

硫化钠掺杂提升碲铋材料热电性能和力学性能

俞江湖, 石涌才, 梁 昊, 王扬威, 张益欣, 冯 晶, 葛振华

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 热电材料因其能够直接将热能转化为电能而具有广泛应用的前景。尽管最近几年发现了许多新型热电材料, 但能够实现大规模商业化应用的依然是碲化铋(Bi_2Te_3)基材料。目前, Bi_2Te_3 基材料的平均 zT 值和转化效率依然有提升空间。在本工作中, 采用固相法和放电等离子烧结技术制备了 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ (BST) 热电材料, 并选取 Na_2S 作为掺杂剂, 实现了阳离子位置的低价取代, 引入空穴, 提升载流子浓度, 优化 BST 基体热电材料的电导率。同时大量点缺陷增强声子散射降低材料热导率。除此之外 S 元素能够增强 Na 在 BST 基体中的固溶度, 增强固溶强化。在 300 K 时 0.5% (质量分数) Na_2S 掺杂的 BST 样品电导率由纯样品的 598 S/cm 提升至 749 S/cm, 同时样品的晶格热导率在 300 K 时降至 0.55 W/(m·K)。由于功率因子的提升和热导率的降低, 0.5% (质量分数) Na_2S 的 BST 样品在 300 K 的峰值 zT 达到 1.3, 较未掺杂样品提升了 49.4%。由于其具有较优热电优值, 在 275 K 的温差下单臂器件的热电转换效率达到了 3%。另外, 由于固溶强化掺杂样品的力学性能也得到较大提升, 掺杂样品的平均硬度由纯样品的 0.87 GPa 提高到 1.09 GPa, 本工作的结果有望为其他热电材料的优化提供借鉴。

关键词: p 型碲化铋; 固溶强化; 缺陷工程; 热电性能

中图分类号: TG132.2+4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0748-11

网络出版时间: 2025-02-25



热电材料能够实现各种形式的热能和电能之间的相互转化而被广泛应用于接触制冷和废热回收等领域^[1-3]。采用 zT 值表示热电材料性能, 较高的 zT 值需要具有高电导率的同时具有一个低的热导率, 但是这两者的关系难以实现同时优化。在过去的半个世纪里, Bi_2Te_3 由于在室温具有优异的热电性能, 因而成为目前唯一实现商用的热电材料^[4]。为了提高 Bi_2Te_3 基热电材料的 zT 值, 研究者们做了很大的努力, 尝试采用不同的优化策略, 例如通过掺杂或液相烧结提高材料的电导率; 点缺陷工程或纳米结构工程来散射声子降低热导率。在这些优化策略中点缺陷工程被证实为最有效的优化手段, 通过掺杂可以引入不同尺度的晶体缺陷作为声子散射中心, 散射不同频率的声子, 进而有效降低热导率^[5-7]。例如原子尺度缺陷能有效散射高频声子^[8]; 纳米尺度的缺陷能高效散射高频和中频声子^[9-10]; 亚微米结构缺陷能有效散射低频声子^[11-12]。然而, 目前面临的一个挑战是掺杂元素在基体中的溶解度

是有限的甚至为 0。

在本工作中, 通过使用含有碱金属元素 Na_2S 作为 p 型掺杂剂, 在 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ (BST) 晶格中阳离子位置引入低价态的阳离子 (Na^+) 增加空穴载流子浓度, 通过对 BST 基体载流子浓度的调节来优化材料的电导率。不仅如此, 碱金属元素 Na 的引入会造成 BST 基体的晶格畸变, 增加晶体内部的位错密度和应力场, 这使得晶粒的生长受到阻碍, 导致掺杂后的样品晶粒尺寸减小^[13-14]。另外, 将基体阴离子位置选择 S 作为掺杂元素, 一方面是由于 S^{2-} 对 Te^{2-} 的取代, 置换出来的 Te 单质易挥发从而产生纳米孔; 另一方面是 S 元素易挥发也会产生纳米孔。纳米孔的产生对于热导率的降低有积极作用^[15-17]。综合以上优化在 300 K 时取得最大热电优值 zT 为 1.3, 与未掺杂纯样品相比提升了 49.4%。一个高的热电优值对材料热电转化效率起着决定性作用。本工作自主制备的单臂热电转换器件在温差为 275 K 时, 转换效率可以达到 3.0%; 在力学性能的测试中, 与未掺杂的

收稿日期: 2024-10-09。 修订日期: 2024-11-08。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0503804)。

第一作者: 俞江湖(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 葛振华(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-09. Revised date: 2024-11-08.

First author: YU Jianghu (2000—), male, Master candidate.

E-mail: jhyu@stu.kust.edu.cn

Correspondent author: GE Zhenhua (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zge@kust.edu.cn

纯样相比, 平均维氏硬度提高了 25.2%, 为大规模商业应用的碲化铋生产提供新的优化策略。

1 实验

采用均来自阿拉丁的高纯 Bi 粉(>99.99%, 质量分数, 下同)、Sb 粉(>99.99%)、Te 粉(>99.99%) 和 Na_2S 粉末, 在高纯氩气气氛的恒温恒压手套箱中, 按照 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3(\text{BST}) + x\%$ (质量分数) $\text{Na}_2\text{S}(x=0.2, 0.5, 1.0)$ 的化学计量比称取相应质量的实验原料。将称好的实验原料装进带有真空隔离阀的石英管中, 将石英管进行抽真空, 使其内部气压达到 10^{-4} Pa 以下, 随后将密封好的石英管放入管式炉中, 设定温度程序: 室温 25 °C, 经过 6 h 升温至 700 °C, 保温 10 h; 5 h 升温至 950 °C, 保温 12 h; 最后随炉冷却至室温。通过熔融法所制备的 p 型碲化铋基材料铸锭破碎成粉末状并装入石墨模具中, 然后将其置于放电等离子烧结(SPS)系统中烧结。烧结程序为: 升温速率为 80 K/min, 内施加烧结压力 8.8 kN 烧结压强 50 MPa, 压力先在 1 min 之内施加完成, 随后在保压状态下从室温在 5 min 内升温至 698 K, 随后在该温度下保温 5 min, 最后随炉冷却得到高致密度的 p 型碲化铋块体材料。采用日本 Rigaku 公司的 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相结构。采用德国 ZEISS 的 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜

(FESEM)分析样品的显微结构特征。采用日本 ADVANCE RIKO 公司的 ZEM-3 型热电特性评价装置精确测量样品的 Seebeck 系数和电导率的测试。采用德国 NETZSCH 公司的 LFA-457 型激光热导仪测量样品的热导率。采用日本 Quantum Design 公司的 PPMS-9T 型在 295 K、外加磁场 1.5 T、电流 30 mA 的条件下测试样品的载流子浓度和迁移率。采用韩国 Ecopia 公司的 Mini-PEM 小型热电转换测量系统测量样品的热电转换效率。

2 结果与讨论

2.1 晶体相结构和显微结构特征

图 1a 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ $\text{Na}_2\text{S}(x=0.2, 0.5, 1.0)$ 样品的 XRD 谱和 p 型碲化铋($\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$)的标准卡片(JCPDS 72-1836)。由图 1a 可见, 纯样品的 XRD 谱与标准卡片相匹配, $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ $\text{Na}_2\text{S}(x=0.2, 0.5, 1.0)$ 的 XRD 谱相对于纯样品没有第二相的衍射峰, 这是由于 BST 基体中第二相的含量低于 XRD 的检测限 3%。图 1b 为(015)主峰的放大谱, 随着 Na_2S 掺杂量的逐渐增加, 主峰(015)位置逐渐向高角度偏移, 这主要是由于离子半径较小的 Na^+ 对于 $\text{Bi}^{3+}(\text{Sb}^{3+})$ 发生了取代反应导致晶格收缩而引起的, 另外 S^{2-} 的离子半径为 184 pm 小于基体元素中 Te^{2-} 的离子半径 221 pm, S^{2-} 与 Te^{2-} 发生取代反应也会导致晶格收缩。

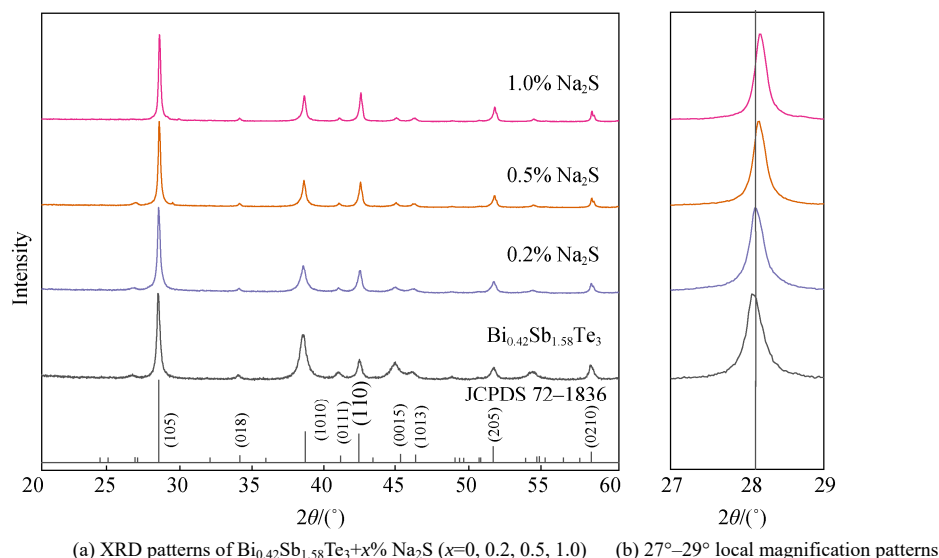


图 1 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ Na_2S ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ Na_2S ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) samples

图 2a~图 2d 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ $\text{Na}_2\text{S}(x=0, 0.2, 0.5, 1.0)$ 块体样品新鲜断口形貌, 图 3 为所有样品的实际密度及相对密度。所有块体新鲜断口的 FESEM

照片均沿垂直于放电等离子烧结(SPS)压力的方向拍摄。图 2a~图 2c 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\%$ $\text{Na}_2\text{S}(x=0, 0.2, 0.5)$ 样品的晶粒尺寸约为 2 μm , 可以明显看出呈层

片状结构。当 Na_2S 掺杂浓度为 1.0% 时, 虽然还可以观察到 $2\ \mu\text{m}$ 左右的晶粒但大部分的晶粒尺寸已经明显减小为 $1\ \mu\text{m}$ 左右甚至更小, 这种现象产生的原因: 1) Na^+ 与 S^{2-} 对 BST 基体中 $\text{Bi}^{3+}(\text{Sb}^{3+})$ 和 Te^{2-} 的取代; 2) 部分 Na^+ 与 S^{2-} 固溶进 BST 基体中, 一部分未固溶进 BST 晶格的 Na^+ 游离在晶格的间隙位置以间隙固溶体的形式存在^[14]。以上情况均会造成 BST 基体的晶格畸变, 这种畸变会增大晶体的内部能, 进而引起晶体内的位错密度增加阻碍位错的移动, 在晶体中形成复杂的应力场, 这种应力场会阻碍晶粒的生长, 从而造成晶粒尺寸的减小。不仅如此, 从块体样品的断面形貌照片可以看出随着掺杂浓度的提高, 纳米级气孔的数量不断增多。一方面是钠离子(Na^+)对铋离子(Bi^{3+})取代导致晶格收缩, 产

生的晶格畸变可能导致晶体中产生气孔或裂缝, 晶粒尺寸减小可能也会导致晶体局部产生气孔; 另一方面 S^{2-} 取代 Te^{2-} , 置换出基体内的 Te 元素, 在高温熔炼或烧结过程 Te 挥发, 引入更多的气孔^[18–19], 这在图 2 中得到验证, 纯样品的气孔明显比掺杂样品少。图 3 为所有样品 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\%\ \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 的密度和相对密度图, 当 x 分别为 0, 0.2, 0.5, 1.0 时, 样品的密度分别为 $6.649\ 6$, $6.553\ 6$, $6.520\ 3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $6.537\ 5\ \text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度分别为 $97.903\ 42\%$, $96.489\ 99\%$, $95.999\ 71\%$ 和 $96.252\ 95\%$ 。随着 Na_2S 掺杂量增加, 密度以及相对密度下降的原因为: 1) 随着掺杂量提高, BST 基体中的纳米级别孔隙逐渐增多; 2) Na_2S 的掺杂引起晶格收缩, 所导致的晶格畸变产生微气孔或微裂纹。

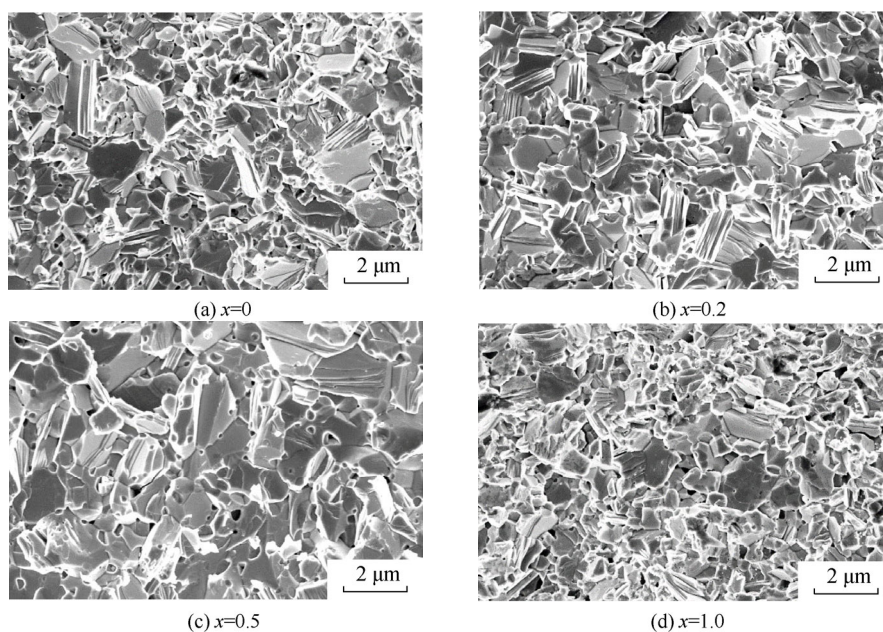


图 2 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\%\ \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的断面表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of fracture surface morphology of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\%\ \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$)

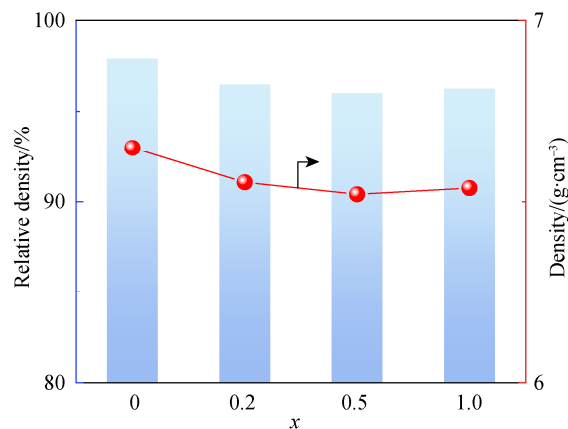


图 3 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\%\ \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的密度, 相对密度

Fig. 3 Density and relative density of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\%\ \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$)

2.2 电输运性能

图 4 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 块体样品的电学性能。图 4a 为电导率随温度的变化关系。由图 4a 可见, 电导率随着温度的升高逐渐降低, 这是典型的类金属性质^[20-21]。随着 Na_2S 掺杂量的增加, 块体样品的电导率逐渐升高, 这是由于载流子浓度的升高。为了进一步探索其机理, 对其载流子浓度和迁移率进行 Hall 测试。所有块体样品的载流子浓度与载流子迁移率的测试结果如图 4b 所示。由图 4b 可见, 随着 Na_2S 掺杂浓度的升高, 载流子浓度逐渐增加, 这与材料的电导率提升相吻合, 说明 BST 电导率提升的原因是由于载流子浓度的升高, 而载流子浓度的升高归因于低价 Na^+ 占据 BST 基体中阳离子位点时取代 $\text{Bi}^{3+}(\text{Sb}^{3+})$ 以及 S^{2-} 取代 Te^{2-} 引入等电势电子阱, 束缚基体内部的电子, 释放更多空穴载流子^[22-23]。而载流子迁移率的降低是由于随着载流子浓度的增加, 导致载流子之间 Coulomb 相互作用以及载流子碰撞概率增大, 从而

降低了载流子迁移率^[24]。当 Na_2S 的掺杂量为 1.0% 时, 块体样品获得最大的电导率为 798 S/cm, 较未掺杂样品的 598 S/cm, 提升 33.44%。

图 4c 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 块体样品 Seebeck 系数与温度关系图。Seebeck 系数先随着温度的升高而升高, 在 375~400 K 到达峰值, 温度继续升高, Seebeck 系数开始呈现下降趋势, 这是由 Bi_2Te_3 体系固有的本征激发导致的。Seebeck 系数随着掺杂量的增大先有小幅增高, 在 350 K 从纯样的 219 $\mu\text{V/K}$ 升高到 Na_2S 掺杂浓度为 0.2% 的 235 $\mu\text{V/K}$, 这是由于载流子浓度得到优化的同时保持着较高的载流子迁移率, 而后随着掺杂浓度的进一步升高逐渐降低, 最终降低至 212 $\mu\text{V/K}$, 这可能由于载流子浓度比较高导致的。由图 4c 可明显看出 Seebeck 系数的峰值逐渐向高温区转变, 这是由于随着掺杂量的升高, 导致 BST 合金的窄带隙变宽, 抑制双极效应, 最终导致 Seebeck 系数峰值向高温区移动^[25-27]。

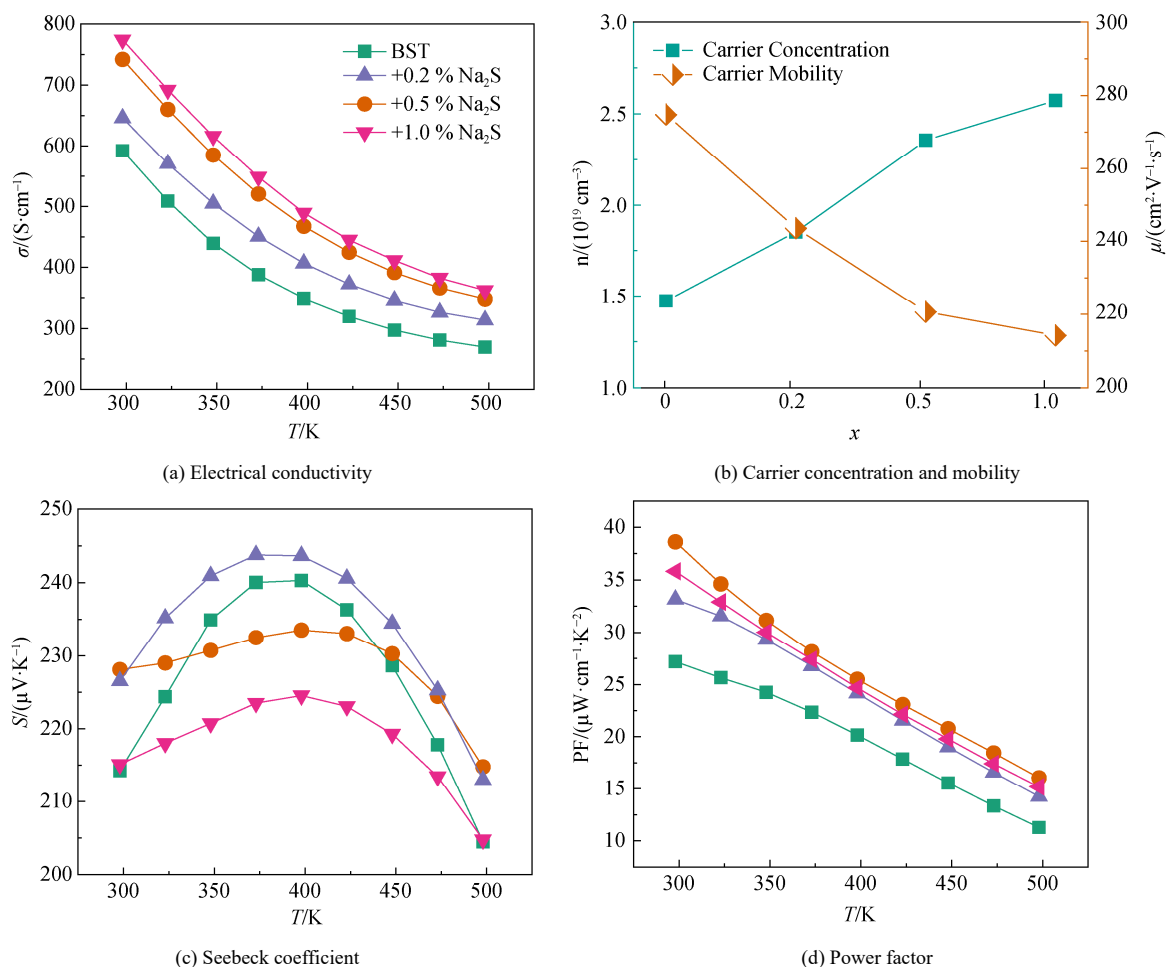


图 4 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的电输运性能与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of electrical transport properties of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) samples

在室温 300 K 条件下, 当 Na_2S 被引入后, 载流子有效质量变化如表 1 所示, BST 基体中的载流子有效质量呈现先增大后减小的变化趋势。 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 掺杂样品的有效质量分别为 $0.97m_0$ 、 $1.18m_0$ 、 $1.40m_0$ 和 $1.33m_0$ (m_0 为 1 个电荷所具有的质量)。 Seebeck 系数与载流子的有效质量呈正相关, 随着有效质量的升高, Seebeck 系数升高。 Seebeck 系数与载流子浓度呈负相关, 当掺杂量较高时, 载流子浓度较高, 这是 Seebeck 系数降低的原因。

表 1 单抛物带模型计算的 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的有效质量、Seebeck 系数

Table 1 Effective mass (m^*) and Seebeck coefficient (S) of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) calculated by single parabolic band model

$x/\%$	m^*	S
0	$0.97m_0$	214.27
0.2	$1.18m_0$	226.54
0.5	$1.40m_0$	228.11
1.0	$1.33m_0$	215.11

m_0 is the mass of a charge.

图 4d 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的功率因子随温度变化关系。由图 4d 可见, 随着掺杂量的增加, 所有样品的功率因子都得到一定程度的优化, 呈现出一个先升高后降低的变化趋势, 这是由于所有样品的电导率因 Na_2S 的掺杂而提升且增加幅度与掺杂量呈正相关, 而 Seebeck 系数随着掺杂浓度的升高, 先升高后降低的, 综合电导率以及 Seebeck 系数的变化规律, 最终呈现出功率因子的变化趋势。其中 Na_2S 的掺杂量为 0.5% 的样品在 300 K 时取得所有掺杂样品中功率因子的最大值 $3849 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 这相较于未掺杂纯样品在 300 K 时的功率因子 $2749 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 提升幅度为 28.5%。

2.3 热输运性能

图 5 为 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的热性能。热导率的总值是由热容 C_p 、热扩散系数 D 和密度 ρ 共同计算得到的:

$$\kappa_{\text{tot}} = D\rho C_p \quad (1)$$

图 5a 为所有样品的热扩散系数随温度的变化关系, 热扩散系数随着掺杂量的升高逐渐降低。图 5b 为所有样品的总热导率随温度变化的关系。由图 5b 可见, 所有样品的热导率都随着温度的升高而升高, 这是由于碲化铋体系是一种窄带隙的半导体材

料, 禁带宽度一般在 0.13~0.15 eV, 当温度升高至一定值时, 会因为少子的热激发使得基体内部多子与少子形成互相竞争机制, 这会大幅增加声子散射几率导致在中高温阶段的总热导率升高^[28]。总热导率是由电子热导率、晶格热导率以及双极热导率共同组成的。由于在近室温区的温度不足以提供足够的热激发程度, 所以一般对近室温区的双极热导率忽略不计。采用 Wiedemann–Franz 定律可以计算得到电子热导率 κ_e , 其表达式为:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2)$$

其中: σ 为电导率; L 为 Lorentz 常数, 在单抛物带模型和声子散射的模拟条件下, Lorentz 常数取决于 Seebeck 系数的绝对值。由式(2)可知, 电子热导率与电导率成正比关系。根据电子热导率和总热导率的数值可以计算出晶格热导率和双极热导率的和关系式:

$$\kappa_{\text{bio}} + \kappa_{\text{lat}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_{\text{ele}} \quad (3)$$

式中: κ_{bio} 为双极热导率; κ_{lat} 为晶格热导率; κ_{tot} 为总热导率; κ_{ele} 为电子热导率。

在 300~350 K 温度区间范围内所有块体样品 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 的总热导率随着掺杂量的增加而逐渐下降。在近室温区热导降低的主要原因是 Na^+ 取代 Bi^{3+} , S^{2-} 取代 Te^{2-} , 在 BST 基体产生晶格畸变, 这些晶格畸变会增加声子散射的几率。材料内部的缺陷、杂质或位错等会使声子偏离其原有路径, 减少平均自由路径长度, 声子的平均自由路径越短, 其传递热能的效率越低, 导致热导率下降。由于不同频率的声子对热导率的贡献不同, 畸变引起的频率分布变化可能会降低材料的热传导能力^[29–30]。随着掺杂浓度的逐渐提升总热导率的变化趋势是逐渐降低的, 当 Na_2S 的掺杂量为 1.0% 时, 总热导率在 300 K 时最低降至 $0.85 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。图 5c 为通过扣除材料的电子热导率之后得到的晶格热导率与双极热导率之和, 随着掺杂量的逐渐提升块体样品的晶格热导率逐渐降低, Na_2S 掺杂量为 1.0% 时样品晶格热导率与双极热导率之和在室温 300 K 降低至 $0.52 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。晶格热导率的降低, 主要归因于 Na_2S 的引入造成的晶格畸变以及基体中存在的纳米气孔, 前者会增加声子的散射几率, 减少声子的平均自由路径, 导致热导率的降低; 后者会减少声子的传输效率, 从而使热导率下降^[31]。图 5d 为所有样品的热电优值 (zT) 与温度的关系。 zT 总的趋势随着温度的升高而逐渐

降低, 这是低温区热电材料的标志。由于在室温 300 K 取得的较高的功率因子以及较低的总热导

率, 当 Na_2S 掺杂量为 0.5% 时样品在 300 K 的峰值 zT 达到了 1.3。

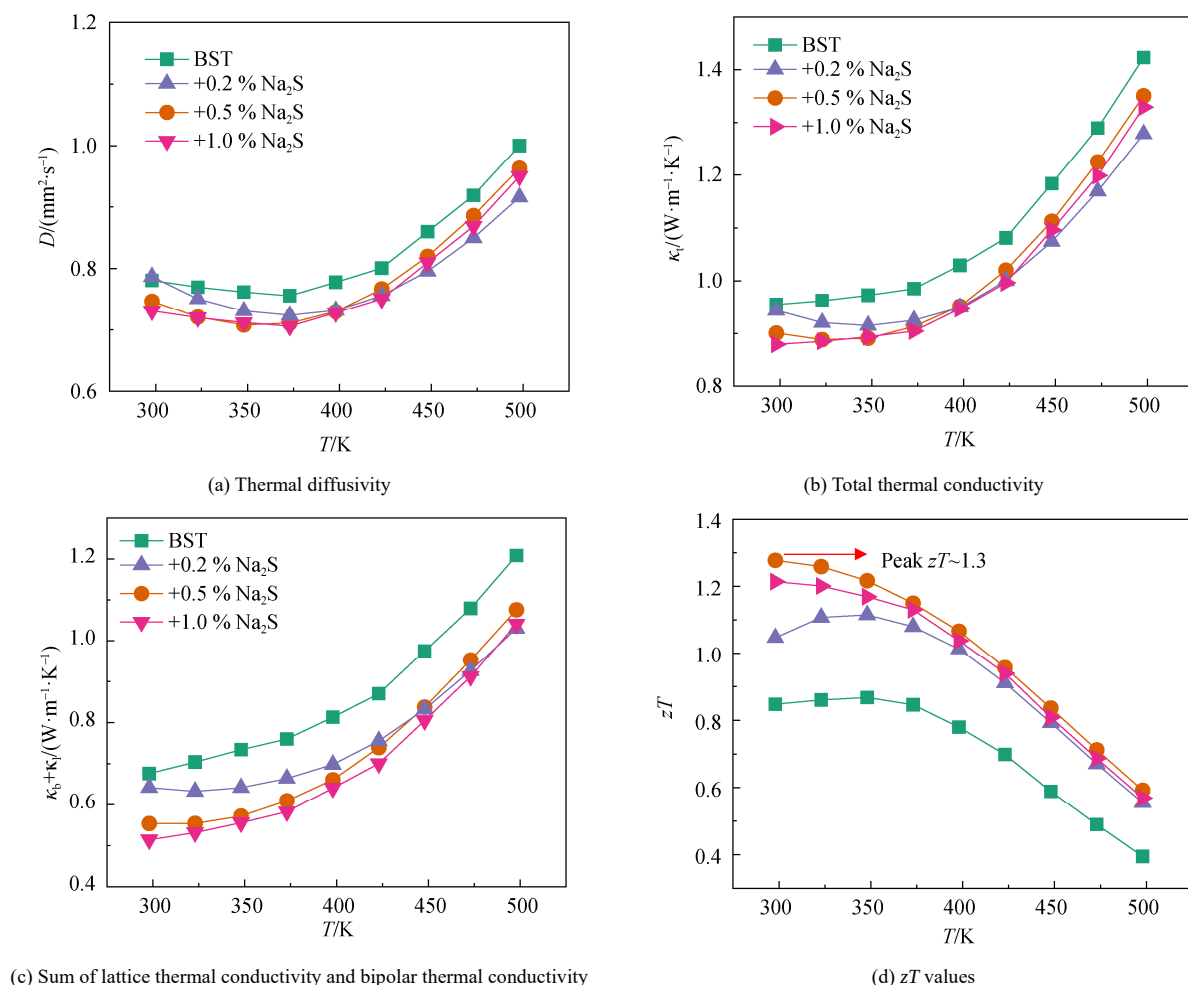


图 5 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) 样品的热输运性能与温度的关系

Fig. 5 Temperature dependence of thermal transport properties of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+x\% \text{Na}_2\text{S}$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) samples

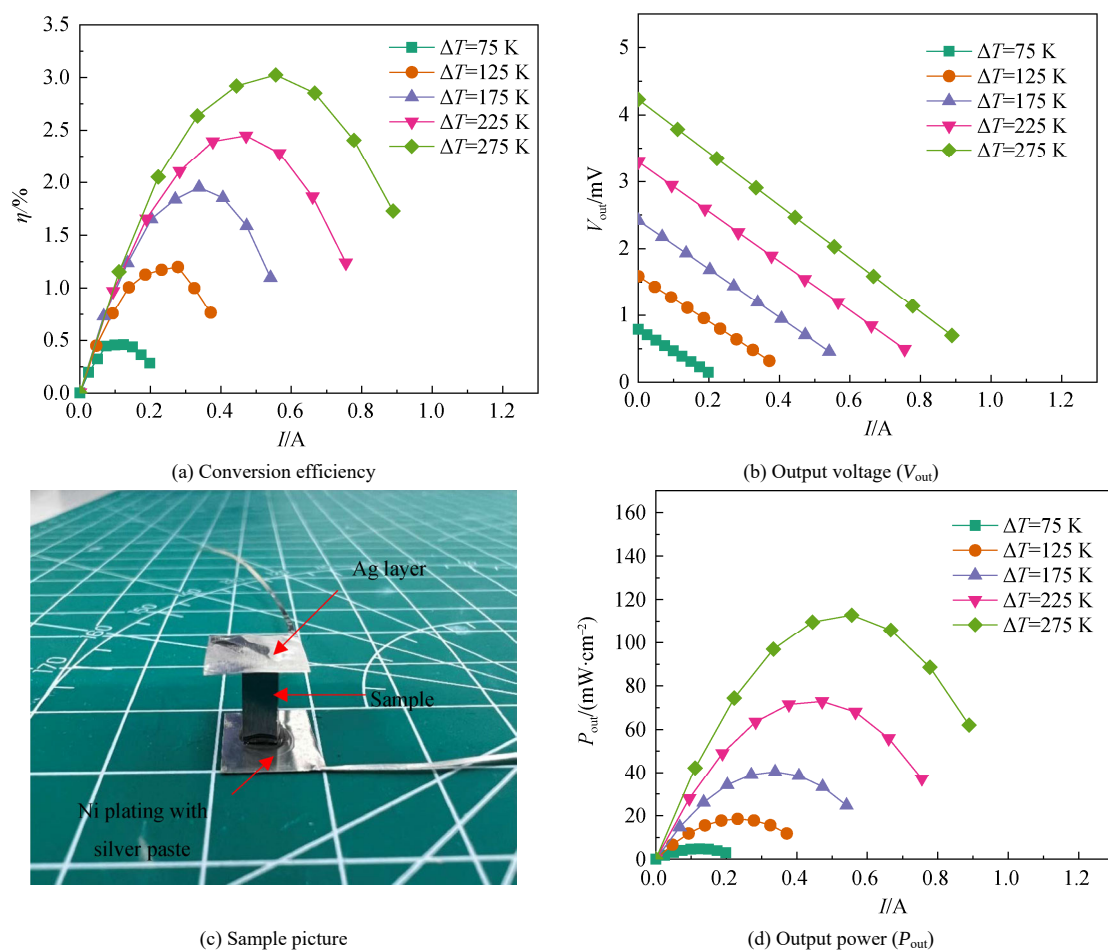
2.4 热电转换效率

热电转换效率是衡量热电材料性能优劣的重要指标。将掺杂量为 0.5% 的性能最好的样品制备成单臂热电转换器件, 选择 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ 样品作为单臂热电转换器件, 然后通过电镀的方式在样品的上下表面镀上薄薄的镍层, 上下电极选择导热导电性更好的 Ag 片, 并在 Ag 片冷端薄涂一层硅脂以提高导热性, 最后在制备好的单臂热电转换器件的高温端与低温端加入一层 1 mm 厚的碳纸, 以确保器件与测试设备之间热传递的均匀性(图 6c)。评估了 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%$ 掺杂样品的单腿热电转换效率, 如图 6a、图 6c 和图 6d 所示。冷端温度与热端温度温差分别设置为 75、125、175、225 K 和 275 K。图 6a 为输出电流与转换效率的关系。图 6b 为输出电流与输出电压的关图。图 6d 为输出电

流与输出功率的关系。 Na_2S 掺杂量为 0.5% 的样品在 275 K 温差下输出电压稳定连续。为了直观地分析碲铋基块体材料的转换效率, 本工作在考虑了 Thomson 效应并将低温端(T_c)设置为 323 K 进行测试。热电材料的最大转换效率($\eta_{\max}$)可由式(4)计算得出:

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + (zT)_{\text{avg}} - 1}}{\sqrt{1 + (zT)_{\text{avg}} + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (4)$$

式中: T_h , T_c 分别为热端温度和冷端温度。掺杂样品 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ 在 275 K 温差下取得了接近 3% 单臂热电器件转换效率, 这与大规模商业化应用的碲化铋相比处于领先地位, 而输出功率在 275 K 的温差下峰值达到了 110 mW/cm^2 。

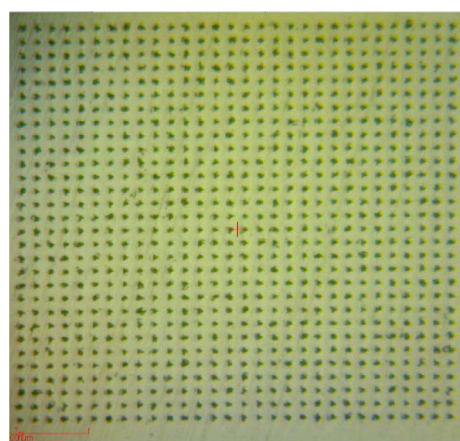
图6 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%\text{Na}_2\text{S}$ 样品的热电转换效率Fig. 6 Thermoelectric conversion efficiency of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%\text{Na}_2\text{S}$ samples

2.5 力学性能

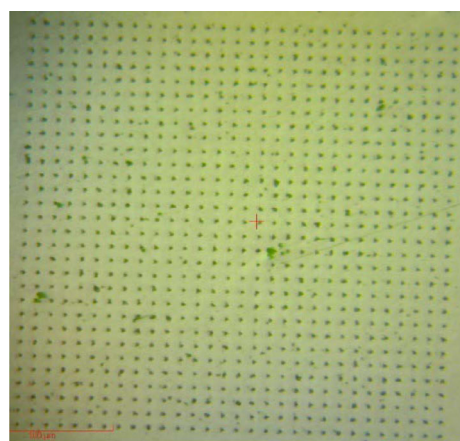
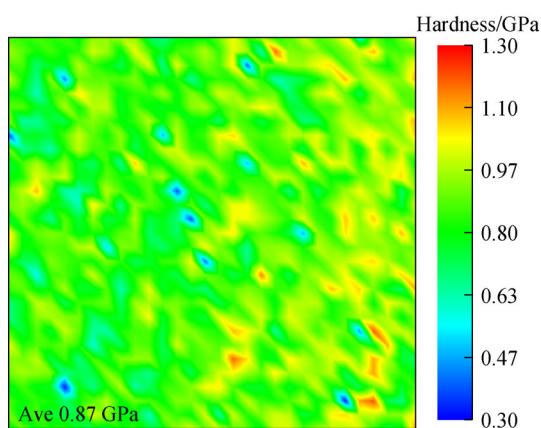
力学性能在 BST 体系中尤为重要, 这直接反应材料的切削加工难易程度, 材料的切削加工也直接反应热电器件制备的难易程度, 故而良好的力学性能是评估该材料是否适用于商业器件的重要指标。在材料的断口形貌照片中观察到 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%\text{Na}_2\text{S}$ 样品的晶粒尺寸相较于纯样的晶粒尺寸减小。这是由于掺杂元素的原子尺寸和晶格常数与基体不同, 导致形成 BST 产生晶格畸变, 这种晶格畸变会增加晶体强度, 从而提高材料的硬度和强度^[31–32]。另一方面掺杂元素溶解到基体中形成固溶体后, 固溶体中的溶质原子会扩散到晶界和位错周围, 阻碍了晶界和位错的移动, 增加材料的耐疲劳性和抗变形性, 从而提高维氏硬度和弹性模量。利用 3D 纳米压痕的方法在 $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ 的正方形区域内均匀进行 900 个压痕网格测试, 恒定载荷为 10 mN。

由图 7a 和图 7b 可见, 光学显微镜下样品的测试区域, 表面整洁几乎无划痕, 符合测试要求。通

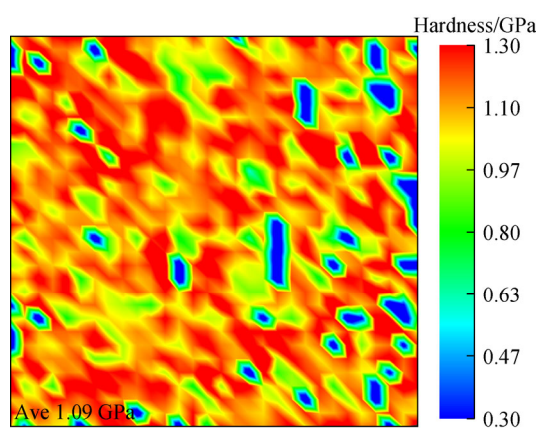
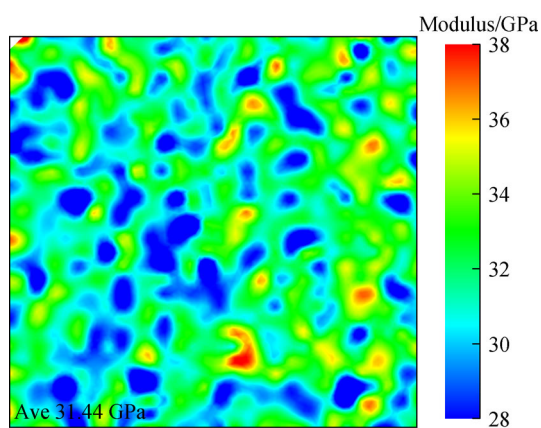
过绘制二维热图来表示 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%\text{Na}_2\text{S}$ 块体材料的维氏硬度 (H) 和弹性模量 (E) 的分布。由图 7c~图 7f 可见, 维氏硬度 (H) 和弹性模量 (E) 低于平均水平的深蓝色部分, 这归因于基体中分布的大量气孔。结果显示, $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\%\text{Na}_2\text{S}$ 块体材料维氏硬度和弹性模量相较于纯样大幅提升, 这证明了基体材料的力学性能在掺杂二元碱金属化合物 Na_2S 后得到显著增强, 一方面是由于 S^{2-} 增大 Na^+ 在 BST 基体中的固溶度, 产生固溶强化^[14]; 另一方面是 Na^+ 对于 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 的低价取代, 导致 BST 基体产生晶格畸变, 晶粒尺寸减小产生细晶强化作用^[33–34]。最终, 未掺杂的纯样品的平均维氏硬度值为 0.87 GPa, 掺杂量为 0.5% 样品的平均维氏硬度增加到 1.09 GPa, 经过掺杂后的样品较比未掺杂的纯样品的平均维氏硬度提高了 25.2%; 未掺杂的纯样品的平均弹性模量值为 31.44 GPa, 掺杂量为 0.5% 样品的平均弹性模量增加到 37.38 GPa, 经过掺杂后的样品较比未掺杂的纯样品平均弹性模量提高了 18.8%。



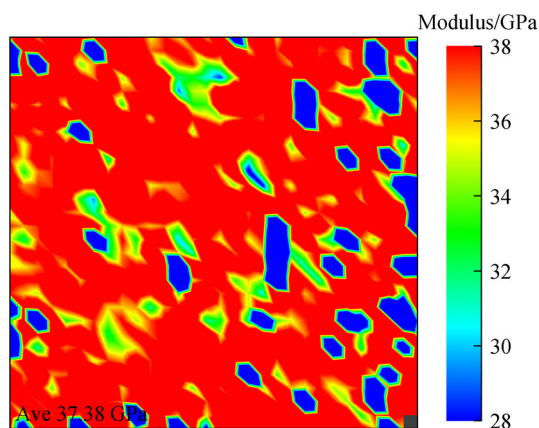
(a) Test area of pure sample under the optical microscope

(b) Test area of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ sample under the optical microscope

(c) Vickers hardness of pure sample

(d) Vickers hardness of a $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ sample

(e) Young's modulus of pure sample

(f) Young's modulus of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ sample

Avg is average value.

图 7 未掺杂样品与 $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ 样品的 3D 纳米压痕图
Fig. 7 3D nanoindentation of undoped sample and $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ sample

3 结论

通过选择二元碱金属化合物 Na_2S 作为掺杂剂优化 BST 基体的热电性能, 成功实现低价阳离子 Na^+ 对于基体中 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 的取代, 当 Na_2S 的掺杂量为 0.5% 时, 电导率由纯样品的 598 S/cm 提升至

749 S/cm, 提升幅度为 25.2%。同时成功引入 S^{2-} , 与阴离子位点的 Te^{2-} 进行取代反应, 由于 S^{2-} 的离子半径比 Te^{2-} 小以及 Te 挥发产生的纳米气孔, 对基体造成的晶格畸变和大量点缺陷的引入, 增加声子散射中心从而降低材料的热导率, $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$ 样品在 300 K 时获得 0.85 W/(m·K) 的低热导

率。综上, 在 300 K 取得了最大热电优值 zT 为 1.3, 对比纯样品提升幅度为 49.4%。自主制备的单臂热电转换器件在温差为 275 K 时, 热电转换效率达到 3.0%, 在力学性能的测试中, 由于 S 元素提高 Na 在 BST 合金中的固溶度, 产生固溶强化, 显著增强掺杂样品的力学性能^[35–36]。未掺杂的纯样品的平均维氏硬度值为 0.87 GPa, 性能最优的样品 ($\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3+0.5\% \text{Na}_2\text{S}$) 的平均维氏硬度增加到 1.09 GPa, 平均维氏硬度提高了 25.2%; 未掺杂的纯样品的平均弹性模量值为 31.44 GPa, 掺杂量为 0.5% 样品的平均弹性模量增加至 37.38 GPa, 较比未掺杂的纯样品平均弹性模量提高了 18.8%。本工作的研究内容为大规模商业应用的确化铋提供新的优化策略。

参考文献:

- JIN K P, YANG Z Y, FU L W, et al. All-inorganic halide perovskites boost high-ranged figure-of-merit in $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ for thermoelectric cooling and low-grade heat recovery[J]. ACS Nano, 2024, 18(21): 13924–13938.
- WANG G X, MENG F Z, CHEN Y Q, et al. Boosting thermoelectric performance of Bi_2Te_3 material by microstructure engineering[J]. Adv Sci, 2024, 11(6): 2308056.
- GUO Z, SONG K, YAN Z P, et al. Broadening the optimum thermoelectric power generation range of p-type sintered $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ by suppressing bipolar effect[J]. Chem Eng J, 2021, 426: 131853.
- CHUEACHOT R, NAKHOWONG R. Achieving thermoelectric performance of $\text{rGO}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}$ composites through the scattering engineering strategy[J]. J Materiomics, 2024, 10(5): 1091–1100.
- FANG T, LI X, HU C L, et al. Complex band structures and lattice dynamics of Bi_2Te_3 -based compounds and solid solutions[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(28): 1900677.
- QIN H X, ZHANG Y, CAI S T, et al. Critical role of tellurium self-compensation in enhancing the thermoelectric performance of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ alloy[J]. Chem Eng J, 2021, 425: 130670.
- LIANG H, GUO J, ZHOU Y X, et al. $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$ thermoelectric material with an intrinsic low thermal conductivity: Synthesis and properties[J]. J Materiomics, 2022, 8(1): 174–183.
- GAUTAM A K, KHARE N. Enhanced thermoelectric figure of merit at near room temperature in n-type binary silver telluride nanoparticles[J]. J Materiomics, 2023, 9(2): 310–317.
- LIU S, MA L M, ZHEN C, et al. Enhancing power generation sustainability of thermoelectric Pillars by suppressing diffusion at Bi-Sb-Te/Sn electrode interface using crystalline Co-P coatings[J]. Appl Energy, 2023, 352: 121997.
- LIU W D, YIN L C, LI L, et al. Grain boundary re-crystallization and sub-nano regions leading to high plateau figure of merit for Bi_2Te_3 nanoflakes[J]. Energy Environ Sci, 2023, 16(11): 5123–5135.
- QIN Y X, QIN B C, HONG T, et al. Grid-plainification enables medium-temperature PbSe thermoelectrics to cool better than Bi_2Te_3 [J]. Science, 2024, 383(6688): 1204–1209.
- ZHUANG H L, HU H H, PEI J, et al. High ZT in p-type thermoelectric $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ with built-in nanopores[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(5): 2039–2048.
- WU G, ZHANG Q, FU Y T, et al. High-efficiency thermoelectric module based on high-performance $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3$ materials[J]. Adv Funct Materials, 2023, 33(47): 2305686.
- SHI Y C, YANG J M, WANG Y, et al. Highly effective solid solution towards high thermoelectric and mechanical performance in Bi-Sb-Te alloys via Trojan doping[J]. Energy Environ Sci, 2024, 17(6): 2326–2335.
- LIANG H, LOU Q, ZHU Y K, et al. Highly enhanced thermoelectric and mechanical properties of Bi-Sb-Te compounds by carrier modulation and microstructure adjustment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(38): 45589–45599.
- QIN B C, ZHAO L D. Moving fast makes for better cooling[J]. Science, 2022, 378(6622): 832–833.
- WANG Y, YANG X, FENG J, et al. Nanostructuring and band engineering boosting thermoelectric performance of Bi-Sb-Te alloys via CsBr doping[J]. Sci China Mater, 2023, 66(10): 3991–4000.
- GENG Y, HE H Y, LIANG R N, et al. One-step-sintered $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ segmented thermoelectric legs with robust interface-connection performance[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(41): 2402479.
- SUN F H, LI H Z, TAN J, et al. Review of current $ZT > 1$ thermoelectric sulfides[J]. J Materiomics, 2024, 10(1): 218–233.
- LIU M, LI W, PEI Y Z. Screening metal diffusion barriers for thermoelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [J]. Sci China Mater, 2024, 67(1): 289–294.
- XIAO Y, ZHAO L D. Seeking new, highly effective thermoelectrics[J]. Science, 2020, 367(6483): 1196–1197.
- 徐庆, 赵琨鹏, 魏天然, 等. 热电材料的研究现状与未来展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1296–1305.
- XU Qing, ZHAO Kunpeng, WEI Tianran, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1296–1305.
- 吴怡萱, 李文, 肖猷魏, 等. BaBi_2Se_4 热电材料的电热输运性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2197–2205.
- WU Yixuan, LI Wen, XIAO Youwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2197–2205.
- 吕强, 程颖, 程艳, 等. Bi_2Te_3 基 P 型赝三元热电材料的热压制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(5): 683–688.
- LYU Qiang, CHENG Ying, CHENG Yan, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(5): 683–688.
- HU L P, ZHU T J, WANG Y G, et al. Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction[J]. NPG Asia Mater, 2014, 6(2): e88.
- FENG D, CHEN Y X, FU L W, et al. $\text{SnSe}+\text{Ag}_2\text{Se}$ composite engineering with ball milling for enhanced thermoelectric performance[J]. Rare Met, 2018, 37(4): 333–342.
- CHEN W Y, SHI X L, YANG Q S, et al. Solvothermally silver doping boosting the thermoelectric performance of polycrystalline Bi_2Te_3 [J]. Chem Eng J, 2023, 475: 146428.
- WU D, XIE L, CHAO X L, et al. Step-up thermoelectric performance realized in Bi_2Te_3 alloyed GeTe via carrier concentration and microstructure modulations[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(3): 1616–1622.
- LI C Y, NIU J X, ZHANG J Y, et al. Thermoelectric and mechanical

- properties of $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3/\text{SnO}_2$ bulk composites with controllable ZT peak for power generation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(2): 961–969.
- [30] ZHUANG H L, PEI J, CAI B W, et al. Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation *via* cyclic spark plasma sintering with liquid phase[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(15): 2009681.
- [31] 詹若男, 狄琛, 耿志明, 等. 若干新型热电材料的热输运调控及热逻辑器件[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(2): 307–320.
- ZHAN Ruonan, DI Chen, GENG Zhiming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 307–320.
- [32] LIU F, ZHANG M, NAN P F, et al. Unraveling the origin of donor-like effect in bismuth–telluride-based thermoelectric materials[J]. *Small Sci*, 2023: 2300082.
- [33] LI J, XU W L, JIN K P, et al. Vacancy manipulation by ordered mesoporous induced optimal carrier concentration and low lattice thermal conductivity in $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ yielding superior thermoelectric performance[J]. *Small*, 2024: e2406179.
- [34] PEI J, DONG J F, CAI B W, et al. Weak-ferromagnetism for room temperature thermoelectric performance enhancement in p-type $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ [J]. *Mater Today Phys*, 2021, 19: 100423.
- [35] 姜洪义, 龙海山, 张联盟. 用低温固相反应制备 p 型 Mg_2Si 基热电材料[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(9): 1094–1097.
- JIANG Hongyi, LONG Haishan, ZHANG Lianmeng. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(9): 1094–1097.
- [36] 刘志愿, 管希成, 李周, 等. Bi_2Te_3 基热电材料中的声子工程[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 203–217.
- LIU Zhiyuan, GUAN Xicheng, LI Zhou, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 203–217.

Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties of Bi-Sb-Te Alloys *via* Na_2S Doping

YU Jianghu, SHI Yongcai, LIANG Hao, WANG Yangwei, ZHANG Yixing, FENG Jing, GE Zhenhua

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Extended Abstract

Introduction Thermoelectric materials have a promising prospect as they can directly convert thermal energy into electrical energy. Some thermoelectric materials are discovered in recent years, especially bismuth telluride (Bi_2Te_3)-based materials that are capable of large-scale commercialization. At present, the average zT value and conversion efficiency of Bi_2Te_3 -based materials can be further enhanced. The low-valent cation doping is achieved *via* doping to optimize the electrical conductivity, while introducing defects as phonon scattering centers to effectively reduce the lattice thermal conductivity. This strategy is verified to be the most effective optimization method. In this paper, Na_2S was selected as a p-type dopant to dope $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3$ (BST) alloys, the conductivity was optimized *via* replacing the cation position of the BST matrix, and improving the solid solubility of Na and strengthening its mechanical properties by element S. The lattice distortion caused by Na_2S doping in the BST alloys and the nanopore structure generated by the volatile element Te in the matrix were investigated.

Methods The original high-purity Bi powder (99.99%, in mass, the same below), Te powder (99.99%), Sb (99.99%), and Na_2S powder (Aladdin Co., China) were precisely weighed in an Ar atmosphere glove box based on their nominal composition ($\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3 + x\% \text{Na}_2\text{S}$, where $x = 0, 0.2, 0.5$, and 1.0). The weighed mixed powder was then placed in a quartz tube, evacuated to a vacuum degree of 10^{-4} Pa, and sealed. The quartz tubes were pre-plated with carbon to avoid the possibility of Na corrosion. The mixed powder in the sealed quartz tube was heated in a vertical resistance furnace for melting at 1125 K for 12 h and kept for 16 h. The ingots obtained after melting were ground by a model QM-3SP2 planetary ball mill at 425 r/min for 6 h. Finally, the powder was sintered at 698 K and 50 MPa by spark plasma sintering to prepare the bulk samples.

The phase structure of the samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD, Rigaku Co., Japan) with Cu K_α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in a diffraction angle range of 20° – 60° with a step size of 0.02° ($5^\circ/\text{min}$). The microstructure of the samples was examined by scanning electron microscopy (SEM, ZEISS Co., Germany). The thermoelectric performance of the samples was analyzed *via* measuring their Seebeck coefficient, electrical conductivity, and power factor in a model ZEM-3M10 Seebeck coefficient/electric resistivity measuring system (Ulvac-Riko Co., Japan) under a thin helium atmosphere. The thermal diffusivity of the samples was measured by a model LFA457 laser flash instrument (NETZSCH Co., Germany), and the thermal conductivity was calculated based on $\kappa_{\text{tot}} = D\rho C_p$, where D is the thermal diffusivity, C_p is the specific heat capacity deduced *via* the Dulong-Petit limit, and ρ is the density of samples. The density was determined according to the Archimedes principle. The carrier concentration and mobility of the samples were measured at 295 K under an applied magnetic field of 1.5 T and an electrical current of 30 mA in a model PPMS-9T physical properties measurement system (Quantum Design Inc., Japan).

Results and discussion When Na_2S is used as a dopant, the electrical conductivity of 0.5% Na_2S -doped BST sample increases from 598 S/cm of the pure sample to 749 S/cm at 300 K, and the lattice thermal conductivity of the sample decreases to 0.55 W/(m·K) at 300 K. The peak zT of 0.5% Na_2S -doped BST sample reaches 1.3 at 300 K due to the increase of power factor and the decrease of

thermal conductivity, which is 49.4% higher than that of the undoped sample. The thermoelectric conversion efficiency of the single-arm device reaches 3% as $\Delta T=275$ K due to its excellent thermoelectric figure of merit. In addition, the average hardness of the doped samples also increases to 1.09 GPa.

Conclusions In this work, p-type BST thermoelectric materials were prepared by a solid-state method and a spark plasma sintering technology. Utilizing Na_2S as a dopant achieved a low-valent substitution at cation sites, and introduced holes, thus enhancing the carrier concentration and optimizing the electrical conductivity of BST matrix thermoelectric materials. The peak zT of 0.5% Na_2S -doped BST sample reached 1.3 at 300 K, which was 49.4% higher than that of the undoped sample. Furthermore, a large number of point defects enhanced phonon scattering and reduced the thermal conductivity of the material. In addition, element S could also enhance the solid solubility of Na in the BST matrix and the solid solution strengthening. The average hardness of the doped samples increased to 1.09 GPa.

Keywords p-type bismuth telluride; solid solution strengthening; defect engineering; thermoelectric properties