# Nâng cao hê số công suất nhiệt điện của vật liệu bán dẫn loại p Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> thông qua đồng pha tạp hai nguyên tố Si và Fe

# Enhanced thermoelectric power factor of p-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> via co-doping of Si and Fe

Mạc Trung Kiên<sup>1,2</sup>, Tạ Thị Thu<sup>1,2</sup>, Nguyễn Hữu Tuân<sup>1,2</sup>, Trần Đăng Thành<sup>3</sup>, Dương Anh Tuấn<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đai học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nôi, Việt Nam <sup>2</sup>Viện nghiên cứu và công nghệ Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam <sup>3</sup>Viên Khoa học vật liêu, Viên Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam \*Tác giả liên hệ, Email: tuan.duonganh@phenikaa-uni.edu.vn

THÔNG TIN	ΤΌΜ ΤΑ̈́Τ
<b>DOI:</b> 10.46223/HCMCOUJS.	Hợp chất Zinlt Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> được biết đến là bán dẫn loại p vùng
tech.vi.17.2.2290.2022	cấm hẹp và được coi là vật liệu nhiệt điện mang những tính chất đầy
	hứa hẹn vì các nguyên tố không độc hại, thân thiện với môi trường và
	giá thành thấp. Trong nghiên cứu này, các hợp chất Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> pha tạp
Ngày nhân: 12/05/2022	Si và đông pha tạp Fe và Si được chế tạo thành công băng phương
Ngày nhận lại: 17/05/2022	pháp phản ứng pha răn (kết hợp của nghiên bì năng lượng cao, ép nóng
Ngay illian lai. 17/05/2022	và nung thêu kết). Anh hưởng của việc pha tạp Si và đông pha tạp Fe,
Duyệt đăng: 18/05/2022	Si vào Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 673K.
	Các pha tạp chất xuất hiện trong các mẫu pha tạp được quan sát và
	phân tích thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh FE-SEM.
	Kết quả phân tích tính chất nhiệt điện cho thấy độ dẫn điện trong mẫu
	pha tạp Si được cải thiện gấp 02 lần trong khi mẫu đồng pha tạp Fe,
	Si, hệ số Seebeck được tăng cường đáng kể so với mẫu Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> không
	pha tạp. Giá trị hệ số công suất cao nhất cho mẫu Mg <sub>3</sub> Sb <sub>1.4</sub> Fe <sub>0.5</sub> Si <sub>0.1</sub>
I u khoa:	đạt 1.8 $\mu$ Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> ở 673K, gấp 2.2 lần so với mẫu không pha tạp.

#### Từ khóa:

bán dẫn; đồng pha tạp; Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; vật liệu nhiệt điện

#### Keywords:

semiconductor; co-doping; Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; thermoelectric

#### ABSTRACT

Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-based Zintl compounds are well known as intrinsic ptype narrow bandgap semiconductors which can be considered as promising candidates because of their non-toxic and inexpensive elements. In this study, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> compounds doped with Si and codoped with Fe and Si have been successfully prepared by the solid phase reaction method (Combination of high-energy ball milling, hot pressing, and sintering). The thermoelectric properties of Si-doped and (Fe, Si) co-doped on the Sb sites of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> compounds were investigated in the temperature range of 300-673K. The secondary phases of SiSb<sub>3</sub> and FeSb were found in the doping samples. The thermoelectric results showed that the electrical conductivity strongly increased in the Si-doped sample, while the additional Fe doping further enhanced the Seebeck coefficient compared to the undoped Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> sample. The highest power factor value was observed in the co-doped Fe, Si sample. The maximum value of the power factor in Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> was 1.8  $\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> at 673K, which is around ~ 2.2 times higher than that of the undoped sample.

### 1. Mở đầu

Trong bối cảnh thiếu hụt năng lượng như hiện nay thì lĩnh vực chuyển đổi nhiệt điện với ưu điểm là một nguồn năng lượng tái tạo, thân thiện với môi trường đang trở thành mục tiêu nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới. Vật liệu nhiệt điện là vật liệu có khả năng chuyển đổi trực tiếp nguồn năng lượng nhiệt thành năng lượng điện và ngược lại. Hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện được xác định qua giá trị của hệ số phẩm chất nhiệt điện *ZT* với  $ZT = S^2 \sigma T/\kappa$ , trong đó *S* là hệ số Seebeck,  $\sigma$  là độ dẫn điện,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$  là độ dẫn nhiệt (với  $\kappa_e$  là đóng góp của hạt tải và  $\kappa_l$  là đóng góp của mạng tinh thể hay phonon) và *T* là nhiệt độ tuyệt đối (Duong & ctg., 2016). Tối ưu giá trị *ZT* của vật liệu đang là mục tiêu nghiên cứu hàng đầu và yêu cầu vật liệu có đại lượng hệ số công suất (power factor)  $S^2\sigma$  cao và độ dẫn nhiệt thấp (Champier, 2017; Yang & ctg., 2015).

Môt số hê vật liệu nhiệt điện cho tính chất nhiệt điện tốt như Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Kim & ctg., 2015; Shin & ctg., 2018), SnSe (Chang & ctg., 2018; Duong & ctg., 2016), hop chất GeTe (Nshimyimana & ctg., 2020), PbTe (Caylor, Coonley, Stuart, Colpitts, & Venkatasubramanian, 2005); hop kim half-Heusler (C. Fu & ctg., 2015; Zhu & ctg., 2019), ... đang được quan tâm nghiên cứu và cho giá trị ZT cao, đáp ứng tốt cho quá trình ứng dụng vào chế tạo các thiết bị chuyển đổi nhiệt-điện. Nhưng các hệ vật liệu trên có nhược điểm giá thành cao và tính độc hại lớn. Một hệ vật liệu nhiệt điện với các ưu điểm chi phí thấp, thân thiện với môi trường và cho tính chất nhiệt điện khá tốt đang được chú ý những năm trở lại đây, đó là Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> với bản chất là bán dẫn thuần loại p và vùng cấm hẹp. Việc hạt tải điện chủ đạo là lỗ trống đến từ những khuyết thiếu Mg (intrinsic Mg vacancy) trong mang tinh thể và quá trình làm dư thừa Mg trong hợp chất được chứng minh là điều kiên quan trọng chuyển từ bán dẫn loại p sang n (Tamaki, Sato, & Kanno, 2016). Một số công bố khoa học gần đây đã cải thiện được đáng kể giá trị ZT của vật liệu Zinlt này thông qua phương pháp pha tạp, điển hình như Bi, Te, Sn thay thế vị trí của Sb với ZT lần lượt đạt 1.65, 0.78 và 0.42 (Wang Zhang, Liu, Zhang, & Yue, 2020; Wang & ctg., 2020; Yangzhong, Zhang, Wang, Liu, & Zhang, 2019) hay thay thế về phía nguyên tố Mg bằng Na, Ag (Y. Fu, Zhang, Liu, Tian, & Zhang, 2018; Shuai & ctg., 2015) đã đạt được giá trị ZT nằm trong khoảng [~0.6 - 0.66] hay thông qua đồng pha tạp các nguyên tố như Ren và các cộng sự với việc đồng pha tạp Na và Zn với ZT cao nhất 0.8 ở 773K (Ren & ctg., 2018); Tang và các cộng sự với đồng pha tạp Li và Cd với ZT tăng gấp 03 lần so với mẫu không pha tạp (Tang & ctg., 2020); đồng pha tạp Cd và Ag của nhóm tác giả Xiao và các cộng sự cũng cho những kết quả cải thiện tính chất nhiệt điện của vật liệu nền Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> với đỉnh ZT đạt 0.75 ở 773K (Xiao & ctg., 2021).

Ở bài báo này, chúng tôi chọn Si và Fe làm thành phần pha tạp vì chưa có kết quả công bố khoa học nào về topic này cũng như đây là nguyên tố không độc hại, giá thành thấp. Ảnh hưởng của việc pha tạp Si và đồng pha tạp (Fe, Si) lên tính chất nhiệt điện của vật liệu bán dẫn loại p Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> đã được nghiên cứu. Thông qua kết quả phân tích FE-SEM và XRD cho thấy việc hình thành các pha cấu trúc mới được trong hợp chất nền Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> đã góp phần đáng kể cải thiện tính chất nhiệt điện. Độ dẫn điện được tăng 02 lần so với mẫu không pha tạp khi pha tạp Si với pha SiSb<sub>3</sub> có đặc tính dẫn điện tốt. Trong khi đó, việc hình thành và kết hợp của cả hai pha SiSb<sub>3</sub> và FeSb góp phần làm tăng đáng kể hệ số Seebeck của vật liệu. Kết quả cho giá trị hệ số công suất cải thiện 1.7 lần và 2.2 lần lần lượt với mẫu pha tại Si (PF =  $1.38 \,\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>) và đồng pha tạp (Fe, Si) (PF =  $1.8 \,\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>) so với mẫu không pha tạp (PF =  $0.81 \,\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>)

### 2. Thực nghiệm

Vật liệu có độ tinh khiết cao (Bột Mg 99.5%; Sb 99.5%; Fe 99.9% và Si 99.5%) được cân theo thành phần danh định là Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> lần lượt với tổng khối

lượng 10g. Sau đó, mẫu được nghiền trong máy nghiền bị năng lượng cao (model: FRITSCH pulverisette 7, Germany) với cối và bị làm bằng vật liệu Tungsten carbide trong 02 giờ, tốc độ 700 vòng/phút. Hỗn hợp sau khi nghiền được cho vào khuôn ép đường kính 12mm và ép nóng ở áp suất 50MPa, nhiệt độ 250°C trong 01 giờ. Hợp kim dạng khối trụ sau khi ép nóng được nung ở nhiệt độ 600°C trong môi trường Ar trong 60 phút. Mẫu sau khi nung được cắt thành hình hộp chữ nhật kích thước 2x2x12mm để đo khảo sát tính chất nhiệt điện. Hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FE-SEM). Tính chất nhiệt điện của vật liệu được khảo sát thông qua hệ đo đặc trưng Seebeck (S) và độ dẫn nhiệt ( $\sigma$ ) theo nhiệt độ.

### 3. Kết quả và thảo luận



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> và phổ chuẩn nhiễu xạ của Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (#mp-2646) để so sánh

Nguồn: Data của tác giả

Kết quả khảo sát hình thái cấu trúc qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thể hiện ở Hình 1. Phân tích phổ XRD cho thấy tất cả các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> đều có cấu trúc lục giác (hexagonal) Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (# mp-2646), thuộc nhóm không gian P $\overline{3}$ m1 khi so sánh với phổ chuẩn. Ở mẫu không pha tạp Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> và mẫu pha tạp Si Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ Sb tại các vị trí góc 20 lần lượt tại 28.9° và 42.3° (được đánh dấu \* trên đồ thị). Việc xuất hiện pha Sb chứng tỏ rằng Sb còn dư thừa trong vật liệu. Điều này là do (1) trong quá trình chế tạo mẫu, một lượng nhỏ Mg bị bay hơi khiến cho hợp chất ban đầu bị thiếu hụt Mg; (2) do bản chất của hệ vật liệu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> với đặc điểm là tồn tại những vị trí khuyết thiếu Mg khi hình thành pha Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. Sự tồn tại của các chỗ trống Mg đã giải thích đặc tính bán dẫn loại p của vật liệu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (Mao & ctg., 2017; Ohno & ctg., 2018). Phổ XRD còn quan sát được ở các mẫu có pha tạp tồn tại một lượng nhỏ SiSb<sub>3</sub> (#mp-972794 - P6<sub>3</sub>/mmc) (được đánh dấu • trên Hình 1) do khi đưa Si vào trong hợp chất, lượng Sb còn dư sẽ kết hợp với Si tạo thành pha SiSb<sub>3</sub> cùng cấu trúc hexagonal xen kẽ vào Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. Đặc biệt ở mẫu đồng pha tạp, Fe và Si cùng kết hợp với lượng Sb dư tạo thành đồng thời pha hexagonal FeSb (#mp-2619 - P6<sub>3</sub>/mmc) với peak ở vị trí 2 $\theta$  = 31.2° và SiSb<sub>3</sub> với cường độ nhiễu xạ rõ ràng hơn và các đinh nhiễu xạ thuộc Sb đã biến mất do Sb dư thừa đã phản ứng hết sau khi pha tạp cả Fe và Si. Các pha mới được hình thành trong vật liệu được quan sát thông qua phép đo FE-SEM.



Hình 2. Ảnh FE-SEM bề mặt của các mẫu (a) Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (b) Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và (c-d) Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> sau khi được đập vỡ

Nguồn: Data của tác giả

Hình 2 biểu diễn ảnh chụp chất lượng cao bề mặt thực tế của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> không pha tạp và pha tạp bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Hình 2(a) là cấu trúc bề mặt của mẫu thuần Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, cho thấy cấu trúc có liên kết tương đối tốt nhưng vẫn tồn tại những lỗ và vết nứt sinh ra trong quá trình chế tạo vật liệu. Theo kết quả phân tích phổ XRD, sau khi pha tạp Si và đồng thời Fe, Si vào vật liệu nền Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> thì trong cấu trúc của vật liệu xuất hiện thêm các pha tạp chất. Hình 2(b) là ảnh FE-SEM của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> cho thấy những cấu trúc các tấm đĩa mỏng hình lục giác, có độ dày cỡ vài nanomet thuộc về pha SiSb<sub>3</sub> có cấu trúc lục giác mọc xen kẽ nhau. Đối với mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> đồng pha tạp, các hình thái cấu trúc của pha tạp chất SiSb<sub>3</sub> và FeSb có cùng cấu trúc lục giác cũng được phát hiện (vùng khoanh tròn màu đỏ) và phân bố không đồng đều (Hình 2(c)). Đồng thời ảnh chụp cũng cho thấy mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> tồn tại những rãnh nứt trên bề mặt và sẽ ảnh hưởng đến các tính chất điện (phân tích sau). Hình 2(d) là ảnh phóng to của vùng hình chữ nhật đỏ trên Hình 2(c) để thấy rõ cấu trúc dạng đĩa của các pha tạp chất.



**Hình 3.** Sự phụ thuộc của (a) độ dẫn điện  $\sigma$  và (b) hệ số Seebeck *S* vào nhiệt độ của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub>

Nguồn: Data của tác giả

Sư phu thuộc của đô dẫn điện và hệ số Seebeck của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> theo nhiệt đô khảo sát trong khoảng 300K đến 673K được thể hiện qua Hình 3. Hình 3(a) biểu diễn đô dẫn điện của các mẫu đều tăng dần khi tăng nhiệt đô khảo sát, thể hiện đặc tính của chất bán dẫn không suy biến. Đối với mẫu chỉ pha tạp Si, độ dẫn điện tăng gấp 02 lần so với mẫu không pha tạp. Điều này cho thấy vai trò của Si khi thay thế vi trí Sb trong mang tinh thể cũng như đóng góp một phần của Sb còn dư và đặc tính dẫn điện tốt của SiSb<sub>3</sub> đã cải thiên đáng kể giá tri đô dẫn điện. Trong khi đó, mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> đồng pha tạp Fe và Si cho đô dẫn không cao ở miền nhiệt đô dưới 600K. Nguyên nhân là do những vết nứt trên bề mặt của vật liệu cùng với pha tạp chất FeSb hình thành trong vật liệu được cho là làm tăng cường hiệu ứng tán xạ của các hạt tải điện trong mang tinh thể, ảnh hưởng tiêu cực đến đô dẫn điện của vật liệu (Yu & ctg., 2013). Tuy nhiên việc tăng độ dẫn điện của vật liệu nhiệt điện chỉ có ý nghĩa khi hệ số Seebeck luôn giữ ở mức cao để không làm ảnh hưởng đến giá trị hệ số công suất do thông thường, độ dẫn điện và hệ số Seebeck có mối liên hê tỉ lê nghịch với nhau. Qua Hình 3(b) thể hiện sự phụ thuộc của hê Seebeck theo nhiệt đô, ta thấy rõ được tính đúng đắn của nhân đinh trên. Tuy cải thiên đáng kể đô dẫn điện sau khi pha tạp Si nhưng hệ số Seebeck của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> thấp hơn và chỉ cho giá tri gần tiêm cân với mẫu không pha tap. Giá tri cao nhất của S đat 175 µVK<sup>-1</sup> so với 196 µVK<sup>-1</sup> của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> tai 673K. Trong khi đó, việc đồng pha tạp Fe và Si tuy cho giá tri đô dẫn điện khiệm tốn nhưng hệ số Seebeck của vật liệu rất cao và xu hướng khác so với hai mẫu còn lai. Hệ số Seebeck của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> giảm chậm theo chiều tăng của nhiệt độ khảo sát nhưng vẫn ở mức cao trên cả dải nhiệt độ đo và giá trị trung bình của S trên 300 µVK<sup>-1</sup>. Qua việc khảo sát độ dẫn điện và hệ số Seebeck của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> pha tạp Si và đồng pha tạp (Fe,Si) ta thấy được mối liên hệ tác động lẫn nhau của  $\sigma$  và S và là tính chất thú vi của vật liêu bán dẫn nhiệt điện. Mẫu pha tap Si cải thiện được độ dẫn điện nhưng hệ số Seebeck suy giảm đôi chút, trong khi việc đồng pha tạp giữ được giá trị độ dẫn tiệm cận với mẫu không pha tạp nhưng cải thiện đáng kể hệ số Seebeck. Cả hai vấn đề đều thực sự có ý nghĩa trong việc cải thiên hệ số công suất của vật liệu.



Hình 4. Sự phụ thuộc của hệ số công suất (PF) vào nhiệt độ của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub>

Nguồn: Data của tác giả

Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số công suất (PF) vào nhiệt độ của các mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.1</sub> và được xác định qua hệ thức  $PF = S^2 \sigma$  với S là hệ số Seebeck và  $\sigma$  là giá trị độ dẫn điện của vật liệu. PF của các mẫu đều cho giá trị tăng dần khi tăng dần nhiệt độ khảo sát. Đối với mẫu pha tạp Si, PF được cải thiện rõ rệt so với mẫu thuần Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> và đạt giá trị lớn nhất PF = 1.38 µWcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> tại 673K, tăng gấp 1.7 lần so với giá trị PF = 0.81 µWcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> của mẫu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> ở cùng nhiệt độ khảo sát. Đặc biệt, việc đồng pha tạp đồng thời cả Fe và Si vào nền vật liệu Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> còn nâng cao giá trị hệ số công suất hơn nữa thông qua PF đạt đỉnh với giá trị 1.8 µWcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> tại 673K, tăng gấp 2.2 lần khi so sánh với mẫu không pha tạp.

## 4. Kết luận

Như vậy, các hợp chất Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> và Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> pha tạp Si và đồng pha tạp (Fe, Si) được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn (sự kết hợp giữa nghiền bi năng lượng cao với ép nóng và nung thêu kết). Ảnh hưởng của các cấu trúc pha tạp chất hình thành trong vật liệu nền sau khi pha tạp Si và đồng pha tạp Fe, Si đến tính chất nhiệt điện của Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> đã được nghiên cứu thông qua kết quả phân tích phổ XRD, ảnh FE-SEM và các phép đo tính chất nhiệt điện. Kết quả cho thấy hệ số công suất đã được cải thiện đáng kể so với vật liệu thuần sau khi pha tạp. PF của mẫu pha tạp Si và đồng pha tạp Fe, Si lần lượt tăng gấp 1.7 lần và 2.2 lần so với mẫu không pha tạp Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>.

## LỜI CÁM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.354.

#### Tài liệu tham khảo

- Caylor, J. C., Coonley, K., Stuart, J., Colpitts, T., & Venkatasubramanian, R. (2005). Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity. *Apply Physics Letter*, 87(2), 1-4. doi:10.1063/1.1992662
- Champier, D. (2017). Thermoelectric generators : A review of applications. *Energy Conversion* and Management, 140, 167-181. doi:10.1016/j.enconman.2017.02.070
- Chang, C., Wu, M., He, D., Pei, Y., Wu, C. F., Wu, X., ... Zhao, L. D. (2018). 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals. *Science*, 360(6390), 778-783. doi:10.1126/science.aaq1479
- Duong, T. A., Nguyen, Q. V., Duvjir, G., Duong, T. V., Kwon, S., Song, J. Y., ... Cho, S. (2016). Achieving ZT=2.2 with Bi-doped n-type SnSe single crystals. *Nature Communications*, 7, 1-6. doi:10.1038/ncomms13713
- Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., & Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature Communications*, 6, 1-7. doi:10.1038/ncomms9144
- Fu, Y., Zhang, X., Liu, H., Tian, J., & Zhang, J. (2018). Thermoelectric properties of Ag-doped compound: Mg3-xAgxSb2. *Journal of Materiomics*, 4(1), 75-79. doi:10.1016/j.jmat.2017.12.002

- Kim, S. II, Mun, H. A., Kim, H. S., Hwang, S. W., Roh, J. W., Yang, D. J., ... Kim, S. W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348(6230), 109-114. doi:10.1126/science.aaa4166
- Mao, J., Wu, Y., Song, S., Zhu, Q., Shuai, J., Liu, Z., Pei, Y., & Ren, Z. (2017). Defect engineering for realizing high thermoelectric performance in n-Type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> based materials. ACS Energy Letters, 2(10), 2245-2250. doi:10.1021/acsenergylett.7b00742
- Nshimyimana, E., Hao, S., Su, X., Zhang, C., Liu, W., Yan, Y., ... Tang, X. (2020). Discordant nature of Cd in GeTe enhances phonon scattering and improves band convergence for high thermoelectric performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(3), 1193-1204. doi:10.1039/c9ta10436d
- Ohno, S., Imasato, K., Anand, S., Tamaki, H., Kang, S. D., Gorai, P., ... Snyder, G. J.(2018). Phase boundary mapping to obtain n-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Based thermoelectrics. *Joule*, 2(1), 141-154. doi:10.1016/j.joule.2017.11.005
- Ren, Z., Shuai, J., Mao, J., Zhu, Q., Song, S., Ni, Y., & Chen, S. (2018). Significantly enhanced thermoelectric properties of p-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> via co-doping of Na and Zn. *Acta Materialia*, 143, 265-271. doi:10.1016/j.actamat.2017.10.015
- Shin, W. H., Roh, J. W., Ryu, B., Chang, H. J., Kim, H. S., Lee, S., ... Ahn, K. (2018). Enhancing thermoelectric performances of bismuth antimony telluride via synergistic combination of multiscale structuring and band alignment by FeTe2 incorporation. ACS Applied Materials and Interfaces, 10(4), 3689-3698. doi:10.1021/acsami.7b18451
- Shuai, J., Wang, Y., Kim, H. S., Liu, Z., Sun, J., Chen, S., ... Ren, Z. (2015). Thermoelectric properties of Na-doped Zintl compound: Mg3-xNaxSb2. Acta Materialia, 93, 187-193. doi:10.1016/j.actamat.2015.04.023
- Tamaki, H., Sato, H. K., & Kanno, T. (2016). Isotropic conduction network and defect chemistry in Mg3+δSb2-Based layered zintl compounds with high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 28(46), 10182-10187. doi:10.1002/adma.201603955
- Tang, X., Zhang, B., Zhang, X., Wang, S., Lu, X., Han, G., ... Zhou, X. (2020). Enhancing the Thermoelectric Performance of p-Type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> via Codoping of Li and Cd. ACS Applied Materials and Interfaces, 12(7), 8359-8365. doi:10.1021/acsami.9b23059
- Wang, Y., Zhang, X., Liu, Y. Q., Zhang, J. X., & Yue, M. (2020). Significant role of nanoscale Bi-rich phase in optimizing thermoelectric performance of Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. *Chinese Physics B*, 29(6), 2-8. doi:10.1088/1674-1056/ab84cd
- Wang, Y., Zhang, X., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, J., & Yue, M. (2020). Optimizing the thermoelectric performance of p-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> by Sn doping. *Vacuum*, 177, Article 109388. doi:10.1016/j.vacuum.2020.109388
- Xiao, S., Peng, K., Zhou, Z., Wang, H., Zheng, S., Lu, X., ... Zhou, X. (2021). Realizing Cd and Ag codoping in p-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> toward high thermoelectric performance. *Journal of Magnesium and Alloys*. doi:10.1016/j.jma.2021.09.012
- Yang, L., Chen, Z. G., Han, G., Hong, M., Zou, Y., & Zou, J. (2015). High-performance thermoelectric Cu<sub>2</sub>Se nanoplates through nanostructure engineering. *Nano Energy*, 16, 367-374. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.012

- Yangzhong, W., Zhang, X., Wang, Y., Liu, H., & Zhang, J. (2019). Enhanced thermoelectric properties of n-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> by excess magnesium and tellurium doping. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 216(6), 1-6. doi:10.1002/pssa.201800811
- Yu, J., Zhao, W., Zhou, H., Wei, P., & Zhang, Q. (2013). Rapid preparation and thermoelectric properties of Ba and In double-filled p-type skutterudite bulk materials. *Scripta Materialia*, 68(8), 643-646. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.12.029
- Zhu, H., Mao, J., Li, Y., Sun, J., Wang, Y., Zhu, Q., ... Ren, Z. (2019). Discovery of TaFeSbbased half-Heuslers with high thermoelectric performance. *Nature Communications*, 10, 1-8. doi:10.1038/s41467-018-08223-5

