

XPS在热电材料研究中的应用 ——以 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 为例

唐定国 范畴

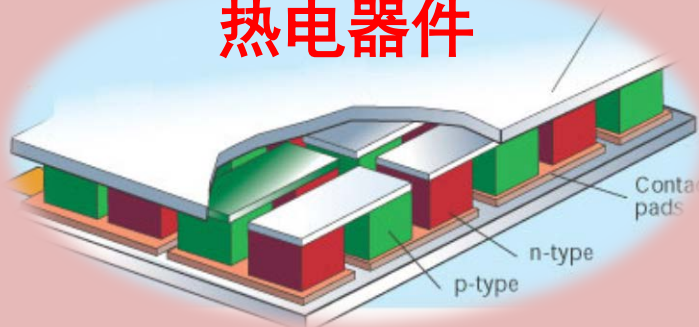
中南民族大学

2014年04月25日

Radioisotope Thermoelectric Generator



热电器件

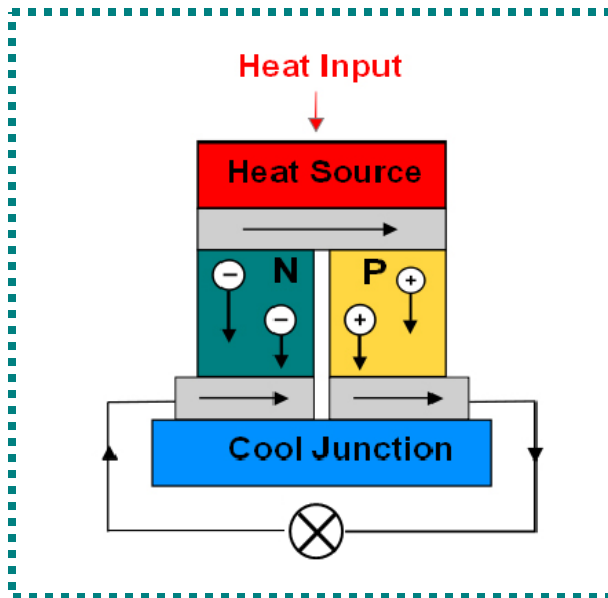


汽车尾气余热发电

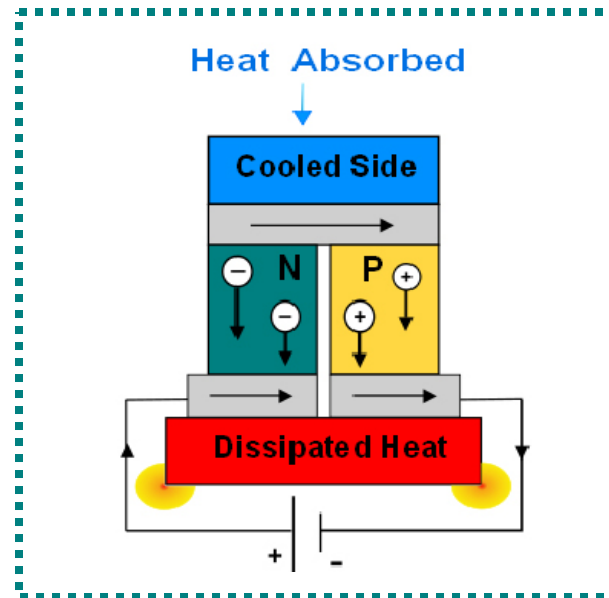


太阳能热电-光电复合发电

发电



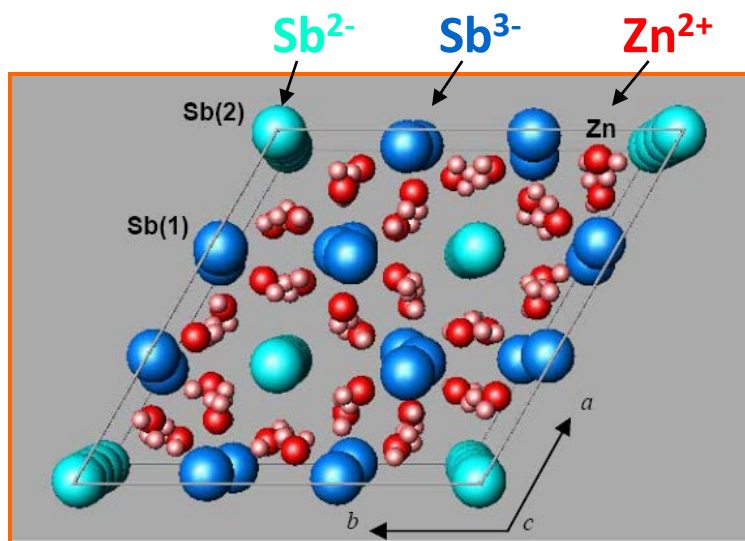
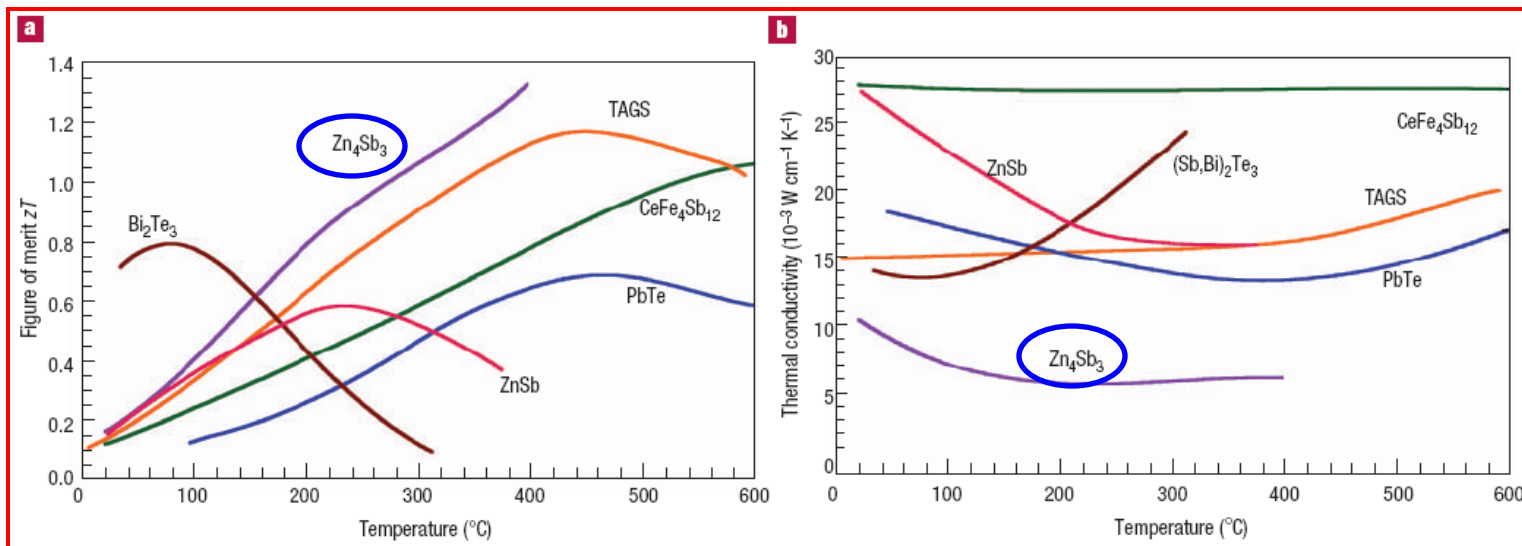
制冷



Seebeck 系数 电导率 温度

无量纲热电优值 $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$ 热导率

β - Zn_4Sb_3 是一种性能优异的中温域热电材料



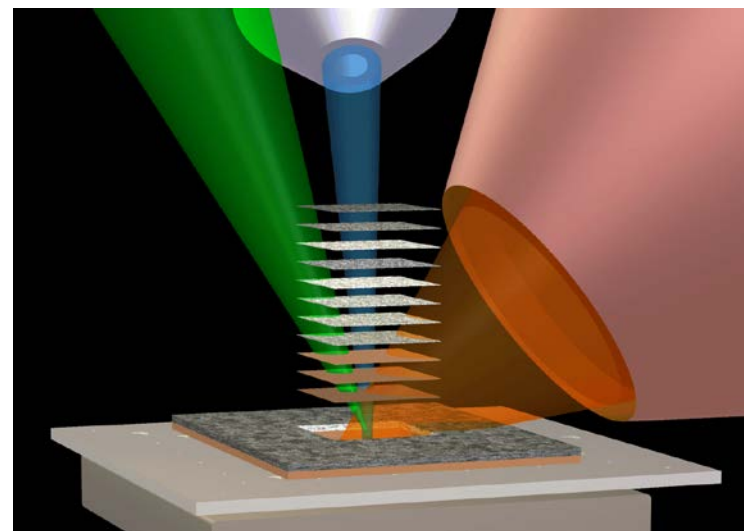
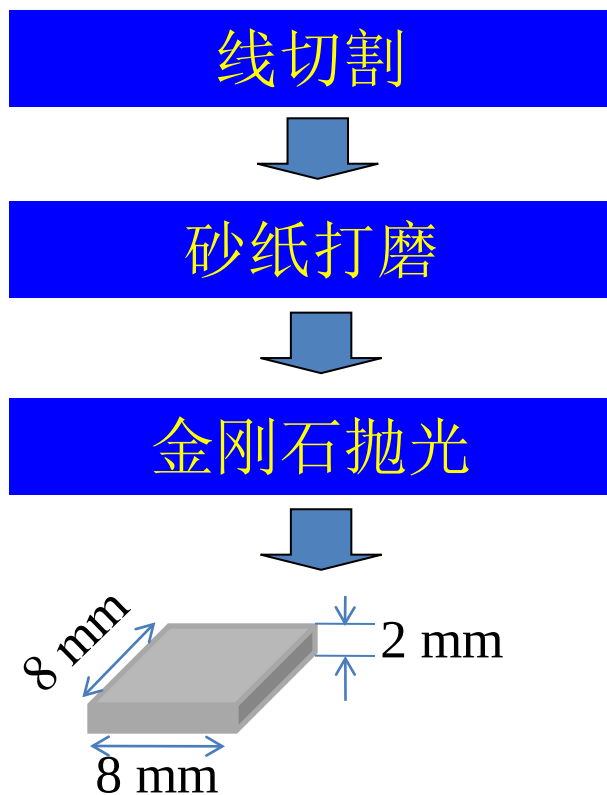
Snyder GJ. *Nat. Mater.* 3 (2004): 458

铟掺杂提高热电性能
名义组成:



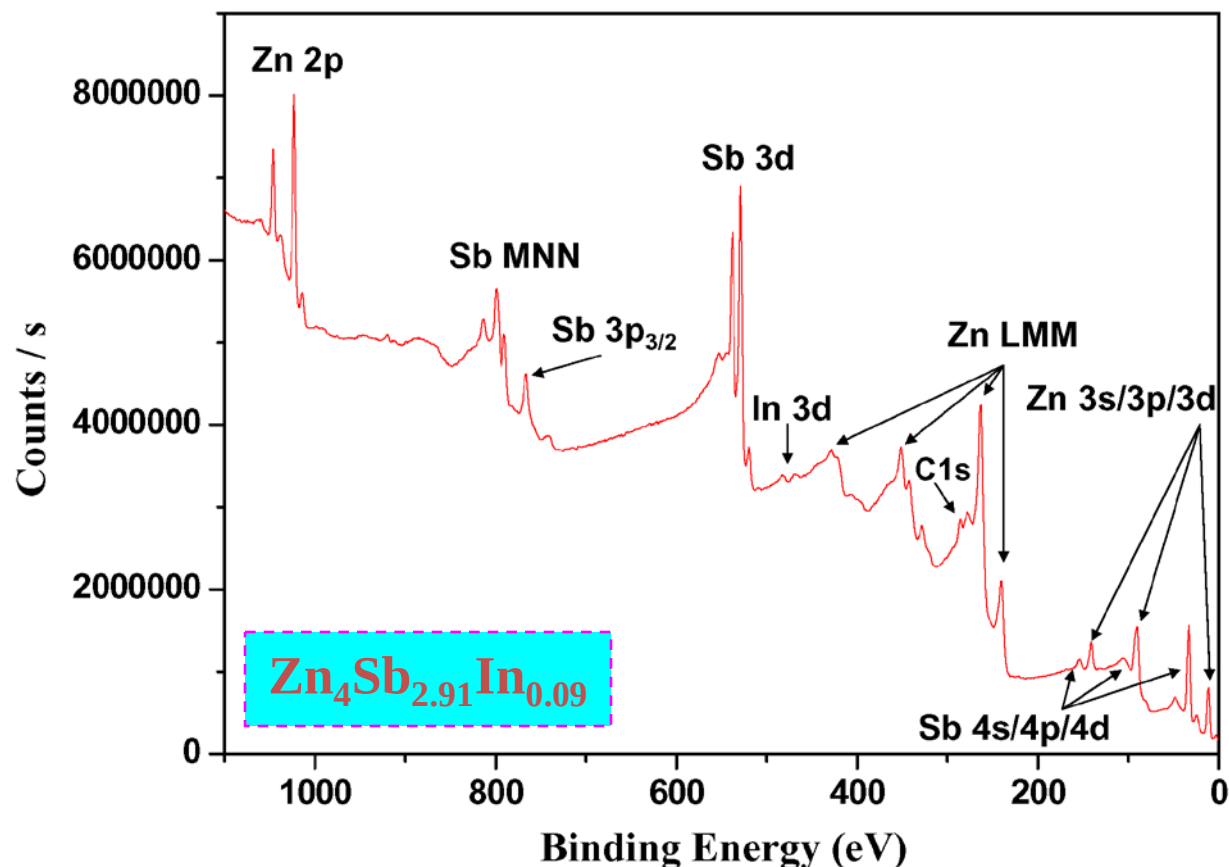
XPS测试方法和条件

样品抛光 + Ar^+ 清扫表面

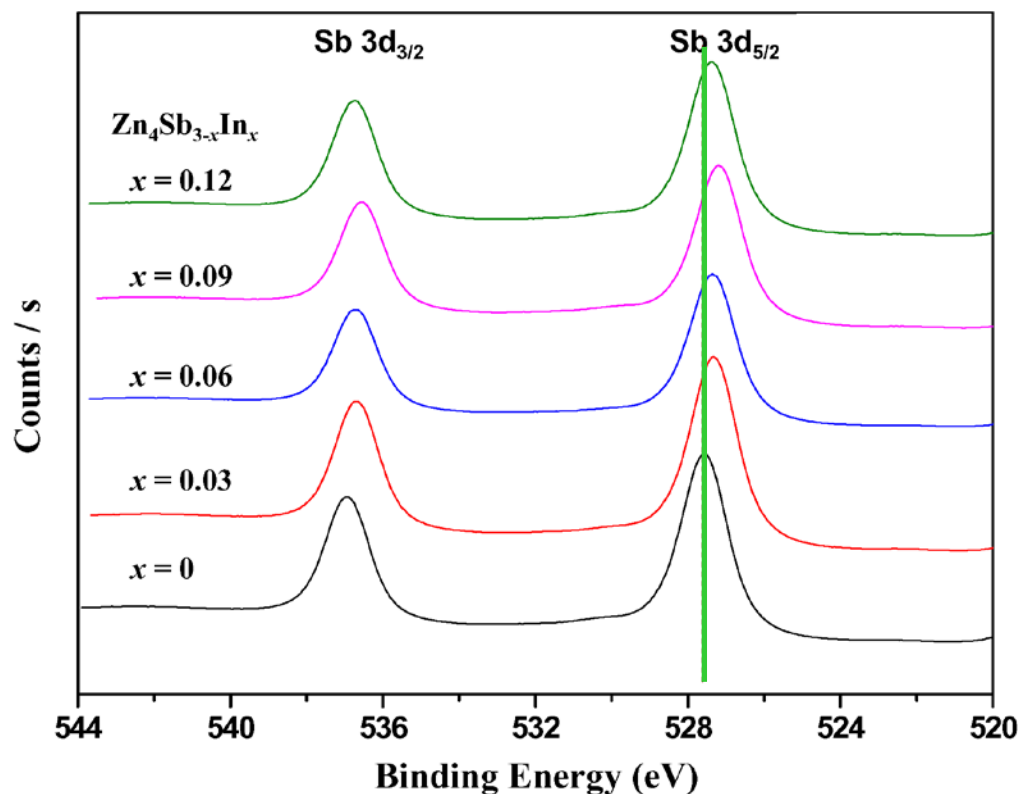


3 kV, 2 μA , 3 min @ 10 × 10 mm

铟掺杂 Zn_4Sb_3 化合物的XPS全谱

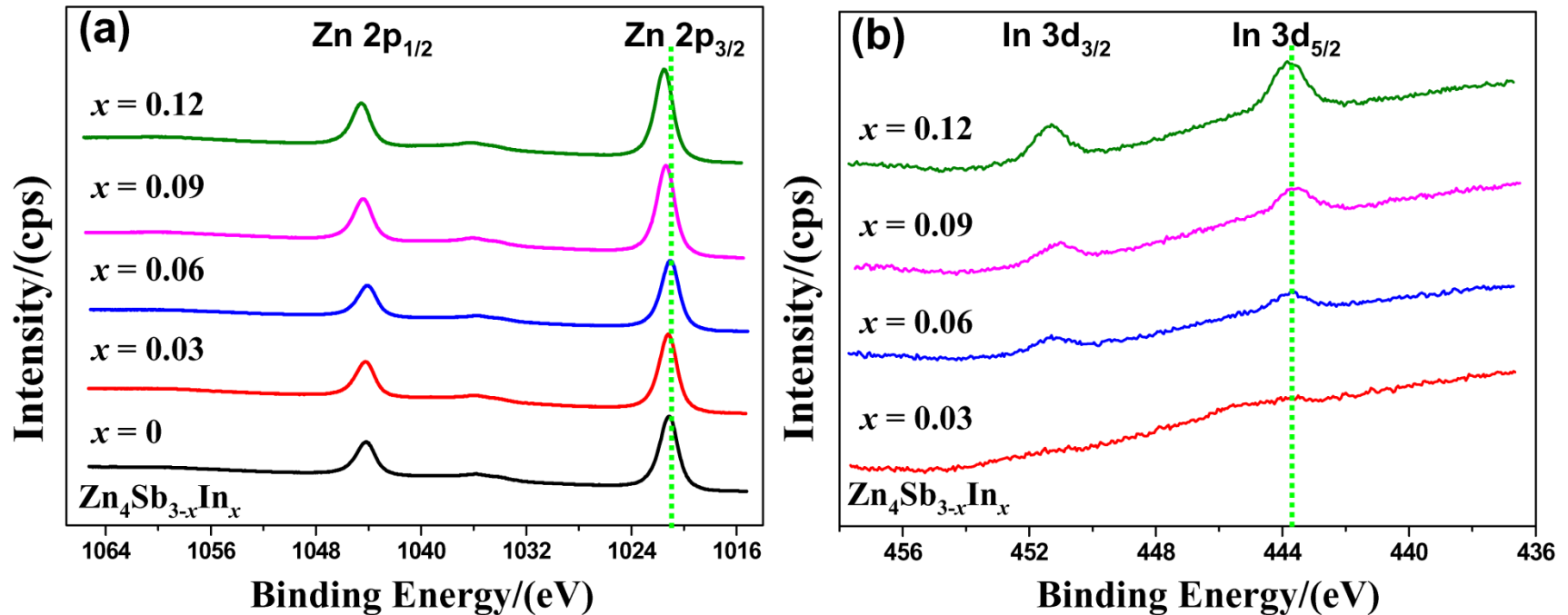


Sb 3d 光电子峰与铟掺杂量的关系



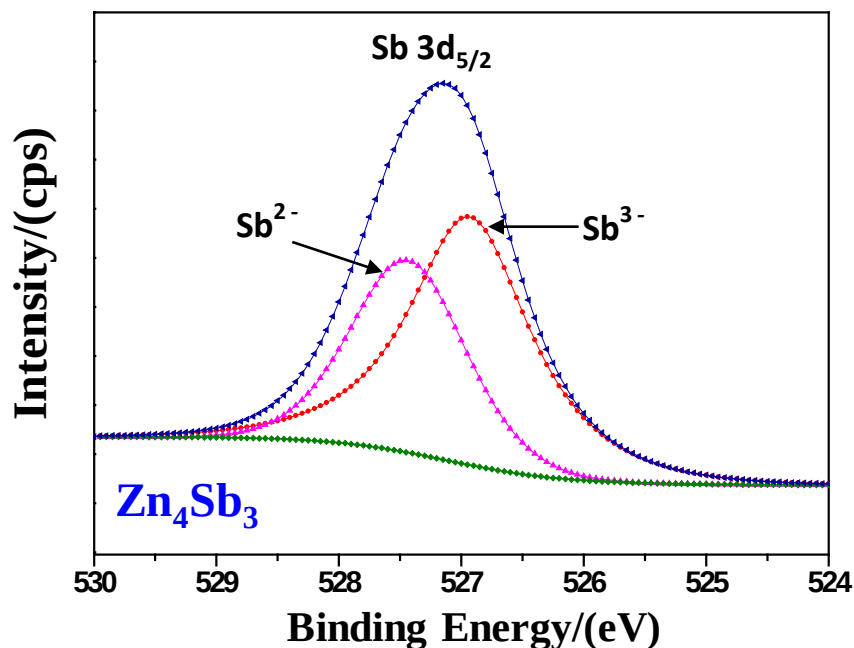
- 随着铟掺杂量增加，Sb的价态降低。
- 电子从其他原子转移至Sb原子。

Zn 2p和In 3d 光电子峰与铟掺杂量的关系

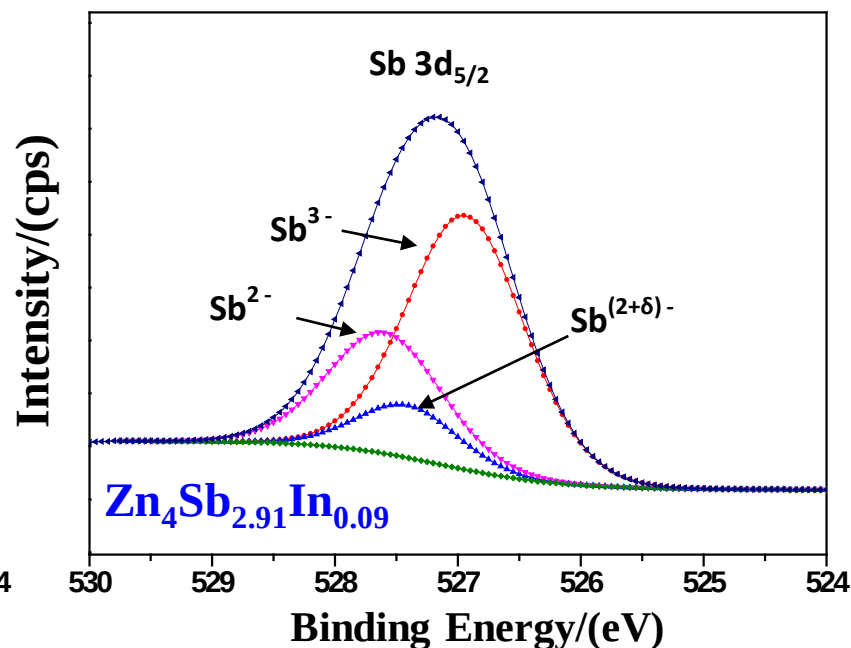


- 随着铟掺杂量增加，Zn的价态变高，In的价态基本不变。
- 电子从Zn原子转移至Sb原子。

Sb 3d_{5/2} 光电子峰的分峰拟合

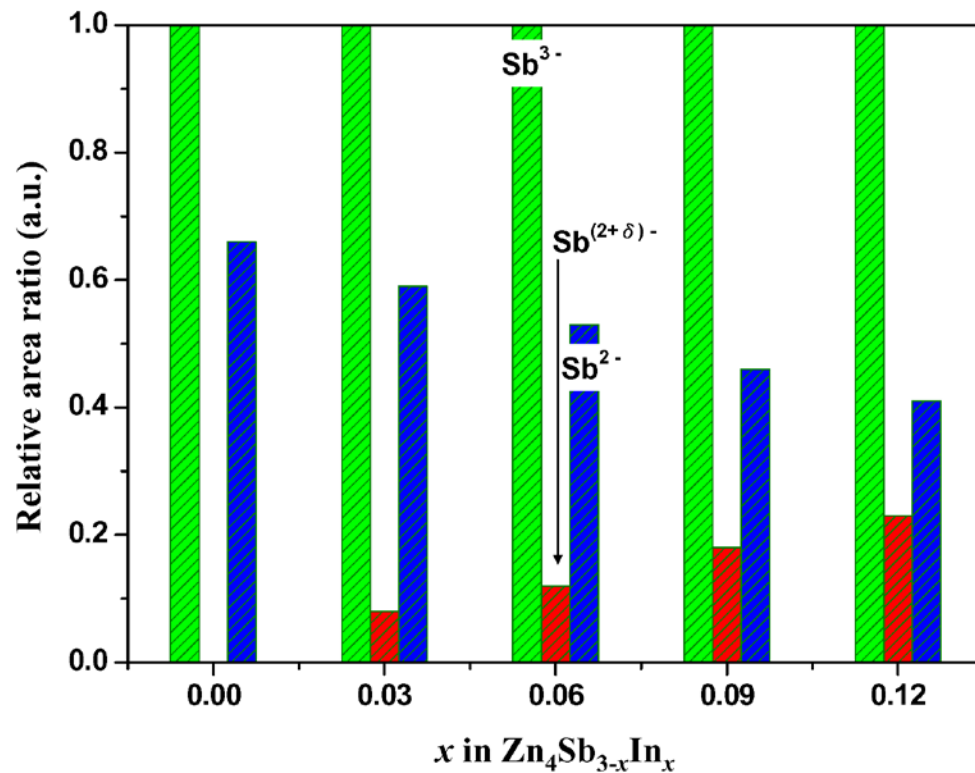


结合能/eV	相对峰面积	Sb ⁿ⁻
526.9	1.00	3
527.6	0.66	2

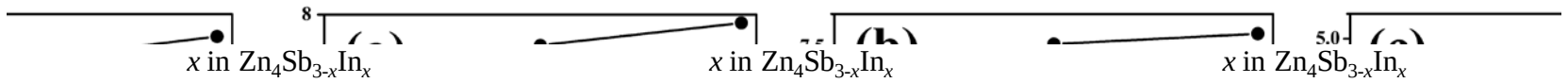


结合能/eV	相对峰面积	Sb ⁿ⁻
526.9	1.00	3
527.4	0.18	2+δ
527.6	0.46	2

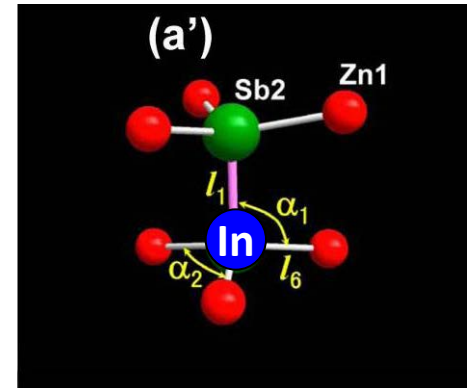
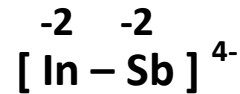
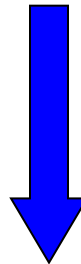
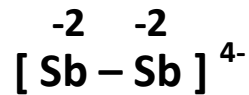
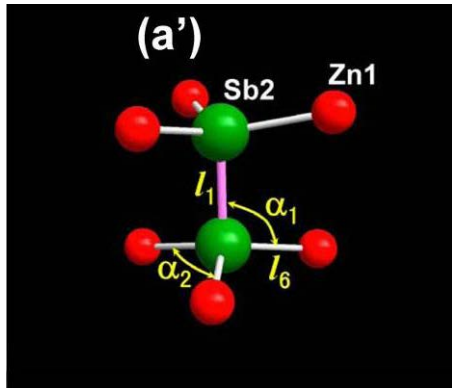
不同价态Sb原子的相对原子含量



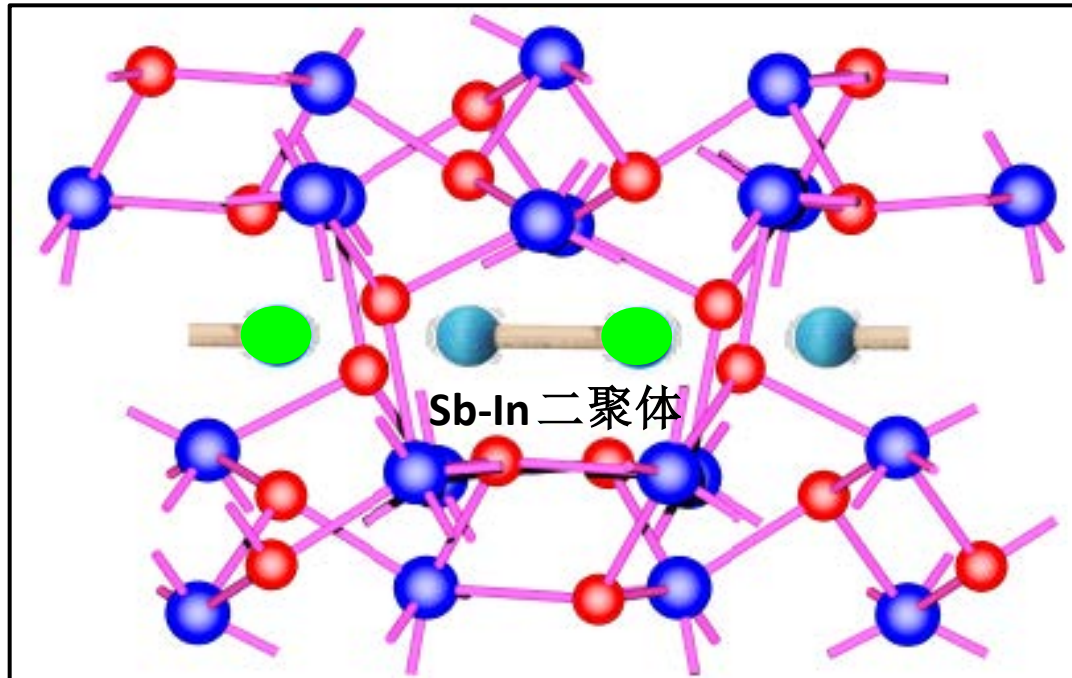
铟掺杂导致12c位 Sb 原子的价态变得更负。



In preferentially occupies the 12c Sb(2) site !



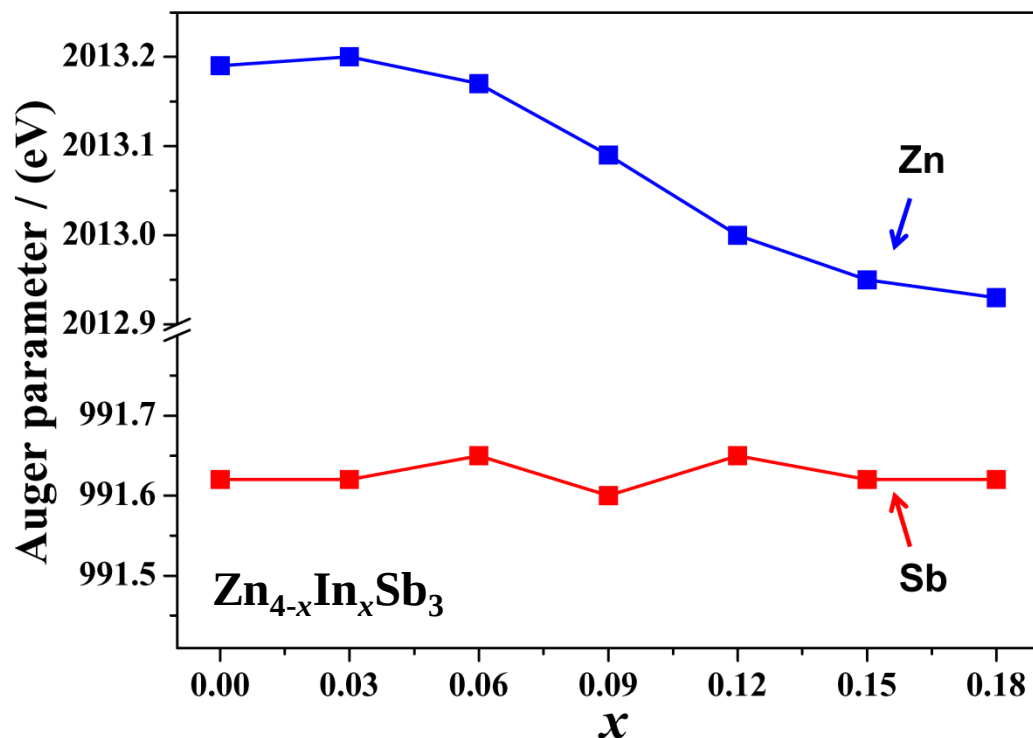
铟取代12c位Sb对热导率的影响



Schweika W. *Phys. Rev. Lett.* 99(2007): 125501

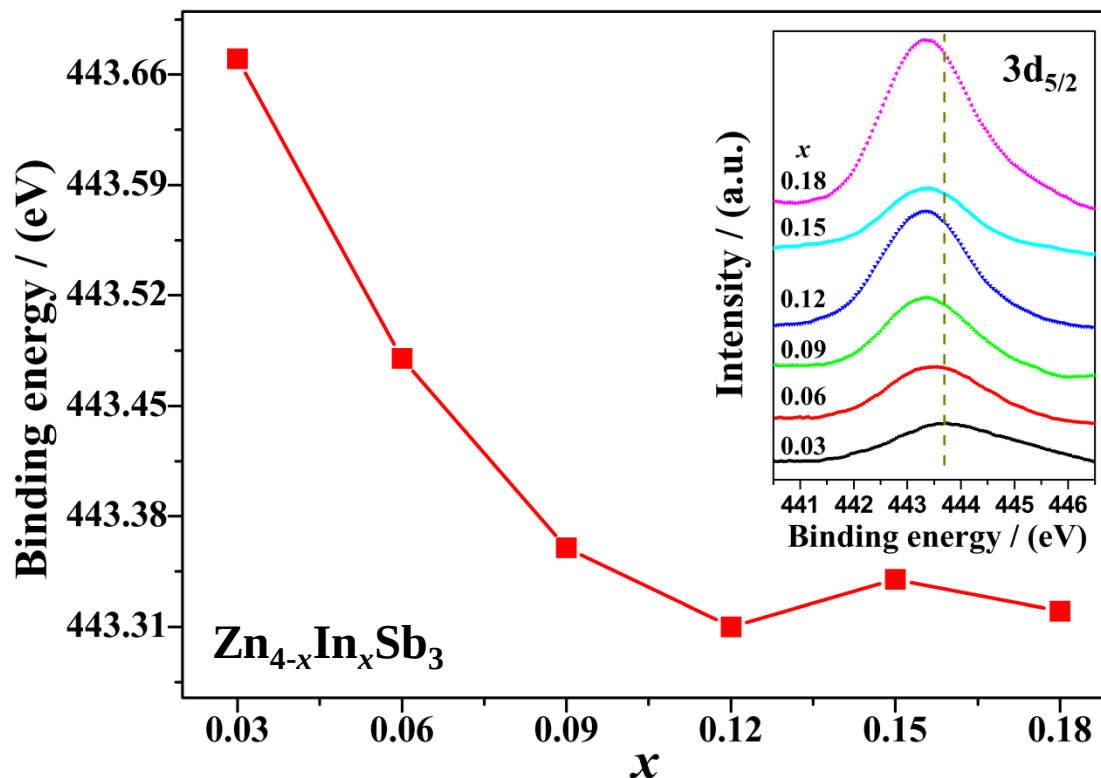
铟掺杂改变了 Sb_2 二聚体的非简谐振动模式，增加了体系的无序度，从而降低了晶格热导率。

Zn和Sb的俄歇参数与铟掺杂量的关系



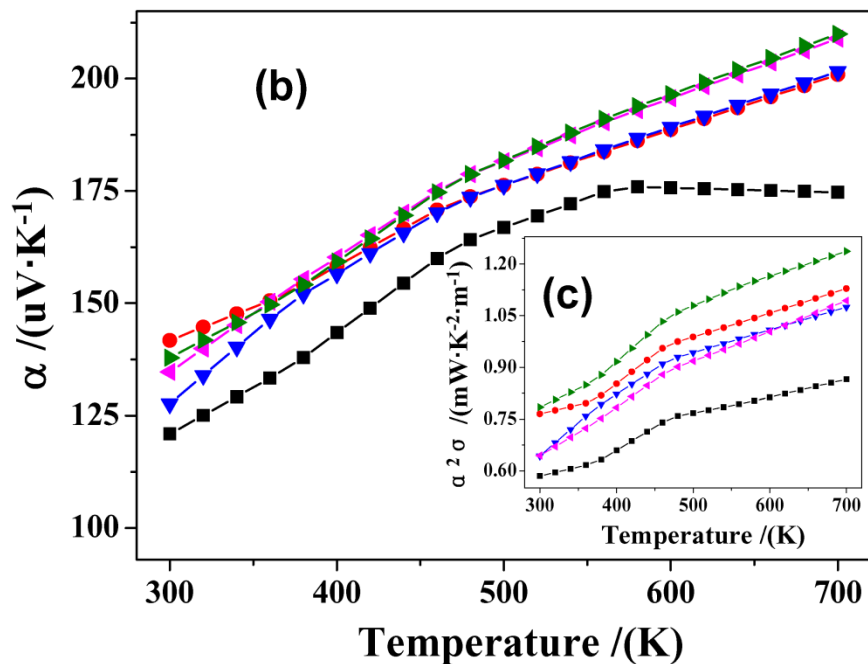
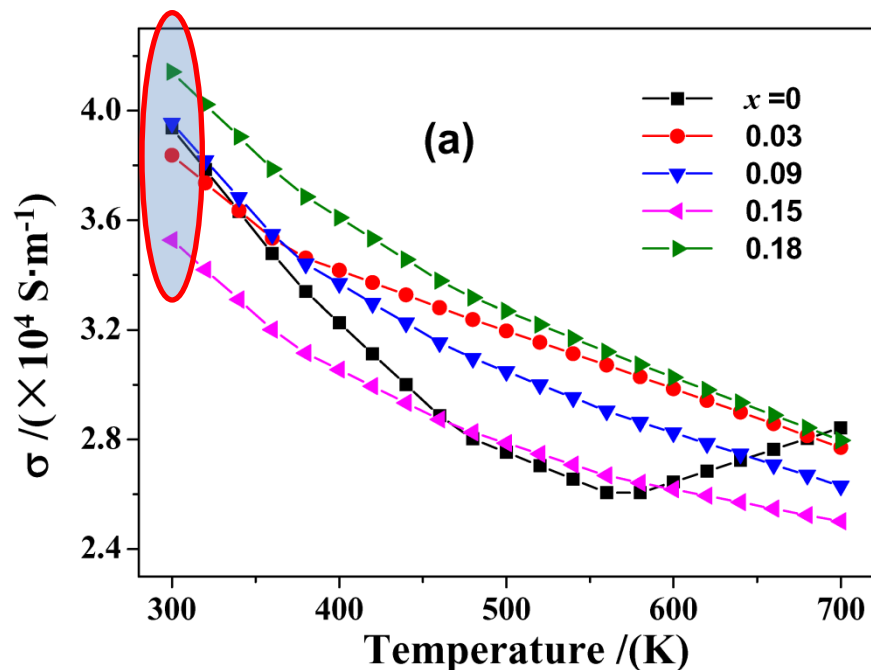
- 随着铟掺杂量增大，Zn的价态升高，Sb的价态基本不变。
- 电荷从Zn转移至In原子。

In 3d_{5/2} 光电子峰结合能与掺杂量的关系



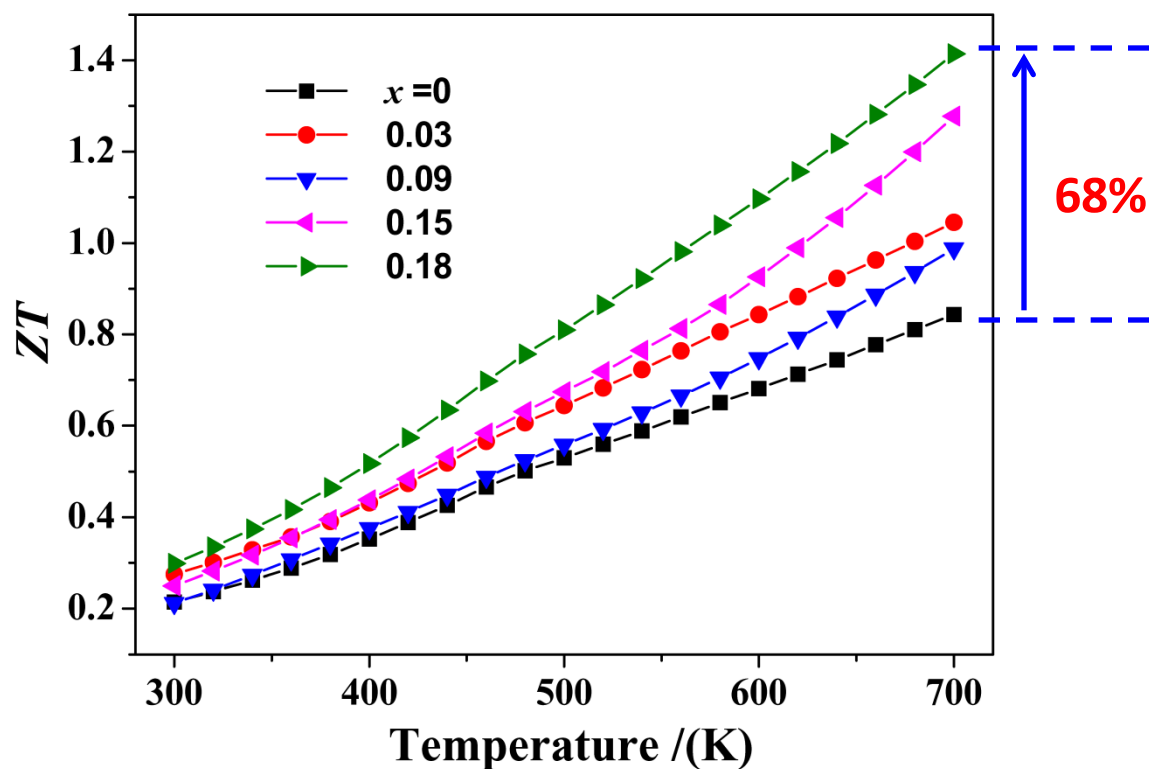
- 随着铟掺杂量增加，In的价态降低。
- 铟的价态从+3变为+1价。

$\text{Zn}_{4-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ 化合物的电输运特性



- 随着铟掺杂量增加，电导率先减小后增大。铟在轻掺杂样品中为 n 型掺杂，而在重掺杂样品中为 p 型掺杂。
- 随着铟掺杂量增加，Seebeck系数增大。
- $\text{Zn}_{3.82}\text{In}_{0.18}\text{Sb}_3$ 化合物的功率因子最大，700 K时为 $1.2 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$\text{Zn}_{4-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ 化合物的热电优值

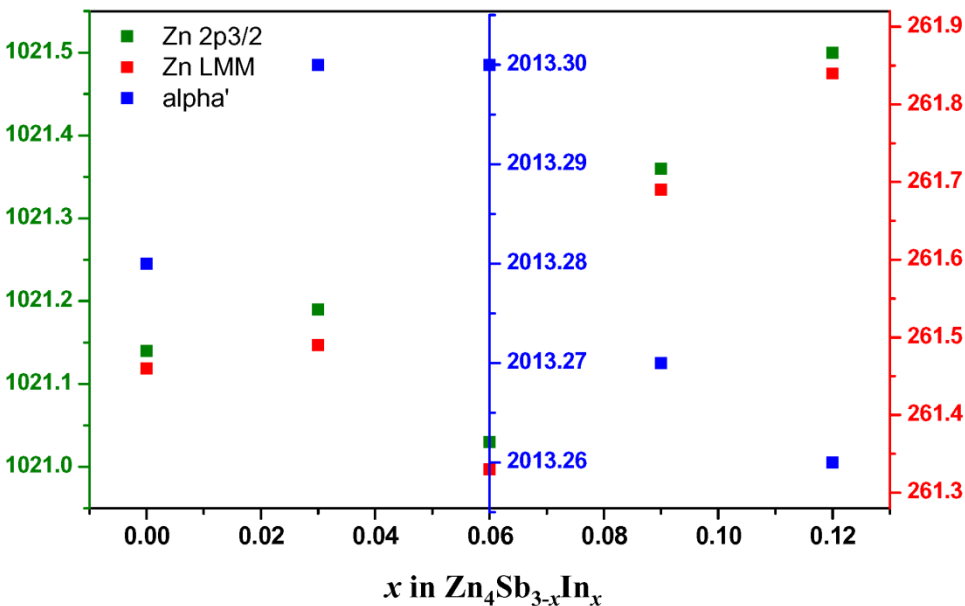


铟在填隙位掺杂可有效提高 Zn_4Sb_3 基热电材料的热电优值。

总 结

- XPS分析可用于金属间化合物类的热电材料研究。
- XPS分析得到元素的化合价变化和电荷迁移，阐明了铟的掺杂行为和对电子结构的影响。
- 铟掺杂提高了 β -Zn₄Sb₃热电材料的性能。

$$\alpha' = E_B^P + E_K^A$$



- α' of Zn decreases with the increase of In doping.
- The charge of Zn has become more positive.

