

制备工艺对 n 型 Bi_2Te_3 基材料热电性能和抗压强度的影响

王善禹, 谢文杰, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 以商用区熔(ZM)n 型 Bi_2Te_3 基材料为原料, 采用简单研磨结合放电等离子烧结技术(ZM+SPS)和熔体旋甩(MS)结合放电等离子烧结技术(MS+SPS)制备了 n 型 Bi_2Te_3 基块体热电材料. 对三种不同工艺制备出样品的微结构、热电性能和力学性能进行了研究. FESEM 微结构表征结果表明: 区熔样品的晶粒粗大, 有强烈的取向性; 经 SPS 烧结后, 晶粒细化, 取向性大为降低; 而区熔样品经 MS+SPS 后, 晶粒得到进一步细化, 且没有明显的取向性. 对三组样品进行的热电性能和抗压强度测试, 结果表明: 区熔原料最大 ZT 值为 0.72(430K), 抗压强度仅为 40MPa; 经 SPS 后, 样品的最大 ZT 值为 0.68(440K), 抗压强度为 110MPa, 相比区熔样品提高了 175%; MS+SPS 样品的最大 ZT 值为 0.96(320K), 其室温 ZT 值相比区熔样品提高了 64%, 抗压强度相比区熔样品提高了 400%, 达到 200MPa.

关 键 词: 碲化铋; 制备工艺; 热电性能; 抗压强度

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Effects of Preparation Techniques on the Thermoelectric Properties and Pressive Strengths of n-type Bi_2Te_3 Based Materials

WANG Shan-Yu, XIE Wen-Jie, TANG Xin-Feng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The zone-melted n-type Bi_2Te_3 ingots were chosen as the starting material to prepare the bulk samples by two different synthesis routes including hand grinding combined with spark plasma sintering process (ZM+SPS) and melt spinning (MS) technique combined with a subsequent spark plasma sintering process (MS+SPS). The microstructures, thermoelectric properties and mechanical properties of three samples prepared by different techniques were studied. The ZM samples show rough grain size and strong grain orientations. After hand grinded and SPS process, the crystalline grains are refined and grain orientations are remarkably decreased. While the MS+SPS samples with fine grains have no distinct grain orientations. The results of thermoelectric properties and pressive strength measurement show that the maximum figure of merit ZT value reaches 0.72 at 430 K for ZM starting materials and the pressive strength is only about 40MPa. The maximum figure of merit ZT value decreases to 0.68 at 440 K for the ZM+SPS samples but the pressive strength are increased to 110MPa, which is about 175% improvement compared with ZM samples. The maximum figure of merit ZT value and pressive strength are 0.96 at 320 K and 200MPa respectively for the MS+SPS samples, the room temperature ZT and pressive strength are about 64% and 400% improvement compared with ZM samples.

Key words: bismuth tellurium; preparation technique; thermoelectric property; pressive strength

热电制冷和热电发电是利用半导体材料本身的物理特性, 即 Peltier 效应和 Seebeck 效应来实现电和热之间相互转化的, 目前制约其实际应用的主要

因素是材料的热电转换效率低. 材料的热电性能可用无量纲热电优值 ZT 来表征, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2010-01-11

基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB607501)

作者简介: 王善禹(1984-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

度^[1]. 好的热电材料必须具有好的电传输特性, 即高的 α 和 σ , 同时必须具有较差的热传输特性, 即较低的 κ . 但是 α , σ 和 κ 三者是相互关联的, 要提高 ZT , 必须协同调控材料的电热传输特性^[2].

碲化铋合金(Bi_2Te_3)及其固溶体是室温段最好的热电材料, 属于斜方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$. 沿 c 轴方向, Bi_2Te_3 材料可视为六面体层状结构, 在同一层上具有相同的原子种类, 而原子间呈 $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}-$ 的排布方式, 其中 $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 之间则以较弱的范德华力相结合, 因此 Bi_2Te_3 晶体很容易在 $\text{Te}^{(1)}$ 原子面间发生解理^[1, 3-4]. 传统区熔方法得到的材料的 ZT 值在 1.0 左右, 并且材料因为取向性较强容易发生解理, 力学性能差, 不利于机械加工和商业应用^[1]. 因此探索新的制备工艺来获得热电性能和力学性能俱佳的块体 Bi_2Te_3 多晶材料显得非常重要.

理论和实践都表明, 材料结构的纳米化能较大幅度地提高材料的热电性能, 一方面利用界面散射作用大幅降低晶格热导率; 另一方面可以利用量子限域效应提高费米面附近的态密度(DOS), 从而提高材料的 Seebeck 系数. 2008 年 Poudel 等报道利用高能球磨结合热压烧结制备出 p 型 BiSbTe , 其最大 ZT 值在 100℃ 可达到 1.4^[5-7]; 同样 2009 年, Xie 等报道利用熔体旋甩(MS)结合放电等离子烧结技术(SPS)制备出具有纳米结构的 p 型 BiSbTe 块体材料, 其最大 ZT 值在室温下可以达到 1.56^[8-10]. 2008 年, Cao 等利用水热合成纳米粉结合热压烧结制备出 p 型 $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ 块体材料, 其 ZT 值在 450K 左右达到 1.47^[11]. 近年来在 Bi_2Te_3 基材料方面取得的进展大都集中在 p 型材料, 而 n 型材料却鲜有报道, 但是热电器件需要性能良好的 n 型和 p 型材料来组成 p-n 对, 因此制备出高热电性能和高机械性能的 n 型 Bi_2Te_3 材料尤为关键.

本工作以商用区熔样品(ZM)为原料, 采用两种不同的制备工艺: 区熔样品经研磨结合放电等离子烧结技术(ZM+SPS)和区熔样品经熔体旋甩(MS)结合放电等离子烧结技术(MS+SPS)制备出块体 n 型 Bi_2Te_3 块体材料, 分别对区熔样品(ZM)、ZM+SPS 和 MS+SPS 进行了微结构分析及热电传输特性和抗压强度的测试.

1 实验

区熔样品由上海申和热磁有限公司提供, 样品的组成为 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.07}\text{Te}_{0.93})_3+0.08\text{wt}\%\text{TeI}_4$. 将区熔样

品沿区熔生长方向切割, 测试其热电性能. 将区熔样品研磨过筛($\sim 74\mu\text{m}$), 再进行放电等离子烧结(SPS), 烧结温度和时间分别是 450℃ 和 180s. 另外将区熔样品直接熔体旋甩(Melt-Spinning : MS), 熔体旋甩的铜辊转速为 10m/s, 喷气压力为 0.02MPa, 再将得到的薄带样品研磨, 进行放电等离子烧结, 烧结温度和时间分别是 450℃ 和 180s.

烧结后块体以及区熔样品的微观形貌通过场发射扫描电镜(FESEM)(Sirion 200 FESEM)进行表征; 电导率(σ)和 Seebeck 系数(α)是在 ZEM-1 型热电性能测试仪上同时测量的, 采用四电极法测量, α 则根据在不同温差下测得的温差电势(ΔE)并用公式 $\alpha=\Delta E/\Delta T$ 计算得到; 热导率(κ)通过热扩散系数(D)、热容(C_p)和密度(d)使用公式 $\kappa=DC_p d$ 得到, D 采用激光热导仪(Netzsch LFA 457)测得, C_p 使用差式扫描量热仪(TA Instruments Q20)测得, 测试的温度范围为 300~500K; 室温下霍尔系数 R_H , 载流子浓度 n_e 及载流子迁移率 μ_H 用 van der Pauw 方法在霍尔效应测量系统 Accent, HL5500PC 上同时测量的; 块体材料的抗压强度测试使用 Instron 5882 电子万能材料试验机测试, 样品采用尺寸为 6mm×3mm×3mm 的条形柱体, 数据采用 5 个样品的平均值.

2 结果与讨论

图 1 所示为三种不同制备工艺得到样品的场发射扫描照片(FESEM). 可以看出, 区熔样品的晶粒非常粗大, 而且取向性明显, 晶体沿晶面容易发生解理, 这是因为 $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 原子层间是以弱的范德华力结合; 而 ZM+SPS 样品的晶粒得到了显著的细化, 晶粒排列的取向性大幅降低, 但样品同时也保持了区熔样品的层状结构, 层状结构的尺寸更为细小; MS+SPS 样品的晶粒尺寸进一步降低, 晶粒随机排列, 无明显的取向性, 而且在样品中大量存在 10~100nm 的层状结构, 这些纳米层状结构会对样品的性能产生重要的影响.

图 2 所示为三种不同制备工艺得到样品的电传输性质随温度的变化关系. 由图可知, 所有样品都表现为 n 型传导. 区熔样品经过 SPS 后, 其 Seebeck 系数大大降低. 因为 $\alpha=k_B(\gamma+C-\ln n_e)/e$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, e 为电子电量, γ 为散射因子, C 为常数, n_e 为电子浓度^[12]. 在 SPS 的过程中, Se 和 Te 的挥发使 Se 和 Te 的空位 V_{Se} 和 V_{Te} 的浓度大量增加, 而 V_{Se} 和 V_{Te} 为 n 型传导, 大大地增加了载流子即电子的浓度, 使 Seebeck 系数降低. 对于 MS+SPS 处理

的样品,一方面由于 MS 和 SPS 过程中 Se 和 Te 的挥发,产生了大量的 V_{Se} 和 V_{Te} ,使电子浓度升高;另一方面由于 MS 和研磨过程中产生了 Bi 原子占据 Te 或 Se 位置的反位缺陷 Bi_{Te} 或 Bi_{Se} ,这种反位缺陷是 p 型传导的,使电子浓度有所降低,两种效应综合作用使载流子的浓度变化不大.但是 MS+SPS 样品中大量存在的纳米结构和更多的晶界大大地增加

了对载流子的散射,使散射因子 γ 增加,从而使 Seebeck 系数增大^[13].室温 Hall 测试的结果也证实了以上的解释,表 1 所示为三种不同工艺制备样品的室温 Hall 测试的结果.

由表 1 可知,ZM 样品由于具有较高的载流子迁移率,所以具有较高的电导率;而 ZM+SPS 样品由于其具有较高的载流子浓度,因而其电导率也较高,

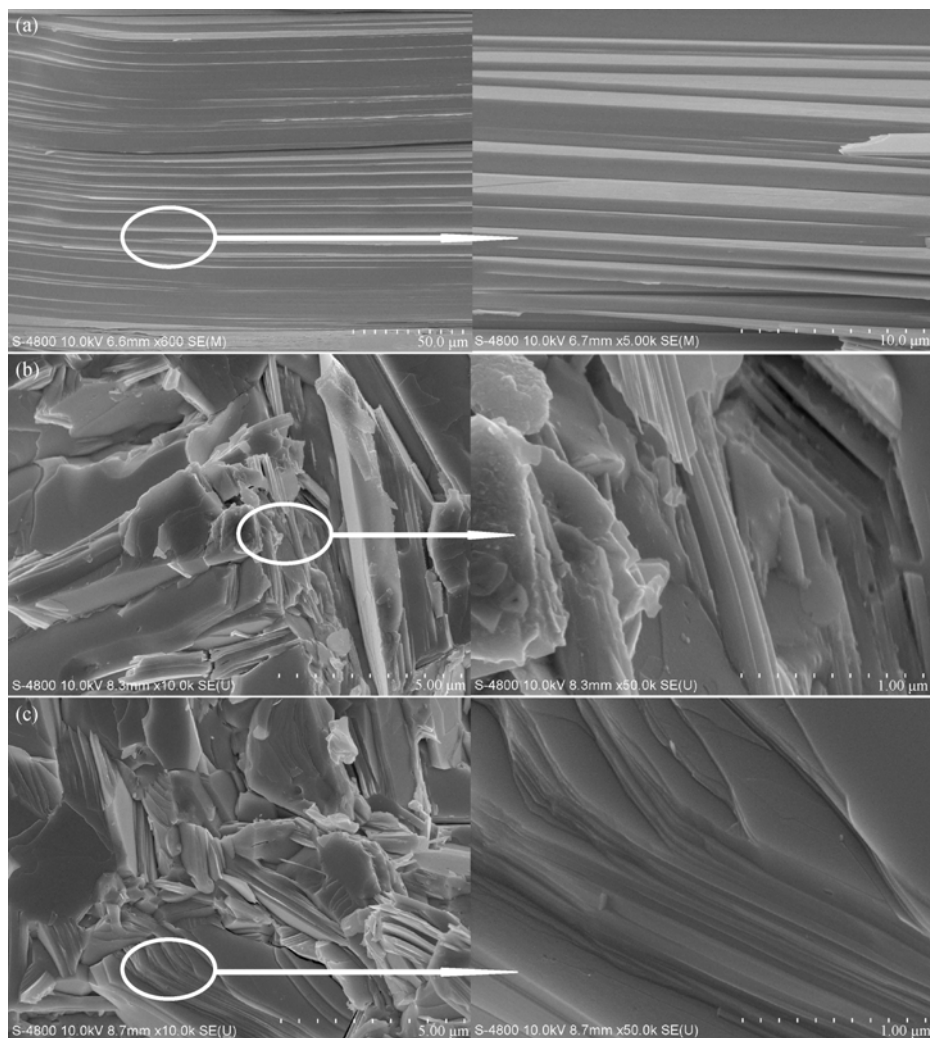


图 1 三种不同工艺制备样品的自由断面的 FESEM 照片
Fig. 1 FESEM images of the samples prepared by different techniques
(a) Zone melted sample; (b) ZM+SPS sample; (c) MS+SPS sample

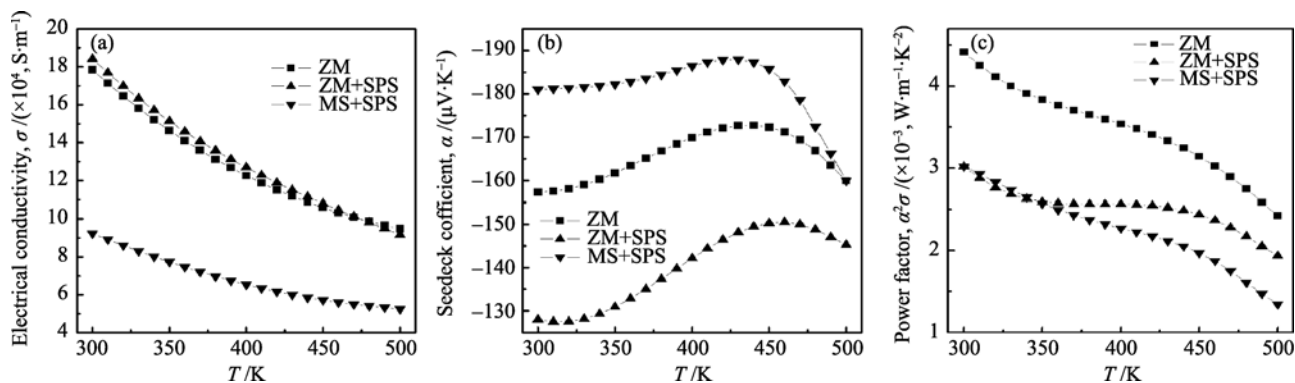


图 2 三种不同工艺制备样品的电传输性质随温度的变化关系
Fig. 2 Temperature dependences of electrical transport properties for three samples prepared by different techniques
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor

表 1 三种不同工艺制备样品的室温 Hall 系数 R_H 、载流子浓度 n_e 、迁移率 μ_H 和电导率 σ
Table 1 The room temperature Hall coefficients R_H , carrier concentrations n_e , carrier motilities μ_H and electrical conductivity σ of three samples prepared by different techniques

	Hall coefficients, $R_H / (\times 10^{-7}, \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1})$	Carrier concentrations, $n_e / (\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	Carrier motilities, $\mu_H / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Electrical conductivity, $\sigma / (\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
ZM	-13.95	4.480	212.5	15.23
ZM+SPS	-8.487	7.354	145.0	17.20
MS+SPS	-13.39	4.661	113.4	8.45

与 ZM 样品相当; 区熔样品经 MS+SPS 后, 由于载流子浓度和迁移率都有所降低, 因此其电导率相比区熔样品大幅降低. 由电导率和 Seebeck 系数可以计算出功率因子, ZM 样品具有较高的功率因子, 这主要是其较高的电导率和较大的 Seebeck 系数; ZM+SPS 和 MS+SPS 样品在室温附近具有大致相同的功率因子, MS+SPS 样品由于随温度大于 450K 时 Seebeck 系数降低, 其功率因子随温度的升高降低较为显著.

图 3 所示为三种不同制备工艺得到样品的热导率和晶格热导率随温度的变化关系. 晶格热导率是根据 $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ 计算得出, κ_e 由 Wiedemann-Franz 公式计算得出, $\kappa_e = L\sigma T$, 其中 L 是 Lorenz 常数 ($L = 2.0 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$), σ 为电导率, T 为绝对温度^[12]. 可以看出, ZM 样品具有很高的热导率, 在测试温度范围内其热导率均在 $2.0 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上; ZM+SPS 样品的热导率相比 ZM 样品有了一定程度的降低, 这主要是大量晶界增加了对声子的散射从而降低了晶格热导率的缘故; MS+SPS 样品的热导率最低, 在室温下其热导率不到 $1.0 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 主要是由于晶格热导率和电子热导率都得到了降低. 三种不同工艺制备样品的热导率都是随温度的升高先稍有降低后显著增加, 而且 MS+SPS 样品随温度升高增加的尤

为显著. 声子在传输过程中受到的散射机制主要包括声子-声子散射, 晶格缺陷散射和载流子对声子的散射. 声子-声子散射是晶格振动的固有特征, 而后两者为晶体结构不完整性的表现. 对处于本征激发区的半导体材料, 电子受到热激发从价带跃迁到导带, 从而形成价带空穴和导带电子同时导电, 且电子空穴对所形成的双极扩散对热导率也有较大贡献, 将此称为双极扩散热导率^[12, 14]. 通常将这部分热导率计入晶格热导率, 可以看出晶格热导率随温度升高而急剧增加主要是双极扩散的贡献. 可以看出 ZM 样品具有很高的热导率, 这来源于其高的电导率和晶格热导率; 经过 SPS 烧结后, 样品的晶格热导率大幅降低, 研磨和 SPS 使烧结材料的晶粒细化, 增大了对声子的散射, 同时载流子对声子的散射也增加. 经 MS+SPS 处理的样品, 由于样品中存在大量纳米层状结构, 增加的界面大大增加了对声子的散射; 此外, 点缺陷即反位缺陷 Bi_{Te} 或 Bi_{Se} 等对声子尤其是短波声子的散射也大大加强, 所以在室温附近, 晶格热导率得到了大幅降低, 总热导率也随之大幅降低.

由上述数据可以计算出三种不同工艺制备的样品的 ZT 值随温度变化的关系. 图 4 给出样品的 ZT 值随温度变化的关系. ZM 样品和 ZM+SPS 样品的

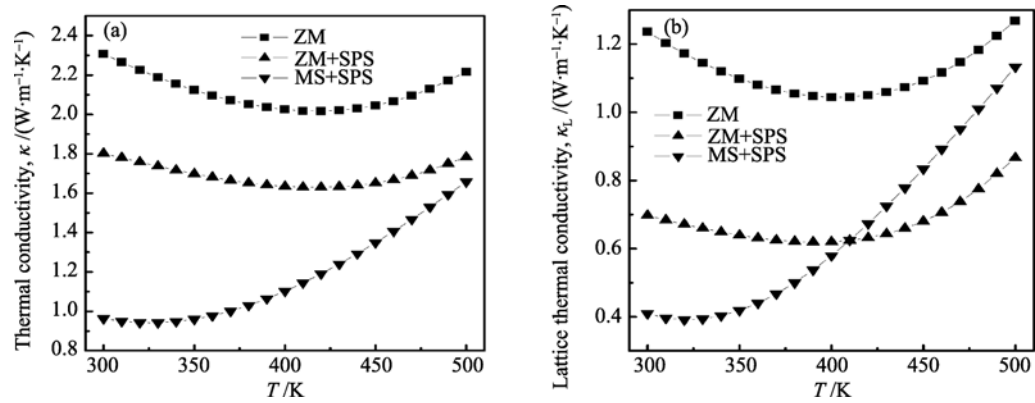


图 3 三种不同制备工艺得到样品的热导率随温度的变化关系
Fig. 3 Temperature dependences of thermal conductivities for three samples prepared by different techniques
(a) Thermal conductivity; (b) Lattice thermal conductivity

最大 ZT 值出现在 420K 左右, 且 ZM 样品比 ZM+SPS 样品的 ZT 值稍高. 经过 MS+SPS 处理, 样品的室温 ZT 值大幅提高, 在 300K 时, ZT 值为 0.94, 相比 ZM 样品提高了近 64%; 其最大的 ZT 值为 0.96(320K), 并且其 ZT 值在 300~400K 都在 0.8 以上. 但是 MS+SPS 样品的 ZT 值随温度升高减小较为显著, 其 ZT 值在 440K 以上低于 ZM 样品, 这主要是热导率大幅升高的缘故.

图 5 给出了三种不同工艺制备的样品的抗压强度值. 可以看出 ZM 样品的抗压强度值很低, 仅为 40MPa, 区熔样品沿垂直于 c 轴方向容易理解, 样品难以加工, 由区熔样品制造的器件的使用可靠性不高; 经过 SPS 后, 样品的抗压强度得到了较大幅度地提高, 可达到 110MPa; 样品经 MS+SPS 后, 抗压强度得到大幅提高, 可达 200MPa, 相比 ZM 样品提高了近 400%. 由 Orowan 关系式 $\sigma = kd^{-1/2}$ 可知(其中 σ 为材料的强度, k 为材料常数, d 为材料的晶粒尺寸): 脆性材料的强度与晶粒尺寸 d 的平方成反比关系. 这是因为样品的晶粒尺寸越小, 大量存在的晶界对位错的滑移起到阻碍的作用, 从而提高材料的强度^[15]. 从图 1 的 FESEM 图片上也可以看出, 区熔(ZM)样品晶粒粗大, 而且容易沿层间解理, 所以其抗压强度很小; 而经过研磨 SPS 后, 晶粒得到了细化, 而且晶粒排列的取向性也大为降低, 因此抗压强度有了较大幅度地提高; 经过 MS+SPS 后, 样品的晶粒尺寸进一步降低, 而且存在大量的纳米结构, 晶粒排列无明显取向, 所以样品的抗压强度大幅提高.

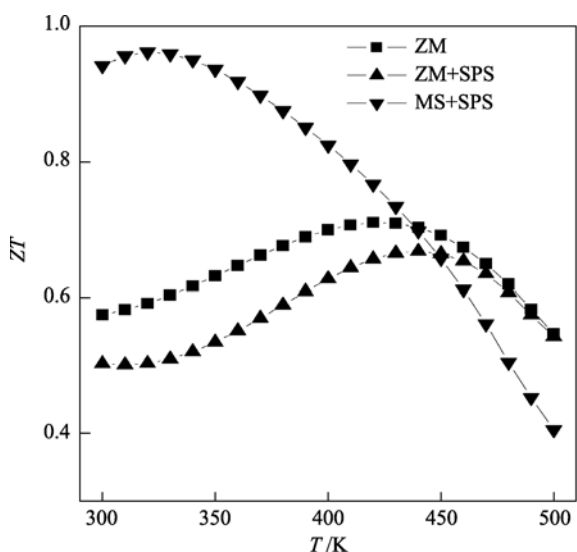


图 4 三种不同工艺制备样品的 ZT 值随温度的变化关系
Fig. 4 Temperature dependences of ZT values for three samples prepared by different techniques

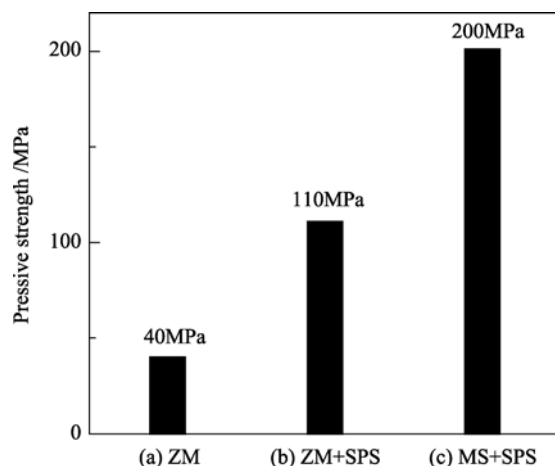


图 5 三种不同工艺制备样品的抗压强度值
Fig. 5 Pressive strengths of three samples prepared by different methods

3 结论

以商用区熔 n 型碲化铋基材料为原料, 采用直接 SPS 和 MS+SPS 两种制备方法, 分别制备出块体 n 型碲化铋基热电材料, 对区熔原料和烧结材料的微结构、热电传输特性和抗压强度进行了研究, 研究结果表明: MS+SPS 技术不仅大大地改善了材料的热电性能, 而且大幅提高了材料的抗压强度, 其最大 ZT 值和抗压强度分别为 0.96 和 200MPa, 相比区熔样品分别提高了 64% 和 400%.

参考文献:

- [1] Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. Nashua USA, 1995, 27: 1-18.
- [2] Yu Fengrong, Zhang Jianjun, Yu Dongli, *et al.* Enhanced thermoelectric figure of merit in nanocrystalline Bi_2Te_3 bulk. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(9): 094303-1-5.
- [3] Seizo Nakajima. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**(3): 479-485.
- [4] Greenaway D L, Harbeke G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**(10): 1585-1604.
- [5] Ma Yi, Hao Qing, Poudel Bed, *et al.* Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructures bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Lett.*, 2008, **8**(8): 2580-2584.
- [6] Poudel B, Hao Q, Ma Y, *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, **320**(5876): 634-638.
- [7] Lan Yucheng, Poudel Bed, Ma Yi, *et al.* Structure study of bulk nanograined thermoelectric bismuth antimony telluride. *Nano Lett.*, 2009, **9**(4): 1419-1422.

- [8] Tang X F, Xie W J, Li H, *et al.* Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(1): 012102–1–3.
- [9] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, *et al.* Unique nanostructure and thermoelectric performance of melt-spun BiSeTe alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(10): 102111–1–3.
- [10] Xie Wenjie, Tang Xinfeng, Yan Yonggao, *et al.* High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(11): 113713–1–8.
- [11] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, *et al.* Syntheses and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(14): 143106–1–3.
- [12] Jiang Jun, Chen Lidong, Yao Qin, *et al.* Effect of TeI_4 content on the thermoelectric properties of n-type Bi-Te-Se crystals prepared by zone melting. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**(1): 39–42.
- [13] Liao Chien-Neng, Wu Li-Chieh. Enhancement of carrier transport properties of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ compounds by electrical sintering process. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(5): 052112–1–3.
- [14] Zhao Li-Dong, Zhang Bo-Ping, Liu Wei-Shu, *et al.* Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi_2Te_3 compound. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(2): 023704–1–6.
- [15] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社. 2004: 81–83.