论文

新合成Zintl相化合物 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的基本物理性质和热电特性

杨癸*, 耿会娟, 袁地, 张静, 马东伟

安阳师范学院物理与电气工程学院, 安阳 455000

*联系人, E-mail: kuiziyang@126.com

收稿日期: 2019-11-27; 接受日期: 2020-01-07; 网络出版日期: 2020-03-18

国家自然科学基金(编号: 61704002, 51371076和11674083)、河南省教育厅高校重点项目(编号: 19B140002)和河南省高校青年骨干教师项目(编号: 2019GGJS190)资助

摘要 采用第一性原理和玻尔兹曼理论相结合的方法对最近合成的Zintl相化合物 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的晶体结构、电子结构、弹性性质和热电特性进行了研究. 本文确定了合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时对各元素化学势的要求, 计算的弹性常数和力学稳定判定标准表明 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 具有力学稳定性. 差分电荷密度显示Ba与Sn-Sb组成的网格 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ 之间成离子键, 网格内Sn-Sb之间为共价键, 两键共存说明 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 是典型的Zintl相化合物. 能带结构的计算表明 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 是带隙约为0.29 eV的间接带隙半导体, 导带区域的多能谷特征有利于材料的热电特性. 在电子结构的基础上, 本文采用Boltzmann理论计算了 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性. 由于纯相 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 是n型半导体, p型掺杂的塞贝克系数在 $T=500$ 和 700 K时随载流子浓度增加从负值变为正值, 而对应的 ZT 值从正值减小到零, 再从零变到最大值0.09. n型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时, 由于热激发效应随温度增加而增强, 少子对塞贝克系数的贡献增大, 在 $T>500$ K时展现出双极化效应; 当载流子浓度为 $1.14\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 温度为 700 K时, 最大 ZT 值为0.26, 几乎是p型掺杂时的3倍.

关键词 化学势, Zintl相化合物, 热电特性**PACS:** 72.15.Jf, 73.20.At, 72.20.Pa

1 引言

热电材料的转换效率可用无量纲公式 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 衡量, 其中 S , σ 和 T 分别代表塞贝克系数、电导率和平均温度. 热导率 $\kappa=\kappa_l+\kappa_e$, 其中 κ_l 是晶格热导率, κ_e 是电子热导率. 受Wiedemann-Franz-Lorenz定律限制, 实验上发现只有很少的材料具有良好的热电特性, 例如传统

的IV-VI化合物($\text{Pb}(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})$, $\text{Sn}(\text{Se}, \text{Te})$)^[1-3], half-Heuler化合物^[4], $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge})$ ^[5], BiCuSeO ^[6]和 $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ ^[7]. 材料较低的热电转换效率并不能满足实际应用需求, 因此, 研究者采用多种措施提高材料的热电特性. 有的研究人员将Pb^[8]和Li^[9]替换Bi位^[10]或La和Pb共掺在Bi位^[10], BiCuSeO 的 ZT 值有了很大提升; 也有的将碳纳米管插入到 $\alpha\text{-MgAgSb}$ 中, 材料的 ZT 值

引用格式: 杨癸, 耿会娟, 袁地, 等. 新合成Zintl相化合物 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的基本物理性质和热电特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 077302
Yang G, Geng H J, Yuan D, et al. The structural, electronic, elastic and high thermoelectric properties of a new Zintl compound $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ studied by first principles (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 077302, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0391](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0391)

在 $T=375\text{ K}$ 时可以达到 $1.05^{[11]}$, 有研究报道单晶 SnSe 的 ZT 值可高达 $\sim 2.6^{[12]}$, 因为材料具有超低的晶格热导率; 对于多晶 SnSe , 实验表明 Na , I 和 Br 的掺杂可有效提高 SnSe 的热电优值 $ZT^{[2,13,14]}$.

Zintl 相材料具有“声子玻璃和电子晶体”的特征, 被认为是具有潜在应用的热电材料^[15,16]. 该类材料通常具有较低的晶格热导率 κ_l , 例如, 典型 Zintl 相化合物 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 在 $T=850\text{ K}$ 时的 κ_l 只有 $0.6\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ^[17]; Sr_3GaSb_3 在 $T=875\text{ K}$ 时 $\kappa_l \sim 0.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$. 更有利的是, 晶格热导率 κ_l 独立于其他的热电参数, 在优化其他热电参数时几乎不影响晶格热导率. 因此, 提高 Zintl 相材料热电特性的主要方法是通过掺杂或改变元素组分优化材料载流子浓度^[17-19]和调节能带结构^[20]. 研究者采用 Ba 掺杂, $\text{K}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{AlSb}_4$ 在 $T=630\text{ K}$ 得到 ZT 值为 $0.7^{[21]}$; 改变化学组分 ($x=0.2-0.8$), $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$ 的最大 ZT 值可达到 $1.1^{[22]}$. 最近, 层状 Zintl 相化合物在中温和高温区的热电特性引起了研究者的关注, 如 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2^{[23,24]}$, $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2^{[25]}$ 和 CaMg_2Sb_2 . 实验上改变 Mg 的组分, 在 $x>0.2$ 时, Te 掺杂的 $\text{Mg}_{3+x}(x>0.2)\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 的 ZT 峰值为 $1.7^{[23]}$. 通过改变缺陷调控载流子浓度, $\text{CaZn}_{1-x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sb}$ 的最大 $ZT \sim 1.0^{[25]}$.

实验上最新合成了一种新型层状 Zintl 相化合物 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4^{[26]}$, 其晶格结构为单斜空间群 $P2_1/c$. 该结构由层状 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ 组成的二维结构以及镶嵌在其中的 Ba^{2+} 共同构建而成. 复杂的晶体结构增强了声子散射, 降低了材料的晶格热导率 κ_l . 实验上测得 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的带隙为 $0.18\text{ eV}^{[26]}$, 这满足热电材料对带隙的要求^[27]. 然而, 对于 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的物理特性和热电特性并不清楚, 这促使我们对其进行详细研究. 本文采用第一性原理的方法研究了材料的基本物理性质, 其中包括弹性性质、成键特征、电子结构; 利用玻尔兹曼理论方法研究了材料的热电性质^[28]. 这些研究对于了解材料的基本性质和潜在应用有着重要的参考意义.

2 计算方法

采用基于密度泛函理论的 VASP 软件对材料的晶格结构和基本物理性质进行研究. 计算中, 选取的交换关联势为 Perdew Burke Ernzerh 广义梯度密度泛函理论 (Perdew Burke Ernzerh Generalized-Gradient Approximation, PBE-GGA), 平面波截断能为 500 eV , 作用在原

子上的 Hellmann-Feynman 力小于 $0.025\text{ eV/\AA}$. 由于重原子 Sn , Sb 和 Ba 的存在, 计算考虑了自旋轨道耦合效应. 基于得到的电子结构, 采用基于玻尔兹曼理论的 BoltzTraP 程序计算材料的热电性质.

3 结果和讨论

3.1 合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时对化学势的要求

受热平衡生长条件限制, 合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时, 化学势 μ_{Ba} , μ_{Sn} 和 μ_{Sb} 必须满足以下热力学条件.

(1) 为形成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$, 化学势之间满足

$$3\mu_{\text{Ba}} + 3\mu_{\text{Sn}} + 4\mu_{\text{Sb}} = \Delta H_f(\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4) = -7.65\text{ eV}.$$

(2) 为避免形成元素固体, 化学势应满足

$$\mu_{\text{Ba}} < 0, \mu_{\text{Sn}} < 0, \mu_{\text{Sb}} < 0.$$

(3) 为避免形成其他化合物, 以 BaSb_2 为例, 化学势应满足

$$\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{Sb}} < \Delta H_f(\text{Ba}_2\text{Sb}_3).$$

这里, ΔH_f 是材料的形成能. 在计算中, 考虑了 12 种可能被合成的化合物, 其对应的形成能见表 1. 结合上述条件计算得出, 只有化学势的值 μ_{Ba} , μ_{Sn} 和 μ_{Sb} 在图 1 的阴影区时才能合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$.

3.2 晶体结构和电子结构

图 2 为优化后的 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 晶格结构. 我们发现计算的晶格常数、晶格体积与实验值相吻合, 具体晶格信息如表 2 所示. 为判断原子间的成键特征, 计算 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的差分电荷密度, 如图 2(b) 所示. 蓝色和黄色分别代表失去电子和得到电子. 差分电荷密度 (EDD) 可表达为 $\text{EDD} = \rho_{\text{sc}} - \rho_{\text{nsc}}$, 其中 ρ_{sc} 是自洽运算得到的

表 1 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 和相关化合物的形成能

Table 1 The calculated formation energy of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ and competing phases

化合物	形成能 (eV)	化合物	形成能 (eV)
Ba_2Sb_3	-5.15	$\text{Ba}_{11}\text{Sb}_{10}$	-24.17
BaSb_2	-2.78	BaSn	-1.41
BaSb_3	-3.10	BaSn_5	-1.8
Ba_2Sb	-2.86	Ba_2Sn	-1.81
Ba_5Sb_3	-8.87	Ba_3Sn_5	-4.93
Ba_5Sb_4	-10.65	SbSn	-0.28

图 1 (网络版彩图)合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时各元素化学势所允许的范围. (a) 阴影区为化学势允许的范围; (b) 从其他方向观察的化学势的图

Figure 1 (Color online) The accessible region of the chemical potential in forming $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$. (a) The shadow area of the accessible region for the chemical potential; (b) the chemical potential map from other direction.

图 2 (网络版彩图) (a) $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的晶体结构; (b) $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的差分电荷密度

Figure 2 (Color online) (a) The lattice structure of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$; (b) the electron density difference (EDD) of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$.

表 2 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的晶体结构信息和各元素Wyckoff位置坐标^{a)}

Table 2 The crystal data and the atomic coordinates in the Wyckoff position of monoclinic $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ ^{a)}

原子类型	Wyckoff 位置	x	y	z
Ba1	4e	0.4081	0.1510	0.5399
Ba2	4e	0.2001	0.1238	0.7611
Ba3	4e	0.1979	0.5967	0.5671
Sn1	4e	0.4004	0.8154	0.7428
Sn2	4e	0.2082	0.8638	0.3383
Sn3	4e	0.0010	0.79880	0.6397
Sb1	4e	0.0109	0.8834	0.8464
Sb2	4e	0.1700	0.1033	0.4883
Sb3	4e	0.6261	0.3589	0.5527
Sb4	4e	0.4069	0.4053	0.7666

a) 晶格常数和角度: $a=14.841 \text{ \AA}$, $b=7.135 \text{ \AA}$, $c=13.975 \text{ \AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=105.07^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$.

各原子相互作用时的电荷密度, ρ_{nsc} 是非自洽运算得到的各原子无相互作用时的电荷密度. 从图2(b)可以看出Ba原子提供电子给周围的 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ 基团, 失去电子带正电为 Ba^{2+} ; Sn和Sb得到电子, 基团带负电为 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$, Ba与 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$ 之间呈现离子键; 在 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ 内, Sn和Sb原子之间相互提供电子, 失去的电子积聚在Sn-Sb键中间, 这意味着Sn-Sb键为共价键. 又因为Ba与周围不同Sn原子之间的距离范围为3.459–3.725 Å; Ba-Sb之间的距离范围为3.389–3.831 Å, 原子之间距离较长. Ba与 $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$ 之间的离子键较弱. $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 具有离子键和共价键共存特征, 是Zintl相化合物. 之前研究表明Ba基化合物较低的晶格热导率与Ba原子的引入有关, 因此, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 有望具有低晶格热导率.

图3为 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的能带结构, 在计算能带结构时, 交换关联势分别采用PBE-GGA和Tran-Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ). 对比图3(a)和(b)发现, 除了带隙不同, 其能带结构的形状几乎一样. 这是由于GGA通常低估材料的带隙所致. 因此, 采用基于TB-mBJ得到的能带结构计算热电性质会更加可靠. 图3(a)中导带底和价带顶分别位于A点和V点, 零点处为费米能级 E_F . 因此, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 是间接带隙半导体, 带隙为~0.29 eV. 在导带区域, 能带展现出多能谷特征(用红圈标注)有利于材料的热电性质, 这在层状Zintl相化合物 Mg_3Sb_2 和 CaMg_2Sb_2 中已被证实. 图4为 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的态密度(Density of States, DOS), 可以看出价带处的能带主要由Sb-p态提供, 而在导带中的能带则主要由Sn-

图3 (网络版彩图) 采用不同交换关联势计算得到的 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的能带结构. (a) mBJ; (b) GGA

Figure 3 (Color online) The calculated band structure of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ with different exchange-correlation potentials. (a) mBJ; (b) GGA.

图4 (网络版彩图) $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的态密度

Figure 4 (Color online) The density of states of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$.

p和Sb-p态提供.

3.3 声子谱、弹性性质和热导率

材料的结构稳定是计算材料性质的基础, 声子谱是判断结构是否稳定的重要依据之一. 图5是计算得到的 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的声子谱. 所有的声子模式都为正值, 表明 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的结构是稳定的. 由于声子振动的频率较大, 弛豫时间较小, 因此, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 具有较小的晶格热导率, 有利于提升材料的热电转换效率.

弹性是材料的基本性质之一, 其与材料的硬度、热导率和输运性质紧密相关. $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 为单斜晶体结构, 对应有13个独立的弹性常数 C_{ij} 又称为弹性模量. C_{ij}

图5 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的声子谱

Figure 5 The phonon spectrum of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$.

的计算结果如下:

$$\begin{pmatrix} 58.1 & 15.7 & 16.4 & 0 & 14.3 & 0 \\ 15.7 & 45.8 & 14.1 & 0 & -2.6 & 0 \\ 16.4 & 14.1 & 44.6 & 0 & 30.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 16.3 & 0 & -3.4 \\ 14.3 & -2.6 & 30.5 & 0 & 19.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3.4 & 0 & 18.9 \end{pmatrix}.$$

由于沿 xx , yy 和 zz 方向的弹性模量的值 C_{11} , C_{22} 和 C_{33} 不同, 材料具有各项异性. 受力学稳定限制, 各常数应满足^[29]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, \\ [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) \\ + 2(C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33})] > 0, \\ \{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \\ + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{23}) \\ + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g\} > 0, \\ g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}. \end{aligned}$$

由Voigt-Reuss理论, 体弹模量 B_V , B_R 和剪切模量 G_V , G_R 计算如下:

$$\begin{aligned} B_V &= (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\ G_V &= (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \\ &\quad - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\ B_R &= \Omega[a(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) \\ &\quad + c(C_{15} - 2C_{25}) + d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) \\ &\quad + 2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1}, \\ G_R &= 15\{4[a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) \\ &\quad + c(C_{15} + C_{25}) + d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) \\ &\quad + e(C_{15} - C_{25}) + f] / \Omega \\ &\quad + 3[g / \Omega + (C_{44} + C_{66}) / (C_{44}C_{66} - C_{46}^2)]\}^{-1}, \\ a &= C_{33}C_{55} - C_{35}^2, \\ b &= C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}, \\ c &= C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33}, \\ d &= C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, \\ e &= C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f &= C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) \\ &\quad + C_{15}(C_{12} + C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Omega &= 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \\ &\quad + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) \\ &\quad + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + gC_{55}]. \end{aligned}$$

利用Voigt-Reuss-Hill (VRH)^[30]近似, 体弹模量 $B=(1/2)(B_R+B_V)$, 剪切模量 $G=(1/2)(G_R+G_V)$. 进而, 可得到杨氏模量 $Y=9BG/(3B+G)$ 和泊松比 $\nu=(3B-2G)/[2(3B+G)]$.

由Slack模型^[31], 可得到晶格热导率 κ_l :

$$\kappa_l = A \frac{\overline{M} V N^{1/3} \Theta_D^3}{\gamma^2 T},$$

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3V}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{\overline{M}} \right) \right]^{1/3} v_m,$$

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

$$v_l = \sqrt{\left(B + \frac{3}{4}G \right) / \rho},$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3},$$

式中, $\overline{M}$ 是平均元素质量, V 是原子体积, N 是单胞中的原子数目, Θ_D 是德拜温度, γ 是Grüneisen参数,

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-6}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}},$$

h 是普朗克常数, k_B 是玻尔兹曼

常数, N_A 是阿伏加德罗常数, ρ 是密度, v_s 和 v_l 分别是剪切速度和纵向速度. 表3所列详细的计算结果, κ_l 随温度的变化如图6所示. 我们注意到实验上 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 的晶格热导率 κ_l 与热导率 κ 非常接近, κ_e 的贡献很小, 几乎可忽略. 因此, 一定程度上, 在评估Zintl材料热电 ZT 值时可用晶格热导率代替热导率. 通过对比, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 κ_l 比 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 的还要低. 当 $T > 720$ K, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 κ_l 约为 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 这有利于 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性.

3.4 热电特性

$\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性可通过半经典玻尔兹曼理论计算. 各个热电参数可用下列方程描述^[28]:

表 3 计算得到的体弹模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 Y , 泊松比 ν , 格律乃森常数 γ , 剪切速度 v_s , 纵向速度 v_l 和德拜温度 Θ_D
Table 3 Calculated bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus Y , Poisson's ratio ν , Grüneisen parameter γ , the shear and longitudinal sound velocities v_s , v_l and Debye temperature Θ_D

化合物	B (GPa)	G (GPa)	Y (GPa)	ν (m/s)	γ	v_s (m/s)	v_l (m/s)	Θ_D (K)
$\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$	26.44	17.54	43.09	0.23	1.40	1682.49	2835.7	171.8
$\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$	39	22.4	56.40	0.26	1.54	2299.4	4031.7	245.7

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \sum_{\gamma} (\sigma_{\gamma}^{-1})_{\alpha\gamma} \nu_{\beta\gamma},$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon,$$

$$\nu_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon,$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon,$$

式中, κ^0 是电子热导率, $T, \mu, \varepsilon, f_{\mu}$ 和 Ω 分别是温度、化学势、电子能带能量、费米分布函数和晶胞体积。

通过计算, 可以得到塞贝克系数 S , 含时电导率 σ/τ , 含时电子热导率 κ_e/τ . 由于热电转换效率 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$, 为得到 ZT 值, 必须计算出 σ 和 κ . 弛豫时间 τ 随温度 T 增加而减少, 满足 $\sigma \propto T^{-1}$; 受电声子相互作用, 弛豫时间与载流子浓度之间满足 $\tau \propto n^{-1/3}$. 因此, 可得到 $\tau=CT^{-1}n^{-1/3}$. 对比 σ/τ 和实验测出的 σ , 我们计算出 $\tau=2.91 \times 10^{-6} T^{-1} n^{-1/3}$.

图 6 (网络版彩图) $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 和 $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ 的热导率

Figure 6 (Color online) The calculated thermal conductivity of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ and $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$.

利用刚性带模型模拟材料掺杂. 图7为 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性. 对于掺杂半导体, 塞贝克系数通常随温度增加而增加($S \propto T$), 随载流子浓度增加而降低($S \propto n^{-1}$). 以图7(a)和(d)为例, S 在 $T=300$ K的值大于 $T=100$ K的值. 塞贝克的正负值代表p型掺杂和n型掺杂. 然而, 图7(a)显示p型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 在 $T=500$ K和 700 K时, S 的值由负变为正. 其原因在于纯相 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 是n型半导体, 载流子浓度随温度升高而急剧上升. 例如, 纯相 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 在 $T=75$ K时 $n=4.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [26], 而在 $T=300$ K时可以高达 $n=4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 塞贝克系数由电子塞贝克系数 S_e 和空穴塞贝克系数 S_h 共同组成, 可表示为 $S = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h}$, σ_e 和 σ_h 是电子电导率和空穴热导率. 因此, 对于p型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$, 在温度较低时(例如, $T=100$ K), 空穴浓度远大于电子浓度. 此时, S_h 起主要作用, S 为正值, 如图7(a)所示. 随温度增加(例如, $T=100-500$ K), 热激发效应引起电子浓度急剧增加, 在p型掺杂较弱时, 电子浓度起主要作用, S_e 为负值. 随p型掺杂浓度的增加, 空穴浓度大于电子浓度, S 的值由负变为正. 例如, $T=500$ K或 700 K时, p型 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 S 从负变为正. 在图7(b)中, σ 随温度增加而减少, 这意味着p型 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 展现出金属特征. 从图7(c)可看出 ZT 值在 $T=500$ K和 700 K时表现出有趣的变化. 由于电子和空穴的共同作用, 此时的最小 $ZT=0$. 计算结果表明p型 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的最大 $ZT=0.09$.

图7(d)–(f)是n型 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性. 在图7(d)中, 随温度升高, 热激发变得更加强烈, 少子对 S 的贡献越来越大, 使得 S 展现出双极化效应. 即在 $T>500$ K时, S 随温度的升高反而降低. 对比图7(b)和(e), n型 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 σ 几乎是p型的2倍. 因此, 在 $n=1.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $T=700$ K时, n型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的最大 ZT 值可以高达0.26, 这几乎是p型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 最大 ZT 值0.09的3倍.

图 7 (网络版彩图) $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电性质随载流子浓度的变化. (a)–(c) p-型掺杂; (d)–(f) n-型掺杂

Figure 7 (Color online) The calculated thermoelectric properties of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ as a function of the carrier concentration. (a)–(c) p-type doping; (d)–(f) n-type doping.

该结果表明: n型掺杂更有利于提高材料的热电性能.

4 总结

本文研究了 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性. 根据热平衡生长条件确定了合成 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 时 μ_{Ba} , μ_{Sn} 和 μ_{Sb} 化学势的允许范围. 通过差分电荷密度的分析表明 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的成键符合Zintl相材料特征. 电子结构的计算表明合适的

带隙(0.29 eV)和多能谷的能带结构特征有利于材料的热电特性. 由于纯相 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 为n型半导体, p型掺杂时, 在 $T \geq 500$ K时, $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 塞贝克系数随载流子浓度的变化从负到正, 这也使得p型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电优值ZT最大只有0.09. 由Slack模型计算可知在 $T \geq 720$ K时 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 κ_1 最低不足 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 研究结果表明n型掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的热电特性优于p型掺杂, 其对应的最大ZT值为0.26, 几乎是p型掺杂时ZT值的3倍.

参考文献

- 1 Zhang Q, Cao F, Liu W, et al. Heavy doping and band engineering by potassium to improve the thermoelectric figure of merit in p-type PbTe, PbSe, and $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10031–10038
- 2 Li S, Wang Y, Chen C, et al. Heavy doping by bromine to improve the thermoelectric properties of n-type polycrystalline SnSe. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800598
- 3 Wrasse E O, Torres A, Baierle R J, et al. Size-effect induced high thermoelectric figure of merit in PbSe and PbTe nanowires. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 8114–8118
- 4 Zhu T, Fu C, Xie H, et al. High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500588
- 5 Tan X J, Liu G Q, Shao H Z, et al. Acoustic phonon softening and reduced thermal conductivity in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 143903
- 6 Pei Y L, Wu H, Wu D, et al. High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13902–13908
- 7 Lei J, Ma Z, Zhang D, et al. High thermoelectric performance in Cu_2Se superionic conductor with enhanced liquid-like behaviour by dispersing

- SiC. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7006–7014
- 8 Ren G K, Wang S, Zhou Z, et al. Complex electronic structure and compositing effect in high performance thermoelectric BiCuSeO. *Nat Commun*, 2019, 10: 2814
- 9 Tang J, Xu R, Zhang J, et al. Light element doping and introducing spin entropy: An effective strategy for enhancement of thermoelectric properties in BiCuSeO. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 15543–15551
- 10 Li F, Ruan M, Chen Y, et al. Enhanced thermoelectric properties of polycrystalline BiCuSeO *via* dual-doping in Bi sites. *Inorg Chem Front*, 2019, 6: 799–807
- 11 Lei J, Zhang D, Guan W, et al. Enhancement of thermoelectric figure of merit by the insertion of multi-walled carbon nanotubes in α -MgAgSb. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 083901
- 12 Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, 508: 373–377
- 13 Zhou Y, Li W, Wu M, et al. Influence of defects on the thermoelectricity in SnSe: A comprehensive theoretical study. *Phys Rev B*, 2018, 97: 245202
- 14 Wang S, Hui S, Peng K, et al. Low temperature thermoelectric properties of p-type doped single-crystalline SnSe. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 142102
- 15 Zevalkink A, Pomrehn G S, Johnson S, et al. Influence of the Tria elements ($M=\text{Al, Ga, In}$) on the transport properties of $\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ Zintl compounds. *Chem Mater*, 2012, 24: 2091–2098
- 16 Shuai J, Ge B, Mao J, et al. Significant role of Mg stoichiometry in designing high thermoelectric performance for $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ -based n-type Zintl. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1910–1915
- 17 Toberer E S, Zevalkink A, Crisosto N, et al. The Zintl compound $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ for low-cost thermoelectric power generation. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 4375–4380
- 18 Yan Y, Zhang G, Wang C, et al. Optimizing the dopant and carrier concentration of $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ for high thermoelectric efficiency. *Sci Rep*, 2016, 6: 29550
- 19 Zevalkink A, Toberer E S, Bleith T, et al. Improved carrier concentration control in Zn-doped $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$. *J Appl Phys*, 2011, 110: 013721
- 20 Yang G, Cui H, Ma D, et al. The elastic and thermoelectric properties of the Zintl compound $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ under high pressure. *J Appl Phys*, 2014, 116: 223709
- 21 Ortiz B R, Gorai P, Krishna L, et al. Potential for high thermoelectric performance in n-type Zintl compounds: A case study of Ba doped KAlSb_4 . *J Mater Chem A*, 2017, 5: 4036–4046
- 22 Ohno S, Aydemir U, Amsler M, et al. Achieving $ZT>1$ in inexpensive Zintl phase $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$ by phase boundary mapping. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606361
- 23 Chen X, Wu H, Cui J, et al. Extraordinary thermoelectric performance in n-type manganese doped Mg_3Sb_2 Zintl: High band degeneracy, tuned carrier scattering mechanism and hierarchical microstructure. *Nano Energy*, 2018, 52: 246–255
- 24 Zhang J, Song L, Mamakhel A, et al. High-performance low-cost n-type Se-doped Mg_3Sb_2 -based Zintl compounds for thermoelectric application. *Chem Mater*, 2017, 29: 5371–5383
- 25 Zhu M, Wu Z, Liu Q, et al. Defect modulation on $\text{CaZn}_{1-x}\text{Ag}_{1-y}\text{Sb}$ ($0<x<1$; $0<y<1$) Zintl phases and enhanced thermoelectric properties with high ZT plateaus. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 11773–11782
- 26 Chen H, Narayan A, Stoumpos C C, et al. Semiconducting $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ and metallic $\text{Ba}_{7-x}\text{Sn}_{11}\text{Sb}_{15-y}$ ($x=0.4$, $y=0.6$) Zintl phases. *Inorg Chem*, 2017, 56: 14251–14259
- 27 Seko A, Togo A, Hayashi H, et al. Prediction of low-thermal-conductivity compounds with first-principles anharmonic lattice-dynamics calculations and Bayesian optimization. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 205901
- 28 Madsen G K H, Singh D J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 67–71
- 29 Mouhat F, Coudert F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys Rev B*, 2014, 90: 224104
- 30 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc Phys Soc A*, 1952, 65: 349–354
- 31 Slack G A. Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe^{2+} impurities. *Phys Rev B*, 1972, 6: 3791–3800

The structural, electronic, elastic and high thermoelectric properties of a new Zintl compound $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ studied by first principles

YANG Gui^{*}, GENG HuiJuan, YUAN Di, ZHANG Jing & MA DongWei

School of Physics and Electrical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000, China

The structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of a new recently synthesized Zintl compound $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ are studied using the first principles and the Boltzmann theory. We determine the requirements of the chemical potentials for the formation of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$. On the basis of the mechanical stability criteria and the phonon spectrum of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$, the lattice structure is determined to be thermodynamically stable. The electron density difference of $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ shows that there is an ionic bond between Ba and the $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$ cluster, and a covalent Sn–Sb bond in $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$. The coexistence of ionic and covalent bonds indicates that $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ is a typical Zintl compound. The calculated electronic band structure shows that $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ is an indirect semiconductor with a band gap ~ 0.29 eV. In the conduction bands, the presence of multivalley bands benefits the thermoelectric properties. In terms of the Slack model, the lattice thermal conductivity κ_l is smaller than $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ when the temperature is over 720 K. On the basis of the analysis of the band structure, we calculate the thermoelectric properties using the Boltzmann theory. The results show that p-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ undergoes interesting changes. Because pristine $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ is an n-type semiconductor, the Seebeck coefficient of p-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ changes from negative to positive at $T=500$ K or $T=700$ K. For p-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$, the calculated largest ZT is 0.09. For n-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$, the Seebeck coefficient exhibits bipolar effects at $T>500$ K. This result is obtained because thermal excitation becomes strong with an increase in the temperature, and the effect of the minor carriers leads to the change of the S value. The optimized largest ZT value of n-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ is up to 0.26 with $n=1.14\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at $T=700$ K, which is almost three times that of p-type-doped $\text{Ba}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_4$.

chemical potential, Zintl compounds, thermoelectric properties

PACS: 72.15.Jf, 73.20.At, 72.20.Pa

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0391](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0391)