

水热合成 Sb_2Se_3 纳米线及其对 Bi_2Te_3 纳米粉末热电性能的影响

张艳华^{1,2}, 徐桂英¹, 郭志敏², 韩 菲¹, 王 泽¹, 葛昌纯¹

(1. 北京科技大学 特种陶瓷与粉末冶金研究所, 北京新能源材料重点实验室, 北京 100083; 2. 装备指挥技术学院士官系, 北京 102249)

摘 要: 以 SbCl_3 和 Se 粉为原料, 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为还原剂, 采用水热法在 150°C 下, 分别保温不同的时间合成 Sb_2Se_3 纳米粉末. 通过 X 射线衍射(XRD)、场发射电子扫描电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)以及高分辨透射电镜(HRTEM)等分析方法对产物的物相成分和微观形貌等进行了表征, 实验结果表明保温时间达到 24h 时, 获得产物为单相 Sb_2Se_3 纳米线晶体. 根据实验结果还研究了水热合成 Sb_2Se_3 纳米线晶体可能的反应及生长机理, 结果表明一维纳米线沿[001]方向生长, 纳米线的形成与其独特的层状晶体结构有关. 最后采用放电等离子体快速热压烧结法将水热合成的 Bi_2Te_3 纳米粉末与不同含量 Sb_2Se_3 纳米线进行复合, 分析了 Sb_2Se_3 纳米线对 Bi_2Te_3 纳米材料热电性能的影响, 发现复合约 1 at% Sb_2Se_3 纳米线可以使 Bi_2Te_3 纳米材料热电性能有一定提高.

关 键 词: 水热合成; Sb_2Se_3 ; 纳米线; 热电性能

中图分类号: TQ134

文献标识码: A

Effects of Hydrothermal Synthesized Sb_2Se_3 Nanowires on the Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Nanopowders

ZHANG Yan-Hua^{1,2}, XU Gui-Ying¹, GUO Zhi-Min², HAN Fei¹, WANG Ze¹, GE Chang-Chun¹

(1. Institute of Special Ceramics and Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Academy of Equipment Command & Technology, Beijing 102249, China)

Abstract: Sb_2Se_3 nanowires were synthesized by a hydrothermal method at 150°C for 3, 6, 12 and 24 h using SbCl_3 and Se powder as the precursors, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as reductant. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscope (FESEM) and high-resolution TEM (HRTEM) were applied to analyze the phase distributions, microstructures and grain sizes of the nanostructured Sb_2Se_3 . It was found that the pure orthorhombic Sb_2Se_3 nanowires were formed at 150°C for 24h by the hydrothermal synthesis method. The reaction mechanism and crystal growth mechanism of Sb_2Se_3 nanowires were investigated in the light of the experimental results. The Sb_2Se_3 nanowires grow along the [001] direction. The formation mechanism is mainly related to the special crystal structure of Sb_2Se_3 . The TE properties of SPS nanocomposites of Bi_2Te_3 with different amount of Sb_2Se_3 nanowires were investigated. The addition of 1 at% Sb_2Se_3 nanowires can improve the electric properties of the Bi_2Te_3 nanopowders.

Key words: hydrothermal synthesis; Sb_2Se_3 ; nanowires; thermoelectric properties

Sb_2Se_3 作为 V_2VI_3 型化合物重要成员之一属于 Pbnm 空间群, 是一种层状半导体, 它的能带间隙约为 1.2eV, 具有较好的热电性质, 并具有摇摆效应、卓越的光电效应等^[1], 可广泛应用于光电化学设备、太阳光的选择和装饰涂层、光学和热电制冷

器件上^[1-2]. 过去大量的文献报道集中在 Sb_2Se_3 薄膜的沉积上, 使用的方法包括电化学沉积、高温热解、激光诱导结晶以及真空蒸镀等^[1-4]. 传统的 Sb_2Se_3 单晶的制备通常采用元素间高温化学反应的封闭管法^[5-6]. 近年来, 水热/溶剂热技术也被运用

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-03

作者简介: 张艳华 (1975-), 女, 博士研究生. E-mail: zhyhustb@163.com

通讯联系人: 徐桂英, 教授. E-mail: xugy@mater.ustb.edu.cn

到 Sb_2Se_3 晶体的合成中. 水热合成法具有一系列的优点, 例如能耗低、适用性广、不使用模板、处理简单、易于重复和放大、产物纯度高、粒度小(常为纳米级)等. 一维纳米材料具有一些独特的电学、磁学和光学性能, 所以一维纳米结构的合成最近引起了人们的特别关注. 钱逸泰院士课题组采用多种溶剂体系并通过加入各种添加剂作为模板或活性剂合成了 Sb_2Se_3 一维纳米结构^[7-10]. Sb_2Se_3 微米管状晶体在乙醇为溶剂的溶剂热体系中生长出来^[11]. 李亚栋教授课题组也研究了水合肼体系中 Sb_2Se_3 纳米棒的生长^[12]. Sb_2Se_3 纳米带也通过水热合成被获得^[13]. 但是以上这些 Sb_2Se_3 一维纳米结构的溶剂体系均不够环保或有一定毒性以及需要一定的模板添加剂等等, 本文在不添加任何表面活性剂或有机物模板, 仅采用简单的水合肼体系水热合成了单相 Sb_2Se_3 一维纳米线, 并通过研究不同的保温时间对产物成分、晶粒大小、形貌和物相结构的影响, 研究了 Sb_2Se_3 纳米线可能的反应机理和生长机理.

Bi_2Te_3 及其固溶体合金是目前温差电值最高、应用最广泛的室温型热电材料. 通过修饰 Bi_2Te_3 材料的能带结构, 可以改变材料的热电特性. 比如掺入少量的 Se 可使禁带宽度稍有增加, 有助于抑制本征激发的开始, 可改善材料在高温区域的温差电特性, 对降低热导率也有一定的贡献^[14]. 另外材料的纳米化和低维化可降低声子传导平均自由程, 从而显著降低热导率^[15], 是提高热电材料性能的另一可能途径. 近年来, 赵新兵、邓元等在 Bi_2Te_3 纳米粉末的水热/溶剂热合成方面做了比较系统的研究工作^[16-18], 并制备出具有各种形貌的 Bi_2Te_3 纳米粉末. 而且赵新兵教授^[19] 将水热合成的 Bi_2Te_3 纳米管作为添加剂用于复合 Bi_2Te_3 系块体热电材料, 获得了较好的效果, 材料最高 ZT 值达到 1.2. 本文最后也将少量水热合成的 Sb_2Se_3 纳米线与水热合成的 Bi_2Te_3 纳米粉末进行复合, 研究了 Sb_2Se_3 纳米线对 Bi_2Te_3 纳米热电材料性能的影响.

1 实验

实验所用原料为分析纯的 SbCl_3 和纯度为 99.999% 的 Se 粉, 将原料按 $n(\text{Sb}): n(\text{Se})=2:3$ 的比例分别称量后溶于去离子水中, 加入一定量水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为还原剂, 将配置好的混合溶液倒入容积为 100mL 的聚四氟乙烯为内衬的反应釜内, 充分搅拌, 然后用去离子水填充至填充度为 80%, 密封反应釜加热至 150℃, 分别保温 3、6、

12 和 24h 后, 自然冷却到室温, 收集釜底的黑色或深灰色粉末状反应产物, 用去离子水、酒精和丙酮反复清洗后, 将所得灰黑色粉末在 60℃ 下真空干燥 5h.

对所得粉末采用 M21X 超大功率 X 射线衍射仪(日本玛珂科学仪器公司, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长为 0.15406nm)进行 XRD 衍射分析, 并分别采用 H-800 透射电子显微镜(日立公司, 加速电压为 150KV)、JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 FEI Sirion 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对所得粉末进行微观结构和形貌分析.

最后将水热合成的纳米粉末按照一定的配比使用 1050 型放电等离子体烧结系统(SPS-1050)进行烧结成型, 烧结温度为 380℃, 压力 60 MPa, 保温保压时间 3 min, 烧结成 $\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的圆盘状块体进行性能测试. 电导率和 Seebeck 系数采用天津电子科技集团第十八研究所设计的中温热电性能测试仪器测量.

2 结果与讨论

2.1 物相成分分析

图 1 给出 150℃ 下保温不同时间水热合成产物的 XRD 图谱. 由图谱可以看出, 在不同保温时间下所得产物主要衍射峰均可以标定为正交结构空间群为 Pbnm 的 Sb_2Se_3 相, 并且与 PDF 卡片(JCPDS72-1184)有很好的对应, 图中标注的晶面指数是 Sb_2Se_3 的主要衍射峰的晶面指数. 所得衍射峰都规整并且尖锐, 说明产物结晶度比较好. 当保温时间为 3、6 和 12h 时, 从图谱中可以看到合成产

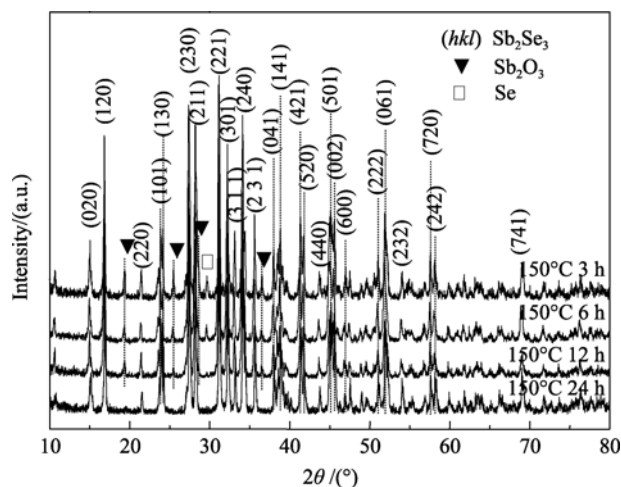


图 1 150℃ 保温不同时间水热合成 Sb_2Se_3 粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the hydrothermally synthesized Sb_2Se_3 powders at 150℃ for different time

物衍射峰中还有明显的杂质峰存在,这些杂质峰主要是 Sb_2O_3 和 Se 的峰.随着保温时间的延长,杂质峰的强度逐渐减弱,当保温时间达到 24h 时,图谱中已没有任何 Sb_2O_3 和 Se 的衍射峰存在,说明延长保温时间可以使溶液中的中间产物 Sb_2O_3 和单质 Se 反应逐渐完全,保温时间达到 24h 时,反应进行得基本彻底,得到单相的 Sb_2Se_3 产物.

2.2 微观结构和形貌分析

图 2 是保温不同时间水热合成产物的 FESEM 照片,从图 2(a)可以看到,保温 3h 的产物形貌主要由一些团聚的线状颗粒和大量片状颗粒组成,从右上角对线状颗粒放大的图片可以看到,这些线状颗粒直径从几十纳米到几百纳米不等,长度均在微米级别,有些甚至可以达到几十微米长;从图 2(b)对片状颗粒放大的图片观察可知,片状大颗粒外形不规整,横向尺寸在十几微米左右,厚度在 $1\mu\text{m}$ 左右,从其表面可以观察到明显的条纹状痕迹,并且整个颗粒已经向内卷曲,从侧面可以明显看到有分层趋

势,说明随反应的进行这些片状颗粒正逐渐分层并被劈裂成为线状颗粒.随着反应时间的延长,当保温时间达到 6h 时,从图 2(c)保温时间为 6h 的产物 FESEM 照片可知,产物形貌主要由大量团聚的线状颗粒组成,仍有少量的片状颗粒与 3h 产物中的一样,另外还有一部分直径为几个微米的粗杆状颗粒存在,认为这些粗杆是先前的片状颗粒还没来得及被完全劈裂;从嵌在左下角对团聚线状颗粒放大的照片可以看到,反应产物形貌基本呈纳米线组织,直径在几十到几百纳米之间,长度为微米级,不过这些线状组织团聚仍比较严重,线与线之间还互交叉连接,没有完全分散开来;图 2(d)为保温时间为 12h 产物的 FESEM 照片,从图中可以看到产物中片状颗粒和粗杆状颗粒已经很少,团聚的线状组织也大部分已经分散开来,只有少部分还呈团聚状态,说明反应又得到进一步完成;图 2(e)为保温时间为 24h 产物的 FESEM 照片,由图可知,产物形貌均为纳米线组织,而且基本都呈分散状,纳米线的粗细

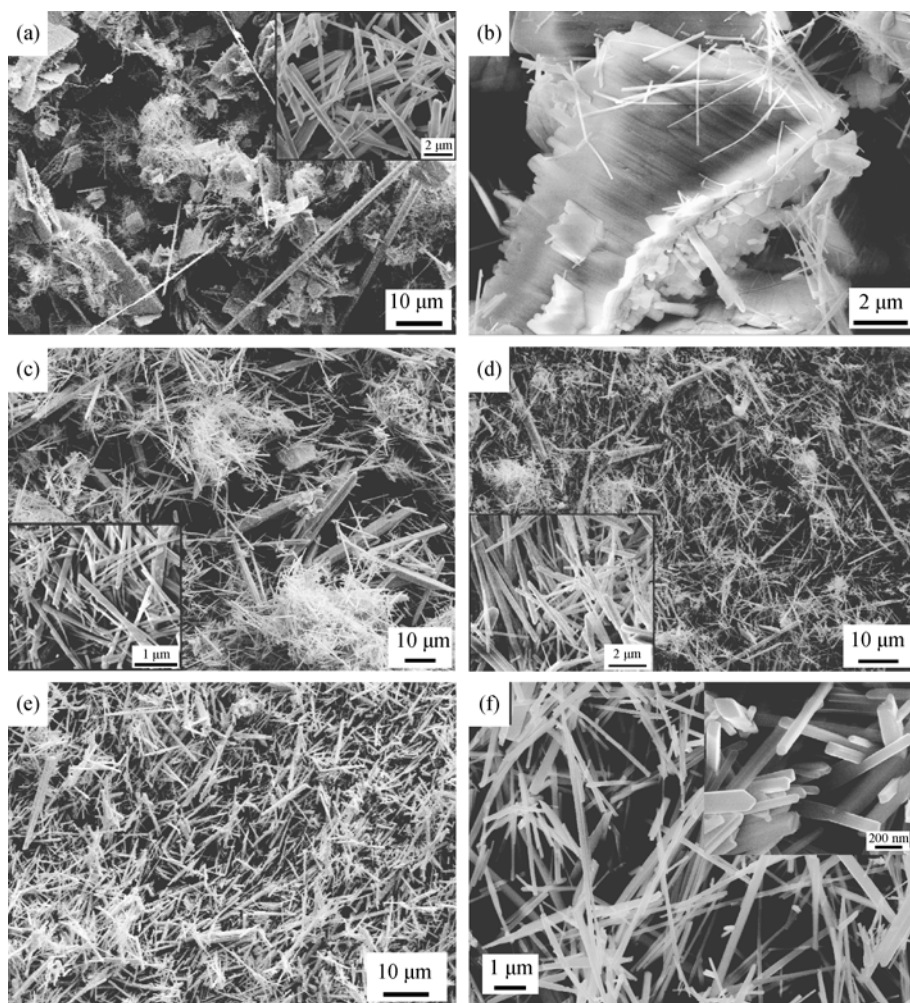


图 2 150℃ 保温不同时间水热合成 Sb_2Se_3 粉末的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of the hydrothermally synthesized Sb_2Se_3 nanopowders at 150℃ for different time
(a) and (b) 150℃, 3h; (c) and (d) 150℃, 6h; (e) 150℃, 12h; (f) 150℃, 24h

和长短均不是很一致, 纳米线直径从几十纳米到几百纳米不等, 长度从几个微米到十几微米不等, 从图 2(f)对保温 24h 得到的纳米线组织放大照片可以看到, 保温 24h 的纳米线较保温时间短的纳米线更加分散, 说明水热合成保温 24h 反应已经基本完全. 图 2(f)右上角是对纳米线端部放大的照片, 从图中可以看到, 纳米线截面形状并不完全相同, 有的类似菱形, 有的呈长方或正方形, 还有一些呈不规则的三角形等等, 说明纳米线截面形状的形成有一定的随机性.

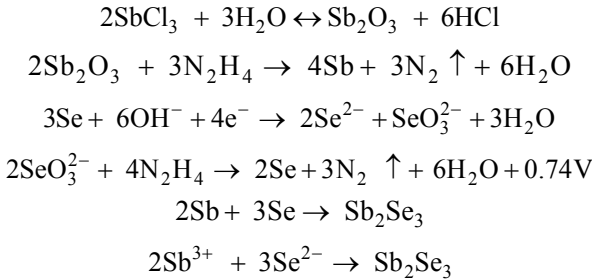
2.3 EDAX 能谱分析

对不同保温时间水热合成得到不同形貌的产物采用高分辨扫描电镜配备的能量色谱仪进行了能谱分析, 表 1 是对应能谱分析的元素含量. 根据表 1 可知, 片层状颗粒的成分主要包含 Sb 和 O 元素, 考虑到前驱反应物 SbCl_3 的水解产物是 Sb_2O_3 , 认为片层状颗粒可能是 Sb 的氧化物 Sb_2O_3 , 但是根据能谱计算可知 Sb 和 O 含量的原子比约为 $\text{Sb}:\text{O}=1:3$, 与 Sb_2O_3 中两原子含量相比, 氧含量明显偏高, 不过考虑到氧为轻元素, 特征射线能量较低, 信号被探测器收集过程中, 损失较大, 再加上扫描电镜的真空系统也会有一定的油污染或其他污染, 所以计算得到的氧含量比实际的偏高, 再结合 XRD 图谱分析的结果, 认为产物中的片层状颗粒为 Sb_2O_3 . 从表 1 也可以看到, 不同保温时间获得产物中团聚纳米线的成分只包括 Sb 和 Se 元素并没有含氧, 说明纳米线组织中不存在氧化物 Sb_2O_3 , 保温 3h 产物中的纳米线 Sb 和 Se 含量的原子比大约为 $\text{Sb}:\text{Se}=1:3$, 与 Sb_2Se_3 理论原子比相比, Se 含量偏高, 结合 XRD 图谱分析, 认为纳米线中除了一部分已经合成的 Sb_2Se_3 纳米线以外, 还有一部分是未来得及反应的单质 Se, 所以保温 3h 水热合成得到的产物中除包括一部分最终产物 Sb_2Se_3 纳米线以外还包括一部分 Sb 的氧化物和单质 Se. 而保温 6 和 12h 产物中团聚纳米线的 Sb 和 Se 元素的原子比大约为 $\text{Sb}:\text{Se}=1:2.3$ 和 $1:1.7$, 与理论产物相比 Se 元素的含量仍然偏高, 但是与 3h 的产物相比, Se 的原子含量比例随着保温时间的延长逐渐在减小, 这与 XRD 图谱的结果相吻合, 说明随着反应的进行, 更多的 Se 元素和 Sb

元素结合形成 Sb_2Se_3 分子, 反应逐渐被完成, 形成了更多 Sb_2Se_3 纳米线. 不过从图中看到保温 6 和 12h 的产物中还有一些片状组织存在, 结合 XRD, 认为还有部分 Sb_2O_3 还没有被还原. 所以保温 12h 时也还不能够得到完全纯的 Sb_2Se_3 单相纳米线. 当保温时间达到 24h 时获得纳米线产物 Sb 和 Se 的原子比大约为 $\text{Sb}:\text{Se}=2:3$, 与设计成分 Sb_2Se_3 的理论原子比完全一致, 说明在 150°C 下保温 24h 水热合成 Sb_2Se_3 的反应已经基本完全, 获得产物是纯的单相 Sb_2Se_3 纳米线.

2.4 反应机理和晶体生长机制

根据水热合成的特点和反应前驱物的化学性质, 提出了水热合成 Sb_2Se_3 纳米粉末可能的反应机理. SbCl_3 在水溶液中会很快发生水解反应生成氧化物 Sb_2O_3 , 由于加入足量的水合肼强碱性还原剂, 溶液呈碱性, 单质 Se 在碱性环境中会发生歧化反应而同时形成 Se 呈正价的 SeO_3^{2-} (Se 为 +4 价) 和负价的 Se^{2-} 离子, 由于溶液中存在的 Sb^{3+} 和 Se^{4+} 的标准电极电势是正值, 因此 Sb_2O_3 和 SeO_3^{2-} 都易被水合肼 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原分别生成 Sb 原子和 Se 原子, 被还原出的 Sb 和 Se 原子非常活泼, 很容易直接形成 Sb_2Se_3 分子. 不过水热合成 Sb_2Se_3 的反应不光是在 Sb 和 Se 原子之间进行, 也可能是在 Sb^{3+} 和 Se^{2-} 离子之间进行反应. 因为 SbCl_3 的水解反应是可逆反应, 所以溶液中也可能存在 Sb^{3+} , 就会与溶液中另外存在的 Se^{2-} 离子反应形成 Sb_2Se_3 分子. 具体的反应方程式如下:



其中单个 Sb_2Se_3 分子单元首先出现在反应溶液中后, 这些单元会组成链状结构, 当 Sb_2Se_3 分子链在溶液中的浓度不断提高, 达到一定的浓度时, 这些链又进一步组合形成单晶纳米棒和纳米线.

表 1 150℃保温不同时间水热合成 Sb_2Se_3 产物能谱对应的原子含量
Table 1 Various elements contents of Sb_2Se_3 powders estimated by EDAX analysis

	Sheet(3h)	Nanowire (3h)	Nanowire (6h)	Nanowire (12h)	Nanowire (24h)
Sb (at%)	25.61	25.56	30.52	37.04	40.68
Se (at%)	—	74.44	69.48	62.96	59.42
O (at%)	74.39	—	—	—	—

Sb_2Se_3 产物的线状形貌与其独特的晶体结构有着密切的联系. 在 Sb_2Se_3 的晶体结构中, Sb 原子与 Se 原子利用键能最大的一组化学键(键长在 $0.2575\sim 0.2777\text{nm}$)形成无限长的 Sb_2Se_3 分子链, 每两个这样的分子链可以通过键长为 0.298nm 的 Sb-Se 化学键连接起来, 形成一个沿 2_1 螺旋轴分布的大的分子链, 这些大的链状分子进而通过键长为 0.326nm 的 Sb-Se 键连接起来形成一个基本与 c 轴平行的片状分子. 最后, 这些层状分子通过较弱的化学键作用(Vander Waals 作用力)叠放在一起形成 Sb_2Se_3 晶体. 由于层间的分子作用力与分子层内的作用力相比较弱, Sb_2Se_3 晶体显示出(010)面解理完全的特点^[4]. 这种结构特点有助于 Sb_2Se_3 晶体沿一定方向择优生长, 而形成一维的纳米结构(如图2所示), 并且由于沿层状面解理的不确定性, 使得纳米线截面不确定. 另外一维纳米结构的形成和控制也可能与实验中采用水合肼作为还原剂有关, 水合肼具有强还原性, 在起还原剂作用的同时也能起到一定的表面活性剂作用, 为 Sb_2Se_3 纳米线沿一维方向生长提供了结构导向作用.

图3是对 150°C 下保温 24h 水热合成 Sb_2Se_3 产物中典型的纳米线做的 HRTEM 照片以及其对应的 SAED 花样, 在(a)图中清晰的晶格条纹和(b)图中的衍射花样说明 24h 时水热合成的纳米线是单晶结构. 在图中, 晶格条纹对应的晶面间距由图中箭头指示分别约为 0.83nm 和 0.28nm , 其中 0.83nm 与(110)晶面间距对应, 0.28nm 与 (221)晶面间距对应, (110)

与(221)晶面的夹角为 46.2° , 这与晶格条纹中标示的完全一致, 图中较大的双向箭头所指方向为纳米线的长度方向, 由此可见 Sb_2Se_3 纳米线是沿[001]方向生长, 即[001]方向是纳米线的生长方向.

2.4 传输性能分析

将水热法获得的纯 Bi_2Te_3 纳米粉末与之前反应所得的纯相 Sb_2Se_3 纳米粉末按一定的比例 $((1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ 充分混合均匀, 通过放电等离子体烧结成圆盘状块体, 经线切割得到合适尺寸的块体进行热电性能测试. 图4给出了复合不同含量 Sb_2Se_3 纳米线的 Bi_2Te_3 热电材料的 Seebeck 系数、电导率和功率因子随温度变化的关系. 从图4(a)可知, 所有试样的 Seebeck 系数均为负值, 表现出 n 型传导特性, 说明复合 Sb_2Se_3 纳米线并没有改变材料的传导特性. 所有试样的 Seebeck 系数绝对值都随温度先增大, 在某一个温度附近达到最大值而后减小, 因为在较高温度时本征激发显著, 少数载流子的增加会使 Seebeck 系数降低. 比较试样的 Seebeck 系数, 发现复合少量 Sb_2Se_3 纳米线(大约 1at% 和 2at%)后, 可以使纳米 Bi_2Te_3 材料的 Seebeck 系数有不同程度的增加, 尤其在高温范围内增加更加明显, 说明复合 Sb_2Se_3 纳米线的 Bi_2Te_3 多元合金比未复合的二元 Bi_2Te_3 合金应该具有更大的禁带宽度, 从而使得高温区载流子散射作用增强, 使得 Seebeck 系数明显增加. 但是随复合含量的增加 Seebeck 系数呈降低趋势, 超过 3at%, 复合试样 Seebeck 系数反而比未复合试样的低, 说明复合含量太高反而不利于 Seebeck 系数的提高, 复合 1at% Sb_2Se_3 纳米线的试样有最高的 Seebeck 系数.

从图4(b)电导率随温度变化曲线中可以看出, 在测量温度范围内试样的电导率都随温度升高而下降, 表现出类似于导体的特征, 说明试样有较高的载流子浓度. 通过比较发现 Sb_2Se_3 纳米线的复合使 Bi_2Te_3 纳米复合试样的电导率呈降低趋势, 可能是因为 Sb_2Se_3 的掺杂使样品载流子浓度降低了. 在复合含量不超过 1at% 对电导率的影响不是很明显. 已知测得试样的电导率和 Seebeck 系数, 根据功率因子的计算公式可以得到样品的功率因子值, 图4(c)给出了复合不同含量 Sb_2Se_3 纳米线的 Bi_2Te_3 纳米复合试样的功率因子随温度的变化关系, 由图可知, 复合 1at% Sb_2Se_3 纳米线的试样比未复合试样有较高的功率因子, 复合含量超过为 1at%, 功率因子反而降低. 说明复合 Sb_2Se_3 纳米线可以使 Bi_2Te_3 的功率因子显著提高, 但复合量为 1at% 左右时其电学性能最好, 在 150°C 左右功率因子为 $1.32\text{mW}/(\text{K}^2 \cdot \text{m})$.

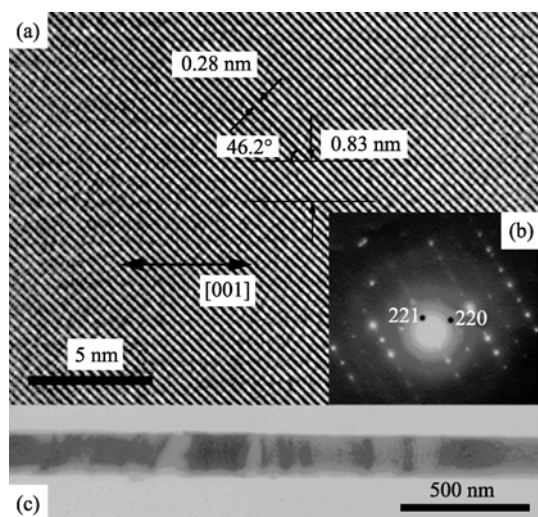


图3 一根典型的 Sb_2Se_3 纳米线 TEM 和 HRTEM 照片, 插图为该纳米线相应的 SAED 花样

Fig. 3 TEM, HRTEM photos and embedded SAED pattern of a typical Sb_2Se_3 nanowire

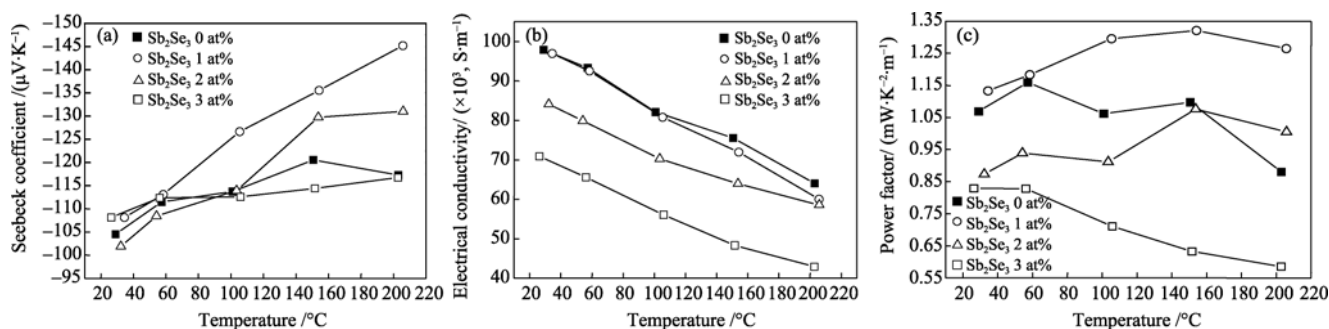


图 4 复合不同含量 Sb_2Se_3 纳米线的 Bi_2Te_3 纳米粉末试样的电学性能

Fig. 4 Transport properties of the Bi_2Te_3 nanocomposite samples with different content of Sb_2Se_3 nanowires

(a) Seebeck coefficient; (b) Electric conductivity; (c) Power factor

另外, 由于测试条件受限, 没有进行热学性能的测试, 不过由于 Sb_2Se_3 的掺杂复合, 可以使原来二元 Bi_2Te_3 合金增加了短程无序, 可进一步降低其晶格热导率, 而且少量的 Se 成分可使禁带宽度稍有增加, 减小了室温附近双极扩散对于热导率的贡献, 所以复合 Sb_2Se_3 纳米线后 Bi_2Te_3 纳米复合材料有望得到更低的热导率, 从而更加有效地提高其热电性能。

3 结论

在 150°C 下采用 SbCl_3 和 Se 粉为原料, 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) 为还原剂, 保温 3, 6, 12 和 24h 均能水热合成 Sb_2Se_3 纳米粉末, 不过保温时间较短使反应不完全, 产物中仍存在中间产物 Sb_2O_3 和单质 Se, 只有保温时间达到 24h, 获得产物为纯的单相 Sb_2Se_3 纳米粉末。合成产物 Sb_2Se_3 纳米粉末微观形貌为直径从几十纳米到几百纳米不等, 长度在微米级别的一维纳米线, 其截面形状多样。 Sb_2Se_3 一维纳米线沿 $[001]$ 方向生长, 纳米线的形成与其独特的层状晶体结构有关, 也可能与反应过程中所使用还原剂水合肼同时起结构导向作用有关。复合 1at% 左右 Sb_2Se_3 纳米线可以提高 Bi_2Te_3 纳米热电材料的功率因子, 并有望降低其热导率, 从而更加有效地提高了 Bi_2Te_3 纳米热电材料的热电性能。

参考文献:

- [1] Nascimento V B, de Carvalho V E, Paniago R, *et al.* XPS and EELS study of the bismuth selenide. *J. Electron. Spectrosc.*, 1999, **104**(1): 99–107.
- [2] Rajpure K Y, Lokhande C D, Bhosale C H. A comparative study of the properties of spray-deposited Sb_2Se_3 thin films prepared from aqueous and nonaqueous media. *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34**(7): 1079–1087.
- [3] Fernandez A M, Merino M G. Preparation and characterization of Sb_2Se_3 thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1): 202–206.
- [4] Arun P, Vedeshwar A G, Mehra N C. Laser-induced crystallization in amorphous films of Sb_2C_3 ($\text{C} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), potential optical storage media. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32**(3): 183–190.
- [5] Kaito C, Saito Y, Fujita K. Studies on the structure and morphology of ultrafine particles of metallic sulfides. *J. Crystal Growth*, 1989, **94**(4): 967–977.
- [6] Arivuoli D, Gnanam F D, Ramasamy P. Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988, **7**(7): 711–713.
- [7] Wang D B, Yu D B, Mo M S, *et al.* Preparation and characterization of wire-like Sb_2Se_3 and flake-like Bi_2Se_3 nanocrystals. *J. Crystal Growth*, 2003, **253** (1-4): 445–451.
- [8] Shen G Z, Chen D, Tang K B, *et al.* A rapid ethylenediamine-assisted polyol route to synthesize Sb_2E_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) nanowires. *J. Crystal Growth*, 2003, **252**(1/2/3): 350–354.
- [9] Wang D B, Yu D B, Shao M W, *et al.* Growth of Sb_2Se_3 whiskers via a hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82**(3): 546–550.
- [10] Ma X C, Zhang Z D, Wang X, *et al.* Large-scale growth of wire-like Sb_2Se_3 microcrystallines via PEG-400 polymer chain-assisted route. *J. Crystal Growth*, 2004, **263** (1-4): 491–497.
- [11] Zheng X W, Xie Y, Zhu L Y, *et al.* Growth of Sb_2E_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) polygonal tubular crystals via a novel solvent-relief-self-seeding process. *Inorg. Chem.*, 2002, **41**(3): 455–461.
- [12] Wang J W, Deng Z X, Li Y D. Synthesis and characterization of Sb_2Se_3 nanorods. *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**(3): 495–502.
- [13] Han Q F, Chen J, Lu J, *et al.* Preparation and characterization of belt-like Sb_2Se_3 crystals. *Materials Letters*, 2008, **62**(14): 2050–2052.
- [14] 高敏, 张景韶, ROWE D M. 温差电转换及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 1996: 168–175.
- [15] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, *et al.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, **413**(6856): 597–602.
- [16] Deng Y, Zhou X S, Wei G D, *et al.* Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi_2Te_3 powder with different morphology. *J. Phys. Chem. Solids*, 2002, **63**(11): 2119–2121.
- [17] Deng Y, Nan C W, Wei G D, *et al.* Organic-assisted growth of bismuth telluride nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374**(3/4): 410–415.
- [18] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, *et al.* Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder. *Appl. Phys. A*, 2005, **80**(7): 1567–1571.
- [19] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, *et al.* Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(6): 062111–1–3.