

# 定向凝固 Ag 掺杂 $Mg_3Sb_2$ 合金热电性能

张亚龙, 李鑫, 谢辉, 魏鑫

(西安航空学院, 陕西 西安 710077)

**摘要:** 通过定向凝固方法可以高效制备  $Mg_3Sb_2$  晶体, 根据凝固理论计算了平界面生长临界速率, 在此速率下可以有效抑制第二相 Sb 的析出。对不同的凝固速率下的  $Mg_3Sb_2$  晶体微观组织进行了分析, 表明凝固速率为  $5 \mu m s^{-1}$  时可以有效减少 Mg 空位的出现, 并在晶体中获得过量 Mg 原子, 有利于更好地提升热电性能。通过消除晶界和 Ag 元素掺杂有效提升了  $Mg_3Sb_2$  晶体的载流子迁移率和浓度, 在测试温度区间(300~800 K)内, 最大电导率值可达  $309 S cm^{-1}$ , 同时保持了较高的 Seebeck 系数, 从而获得了更好的电子传输性能( $PF_{max}=1.2 mW m^{-1} K^{-2}$ ), 通过 Hall 测试和第一性原理计算对此结果进行了验证。Ag 掺杂浓度为 2.5at% 下相应的热电优值最高可以达到 0.67, 此方法为  $Mg_3Sb_2$  基热电材料性能优化提供了新的路径, 也为制备高性能的  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  三元合金提供参考。

**关键词:** 定向凝固; 晶体生长; 热电材料;  $Mg_3Sb_2$

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0544-07

提高能源利用率和开发清洁能源是当今社会面临的两大难题, 而能量的损失主要来源于废热的排放, 这种情况下, 热电材料因其可以实现热能和电能之间的相互转换而显得尤为重要<sup>[1-3]</sup>。此外, 热电器件还可以实现快速制冷, 并且与传统制冷设备相比具有结构简单、无噪音、无污染、轻便可靠等优点<sup>[4-6]</sup>。热电材料的转换效率可以用无量纲值  $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$  来表征, 其中,  $S$ 、 $\sigma$ 、 $T$  和  $\kappa$  分别是 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和热导率。因此, 热电材料性能优化可以通过提高功率因子  $PF(=S^2\sigma)$  和降低热导率  $\kappa$  来实现。

近年来, 对于高性能热电材料的研发仍集中在  $Bi_2Te_3$ 、 $PbTe$  和  $SiGe$  基等较成熟的合金。而这些材料通常含有昂贵的稀有金属或毒性较强的元素, 如 Bi、Te、Ge 和 Pb 等, 经济性和环保性极大地限制了其进一步推广和应用, 同时性能也很难进一步提升<sup>[7-8]</sup>。因此, 开发低成本、高性能的环境友好型热电材料是亟待解决的问题之一。 $\alpha$ - $Mg_3Sb_2$  基合金因其原材料储量丰富、成本低廉和无毒无污染等特点被广泛关注<sup>[9-10]</sup>。作为一种具有 Zintl 相结构的金属间化合物, 同时包含离子键和共价键以及相对复杂的晶体结构, 有望获得“声子玻璃-电子晶体”(PGEC)这一特性而得到更高的热电性能<sup>[11]</sup>。此外,  $Mg_3Sb_2$  基合金本征条件下为 p 型半导体, 可以与 n 型  $Mg_2B^{IV}$  基合金一起制备高性能中温区热电转换器件<sup>[10, 12]</sup>。

二元  $Mg_3Sb_2$  合金具有极低的本征热导率, 然而, 同样较低的电导率限制了其性能的进一步提升。针对

这一问题, 国内外学者已经做了大量的研究, 主要是通过能带工程和元素掺杂来优化电子传输性能<sup>[13-16]</sup>。这些方法一定程度上可以提高 Seebeck 系数和载流子浓度, 但效果并不明显。主要是由于传统的制备方法, 包括球磨后通过电火花等离子烧结<sup>[10]</sup>、热压烧结<sup>[17]</sup>等, 制备纳米级晶粒的块体材料由于大量晶界的存在很难大幅提高电子传输性能。除此之外,  $Mg_3Sb_2$  金属间化合物极低的固溶度和和 Mg 的化学活泼性导致单相的  $Mg_3Sb_2$  难以保证, 生成物中通常会有第二相析出。

通过定向凝固方法制备大晶粒尺度的块体材料则可以解决这一问题, 在之前关于  $Mg_2(Si, Sn)$  基单晶的研究中已经证实<sup>[18-19]</sup>。通过减少晶界来提高电子传输性能, 或通过定向凝固单晶的各向异性提升电导率也有相关的报道<sup>[20]</sup>。因此在本实验中, 采用高温梯度定向凝固对  $Mg_3Sb_2$  热电材料进行制备, 并讨论不同凝固速率对合金微观组织和热电性能的影响。通过掺杂 Ag 元素进一步优化其热电性能, 并研究掺杂浓度对各热电性能参数的影响, 同时结合第一性原理计算与实验结果进行对比和解释。

## 1 实验

将高纯 Mg(99.95%)、Ag(99.99%)和 Sb(99.999%)按  $Mg_3Sb_2$  合金原子比进行称量混合, 并加入过量的 3at% 的 Mg 对熔炼过程中的挥发和氧化进行补偿。首先利用高频真空感应熔炼炉, 通过翻转浇铸的方式将

收稿日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51904219); 陕西省自然科学基金青年项目(2020JQ-906)

作者简介: 张亚龙, 男, 1982 年生, 硕士, 西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077, E-mail: 1095313710@qq.com

原材料熔炼为成分均匀的原始铸锭, 然后通过电火花线切割获得  $\Phi 14 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$  的试棒, 并对其进行不同抽拉速率下的定向凝固实验, 定向凝固坩埚为内壁涂覆 BN 涂料的高纯石墨管, 温度梯度为  $180 \text{ K/cm}$ , 采用区熔的方法可以有效减少凝固过程中 Mg 的挥发, 确保成分的稳定。感应熔炼和定向凝固真空炉的真空度可以达到  $-5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下, 加热过程中全程充入高纯 Ar 气作为保护气体, 防止氧化。

微观组织和化学成分分析采用 Tescan Mira 3 FEG 扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS), 相组成通过 X 射线衍射仪(XRD)进行测试。电子传输性能参数通过 LinseisLSR-3 热电分析系统进行测试, 样品尺寸为  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$ , 每隔  $20 \text{ K}$  测试一个点; 热导率通过 Tzsch LFA-427 激光导热仪进行测试, 试样尺寸为  $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , 每隔  $30 \text{ K}$  测一个点, 温度范围均为  $300 \sim 800 \text{ K}$ 。

$\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$  为反  $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$  结构,  $P\bar{3}m1$  (No. 164) 空间群晶体结构如图 1 所示。对构建的晶胞采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包进行结构优化, 采用平面波展开方式并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能, 原子间电子-离子间交互作用采用超软赝势 Mg 和 Sb。计算所用原子波函数截断能设为  $380 \text{ eV}$ , 对简约 Brillouin 区采用  $48 \times 48 \times 26k$  点进行划分。将 CASTEP 模块优化得到的晶体结构通过 Vesta 软件处理后可以导入 WIEN2k 软件进行计算, 计算中同样采用平面波展开方式并采用广义梯度的 GGA-PBE 函数计算电子交换能, 对应的平面波截断能为  $-6.0 \text{ Ry}$ , 设定计算能量收敛于  $0.0001 \text{ Ry}$ 。得到的结果通过求解 Boltzmann 传输方程可以得到 Seebeck 系数、电导率、载流子迁移率以及载流子浓度等电子传输参数。

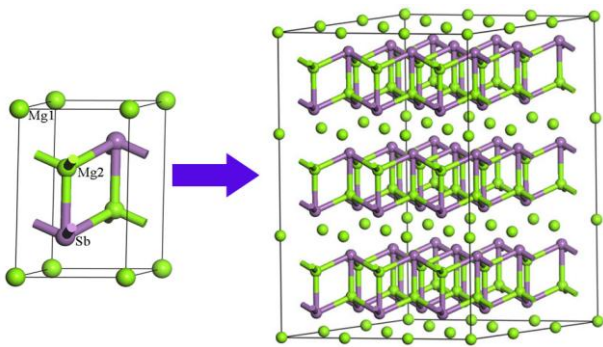


图1  $Mg_3Sb_2$  单胞和超晶胞示意图

Fig.1 Conventional cell and supercell of  $Mg_3Sb_2$  crystal

## 2 结果和分析

### 2.1 不同凝固速率下组织分析

感应熔炼的原始铸锭和不同定向凝固速率下的  $Mg_3Sb_2$  晶体微观组织如图 2a~2d 所示, 从图 2a 中可以看出, 原始铸锭中有明显的孔洞和第二相 Sb 析出,  $2 \mu\text{m s}^{-1}$  (图 2b) 和  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  (图 2c) 速率下定向凝固试样中组织分布均匀, 且未出现析出相, 而  $10 \mu\text{m s}^{-1}$  (图 2d) 速率下则出现少量的第二相析出。在定向凝固过程中, 固/液界面保持平界面生长是得到单相合金的前提, 当合金凝固过程中出现成分过冷, 在胞状晶和枝晶间隙将有第二相析出。根据成分过冷判据, 平界面生长的临界速率可以表示为<sup>[18]</sup>:

$$v \leq \frac{G_L D_L k_0}{m_L C_0 (1 - k_0)} \quad (1)$$

其中,  $G_L$  是温度梯度,  $D_L$  为液相中溶质的扩散系数,  $k_0$  为平衡分配系数,  $m_L$  为液相线斜率,  $C_0$  为合金的原始成分。从 Mg-Sb 二元合金相图可得,  $k_0$  和  $m_L$  的值分别为 21.67 和 0.79, 而此合金液态下的溶质扩散系数约为  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , 测得的原始合金中 Sb 质量分数为 77.2%, 将这些参数代入方程(1)后得到平界面生长的临界冷却速率为  $5.6 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。基于这一结果可知, 定向凝固速率为 2 和  $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $Mg_3Sb_2$  晶体基本呈单相生长, 从 EDS 面扫描结果(图 2e 和 2f)可以看出 Mg 和 Sb 元素分布均匀。速率增大至  $10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 固/液平界面失稳从而析出第二相。通过 EDS 分析可知, 基体相成分 Mg/Sb 原子比约为 3:2, 接近  $Mg_3Sb_2$  相成分, 而析出相成分接近纯 Sb。

不同凝固速率下样品的粉末 XRD 测试结果如图 3a 所示, 2 和  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  样品的衍射峰完全与  $Mg_3Sb_2$  标准峰对应, 结合 EDS 测试结果, 表明此速率下得到的是  $Mg_3Sb_2$  单相组织,  $10 \mu\text{m s}^{-1}$  样品的衍射峰中有微弱的 Sb 峰存在, 表明在  $Mg_3Sb_2$  基体上有 Sb 相析出。图 3b 为 (100) 峰和 (002) 峰的局部放大图, 随着凝固速率从  $2 \mu\text{m s}^{-1}$  增大到  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  再到  $10 \mu\text{m s}^{-1}$ , 衍射峰分别向左平均偏移了  $0.68^\circ$  和  $0.31^\circ$ , 根据 Bragg 衍射方程, 这一偏移意味着晶格常数的减小, 这是由于  $Mg_3Sb_2$  金属间化合物具有微小的固溶度, 在凝固速率较低时, 晶体中会产生大量的 Mg 空位, 导致晶格常数减小, 而随着凝固速率的增加, Mg 含量逐渐升高, 进而出现 Mg 过量, 产生间隙 Mg 原子, 这一结论从表 1 的 EDS 测试结果中可以证实, 之前的研究表明过量的 Mg 原子有利于热电性能的提升<sup>[21]</sup>, 因此在保证获得单相晶体的前提下, 选择速率较高的  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  更有利于热电性能的提高。

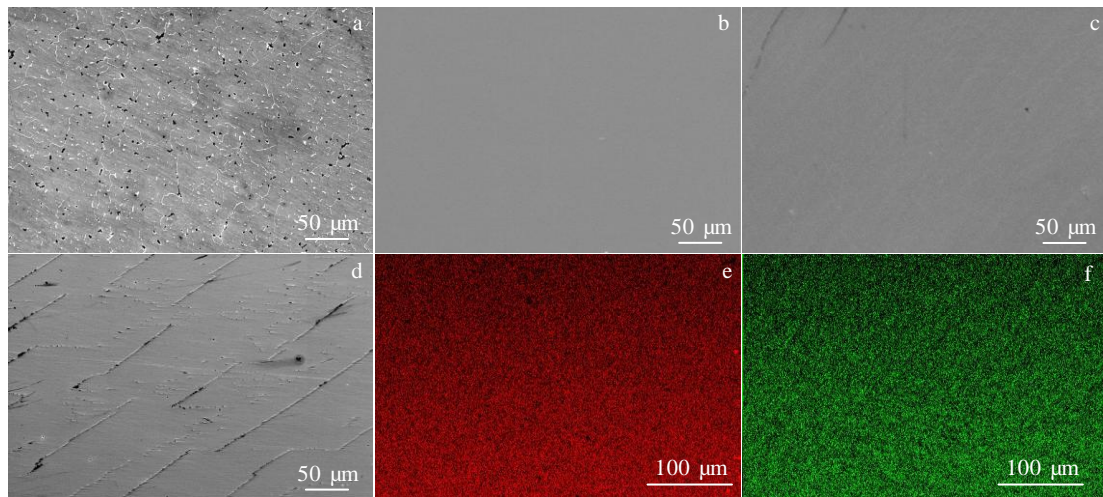


图 2  $Mg_3Sb_2$  原始铸锭和在  $2 \mu m s^{-1}$ 、 $5 \mu m s^{-1}$ 、 $10 \mu m s^{-1}$  速率下定向凝固  $Mg_3Sb_2$  晶体微观组织, 以及 EDS 的 Mg 和 Sb 元素面分布  
Fig.2 Microstructures of original induction melting (a) and directional solidified ingots at the rates of  $2 \mu m s^{-1}$  (b),  $5 \mu m s^{-1}$  (c), and  $10 \mu m s^{-1}$  (d); EDS element mappings of Mg (e) and Sb (f)

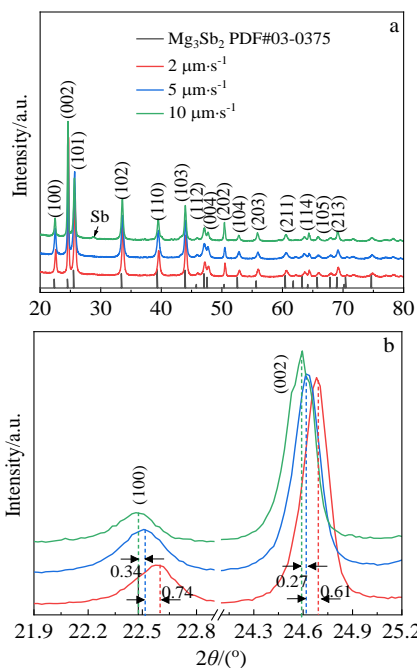


图 3 不同凝固速率下  $Mg_3Sb_2$  晶体粉末 XRD 图谱和(100)、(002)衍射峰的局部放大图

Fig.3 XRD patterns of crystals powder at different growth rates (a) and the detail view of (100) and (002) diffraction patterns (b)

基于以上分析, 在凝固速率为  $5 \mu m s^{-1}$  下制备了不同 Ag 掺杂浓度下的  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  晶体, 具体掺杂量和 EDS 成分测试结构如表 2 所示, 定向凝固后得到的实际晶体与理论成分接近。由图 4a 中的粉末 XRD 分析可知所有衍射峰均与  $Mg_3Sb_2$  标准峰对应, 无第二相

表 1 不同凝固速率下样品实际成分的 EDS 结果

Table 1 Actual composition of the  $Mg_3Sb_2$  crystals at different growth rates measured by EDS (at%)

Growth rates/ $\mu m s^{-1}$	Mg	Sb	Total
2	59.63	40.37	100
5	60.34	39.66	100
10	60.76	39.24	100

析出, 由图 4b 中(100)和(002)衍射峰的局部放大图中可以看出, 随着 Ag 掺杂量的增加, 衍射峰左移, 表明晶格常数增加, 这一结果与原子半径较大的 Ag 取代 Mg 原子后晶格常数增大的规律相符。

### 2.2 电子传输性能分析

对不同 Ag 掺杂浓度下的  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  晶体进行电子传输性能测试, 所得电导率和 Seebeck 系数随温度的变化曲线如图 5a 和 5b 所示。从结果中可知, Ag 的掺入可以有效提高合金的电导率, 而且电导率值随着掺杂量的增加而增大。为了分析不同掺杂浓度下电导率的变化规律, 对其进行了室温下的 Hall 测试, 结果如表 3 所示, 未掺杂的  $Mg_3Sb_2$  晶体载流子浓度( $n$ )为  $1.1 \times 10^{18} cm^{-3}$ , 表现出本征半导体特性, 因而电导率较低。Ag 掺杂后, 在  $x=0.025$  时的载流子浓度可以提高 1 个数量级, 达到  $3.26 \times 10^{19} cm^{-3}$ , 这也是电导率( $\sigma=ne\mu$ )随着掺杂浓度而升高的主要原因, 这一结果与之前报道的数值很接近<sup>[22]</sup>。掺杂条件下的曲线都呈现出随温度先降低后升高的趋势, 对于电导率的另一重要影响因素是迁移率( $\mu$ ), 其表达式可以表示为<sup>[23]</sup>:

表2 不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 实际成分的 EDS 测试结果  
Table 2 Actual compositions of the Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> crystals with different Ag doping concentrations tested by EDS (at%)

<i>x</i>	Mg	Sb	Ag	Total
0	60.34	39.66	0	100
0.005	60.11	39.28	0.61	100
0.015	59.80	38.67	1.53	100
0.025	59.09	38.52	2.39	100
0.035	58.12	38.55	3.33	100

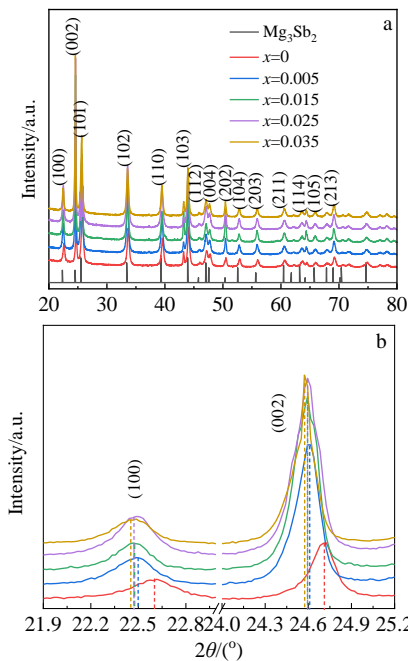


图4 不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体粉末 XRD 图谱和 (100)、(002)衍射峰的局部放大图谱

Fig.4 XRD patterns of the Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> crystal powder with different Ag doping concentrations (a), and the detail view of (100) and (002) diffraction patterns (b)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{OP}} + \frac{1}{\mu_{AP}} \quad (2)$$

其中, 光学波分支 ( $\mu_{OP} \propto T^{3/2}$ ) 和声学波分支 ( $\mu_{AP} \propto T^{1/2}$ ) 对载流子的散射分别在低温和高温段起主导作用。因此, 温度在 500 K 以下时随着温度的升高,  $\mu_{OP}$  降低趋势明显, 当温度到达 500 K 以上,  $\mu_{AP}$  降低的趋势将明显减弱, 加之掺杂条件下的 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体载流子浓度仍比较低, 导致热激发现象较为明显。热激发会使得载流子浓度随着温度急剧增大, 成为影响电导率的主导因素, Song 等人<sup>[23]</sup> 通过高温 Hall 测试也证实了这一结论, 正是由于热激发现象的产生使得电导率随着温度的上升而升高。当掺杂含量为 3.5at% ( $x=0.035$ ) 时, 最高电导率可达

到 309 S cm<sup>-1</sup>, 在整个测试温度范围内, 电导率值均超过了 130 S cm<sup>-1</sup>, 这一结果已经远高于用 SPS 等方法制备的小晶粒度的同成分合金<sup>[22]</sup>。

图 5b 中的 Seebeck 系数随温度的变化曲线可以看出, 未掺杂条件下由于极低的载流子浓度表现出高 Seebeck 系数值, 掺杂条件下的曲线表现出相同的变化趋势, 即温度在 450~500 K 以下时, 随着温度的升高而提升, Seebeck 系数到达极值点后开始降低, 这是由于低载流子浓度半导体中的热激发产生了双极扩散效应, 大量空穴电子对的产生导致 Seebeck 系数降低。与电导率相反, 同一温度下随着掺杂含量的上升, Seebeck 系数呈下降趋势, 这一结果与熟知的规律 ( $S \propto n^{-2/3}$ ) 一致<sup>[24]</sup>。因此定向凝固的 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体所得的最大  $S$  值为 269  $\mu\text{V K}^{-1}$ , 这一结果与小晶粒尺度的同成分合金相比有一定的提高<sup>[22, 25]</sup>。

通过第一性原理计算求解 Boltzmann 方程得到了  $T=500$  K 时电导率和 Seebeck 系数随载流子浓度的变化曲线如图 5c 和 5d 所示。不同颜色的圆点分别表示实验中不同掺杂浓度条件下的计算结果, 对应的载流子浓度值由表 3 中 Hall 测试得到。温度 500 K 时, 不同掺杂浓度下计算的电导率结果在 140~205 S cm<sup>-1</sup> 之间, 而 Seebeck 系数在 210~265  $\mu\text{V K}^{-1}$  之间, 可以看出, 实验结果和理论计算值误差很小, 且有相同的变化规律, 由于定向凝固获得的是接近单晶尺度的晶体, 而第一性原理计算结果也是基于单晶, 因此具有很好的吻合程度, 利用第一性原理计算结果也可以更加合理的对定向凝固实验结果进行验证和解释。

功率因子是表征晶体的热电转换效率的一个重要参数<sup>[26]</sup>, 由图 5 中的电导率和 Seebeck 系数测试结果可以计算得到功率因子随温度和载流子浓度变化曲线, 如图 6a 和 6b 所示。从图 6a 中可以看出, 功率因子的变化趋势与 Seebeck 系数接近, 因此 Seebeck 系数是功率因子的主要影响因素, Ag 掺杂量为 2.5at% 时, 在 470 K 下功率因子可以达到 1.2 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>, 比之前报道的结果<sup>[22]</sup>提高了 2 倍。因此采用定向凝固方式制备大晶粒度的晶体可以有效减少晶界对载流子的散射, 与 SPS 等方式制备的小晶粒尺度同成分合金相比具有更高的电子传输性能<sup>[22, 25]</sup>。2.5at% 为 Ag 掺杂的最优浓度, 在此掺杂浓度下, 500~800 K 的中温区内功率因子均保持在 0.9 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup> 以上, 可以有效拓宽应用温度区间。

### 2.3 热导率和 ZT 值

不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体的热导率  $\kappa$  和晶格热导率  $\kappa_L$  随温度的变化曲线如图 7 所示。从图 7a 中可以看出, 所有的热导率曲线具有相同的变化趋势, 即

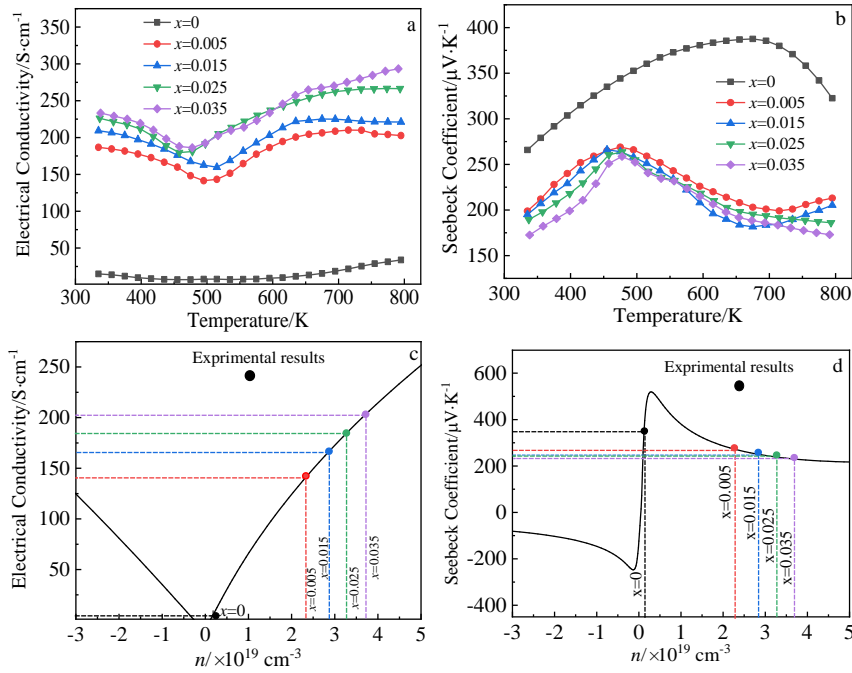


图 5 不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体的电导率和 Seebeck 系数随温度的变化曲线; 不同载流子浓度下的电导率和 Seebeck 系数第一性原理计算结果

Fig.5 Temperature dependence of electrical conductivity (a) and Seebeck coefficient (b) of the Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> crystals with different Ag doping concentrations; carrier concentration dependence of electrical conductivity (c) and Seebeck coefficient (d) by first-principle calculations

表 3 不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体的 Hall 测试结果

Table 3 Hall testing results of Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> crystals with different Ag doping concentrations

<i>x</i>	$R_H/cm^3 C^{-1}$	$n/10^{19} cm^{-3}$	$\mu/V^{-1} S^{-1}$	$\sigma/S cm^{-1}$
0	5.68	0.11	60.43	10.8
0.005	0.27	2.33	50.38	188.1
0.015	0.21	2.93	44.09	206.7
0.025	0.19	3.26	44.02	229.6
0.035	0.17	3.68	39.54	232.8

在 650 K 以下随着温度的升高  $\kappa$  急剧下降, 温度达到 650 K 以上时, 下降趋势减缓。Ag 掺杂浓度为 2.5at% 时, 最低热导率值可达 1.05 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 表明在此掺杂浓度下点缺陷对声子具有最高的散射率, Ag 掺杂浓度进一步提高, 则会因电子热导率的上升而增加总热导率值, 这一点从图 7b 中晶格热导率结果中得以证实。

晶格热导率可以表示为总热导率与电子热导率  $\kappa_e$  的差值, 即  $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ , 其中,  $\kappa_e = L\sigma T$  可以由图 5a 中电导率测试结果得到, Lorenz 常数  $L$  统一取  $1.6 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$  [22]。从图 7 中可以看出, 晶格热导率的曲线变化趋势和与总热导率接近, 且不同温度下其数值均达到总热导率的 70% 以上, 因此与电子热导率相比晶格热导率是主

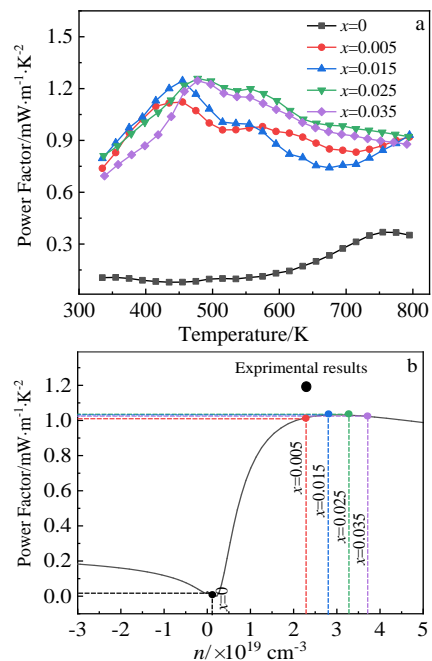


图 6 不同 Ag 掺杂浓度下 Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> 晶体功率因子随温度和载流子浓度变化曲线

Fig.6 Temperature (a) and carrier concentration (b) dependence of power factor for Mg<sub>3-x</sub>Ag<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> crystals with different Ag doping concentrations

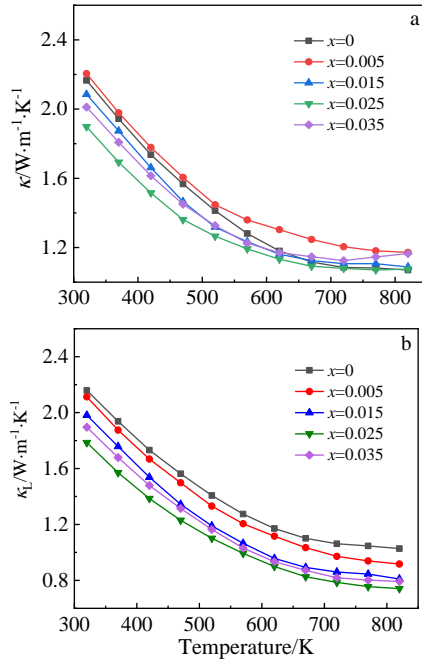


图 7 不同 Ag 掺杂浓度下  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  晶体的热导率和晶格热导率随温度变化曲线

Fig.7 Temperature dependence of total thermal conductivity  $\kappa$  (a) and lattice thermal conductivity  $\kappa_L$  (b) of  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  crystals with different Ag doping concentrations

要影响因素。当 Ag 掺杂浓度达到 1.5at% 以上时, 500~800 K 的中温区内晶格热导率值非常接近, 表明此掺杂浓度范围内声子散射率接近, 3.5at% Ag 掺杂下总热导率升高是由其较高的电子热导率所导致的。因此定向凝固制备的  $Mg_3Sb_2$  晶体热导率值是之前报道结果<sup>[22]</sup>的 1.6 倍, 主要原因在于缺少了晶界对声子的散射, 这之前关于晶粒尺度对声子散射的影响关系所报道的一致<sup>[27]</sup>。之后的研究中可以考虑制备  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  三元合金, 通过合金化散射进一步降低晶格热导率。

根据图 6a 和图 7a 中功率因子和热导率的测试结果, 可以计算出热电优值  $ZT$  随温度的变化曲线, 如图 8 所示。  $T=800$  K 时, 2.5at% Ag 掺杂的  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  晶体最大  $ZT$  值可达 0.67, 这一结果比之前关于 Ag 掺杂此类合金的报道<sup>[22]</sup>提高了 0.16, 并且在 500~800 K 的中温区范围内,  $ZT$  值保持在 0.5 以上, 与其他元素掺杂的二元  $Mg_3Sb_2$  合金相比也有了很大的提升<sup>[10, 28]</sup>。因此通过定向凝固制备大晶粒尺度的  $Mg_3Sb_2$  晶体可以通过提高电子传输性能的途径提高其  $ZT$  值, 相比利用 SPS 等方法制备纳米级晶粒晶体的常规手段, 此方法是更加有效的热电性能优化方式。

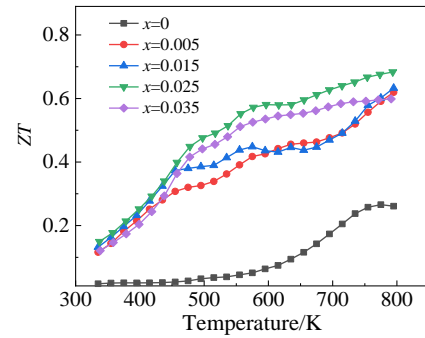


图 8 不同 Ag 掺杂浓度下的  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  晶体热电优值  $ZT$  随温度变化曲线

Fig.8 Temperature dependence of figure of merit  $ZT$  of  $Mg_{3-x}Ag_xSb_2$  crystals with different Ag doping concentrations

### 3 结 论

1) 通过定向凝固方法成功制备了  $Mg_3Sb_2$  晶体, 通过提高温度梯度并控制凝固速率在  $5 \mu m s^{-1}$  以下有效去除了第二相 Sb, 获得成分分布均匀的单相组织, 且凝固速率越高可以降低 Mg 空位含量, 过量的 Mg 原子有利于热电性能的提高, 因此  $5 \mu m s^{-1}$  为此方法的最佳凝固速率。

2) 针对本征  $Mg_3Sb_2$  晶体载流子浓度和迁移率较低的特点, 大晶粒尺度的单相  $Mg_3Sb_2$  晶体可以在不影响 Seebeck 系数的前提下获得更高的电导率值, 同时通过 Hall 测试和第一性原理计算对这一结果也进行了证实。

3) Ag 掺杂浓度为 2.5at% 时, 最大功率因子可达  $1.2 mW m^{-1} K^{-2}$ , 相应的热电优值为 0.67, 并且在整个中温区范围内均可以保持较高的热电性能, 有效拓宽了此材料的应用温度范围, 为  $Mg_3Sb_2$  基热电材料性能优化提供了新的路径, 通过这一方法也有望获得热电性能优良的  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  三元合金。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Jingwen(张静文), Zhang Feipeng(张飞鹏), Yang Xinyu(杨新宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 644
- [2] Deng Rigui, Su Xianli, Hao Shiqiang *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11: 1520
- [3] Wang Hongqiang(王洪强), Li Shuangming(李双明), Chang Xueqing(常雪晴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 343

- [4] Cataldi P, Cataldi P, Jos é A. *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 3(30): 1 907 301
- [5] Chang Cheng, Wu Minghui, He Dongsheng *et al. Science*[J], 2018, 360: 778
- [6] Shi Xun, Chen Lidong. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 691
- [7] Li Xiaolong(李晓龙), Zhou Chunsheng(周春生), Yang Chaopu(杨超普) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 3966
- [8] Pei Yanling, Liu Yong. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 514: 40
- [9] Matthias T, Kazuki I, Shashwat A *et al. Materials Today Physics*[J], 2018, 6: 83
- [10] Bhardwaj A, Rajput A, Shukla A *et al. RSC Advance*[J], 2009, 38(z1):165
- [11] Chong Xiaoyu, Guan Pinwen, Wang Yu *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2018, 1(11): 6600
- [12] Sankhla A, Kamila H, Kelm K *et al. Acta Materials*[J], 2020, 199: 85
- [13] Zhang Jiawei, Song Lirong, Madsen G *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7(1): 10 892
- [14] Zhang Jiawei, Song Lirong, Mamakhel A *et al. Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(12): 5371
- [15] Gorai P, Toberer E, Stevanović V *et al. Journal of Applied Physics Letters*[J], 2019, 125(2): 25 105
- [16] Mao Jun, Shuai Jing, Song Shaowei. *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2017, 114(40): 10 548
- [17] Zhu Qing, Song Shaowei, Zhu Hangtian *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 414: 393
- [18] Li Xin, Li Shuangming, Feng Songke *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(6): 2895
- [19] Li Xin, Li Shuangming, Feng Songke *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 739: 705
- [20] Zhao Lidong, Tan Guangjian, Hao Shiqiang *et al. Science*[J], 2016, 351(6269): 141
- [21] Wang Yangzhong, Zhang Xin, Wang Yang *et al. Physica Status Solidi (a)*[J], 2019, 216(6): 1 800 811
- [22] Liu Wei, Chi Hang, Sun Hui *et al. Physical Chemistry and Chemical Physics*[J], 2014, 16(15): 6893
- [23] Song Lirong, Zhang Jiawei, Iversen B *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(10): 4932
- [24] Snyder G, Toberer E. *Nature Materials*[J], 2008, 7(2): 105
- [25] Song Lirong, Zhang Jiawei, Iversen B. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2019, 21(8): 4295
- [26] Liu Weishu, Kim S, Jie Qing *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 111: 3
- [27] Kuo J J, Kang S D, Imasato K *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(2): 429
- [28] Bhardwaj A, Misra D K. *Physical Chemistry Chemical Physic*[J], 2022, 22: 7012

## Thermoelectric Properties of Directionally Solidified Ag-Doped Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> Alloys

Zhang Yalong, Li Xin, Xie Hui, Wei Xin

(Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

**Abstract:** Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> crystals were successfully prepared by directional solidification method. The critical velocity of planar interface of single-phase Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> crystal was predicted according to the solidification theory, and the precipitated Sb phase can be inhibited below this rate. Microstructure analysis of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> crystals at different solidification rates indicates that, the quantity of Mg vacancies can be effectively reduced. The excess Mg atoms in the crystals is conducive to the improvement of thermoelectric performance. Carrier mobility and concentration of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> crystal is increased by grain boundary eliminated and Ag doping. On the premise of keeping a high Seebeck coefficient, the maximum electric conductivity is 309 S cm<sup>-1</sup> at the testing temperature range of 300-800 K. As a result, a better electronic transport properties of  $PF=1.2 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  is obtained. This result is verified by Hall testing and first-principle calculations. Correspondingly, the maximum  $ZT$  value is 0.67 at the doping concentration of 25at%. This method developed in this research provides a new path for the performance optimization of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-based thermoelectric materials, and also provides a reference for the preparation of high-performance ternary Mg<sub>3</sub>(Sb, Bi)<sub>2</sub> alloy.

**Key words:** directional solidification; crystal growth; thermoelectric materials; Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>

Corresponding author: Li Xin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, P. R. China, Tel: 0086-29-84255822, E-mail: lixin005@xaau.edu.cn