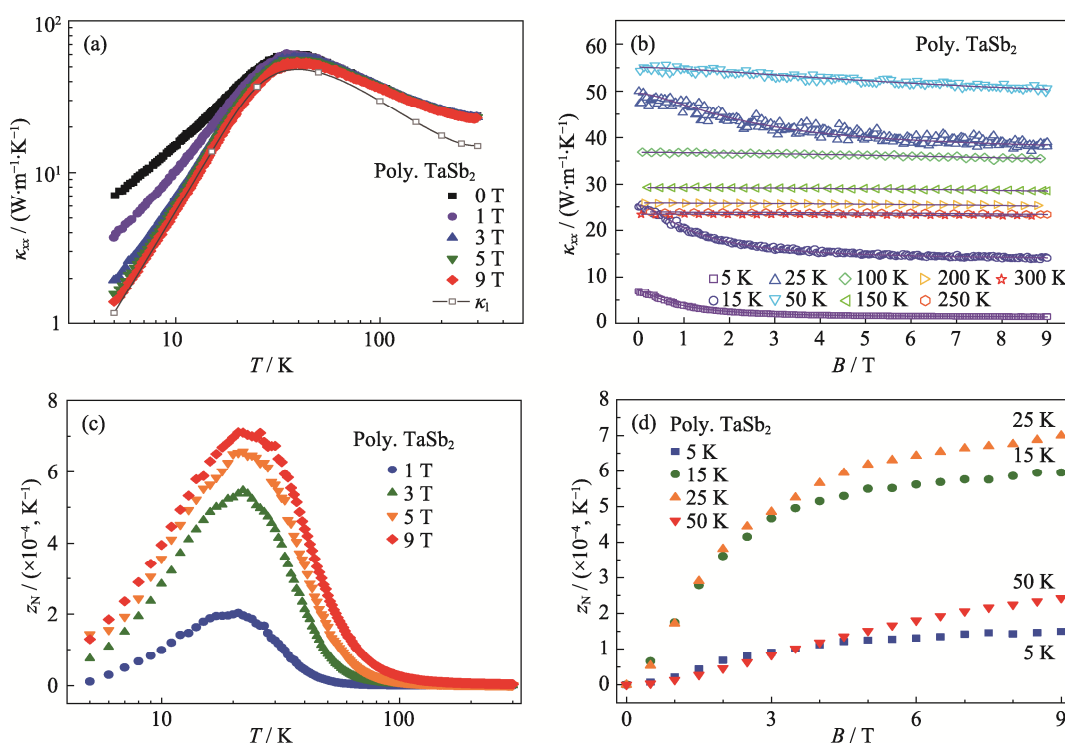


图 4 多晶 TaSb₂ 的热输运性质与性能评价

Fig. 4 Thermal transport properties and performance evaluation of polycrystalline TaSb₂

(a) Temperature dependence and (b) magnetic field dependence of thermal conductivity κ_{xx} of polycrystalline TaSb₂; (c) Temperature dependence and (d) magnetic field dependence of Nernst figure-of-merit z_N of polycrystalline TaSb₂

$$\kappa_{xx}(B, T) = \kappa_l(T) + \frac{\kappa_c(0, T)}{1 + (\eta B)^s} \quad (7)$$

其中, η 为热迁移率, T^{-1} ; s 为与散射机制相关的无量纲常数。拟合参数如表 1 所示。从图 4(b)可以看出拟合结果在整个温度区间都与热导率数据相符。将得到的 κ_l 数据标在图 4(a)中, 在 35 K 以下, κ_l 与 9 T 条件下的 κ_{xx} 非常接近, 表明强磁场显著抑制了电子热导, 导致低温强磁场下的 κ_{xx} 主要由晶格贡献^[43]。在 35 K 以上, κ_l 开始减小, 载流子的贡献增加。300 K 时, κ_l 和 κ_c 分别为 14.9 和 8.5 W·m⁻¹·K⁻¹。根据测量的 S_{yx} 、 ρ_{yy} 和 κ_{xx} 可计算出多晶 TaSb₂ 的能斯特热电优值 z_N 。如图 4(c)所示, z_N 随着温度的上升逐渐增大, 在 22 K 附近达到极大值后开始减小。此外, z_N 随着磁场的增大而增大, 9 T 下约为 7.1×10^{-4} K⁻¹, 高于已报道的多晶热磁材料(如 NbP 在 209 K、9 T 条件下的 z_N 为 8.5×10^{-5} K⁻¹^[28], 多晶 Mg₃Bi₂ 在 13.5 K、6 T 条件下的 z_N 为 1.14×10^{-4} K⁻¹^[29]), 甚至可以和一些单晶热磁材料相比(如单晶 PtSn₄ 在 10.3 K、9 T 条件下的 z_N 为 8.0×10^{-4} K⁻¹^[19], 单晶 TbPtBi 在 300 K、13.5 T 条件下的 z_N 为 4.5×10^{-4} K⁻¹^[21])。多晶 TaSb₂ 的 S_{yx} 随磁场线性增大, ρ_{yy} 随磁场近似抛物线型增大, κ_{xx} 在磁场下趋近一个常数, 因此, z_N 随着 B 的增加达到饱和, 如图 4(d)所示。迁移率越高, 达到饱和时对应的磁场越低。

多晶 TaSb₂ 展现出很高的(PF)_N, 说明其在热磁输运方面具有优异的电性能, 埃廷豪森制冷器件将会具有很大的制冷功率。而且多晶 TaSb₂ 具有制备工艺简单、加工方便的特点, 在热磁制冷领域表现出一定的应用潜力。然而, κ_{xx} 较高成为限制其热磁性能的重要因素。特别是在低温和强磁场条件下, κ_{xx} 主要来源于晶格贡献。未来通过声子工程手段有效降低 κ_l , 有望进一步优化多晶 TaSb₂ 的热磁性能, 实现其在低温制冷领域的应用。

表 1 TaSb₂ 热导率的拟合参数

Table 1 Parameters used to fit the thermal electric conductivity of polycrystalline TaSb₂

T/K	$\kappa_l/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\kappa_c(0, T)/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	η/T^{-1}	s
5	1.17	5.92	1.190	1.41
15	13.71	11.68	0.790	1.58
25	36.81	12.72	0.400	1.54
50	45.83	9.26	0.114	1.45
100	29.66	7.14	0.043	1.56
150	21.47	7.85	0.033	1.88
200	17.51	8.34	0.029	1.81
250	15.49	8.41	0.026	1.91
300	14.90	8.53	0.023	1.90

3 结论

本研究合成了多晶 TaSb₂ 并系统研究了其低温热磁性能。结果显示, 多晶 TaSb₂ 的(PF)_N 在 9 T、26 K 条件下高达 $315.1 \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$, z_N 在 9 T、22 K 条件下达到 7.1×10^{-4} K⁻¹, 均显著优于大部分已报道的多晶热磁材料。性能机理分析表明, 其优异的热磁性能主要来自于强双极效应、高载流子迁移率和声子曳引效应对热电势的增强。此外, 本研究验证了多晶 TaSb₂ 在低温强磁场下的(PF)_N 和 z_N 均接近部分单晶热磁材料的水平, 表明其在实际热磁制冷器件中具备可观的应用潜力。结合其制备工艺简单、易于放大生产、加工性良好等优势, 该材料有望在低温传感、精密温控、量子计算散热及航天探测等领域获得推广应用。进一步通过优化微观结构、调控载流子浓度以及降低晶格热导率, 有望显著提升其热磁性能。本研究不仅为多晶 TaSb₂ 的性能优化提供了切实可行的技术路径, 也为拓扑半金属类多晶热磁材料的设计与开发提供了重要的理论参考与实验依据。

参考文献:

- [1] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473**(7345): 66.
- [2] ZHANG J, LIU R, CHENG N, *et al.* High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3848.
- [3] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321**(5888): 554.
- [4] 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 the American Chemical Society*, 2011, **133**(20): 7837.
- [5] XING T, SONG Q, QIU P, *et al.* High efficiency GeTe-based materials and modules for thermoelectric power generation. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(2): 995.
- [6] ZHANG Q, BAI S, CHEN L. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **34**(3): 279.
- [7] QIU P, MAO T, HUANG Z, *et al.* High-efficiency and stable thermoelectric module based on liquid-like materials. *Joule*, 2019, **3**(6): 1538.
- [8] GOLDSMID H J. Thermoelectric refrigeration. Wembley: Plenum Press, 1964: 84–87.
- [9] ROWE D M. CRC handbook of thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press LLC, 1995: 71–72.
- [10] YIM W M, AMITH A. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling. *Solid-State Electronics*, 1972, **15**(10): 1141.
- [11] CUFF K F, HORST R B, WEAVER J L, *et al.* The thermomagnetic figure of merit and Ettingshausen cooling in Bi-Sb alloys. *Applied Physics Letters*, 1963, **2**(8): 145.

- [12] HEREMANS J P, THRUSH C M, MORELLI D T. Geometrical magnetothermopower in n- and p-type InSb. *Physical Review B*, 2001, **65**(3): 035209.
- [13] ALI M N, XIONG J, FLYNN S, *et al.* Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂. *Nature*, 2014, **514**(7521): 205.
- [14] CHEN S S, LI X, LV Y Y, *et al.* Electrical, magneto-transport and significant thermoelectric properties of Te-rich ZrTe_{5+δ} polycrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **764**: 540.
- [15] SHEKHAR C, NAYAK A K, SUN Y, *et al.* Extremely large magnetoresistance and ultrahigh mobility in the topological Weyl semimetal candidate NbP. *Nature Physics*, 2015, **11**(8): 645.
- [16] YANG X, BAI H, WANG Z, *et al.* Giant linear magneto-resistance in nonmagnetic PtBi₂. *Applied Physics Letters*, 2016, **108**(25): 252401.
- [17] XIANG J, HU S, LYU M, *et al.* Large transverse thermoelectric figure of merit in a topological Dirac semimetal. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2019, **63**(3): 237011.
- [18] WANG P, CHO C, TANG F, *et al.* Giant Nernst effect and field-enhanced transversal $z_N T$ in ZrTe₅. *Physical Review B*, 2021, **103**(4): 045203.
- [19] FU C, GUIN S N, SCAFFIDI T, *et al.* Largely suppressed magneto-thermal conductivity and enhanced magneto-thermoelectric properties in PtSn₄. *Research*, 2020, **2020**: 4643507.
- [20] CHEN Z, ZHANG X, REN J, *et al.* Leveraging bipolar effect to enhance transverse thermoelectricity in semimetal Mg₂Pb for cryogenic heat pumping. *Nature Communications*, 2021, **12**: 3837.
- [21] WANG H, ZHOU Z, YING J, *et al.* Large magneto-transverse and longitudinal thermoelectric effects in the magnetic Weyl semimetal TbPtBi. *Advanced Materials*, 2023, **35**(2): 2206941.
- [22] LI P, QIU P, XU Q, *et al.* Colossal Nernst power factor in topological semimetal NbSb₂. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7612.
- [23] WATZMAN S J, MCCORMICK T M, SHEKHAR C, *et al.* Dirac dispersion generates unusually large Nernst effect in Weyl semimetals. *Physical Review B*, 2018, **97**(16): 161404(R).
- [24] WU S, WANG X, MI X, *et al.* Large transverse thermoelectric power factor in topological semimetal NbAs₂. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(29): 2400184.
- [25] HU H, FENG X, PAN Y, *et al.* Multipocket synergy towards high thermoelectric performance in topological semimetal TaAs₂. *Nature Communications*, 2025, **16**: 119.
- [26] PAN Y, HE B, HELM T, *et al.* Ultrahigh transverse thermoelectric power factor in flexible Weyl semimetal WTe₂. *Nature Communications*, 2022, **13**: 3909.
- [27] LIU W, WANG Z, WANG J, *et al.* Weyl semimetal states generated extraordinary quasi-linear magnetoresistance and Nernst thermoelectric power factor in polycrystalline NbP. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(28): 2202143.
- [28] FU C, GUIN S N, WATZMAN S J, *et al.* Large Nernst power factor over a broad temperature range in polycrystalline Weyl semimetal NbP. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(10): 2813.
- [29] FENG T, WANG P, HAN Z, *et al.* Large transverse and longitudinal magneto-thermoelectric effect in polycrystalline nodal-line semimetal Mg₃Bi₂. *Advanced Materials*, 2022, **34**(19): 2200931.
- [30] FENG T, WANG P, HAN Z, *et al.* Giant transverse thermoelectric effect induced by topological transition in polycrystalline Dirac semimetal Mg₃Bi₂. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(4): 1560.
- [31] LI P, QIU P, XIAO J, *et al.* A giant Nernst power factor and figure-of-merit in polycrystalline NbSb₂ for Ettingshausen refrigeration. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(9): 3753.
- [32] LI Y, LI L, WANG J, *et al.* Resistivity plateau and negative magnetoresistance in the topological semimetal TaSb₂. *Physical Review B*, 2016, **94**(12): 121115.
- [33] MAO J, ZHU H, DING Z, *et al.* High thermoelectric cooling performance of n-type Mg₃Bi₂-based materials. *Science*, 2019, **365**(6452): 495.
- [34] LIU H, SHI X, XU F, *et al.* Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, **11**(5): 422.
- [35] GUO L, LIU Y K, GAO G Y, *et al.* Extreme magnetoresistance and SdH oscillation in compensated semimetals of NbSb₂ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2018, **123**(15): 155103.
- [36] BEHNIA K, AUBIN H. Nernst effect in metals and superconductors: a review of concepts and experiments. *Reports on Progress in Physics*, 2016, **79**(4): 046502.
- [37] GOULD H, TOBOCHNIK J. Statistical and thermal physics: with computer applications. Princeton: Princeton University Press, 2010: 322.
- [38] DELVES R T. Thermomagnetic effects in semiconductors and semimetals. *Reports on Progress in Physics*, 1965, **28**(1): 249.
- [39] KAGAN V D, RED'KO N A, RODIONOV N A, *et al.* Phonon drag thermopower in doped bismuth. *Physics of the Solid State*, 2004, **46**(8): 1410.
- [40] KIMURA M, HE X, KATASE T, *et al.* Large phonon drag thermopower boosted by massive electrons and phonon leaking in LaAlO₃/LaNiO₃/LaAlO₃ heterostructure. *Nano Letters*, 2021, **21**(21): 9240.
- [41] HAN F, ANDREJEVIC N, NGUYEN T, *et al.* Quantized thermoelectric Hall effect induces giant power factor in a topological semimetal. *Nature Communications*, 2020, **11**: 6167.
- [42] OCAÑA R, ESQUINAZI P. Thermal conductivity tensor in YBa₂Cu₃O_{7-x}: effects of a planar magnetic field. *Physical Review B*, 2002, **66**(6): 064525.
- [43] ZHANG S, WANG X, BAI Q, *et al.* Measuring lattice thermal conductivity of Bi_{1-x}Sb_x enabled by external magnetic field. *Materials Today Physics*, 2024, **45**: 101460.