

热压工艺参数对 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基赝三元热电材料电学性能的影响*

吕 强^{1)†} 荣剑英¹⁾ 赵 磊³⁾ 张红晨¹⁾ 胡建民¹⁾ 信江波¹⁾

¹⁾ 哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150025)

²⁾ 牡丹江医学院电子技术教研室, 牡丹江 157011)

³⁾ 哈尔滨师范大学现代教育技术中心, 哈尔滨 150025)

(2005 年 1 月 25 日收到, 2005 年 3 月 14 日收到修改稿)

通过熔炼/研磨/热压方法制备了 n 型和 p 型赝三元 Bi_2Te_3 基的热压合金样品, 测量了由不同工艺参数(热压温度、热压压力)制备的样品 Seebeck 系数和电导率, 分析了热压参数对热电性能产生的影响, 特别是发现了增加热压压力和热压温度会使 n 型和 p 型热压样品的 Seebeck 系数和电导率都有所提高, 这与单晶和取向晶体材料的 Seebeck 系数和电导率变化趋势相反的规律显然不同, 其结果对热压样品的电学性能提高有积极的影响.

关键词: 热电材料, 热压, Seebeck 系数, 工艺参数

PACC: 7215J, 7220P, 8140

1. 引 言

Bi_2Te_3 基固溶体是室温条件下具有较高热电优值 ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, Z 是材料热电性能的综合评价指标) 的热电材料^[1,2], 其晶体结构属于三方晶系 $R\bar{3}m$ 空间群, 用六方晶系的四轴坐标系描述时, 其晶体结构可看作是原子层沿 c 轴方向按 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 的次序排列组成的层状结构^[3]. 一般认为 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}$ 和 $\text{Bi-Te}^{(2)}$ 之间是以共价键为主的共价键与离子键的混合键, 而 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 原子层之间为 Van der Waals 键, 结合很弱, 晶体容易沿此原子层劈裂^[4], 即垂直于 c 轴的 (0001) 面是该晶体的解理面. 通常采用提拉法、Bridgman 法和区熔法制备单晶或取向晶体, 单晶或取向晶体沿 (0001) 面表现出优异的热电性能, 但沿 (0001) 面的解理却使材料机械特性较差, 在材料加工过程中材料损耗严重, 另外在小型化应用方面又会使热电器件的可靠性降低^[5-7]. 最近有一些试图提高 Bi_2Te_3 基固溶体机械特性, 并且试图改善其热电性能的制备方法已经引起人们的

关注^[8-13].

热压方法是提高材料机械特性的方法之一, 热压除可以提高 Bi_2Te_3 基热压合金的机械特性外, 还可能改善其多晶材料的热电性能. 在物理化学反应及材料制备过程中, 温度和压力是两个重要工艺参数, 温度决定反应进行的速度, 而压力可以改变材料内部原子间的距离、能带结构以及多晶材料的微观结构等, 从而有效地改变材料的物理化学性质^[14], 因此热压工艺参数对材料热电性能可能产生较大影响. 人们对 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 和 p 型的 $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ 固溶体进行了许多粉末冶金学方面的研究^[15-17], 对 n 型和 p 型赝三元热电材料却研究较少.

本文通过熔炼/研磨技术制备 n 型 (Bi_2Te_3)_{0.90} (Sb_2Te_3)_{0.05} (Sb_2Se_3)_{0.05} 和 p 型 (Sb_2Te_3)_{0.75(1-x)} (Bi_2Te_3)_{0.25(1-x)} (Sb_2Se_3)_x 热电材料粉末; 采用热压方法在不同工艺参数条件下制备热压块体样品, 通过 SEM 和 XRD 观察不同工艺参数条件下制备的热压块体样品的微观结构; 室温条件下测量其电学性能. 研究发现, 热压工艺参数对其微观结构和热电性能有较大影响, 特别是热压压力和热压温度分别对

* 教育部科学技术研究重点项目(批准号 00163), 哈尔滨市重点科技攻关计划项目(批准号 0111210024) 和黑龙江省教育厅科学技术计划项目(批准号 10541091) 资助的课题.

† E-mail: spring3334@yahoo.com.cn

n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基三元固溶体热压合金电学性能的改善可能有实际意义.

2. 实验过程

按 n 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 和 p 型 $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75(1-x)}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 的化学计量比称量 Te, Bi, Sb 和 Se 单质(纯度为 99.99%), 分别装入硬质玻璃管中在 1.33×10^{-1} Pa 下密封, 再放入电阻炉中熔炼. 将冷却的多晶锭经机械粉碎并且筛分. (1) 分别将粒度为 74— $38\mu\text{m}$ 的 n 型和 p 型粉末在 50°C , 100°C , 150°C , 200°C , 240°C 和 270°C 条件下以 332MPa 和 553MPa 压力热压 20min, 制备成 $\varnothing 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的热压块体样品. (2) 分别将上述粒度 n 型和 p 型粉末在 180°C 和 220°C 时以 111MPa, 221MPa, 332MPa, 442MPa, 553MPa 和 663MPa 压力热压 20min, 制备成 $\varnothing 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的热压块体样品. 将热压块体样品切割成 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长方体作为测试样品.

利用 HITACHI S-4700 型冷场发射扫描电镜观

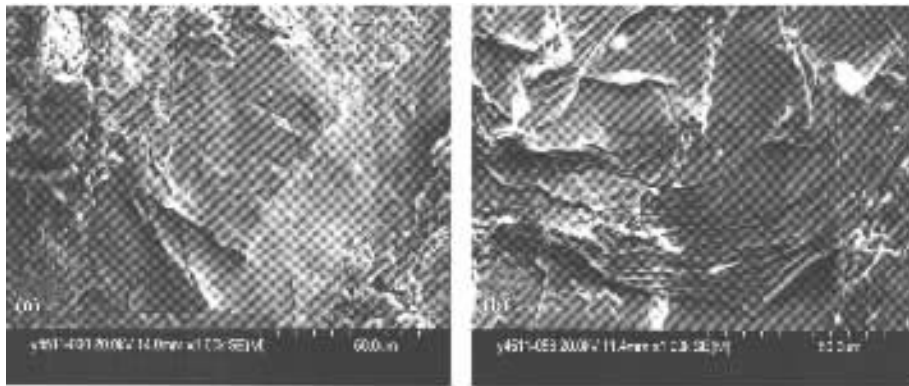


图 1 p 型热压块体样品在垂直于压力方向劈裂断面上的扫描电镜照片 (a) 在 50°C 条件下以 553MPa 压力制备(Bar = $50\mu\text{m}$) (b) 在 270°C 条件下以 553MPa 压力制备(Bar = $50\mu\text{m}$)

制粉所用 p 型 $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75(1-x)}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 热电材料是以过量的 Te 为杂质而掺杂补偿所获得的 p 型载流子浓度为 10^{19}cm^{-3} 左右的近简并半导体. 材料在机械粉碎前后其载流子浓度不发生变化.

从热压块体样品劈裂断面的 SEM 照片可知, 在压力不变时增加热压温度除可以减少孔隙分布从而增加压坯的致密度外, 可以使压坯中的粉末颗粒发生再结晶和晶粒长大, 还可以使粉末颗粒产生层状结构的滑移. Schultz 等人报道了重复塑性形变会使 Bi_2Te_3 热电材料从 p 型转变为 n 型. 他认为 Bi_2Te_3

被测试样品的显微结构, 使用 Rigaku 的 D/max- γB 型 x 射线衍射分析仪测试 XRD 谱. 参照文献 [18] 的方法, 室温下测量样品的 Seebeck 系数和电导率, 在测量中每个样品独立测量 32 次以减小测量误差.

3. 结果和讨论

3.1. 热压温度对 p 型材料电学性能的影响

图 1 是分别在 50°C 和 270°C 条件下以 553MPa 压力制备的热压块体样品在垂直于压力方向劈裂断面上的扫描电镜照片. 图 2 和图 3 显示室温条件下测量的热压块体样品垂直于压力方向的 Seebeck 系数和电导率随热压温度的变化关系曲线. 在图 1(a) 中可以观察到粉末颗粒的层状结构和少许的滑移. 图 1(b) 中可以观察到具有一定取向性和明显滑移的层状结构粉末颗粒, 以及粉末颗粒的长大. 从图 2 和图 3 中可以观察到 Seebeck 系数与电导率都随着热压温度的增加而增大, 这与单晶和取向晶体材料的 Seebeck 系数与电导率的变化趋势相反的规律不同.

热电材料由于塑性形变而产生的晶格畸变主要是 Te 空位 (Te_i^x)^[19], 这说明 Te 空位是施主. 另外, Baridi 也报道了由于 Bi_2Te_3 基热电材料在 $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 原子层之间是 Van der Waals 键, 热压塑性形变过程中此面会成为一个主要的滑移面, 因此在此面上会形成 Te 空位 (Te_i^x)^[20]. Te 空位是施主缺陷, 其形成可以解释为 $\text{Te}_i^x + V_{\text{Bi}}^x \rightarrow \text{Te}_{\text{Bi}} + e'$, 其中 Te_i^x 是 Te 空位, V_{Bi}^x 是 Bi 空位, e' 是所产生的电子. 因此室温条件下热压样品中的 p 型载流子是由 Te 空位 (Te_i^x) 施主补偿后的受主电离提供的. 由于热压温度的增加, 使热压过程中沿滑移面的塑性形变更容易, 在粉末的晶粒内

部会形成更多的Te空位(Te_i^x)。热压前p型粉体的载流子浓度都是相同的,而随着热压温度的增加Te空位(Te_i^x)施主浓度是增加的,另外由于Te空位(Te_i^x)施主补偿了部分受主,结果使p型热压样品中空穴浓度减小。在p型杂质半导体热电材料中,Seebeck系数可以表达为

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 + \ln \frac{(\chi 2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 p} \right]$$

$$= \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln p),$$

其中 k_B 是Boltzmann常数, e 是电子电量, γ 是散射因子($\gamma = 0$ 对应于晶格散射, $\gamma = 2$ 对应于杂质散射), m^* 是载流子的有效质量, h 是Planck常数, C 是常数, p 是载流子浓度^[21]。由于热压样品具有相同的散射因子,另外在一定压力下载流子的有效质量也会相应增加。而热压温度的增加会使样品中多数载流子的浓度有所减小,同时热压温度的增加也使载流子有效质量相应的有所增加,这两种效果将导致热压样品Seebeck系数的增加。

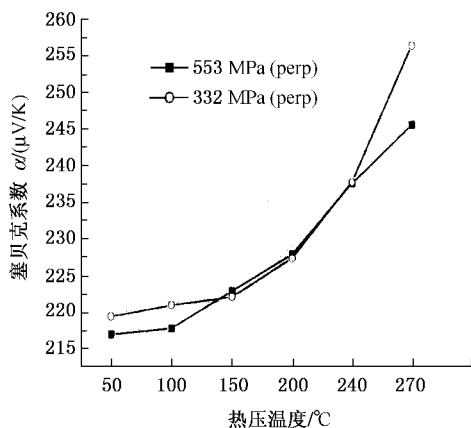


图2 p型热压块体样品Seebeck系数随热压温度的变化关系曲线

由于热压样品致密度的增加和样品中晶粒的长大,这将会有效地降低样品中孔隙、缺陷以及晶界等对载流子的散射作用。虽然热压样品中载流子的浓度有所下降,但是当散射机构得到改善的作用成为影响电导率的主要因素时,就会使热压样品电导率得到提高。

3.2. 热压压力对n型材料电学性能的影响

图4和图5是室温下n型热压块体样品垂直于压力方向上的Seebeck系数和电导率随热压压力的变化关系曲线。图6是在220°C条件下以不同压力

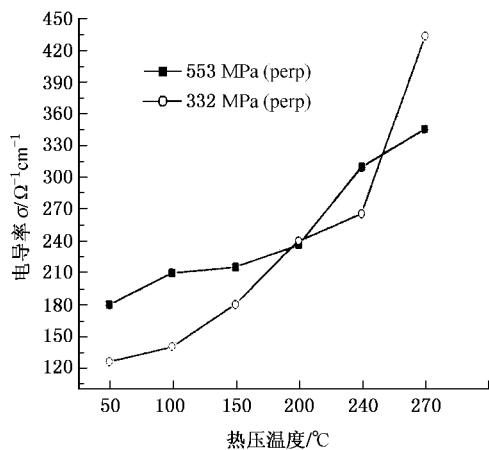


图3 p型热压块体样品电导率随热压温度的变化关系曲线

制备的n型热压样品在垂直于压力方向上的XRD图谱。从图4和图5中可以观察到Seebeck系数与电导率都随着热压压力的增加而增大,这与单晶和取向晶体材料的Seebeck系数与电导率的变化趋势相反的规律显然不同。

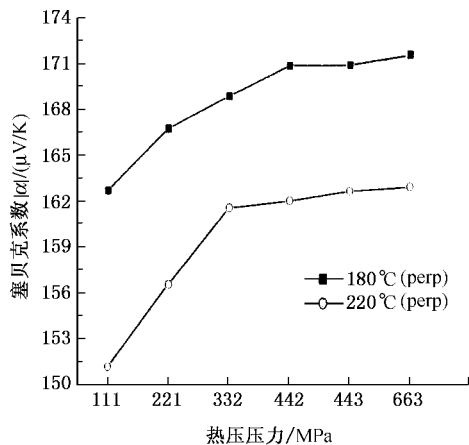


图4 n型热压块体样品Seebeck系数随热压压力的变系关系曲线

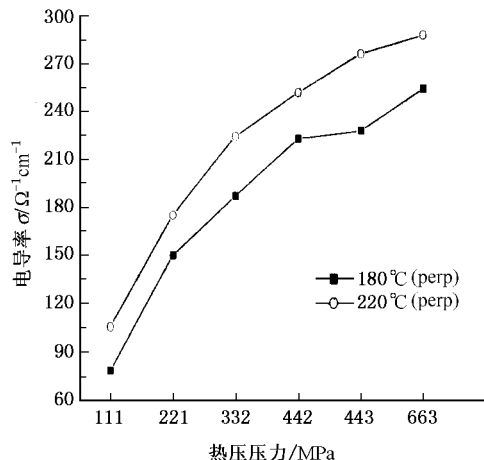


图5 n型热压块体样品电导率随热压压力的变化关系曲线

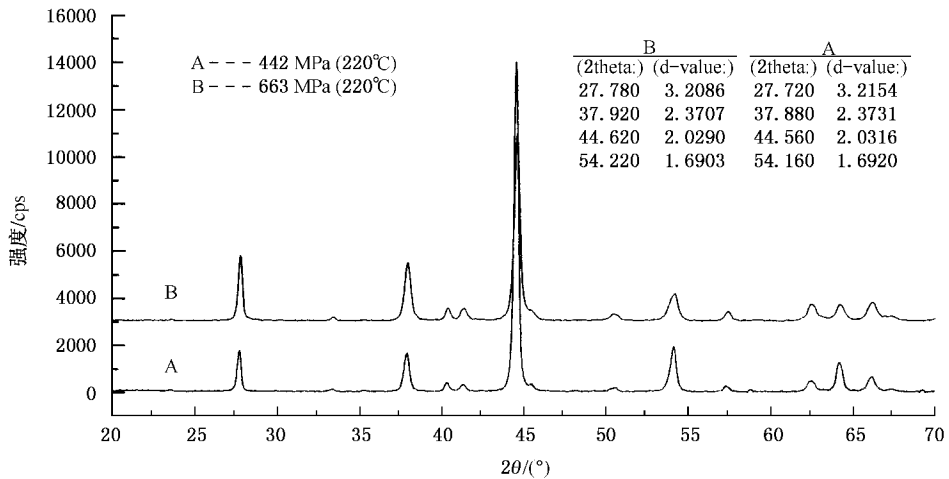


图 6 在 220°C 以不同压力制备的热压块体样品在垂直于压力方向上的 XRD 图谱

制粉所用 n 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 热电材料是掺杂 SbI_3 获得的载流子浓度为 10^{19} cm^{-3} 左右的近简并半导体, 载流子来源于杂质电离, 材料经机械粉碎后室温时传导电子浓度不发生变化。

热压过程中压制成型和烧结是同时进行的, 因此在某一温度下增加热压压力会使晶粒间距缩小以及改变晶粒内部的原子间距, 从而增加材料的致密度。Atou 小组通过高压 XRD 发现在其他的压制条件相同时, 在一定压力范围内改变压力大小时材料结构没有变化^[22]。另据报道, 压力通常可以引起晶体能带结构发生改变, 能带结构对输运特性有重要影响^[23-27]。图 6 也说明在不同压力下热压样品的结构基本没有发生变化, 这与文献^[22]的报道一致。而其主衍射峰的 d 值随着压力增大而减小, 说明块体内部原子间距也随着压力增大而减小。根据能带理论, 材料内部原子间距变小会使晶格作用于载流子的有效势场发生变化, 结果会影响晶体的能带结构, 使能隙加宽。能隙加宽会使杂质能级距离导带底的距离加大, 因而使杂质电离能增加, 因此室温条件下近简并半导体的杂质电离浓度的降低导致了材料载流子浓度的降低。同样由于样品是具有相同的掺杂浓度, 因此相应的杂质散射也相同。另外由于晶粒中原子间距的变小, 载流子的有效质量会随着压力的增大而略有增加。在 n 型杂质半导体热电材料中, Seebeck 系数可以表达为

$$|\alpha| = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 + \ln \frac{\chi (2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right]$$

$$= \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln n),$$

其中 n 是载流子的浓度^[21], 因此载流子浓度的降低

以及载流子的有效质量的增加, 这两种效果将会导致热压样品 Seebeck 系数随着热压压力的增加而增大。

在同一热压温度下由于压力增大降低了热压样品的孔隙率, 增加了其致密度。另外还使样品中晶粒间通过原子迁移使晶粒发生再结晶和晶粒长大, 同时晶粒取向程度进一步增加, 从而改善了热压样品的散射机构。虽然载流子浓度会降低, 但是当散射机构得到改善的影响超过载流子浓度降低的影响时, 就使电导率得到提高。

4. 结 论

1. 通过熔炼/研磨制备出 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基三元热电材料的粉末颗粒; 在不同工艺参数条件下制备热压块体样品, 室温条件下测量其电学性能。

2. 对于 p 型材料在压力不变时增加热压温度 (50—270°C) 会使热压样品的 Seebeck 系数和电导率都增加; 而对于 n 型材料在温度不变时增加热压压力 (111—663 MPa) 会使热压样品的 Seebeck 系数和电导率也都增加。这两个现象与通常的 Seebeck 系数和电导率的变化趋势相反的规律显然不同。定性地分析了热压过程中温度和压力对电学性能影响的机理。

3. 特别值得注意的是在一定工艺条件下, 热压温度和热压压力将对 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基三元热电材料的电学性能的增加有显著影响, 因此也许可以通过对热压温度以及压力大小的控制来制备相匹配的具有较高电学性能的块体热电材料, 从而能够

对材料综合性能的提高做出贡献.

-
- [1] Yim W A and Rosi F D 1972 *Journal of Solid State Electron* **15** 1121
- [2] Rowe D R 1995 *Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press : Boca Raton ,FL) 587
- [3] Wyckoff R W G 1964 *Crystal Structure* Vol. 2 (Interscience Publishers ,New York)
- [4] Weise J R and Muller L 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 13
- [5] Osamu Yamashita and Shoichi Tomiyoshi 2003 *J. App. Phys.* **93** 36
- [6] Zemskov V S ,Belaya A D ,Beluy U S 2000 *J. Crystal Growth* **212** 161
- [7] Perrin D *et al* 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1687
- [8] Seo J , *et al* 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 247
- [9] Susumu Miura ,Yasunori Sato ,Katsushi Fukuda 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **277** 244
- [10] Yang J Y , Aizawa T and Yamamoto A 2000 *J. Alloys . Compounds* **312** 326
- [11] Hong Soon-Jik , Chun Byong-Sun 2003 *Materials Research Bulletin* **38** 599
- [12] Zhou X , Deng Y , Wei G D , Liu J and Nan C W 2003 *Science in China(Series E)* **33** 217
- [13] Lü Q , Hu J M , Xin J B and Rong J Y 2004 *J. Synthetic Crystals* **33** 788
- [14] Badding J V 1998 *Annu Rev. Mater Sci.* **28** 631
- [15] Kokosh G V and Sinai S S 1961 *Soviet Phys. Sol. State.* **2** 1012
- [16] Tokiai T , Uesugi T , Yoneyama Y. In :K. Matsuura (Ed.) 1993 *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics* Yokohama 281
- [17] Hyun Soo Shin ,Heon Phil Ha ,Dow Bi Hyun 1997 *J. Phys. Chem. Solids.* **58** 671
- [18] Standardization of Chinese Electron and Industry Department , SJ2857-88(in Chinese) 国家电子工业部标准 ,SJ2857-88]
- [19] Schultz J M , Mehugh J P and Yiller W A 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2443
- [20] Baridi G 1983 *High Temp. Sci.* **16** 377
- [21] Uemura K *et al* 1988 *Thermoelectric semiconductors and their applications* (Nikkan-Kogyo Shinbun Press. Tokyo) 145
- [22] Atou T and Badding J V 1995 *Rev. Sic. Instrum.* **66** 4496
- [23] Tritt T M ,Stillwell E P and Skove M J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6799
- [24] Brandt N B *et al* 1987 *Phys. Status. Solidi B* **143** 601
- [25] Davis T A *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10094
- [26] Chen X F , Tessema G X and Skove M J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13141
- [27] Tseng Y T , Tessema G X and Skove M J 1995 *Solid. State. Commun.* **94** 867

Influence of process parameters on the electrical properties of n-type and p-type Bi_2Te_3 -based pseudo-ternary thermoelectric materials by the hot-pressing method^{*}

Lü Qiang^{1,2,†} Rong Jian-Ying¹⁾ Zhao Lei¹⁾ Zhang Hong-Chen¹⁾ Hu Jian-Min¹⁾ Xin Jiang-Bo¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

²⁾ Division of Electronic Technology, Mudanjiang Medical College, Mudanjiang 157011, China)

³⁾ Center of Modern Education Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 25 January 2005 ; revised manuscript received 14 March 2005)

Abstract

Seebeck coefficient and electrical conductivity of the N-type and P-type Bi_2Te_3 -based alloys prepared by melting/grinding/hot-pressing method for different process parameters (temperature and pressure of hot-pressing) were measured ,and the effects of process parameters were analyzed. It has been found that the temperature and pressure of hot-pressing play very important roles in enhancing both Seebeck coefficient and electrical conductivity of the Bi_2Te_3 -based alloys. The phenomena are different from those of Bi_2Te_3 single crystal and its oriented crystal in the electrical properties. Better electrical properties may be obtained.

Keywords : thermoelectric materials , hot pressing , Seebeck coefficient , process parameters

PACC : 7215J , 7220P , 8140

^{*} Project supported by Key Program of Chinese Ministry of Education (Grant No. 00163) , Harbin Science and Technology (Grant No. 0111210024) and Science and Technology by the Education Bureau of Heilongjiang Province (Grant No. 10541091).

[†] E-mail : spring3334@yahoo.com.cn