

碲化铋基塑性热电材料研究取得进展

碲化铋 (Bi_2Te_3) 基热电材料涵盖 Bi_2Te_3 及其与 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 形成的赝二元固溶体，在固态制冷、精准控温和局域热管理等方面已实现商业应用。但是， Bi_2Te_3 基材料本征为脆性，外力作用下易发生解理破碎，限制了其在柔性/微型电子等领域的应用。此前，中国科学院上海硅酸盐研究所通过两类本征反位缺陷的互相作用，在单晶中引入高密度/多样化微结构，实现了 Bi_2Te_3 晶体从脆性至塑性的转化。但是， Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体及其与 Bi_2Te_3 形成的赝二元固溶体的力学性能及形变能力，以及它们是否具有类似 Bi_2Te_3 单晶的塑性特性尚不清楚。

近日，上海硅酸盐所团队联合中国科学院大学杭州高等研究院科研人员，揭示了 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 的本征缺陷-微结构-力学性能映射关系，确定了 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 和 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 赝二元固溶体兼具良好塑性和优异热电性能的化学组分区间。

研究团队利用温度梯度法，合成了 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体。与 Bi_2Te_3 晶体不同， Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体均表现为脆性，在面内方向三点弯曲最大应变变量 $< 3\%$ ，低于 Bi_2Te_3 晶体。透射电镜表征发现， Bi_2Te_3 晶体存在交错层、涟漪、层错等高密度/多样化微结构， Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体的原子排列较为规整。这种微结构的差异源于 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 不同的本征缺陷特征。理论计算发现， Bi_2Te_3 中两种反位缺陷 Bi_{Te} 和 Te_{Bi} 的缺陷形成能相等时，其数值仅为 0.6 eV ，导致 Bi_2Te_3 晶体可同时存在高浓度 Bi_{Te} 和 Te_{Bi} 反位缺陷，形成高密度/多样化的微结构。 Bi_2Se_3 中反位缺陷 Bi_{Se} 和 Se_{Bi} 缺陷形成能相等时的数值较高，反位缺陷难以同时大量存在； Sb_2Te_3 中反位缺陷 Sb_{Te} 和 Te_{Sb} 的缺陷形成能相等时的数值较低，但其出现在极富 Te 区，在实验上难以实现。因此， Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体中未观测到高密度/多样化微结构，材料表现出脆性特征。

在 Bi_2Te_3 中固溶 Sb 或 Se 将改变其本征缺陷特征，进而影响微结构、力学性能和热电性能。研究团队合成了系列 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 和 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 固溶体。室温力学性能测试表明，随着 Sb 或 Se 固溶量增加，晶体塑性逐渐减弱。当 Sb 固溶量低于 70% 或 Se 固溶量低于 20% 时，晶体表现出类似于 Bi_2Te_3 的优良塑性，沿面内方向最大弯曲应变变量 $\geq 10\%$ 。透射电镜表征发现，具有塑性的 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 和 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 晶体也存在高密度/多样化微结构，进一步证明其与塑性的关联。热电性能测试发现， Sb 固溶能够提高 Bi_2Te_3 晶体的空穴浓度， Se 固溶可以将主要载流子从空穴转变为电子。同时，固溶 Sb 或 Se 均可降低晶格热导率。综合力学性能与热电性能测试结果，研究团队绘制出 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 与 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 晶体的组分-塑性-导电类型-热电性能关系图。当 Sb 固溶量 $0 \leq y < 0.7$ 时，晶体同时具有 p 型导电行为、优良塑性和高热电性能，其层内方向三点弯曲最大应变变量 $\geq 10\%$ ，功率因子 $\text{PF} \geq 20 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，热电优值 $zT \geq 0.6$ 。

上述成果拓宽了 Bi_2Te_3 基塑性无机热电材料的研究范畴，深化了科研人员对热电材料缺陷-微结构-力学性能映射关系的认知，对指导新型高性能塑性无机热电材料的研究具有重要价值。

相关研究成果发表在《自然-通讯》(Nature Communications) 上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/235242.html>