

# 快淬和球磨时间对 p 型(Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 合金热电性能的影响

王 磊<sup>1,2</sup>, 路清梅<sup>1,2</sup>, 张 忻<sup>1,2</sup>, 张久兴<sup>1,2</sup>

(北京工业大学 1. 新型功能材料教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 通过快淬-机械球磨-放电等离子烧结工艺制备了 p 型(Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 块体热电材料. 在 300~523K 温度范围内对其电导率、Seebeck 系数和热导率进行了测试, 并系统研究了快淬后球磨时间对合金热电性能的影响. 研究表明, 随着球磨时间的延长, 样品的电导率呈先降后升的趋势, Seebeck 系数变化并不明显, 而热导率随球磨时间的延长逐渐下降. 球磨 20h 的样品在室温下具有最高的热电优值, 最大值达到 0.96, 机械抗弯强度达到 91MPa.

**关 键 词:** 热电材料; 快淬; 机械球磨; 放电等离子烧结

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Effect of Spinning and Milling Time on Thermoelectric Properties of the p-type (Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Alloy

WANG Lei<sup>1,2</sup>, LU Qing-Mei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiu-Xing<sup>1,2</sup>

(1. Key Lab. of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** A series of p type bulk (Bi<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials were prepared by melt spinning-mechanical milling (MM) and spark plasma sintering (SPS). Electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity of the sintered samples were measured in the temperature range from 300K to 523K. The effects of milling time on thermoelectric properties were investigated in system. The results show that, with the extension of milling time, the electrical conductivity of the sample increases and then decreases, Seebeck coefficient changes little, while the thermal conductivity decreases with the increase of milling time. As a result, the bulk milled for 20h has the highest ZT value 0.96 at room temperature, meanwhile the bending strength reaches 91MPa.

**Key words:** thermoelectric material; melt spinning; mechanical milling; spark plasma sintering (SPS)

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 是常温下应用最广泛, 性能最优异的一类热电材料. 在人造卫星、太空飞船、热电制冷器、高性能接收器和传感器等工业、科学以及民用领域得到许多应用<sup>[1-5]</sup>. 碲化铋的晶体结构属三方晶系, 沿 *c* 轴方向可视为六面体的层状结构, 层与层之间呈 -Te<sup>(1)</sup>-Bi-Te<sup>(2)</sup>-Bi-Te<sup>(1)</sup>- 的原子排布方式, 热电性能呈很强的各向异性, 其中  $\sigma_{11}/\sigma_{33} \approx 4$ ,  $\kappa_{11}/\kappa_{33} \approx 2$ , 在平行于基面(00*l*)的方向上具有最佳性能优值, 因此通常采用区熔法或布里奇曼法以获得晶粒取向性良好的碲化铋基晶体材料<sup>[6]</sup>. 但是, 由于 Te<sup>(1)</sup>-Te<sup>(1)</sup> 之间以较弱的范德华力结合, 从而使其极易沿基面发生解理而恶化材料的可加工性以及元器件的使用可靠性. 因此, 开发新型制备工艺, 使材料同时具有

优良的热电性能和力学性能, 对提高热电转换系统的经济性以及热电器件的开发、应用具有重要的意义, 同时, 也成为近年来研究的热点.

多晶碲化铋的热导率较单晶而言下降了很多, 但多晶材料的电传输特性受到晶粒晶界的影响显著下降. 而且, 当晶粒尺度从微米降到亚微米或者纳米尺度时, 材料的比表面积与界面将有大幅度提高. 表面与界面对声子的散射能力也将大幅度提高, 使声子的平均传播速度减小, 因此对载流子运动产生很大的影响, 从而会在根本上影响材料的热电性能, 同时晶粒的细化也有助于增强材料的机械强度. 此前, Tang 等<sup>[7]</sup>通过快淬-放电等离子烧结(SPS)的方法制备了 ZT 值达 1.35 的 p 型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 合金; Cui 等<sup>[8]</sup>

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(50801002, 50271001); 北京市教委科技发展重点基金(KZ200310005001)

作者简介: 王 磊(1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: wanglei200709026@emails.bjut.edu.cn

通讯联系人: 张 忻, 副研究员. E-mail: zhixin@bjut.edu.cn

通过机械球磨(MM)—SPS的方法制备了 $ZT$ 值达1.26的Cu掺杂 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 合金.考虑到快淬和机械球磨工艺分别可起到改善取向度和细化晶粒的作用,放电等离子烧结可以有效抑制晶粒长大和提高材料机械性能的特点,本研究拟采用快淬—MM—SPS工艺进一步提高p型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 块体材料的性能.

## 1 实验方法

将区熔法制备的成份为 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 的p型棒料(棒料购自中国电子集团天津十八所,棒料电导率为:1060S/cm, Seebeck系数为:215 $\mu\text{V/K}$ )为起始原料,先用快淬法(气氛:真空,铜辊转速:45m/min)将其甩带成薄带,再将薄带放入不锈钢球磨罐中在高纯氩气(氧含量小于 $0.5 \times 10^{-6}$ )保护的手套箱中密封随即进行破碎.球磨机转速为500r/min,球料质量比为20:1.破碎时间分别为0.5、5、10、20和30h.然后将得到的粉体装入 $\phi 20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的石墨模具进行SPS烧结,SPS烧结条件是:烧结温度470 $^{\circ}\text{C}$ ,保温5~10min.烧结及保温时压力恒定为50MPa,烧结气氛:真空.烧结前后的相组成用X射线衍射法DMAX-III B型( $\text{CuK}\alpha$ 射线波长 $\lambda = 0.154056\text{nm}$ )确定.显微组织在FEI Quanta 200型扫描电子显微镜下观察.电导率 $\sigma$ 用标准四端子法(日本ULVAC ZEM-2)在氩气气氛下测定.在30~40K的温差 $\Delta T$ 下,测定试样的温差热电动势 $\Delta E$ ,塞贝克系数 $\alpha$ 根据 $\Delta E - \Delta T$ 作图得到的斜率确定.试样的比热容( $C_p$ )和扩散系数 $\lambda$ 用激光微扰法(日本ULVAC TC-7000)于真空下测定,热导率 $\kappa$ 根据实测的比热容 $C_p$ ,扩散系数 $\lambda$ 及密度 $d$ ,用 $\kappa = C_p \lambda d$ 计算得到.

## 2 结果及讨论

### 2.1 物相组成与微观结构

图1给出了成分为 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 的原始区熔棒材经快淬和20h球磨后的粉体及SPS烧结后块体的X射线衍射图谱.从球磨20h后的粉末的衍射图谱可以看出,其基本保持为单相,但衍射峰明显表现出宽化现象,这与球磨时间延长导致的晶粒细化甚至部分非晶化有关.烧结后块体样品X射线衍射峰强度增强,峰形尖锐化,并可观察到明显的(00 $l$ )衍射峰(0, 0, 15), (0, 0, 18),可见SPS过程有利于 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 的晶化和织构的形成.

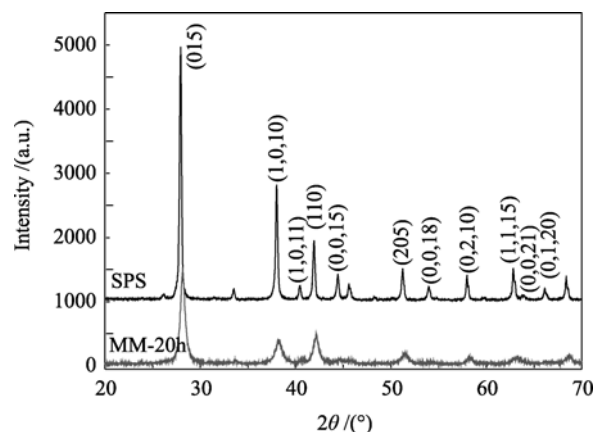


图1  $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 快淬—球磨20h的粉体及SPS块体的XRD图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the powder by melt spinning and milling for 20 h and the SPS bulk

球磨时间对粉末粒度影响较大,从而影响最终烧结体的晶粒尺寸.研究发现,随着球磨时间的延长,晶粒细化,但随后又会出现小晶粒的团聚而形成较大的颗粒.图2中(a)和(b)分别为球磨0.5和20h的球磨粉体的SEM照片.从图(a)中可以看到大量尺寸在3 $\mu\text{m}$ 左右的颗粒及一些细小颗粒,而延长球磨时间到20h后大多数粉末颗粒减小到1 $\mu\text{m}$ 左右,但也有一些细小晶粒团聚而形成的较大颗粒.总体来看,球磨时间的延长对细化晶粒起到一定作用.(c)和(d)分别为球磨20h以及球磨30h粉体SPS烧结后试样的断口SEM照片.从图中可以看出球磨20h粉

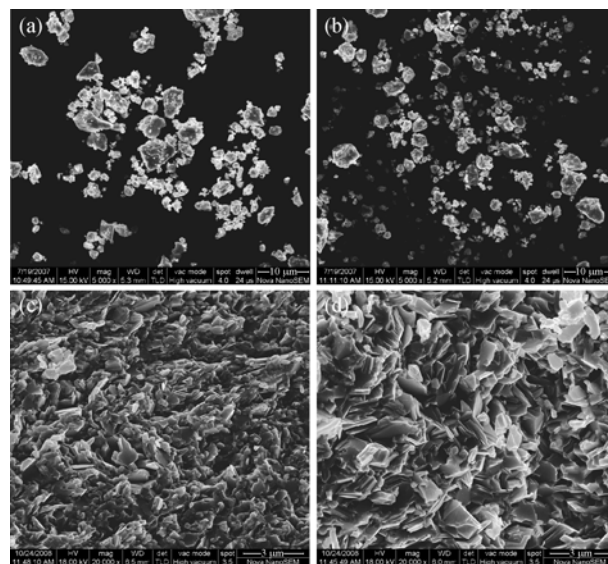


图2 经过不同时间研磨后的球磨粉体的SEM照片:(a) 0.5h, (b) 20h和烧结不同时间样品的断口(c) 20h-SPS, (d) 30h-SPS

Fig. 2 SEM photographs of ball milling powders at (a) 0.5h, (b) 20h and the fracture of SPS bulk sintered at (c) 20h (d) 30h

体经 SPS 烧结后晶粒未出现长大现象, 材料中存在大量 250nm 左右的纳米晶以及 1 $\mu$ m 左右的微晶, 说明 SPS 可以有效控制晶粒的生长. 与 20h 粉末的烧结体相比, 球磨 30h 粉末的烧结体则表现出明显的晶粒长大, 平均晶粒尺寸在 1 $\mu$ m 以上, 这可能与其较严重的粉末团聚有关.

## 2.2 电导率与 Seebeck 系数

图 3 给出球磨不同时间的粉末烧结后试样的电导率随温度的变化. 从图中可以看出, 在整个测试温度范围内, 所有试样的电导率均随温度的升高而降低, 表现为典型的金属导电特性. 当球磨时间在 0.5~20h 时, 随着球磨时间的延长, 试样的电导率逐渐下降, 而当球磨时间延长到 30h 后, 试样的电导率出现了升高的现象. 这是因为材料电导率  $\sigma=nq\mu$ <sup>[9]</sup>, 式中  $n$  为载流子(电子和空穴)浓度,  $q$  为载流子所带电量,  $\mu$  为载流子迁移率. 可见载流子的浓度与迁移率相互作用共同影响材料的电导率. 随着球磨时间的延长, 晶粒细化从而晶界增加, 载流子遭到散射的几率也随之增加, 从而使载流子的平均自由程、平均自由时间以及平均运动速度下降, 导致其电导率下降. 而当晶粒细化到一定程度时, 球磨时间增加, 球磨介质对粉体传递的机械能增大, 这些机械能一部分转换为热能散失掉, 另一部分转换为粉体的内能. 这些内能使粉体既产生强烈的塑性变形, 晶格产生畸变, 晶粒分裂使粉体细化, 同时又会使粉体相互碰撞相互粘结冷焊合, 从而使粉体发生团聚. 当团聚颗粒的比例达到一定程度时, 烧结后样品的晶粒也会发生一定的长大, 从而导致电导率又有所升高<sup>[10]</sup>. 因此, 球磨 30h 的烧结体表现出较高的导电性.

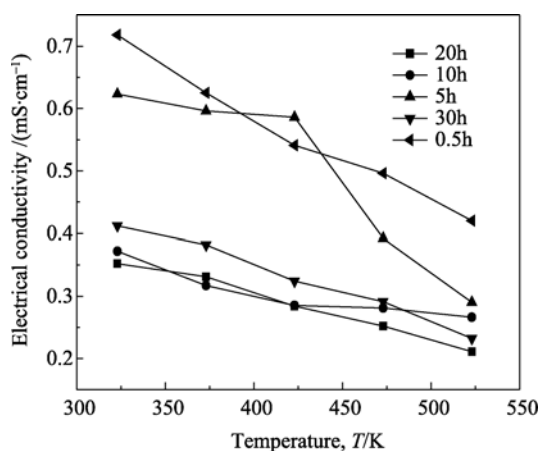


图 3 快淬后不同球磨时间粉体烧结后试样电导率随温度变化  
Fig. 3 Effect of milling time on electrical conductivity of sintered samples at different temperatures

图 4 给出了快淬后不同球磨时间粉体烧结后块体试样的 Seebeck 系数  $\alpha$  随温度的变化. 从图中可以看出, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 这说明样品为 p 型传导. 各样品的 Seebeck 系数均随温度的升高呈下降的趋势, 这是因为半导体材料的 Seebeck 系数由散射因子和载流子浓度共同决定, 即  $\alpha \propto \gamma - \ln(n_c)$ , 其中  $\gamma$  为散射因子,  $n_c$  为载流子浓度. 随温度的升高载流子浓度增加, 从而引起 Seebeck 系数的降低. 从图中还可以看出, 球磨 10~30h 的样品具有高达 265  $\mu$ V/K 的 Seebeck 系数, 这可能是由于随着晶粒尺寸的减小, 禁带宽度  $E_g$  增加, 从而使得 Seebeck 系数增加<sup>[11]</sup>.

## 2.2 热导率

图 5 给出了快淬后不同球磨时间粉体烧结后试样的热导率及晶格热导率随温度的变化趋势. 从图中可以看出, 球磨 20h 的样品在室温时具有最低的热导率, 而球磨时间的延长并未使样品的热导率一直降低, 反而球磨 30h 样品的热导率却有所升高. 这也反映在晶格热导率的变化上, 这主要由于球磨时间延长粉体发生团聚, 从而使烧结后样品晶粒变大晶界散射减小, 导致其热导率升高. 其原因在于, 合金热导率主要由两部分组成, 即载流子热导率 ( $\kappa_{el}$ )、声子(晶格振动的简正模能量量子)热导率 ( $\kappa_{ph}$ ). 载流子热导率可表示为:  $\kappa_{el}=L\sigma T$ , 式中  $L$  为常数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度; 晶格热导率是由声子振动产生的热量. 可表示为:  $\kappa_{ph}=(1/3)C_v v_p d_p$ , 式中  $C_v$  为体积热容,  $v_p$  为声子的平均速率,  $d_p$  为声子的平均自由程<sup>[12]</sup>. 在大颗粒合金中载流子热导率所占比重要高于晶格热导率. 小晶粒合金中晶格热导率则起主导作用. 随着球磨时间的增加, 当合金的晶粒细化

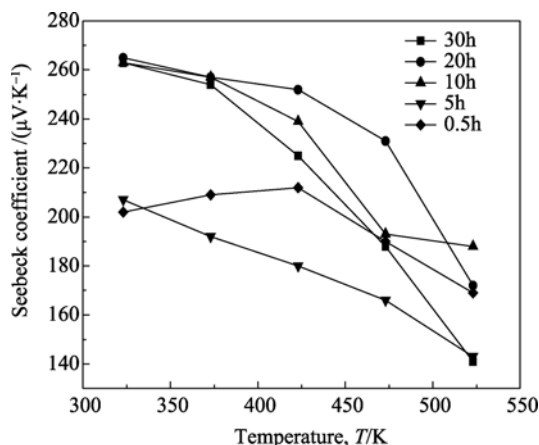


图 4 快淬后不同球磨时间粉体烧结后试样 Seebeck 系数随温度变化  
Fig. 4 Effect of milling time on Seebeck coefficient of sintered samples at different temperatures

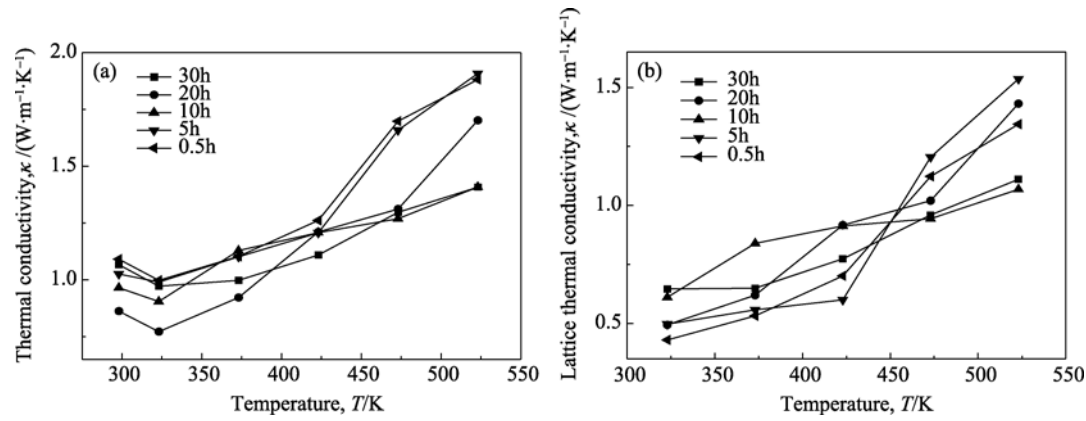


图 5 快淬后不同球磨时间粉体烧结后试样的(a)热导率及(b)晶格热导率随温度变化

Fig. 5 Effect of milling time on (a) thermal conductivity and (b) lattice thermal conductivity of sintered samples at different temperatures

后, 单位体积中晶界数目增加, 载流子运动时遭到散射的几率也随之增加. 当载流子碰撞几率增加时, 其沿某一方向的加速时间减少从而使载流子的平均运动速度下降. 因此晶粒细化可以导致化合物晶格热导率降低, 从而使合金整体热导率降低.

2.3 ZT 值

由上述热电性能实测数据, 根据公式  $ZT=(\alpha^2\sigma/\kappa)T$  计算得到各试样在不同温度下的无量纲热电性能指数  $ZT$  值, 如图 6 所示. 从图中可以看出, 各试样的  $ZT$  值均随温度升高而明显下降, 说明采用该工艺制备的样品适合在室温区附近使用. 图中还可看出快淬后球磨 0.5 和 20h 后的粉末经 SPS 烧结后的样品具有最高的  $ZT$  值, 并在室温附近达到最高, 分别为 0.95 和 0.96. 尽管两者具有类似的性能, 但其机理却不相同, 从上述电导率, Seebeck 系数数据中可以看出, 球磨 0.5h 的样品之所以取得较

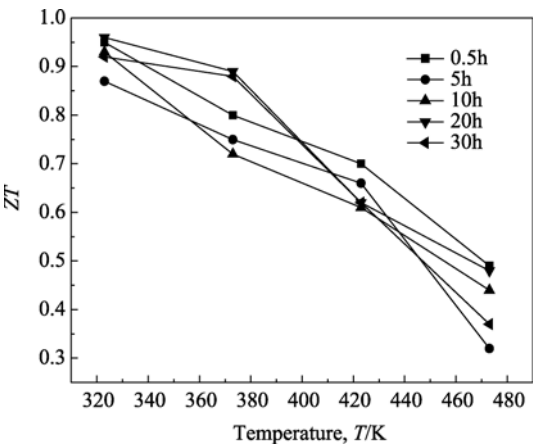


图 6 快淬后不同球磨时间粉体烧结后试样的  $ZT$  值随温度变化

Fig. 6 Effect of milling time on figure of merit  $ZT$  of sintered samples at different temperatures

表 1 不同制备方法试样机械性能  
Table 1 Mechanical properties of the different samples

Preparation method	Relative density/%	Bending strength/MPa	Machinability
Bar materials	86.5	12	Poor
MS—MM—SPS	86.0	91	Good

大  $ZT$  值是由于其具有很高的电导率, 但 Seebeck 系数较小; 而球磨 20h 的样品则是由于其高达  $265\mu\text{V/K}$  的 Seebeck 系数.

2.4 机械性能

原始的区熔棒料由于其脆性较大, 基本无法使用线切割设备对其进行加工, 而经快淬-机械球磨-SPS 制备的试样可以通过线切割设备对其进行任意形状的加工. 利用三点弯曲法按 GB3851-1983 测定了原始棒料和快淬、球磨 20h 经 SPS 后试样的横向断裂强度. 受载面垂直于 SPS 制备过程中施加压力的方向. 综合比较两种试样性能如表 1 所示, 可以看出本实验工艺制备的合金相对区熔法在力学性能上具有很大的优势.

3 结论

区熔棒材经快淬、球磨 SPS 烧结后, 试样的电导率随着球磨时间的延长先降低后升高, 其中球磨 0.5h 的样品具有最高的电导率, 球磨 20h 的样品具有最高的 Seebeck 系数. 实验结果表明, 快淬棒材随着球磨时间的延长, 粉末和烧结块体试样的粒度先减小后增大. 球磨 20h 的样品取得最小的晶粒尺度, 其晶界对载流子的散射作用最强, 致使其热导率在室温下降低, 并在室温取得最大  $ZT$  值 0.96. 其可加工性得到大幅度的提高, 抗弯强度达到 91MPa.

## 参考文献:

- [1] Mahan Gerald, Sales Brian, Sharp Jeff. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem. *Physics Today*, 1997, **50(3)**: 42–47.
- [2] Ni H L, Zhu T J, Zhao X B. Thermoelectric properties of hydrothermally synthesized and hot pressed n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys with different contents of Te. *Materials Science & Engineering B*, 2005, **117(2)**: 119–122.
- [3] Su T C, Zhu P W, Ma H A, *et al.* Electrical transport and thermoelectric properties of PbTe doped with  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  prepared by high-pressure and high-temperature. *J. Alloys Compd.*, 2006, **422(1/2)**: 328–331.
- [4] Hillhouse Hugh W, Tuominen Mark T. Modeling the thermoelectric transport properties of nanowires embedded in oriented microporous and mesoporous films. *Microp. Mesop. Mater.*, 2001, **47(1)**: 39–50.
- [5] Dauscher A, Lenoir B, Boffoue O, *et al.* Thermoelectric films prepared by pulsed laser deposition. ALT01 international conference on advanced laser technologies. *Proceedings of SPIE*, 2002, **4762**: 52–63.
- [6] 马秋花, 孙亚光. Bi-Te 基热电材料的研究进展. 稀有金属快报, 2007, **26(6)**: 7–10.
- [7] Tang X F, Xie W J, Li H, *et al.* Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with layered nanostructure. *Applied physics letters*, 2007, **90(1)**: 12102–12105.
- [8] Cui J L, Mao L D, Yang W, *et al.* Thermoelectric properties of Cu-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3)_{0.1}(x=0-0.2)$  alloys. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180(12)**: 3583–3587.
- [9] 刘恩科, 朱秉升, 罗普生, 等. 半导体物理学, 4 版. 北京: 国防工业出版社, 2008: 85–86.
- [10] 李 佳, 张 忻, 路清梅, 等. 球磨时间对 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料性能的影响. 功能材料, 2007, **38**: 1338–1340.
- [11] 余柏林, 祁 琼, 唐新峰, 等(YU Bo-Lin, *et al.*). 晶粒尺寸对  $\text{CoSb}_3$  化合物热电性能的影响. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2005, **54(12)**: 5763–5768.
- [12] Orihashi M, Noda Y, Kaibe H T, *et al.* Evaluation of thermoelectric properties of impurity doped PbTe. *Materials Transactions*, 1998, **39(6)**: 672–678.