

制备工艺对 p 型碲化铋基合金热电性能的影响^{*}

蒋俊^{1)†} 李亚丽¹⁾ 许高杰¹⁾ 崔平¹⁾ 吴汀²⁾ 陈立东²⁾ 王刚³⁾

1) 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315040)

2) 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

3) 洛阳耐火材料研究院, 洛阳 471039)

(2006 年 7 月 28 日收到, 2006 年 8 月 29 日收到修改稿)

利用区熔法、机械合金化、放电等离子烧结 (SPS) 技术、热压法等多种工艺制备了 p 型碲化铋基热电材料. 在 300—500 K 的温度范围内测量了各热电性能参数, 包括电导率 (σ)、塞贝克系数 (α) 和热导率 (κ), 研究了制备工艺对热电性能的影响. 结果表明, 所制备的块体材料与同组成区熔晶体相比, 性能优值 ZT 均有不同程度的提高. 其中, 利用区熔法结合 SPS 技术可获得热电性能最佳的块体材料, 其 ZT 值达 1.15.

关键词: 碲化铋, 放电等离子烧结, 区熔法, 热电性能

PACC: 7220P, 7215J, 8110H, 8120E

1. 引 言

热电转换是一种利用半导体材料的塞贝克 (Seebeck) 效应和帕尔帖 (Peltier) 效应实现热能和电能直接相互转换的技术, 主要由无量纲性能指数即性能优值 ZT ($ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 是塞贝克系数、 σ 是电导率、 κ 是热导率、 T 是绝对温度) 表征其热电性能. Bi_2Te_3 基合金自 20 世纪 50 年代至今一直是在室温附近性能最佳的热电材料, 在各种制冷和温控技术中已获广泛应用^[1]. 碲化铋的晶体结构属 $R\bar{3}m$ 三方晶系, 沿 c 轴方向可视为六面体层状结构, 呈 $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ 的层间原子排布方式; 其热电性能呈很强的各向异性, 沿平行于基面 (001) 的方向, 电导率大约是垂直于基面方向的 4 倍, 而热导率约为 2 倍左右, 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^[2-5]. 但是, 由于 $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 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. 目前, 碲化铋基热电材料的研究热点之一在于寻求新型的制备工艺, 使其热电性能和力学性能形成较好的统一^[6-10].

本论文采用多种工艺技术, 包括区熔法、机械合金化、放电等离子烧结 (SPS) 技术、热压法制备了 p 型碲化铋基热电材料, 并对材料的电导率、塞贝克系

数和热导率分别进行测量, 然后主要从显微结构的角度阐述了制备工艺对热电性能的影响机理.

2. 实 验

利用纯度为 99.9% 的 Bi, Sb, Te 等粉料为原料, 材料的化学配比为 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8} + 3\text{wt}\% \text{Te}$. 采用区熔法制备碲化铋基晶体材料, 相应的工艺参数分别是: 升温速率为 25 K/min, 熔融温度为 973 K, 温度梯度为 25 K/cm, 生长速度为 25 mm/h. 利用机械合金化法制备初始粉料: 首先按照相应的化学配比称量元素粉料, 然后置于高能球磨装置并加入少许几滴液态乙醚, 球料比为 20:1, 转速为 600 r/min, 每间隔 10 h 将粉料取出少许, 利用 X 射线衍射表征其相组成以检验是否合金化, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对粉料进行形貌观察. 将合金化粉料在 473 K 于真空中处理 2 h, 以去除其中的有机物, 然后利用 SPS 技术制备块体材料 (试样编号为 1[#]). 将相同组成的区熔晶体进行粉碎与过筛, 选取粒度分布为 120—180 μm 的初始粉料利用 SPS 技术制备块体材料 (编号为 2[#]); 将相同粒度分布的初始粉料进行热压, 所获得的试样编号为 3[#]. 此外, 还将区熔晶体直接利用 SPS 技术进行烧结 (试样编号为 4[#]). 上述 SPS 制备工艺参数相同, 均在真空条件下进行, 首先

^{*} 浙江省科技攻关计划项目 (批准号 2006C31031) 和中国博士后科学基金 (批准号 20060390703) 资助的课题.

[†] E-mail: asecker@163.com

以 50 K/min 的升温速率升至 693 K 并保温 5 min,所施加的压力为 60 MPa,然后冷却至室温;与 SPS 过程相比,热压工艺制度的不同之处仅在于升温速率较小(20 K/min)而保温时间较长(为 30 min)。

在 300—500 K 的温度范围内,分别沿着平行于区熔生长的方向以及垂直于 SPS 和热压制备过程中所施加压力的方向测量材料的各热电性能参数。其中,利用 Vander Pauw 法于真空条件下(Accent HL5500)测量电导率(σ)和 Hall 系数(R_H)。其外加磁场约为 0.326 T,载流子浓度(n)基于实测的 Hall 系数,利用 $n = 1/R_H e$ 计算得到,其中 e 为电子电量。利用薄膜加热器在试样的两端产生不同的温差 ΔT (3—5 K),根据相应的热电势 ΔE ,作 $\Delta E - \Delta T$ 图,得到的斜率即为塞贝克系数(α)。利用激光微扰法在 Ar 气氛下(Netzsch, LFA427)对热扩散系数(λ)进行测试,热导率可根据 $\kappa = \lambda \cdot \rho \cdot C_p$ 计算获得(ρ 为密度; C_p 为热容,本文根据理论值进行计算)。

3. 结果与讨论

图 1 为机械合金化粉料以及烧结块体沿垂直于施加压力的面的 X 射线衍射图谱,其中机械合金化粉料每间隔 10 h 取出少许进行表征。结果表明,经过高能球磨 30 h,可获得完全合金化的初始粉料,其显微形貌如图 2 所示,呈由很多细小颗粒组成的珊瑚状团聚体;经过 SPS 烧结以后,块体材料的 XRD 图谱与标准衍射卡(No. 15-863)符合,表明晶粒取向杂乱,而利用区熔法结合热压法或 SPS 技术,均可获得具有良好晶粒取向性的块体材料,在垂直于所施加压力的方向上呈很强的(001)晶面取向。

如图 3 所示,与区熔晶体材料相比,在 300—500 K 的测量温度范围内,试样 1# 和 3# 的电导率均有所减小而 2# 和 4# 的电导率均有所增大。 $\sigma = ne\mu$, 其中 n 为载流子浓度、 μ 为迁移率,对于各试样的测量数据如表 1 所示,其变化原因可解释如下。p 型 Bi-Sb-Te 热电材料主要通过反结构缺陷产生的空穴导电,如(1)和(2)式所示^[11-14]。一方面,在粉碎与烧结过程中,由于机械力的作用导致沿着基面和非基面产生滑移,其中沿基面方向仅产生 Te 的空位-间隙原子对,而沿非基面所产生的 Te 和 Bi 的空位-间隙原子对的比值为 3:2,从而产生了更多的 Te 空位^[15],它可与反结构缺陷发生相互作用而产生电子,如(3)式所示,因而可以减小材料的空穴浓度;另

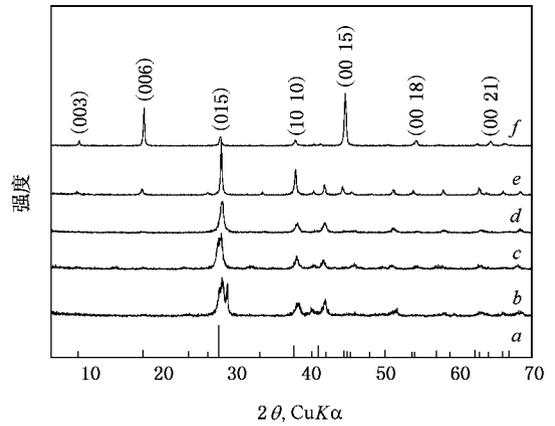


图 1 X 射线衍射图谱 (a)碲化铋的标准衍射卡:No. 15-863;机械合金化粉料(b)10h(c)20h(d)30h(e)机械合金化粉料与 SPS 结合所获得的块体材料(f)区熔法与热压或 SPS 结合所获得的块体材料

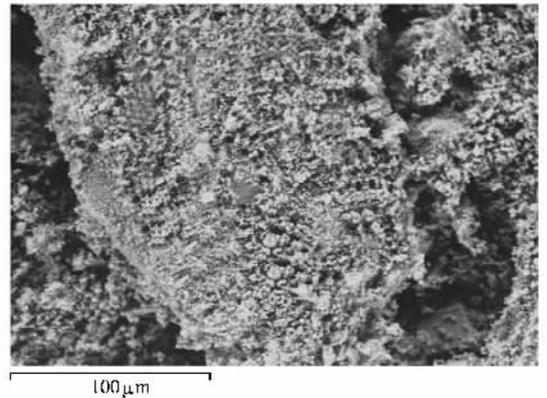


图 2 机械合金化粉料的显微形貌

一方面,在区熔晶体中以第二相存在的 Te 在烧结过程中扩散进入了基体晶格,这一过程同样可降低材料的载流子(空穴)浓度^[8,16]。

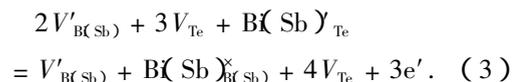


表 1 在 300 K 时各试样的载流子浓度(n)和迁移率(μ , χ 所施加磁场的方向垂直于区熔生长的方向、平行于 HP 及 SPS 制备过程中所施加压力的方向)

	Ingot	1#	2#	3#	4#
$n/(10^{19}/\text{cm}^3)$	0.42	1.5	0.82	0.33	0.62
$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	1860	415	1078	1820	1360

然而,差热分析曲线(DSC)显示,对应于 693 K

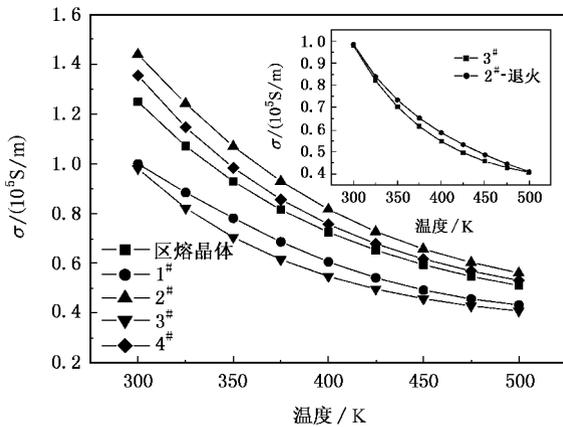


图3 利用不同制备工艺所获得材料的电导率随温度的变化关系

存在一个 Te 熔融挥发的吸热峰,表明在烧结过程中存在一定程度的 Te 挥发现象^[8]. Hyun 等人发现, p 型 Bi-Sb-Te 晶体材料的塞贝克系数随 Te 含量增加而增大,而相应热压材料的塞贝克系数几乎没有变化,这意味着 Te 的含量在烧结过程中发生了变化^[17]. Kim 等人将烧结温度升高至 773 K 时,发现 Te 的百分含量从 59.82% 减小至 57.87%,这些均与本论文所报道的结果一致^[18].而正是因为 Te 的挥发,可以导致 p 型烧结材料的载流子浓度增大.

与相同组成的区熔晶体相比,机械合金化粉料经过烧结以后,由于大量反结构缺陷的存在以及 Te 的挥发而使载流子浓度有所增大,但由于粉料具有很小的初始粒度,在烧结材料中存在大量的晶界散射而使其载流子迁移率显著降低,从而使 1# 的电导率下降幅度较大.采用区熔晶体结合热压法,长达 30 min 的保温过程,一方面会发生 Te 的挥发,这可以提高 p 型碲化铋基材料的载流子(空穴)浓度;但保温过程同时又相当于是一个热处理过程,晶粒生长逐渐趋于完整,且以第二相存在的 Te 不断扩散进入基体晶格,从而使反结构缺陷浓度逐渐降低,导致试样 3# 的载流子浓度减小、电导率降低.我们注意到一个有趣的现象,即试样 3# 的电导率、塞贝克系数及热导率均与将试样 2# 经过退火处理以后的各项参数非常接近,这从实验的角度证实了上述推论.无论是对于区熔晶体还是经过粉碎的粉料,在 SPS 制备过程中虽载流子迁移率均有所降低,但均由于 Te 的挥发占据了主导,从而使试样 2# 和 4# 的载流子浓度增大、电导率提高.

$|\alpha| = k_B/e[\gamma + C - \ln n]$,其中 k_B 为波尔兹曼

常数, e 为电子电量, γ 为散射因子, C 为常数, n 为载流子浓度.与同组成晶体材料相比,试样 1# 的塞贝克系数在 400—500 K 的温度范围内有所增大,其原因是对于利用机械合金化粉料所获得的块体材料,由于存在大量的反结构缺陷,从而使其载流子浓度较大,但多种散射机理的共同作用,使载流子受到的散射很强,因而使其塞贝克系数在较高温度范围内有所提高.对于利用热压法所制备的块体材料,由于其反结构缺陷浓度降低,一方面对载流子的散射作用减小,而另一方面,载流子浓度亦显著降低,从而使试样 3# 的塞贝克系数在整个测量温度范围内均有所增大.试样 2# 和 4# 的塞贝克系数均由于载流子浓度上升而有所减小(图 4).

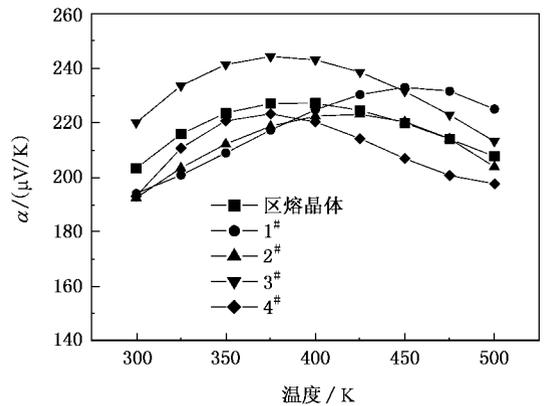


图4 利用不同制备工艺所获得材料的塞贝克系数随温度的变化关系

如图 5(a)所示,同区熔晶体相比,试样 1—4# 的热导率在测量温度范围内均有不同程度的降低.采用将区熔晶体直接 SPS 烧结的方法,所获得试样(4#)的热导率与区熔晶体相比略有降低,这主要是因为引入了少量的晶界散射以及因载流子浓度提高而对声子的散射作用有所增强.对于热压材料(3#),一方面由于 κ_{el} 有所减小,另一方面由于晶界散射作用,从而使 κ 也有较大程度的降低.试样 1# 的热导率降低幅度最大,这主要是因为其晶格热导率大幅度减小.

分别沿平行和垂直于区熔生长的方向以及在制备过程中所施加压力的方向测量了热导率 κ ,其各向异性比值如图 6 所示.试样 2# 和 4# 的各向异性比值与区熔晶体的比较接近;而采用机械合金化结合 SPS 技术所制备的块体材料(1#),其热导率的各向异性很弱,接近于 1.具有理想晶粒取向的碲化铋材料,其热导率沿平行和垂直于基面(001)的各向异

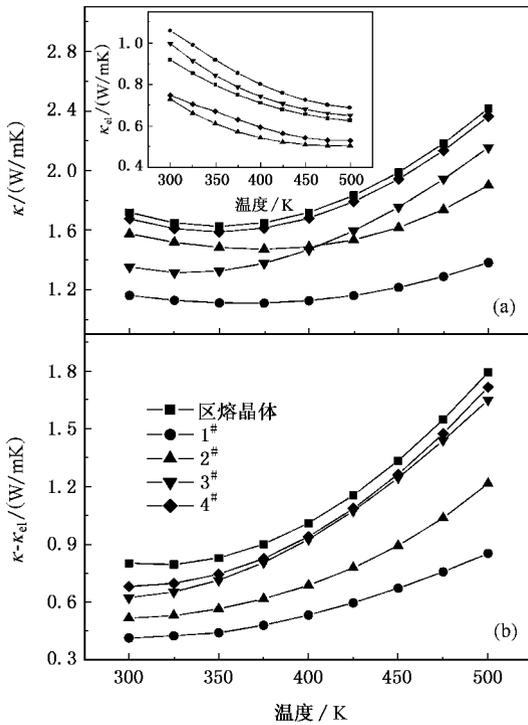


图 5 利用不同制备工艺所获得材料的 (a) 热导率 κ 及电子热导率 κ_{el} (b) 晶格热导率 $\kappa - \kappa_{el}$ 随温度的变化关系

性比值即 κ_{11}/κ_{33} 约为 2^[19]. 热导率的各向异性比值在一定程度上可以反映材料的晶粒取向程度,这也与图 1 所示的 XRD 图谱一致.

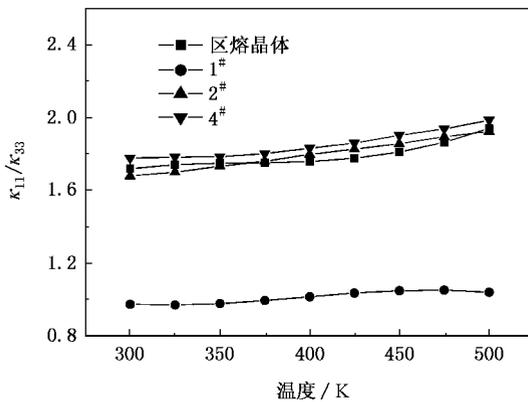


图 6 热导率的各向异性比值 (κ_{11}/κ_{33})

如图 7 所示, 与同组成区熔晶体相比, 利用其他制备方法所获得的块体材料, 其性能优值 ZT 均有不同程度的提高. 采用机械合金化结合 SPS 技术, 尽管材料的晶粒取向程度有所降低, 但这并没有恶化整体的热电性能, 其主要原因是晶粒的细化使晶格热导率降低的幅度甚于载流子迁移率减小的幅度^[20]. 利用区熔法结合 SPS 技术所制备的块体材料, 具有最大的 ZT 值, 约为 1.15.

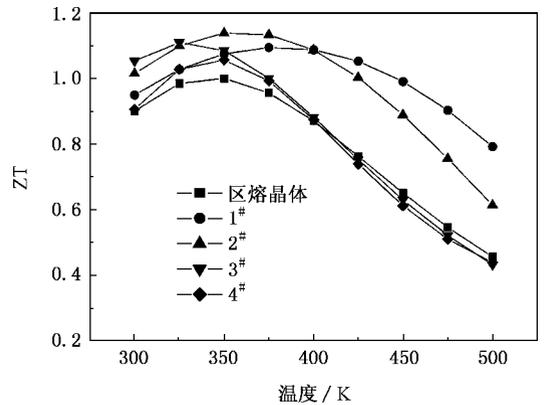


图 7 利用不同制备工艺所获得材料的 ZT 值随温度的变化关系

4. 结 论

利用机械合金化结合 SPS 技术, 由于大量的晶界散射作用而使材料的载流子迁移率显著降低. 采用热压法, 一方面由于 Te 的挥发而提高了 p 型材料的载流子(空穴)浓度, 但在较长时间的保温过程中, 晶粒生长逐渐趋于完整, 反结构缺陷浓度逐渐降低, 且后者对电性能的影响占据了主导, 从而使其载流子浓度减小. 对于区熔晶体和经过粉碎的粉料, 在 SPS 制备过程中由于 Te 的挥发占据主导, 从而使材料的载流子浓度增大. 与相同组成的晶体材料相比, 利用这些制备方法所获得的块体材料, 其性能优值均有不同程度的提高. 采用区熔法结合 SPS 技术, 可获得具有最佳热电性能的块体材料, 其 ZT 值达 1.15.

[1] Gao M, Zhang JS 1996 *Thermoelectric conversion and its applications* (Beijing: Orhance Industry Press) p159 (in Chinese) [高敏, 张景韶 温差电转换及其应用 (北京: 兵器工业出版社) 第 159 页]

[2] Sokolov O B, Skipidarov S Y, Duvankov N I 2000 *J. Crystal Growth* **236** 181

[3] Ettenberg M H, Maddux J R, Taylor P J, Jesser W A, Rosi F D 1997 *J. Crystal Growth* **179** 495

- [4] Jiang J , Chen L D , Yao Q , Bai S Q , Wang Q 2005 *Mater. Chem. Phys.* **92** 39
- [5] Jiang J , Chen L D , Yao Q , Bai S Q , Wang Q 2005 *J. Crystal Growth* **277** 258
- [6] Lü Q , Rong J Y , Zhao L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 (in Chinese) [吕 强、荣剑英、赵 磊等 2005 物理学报 **54** 3321]
- [7] Navratil J , Sary Z , Plechacek T 1996 *Mater Res. Bull.* **31** 1559
- [8] Jiang J , Chen L D , Yao Q , Bai S Q , Wang Q 2005 *Scrip. Mater.* **52** 347
- [9] Jiang J , Chen L D , Bai S Q , Yao Q 2005 *J. Alloy. Comp.* **390** 208
- [10] Imamuddin M , Dupre A 1972 *Phys. Stat. Sol.* **10** 415
- [11] Seo J , Park K , Lee D , Lee C 1998 *Scrip. Mater.* **38** 477
- [12] Horak J , Cermak K , Koudelka L 1986 *J. Phys. Chem. Solids* **47** 805
- [13] Tae S O , Dow B H , Kolomoets N V 2000 *Scrip. Mater.* **42** 849
- [14] Sokolov O B , Skipidarov S , Duvankov N I , Shabumina G 2004 *J. Crystal Growth* **262** 536
- [15] Schultz J M , Mchugh J P , Tiller W A 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2443
- [16] Hyun S S , Heon P H , Dow B H , Jae D S , Dong H L 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 671
- [17] Hyun D B , Oh T S , Hwang J S , Shim J D 2001 *Scrip. Mater.* **44** 455
- [18] Kim K S , Kim I S , Kim T K , Hong S J , Chun B S 2002 *Mater. Sci. Eng.* **B90** 42
- [19] Nolas G S , Sharp J , Goldsmid H J 2001 *Thermoelectrics-basic principles and new materials development* (Springer , New York) p111
- [20] Ioffe A F 1957 *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling* (London Inforesarch)

Effect of preparation methods on thermoelectric properties of p-type Bi₂Te₃-based materials^{*}

Jiang Jun^{1)†} Li Ya-Li¹⁾ Xu Gao-Jie¹⁾ Cui Ping¹⁾ Wu Ting²⁾ Chen Li-Dong²⁾ Wang Gang³⁾

1 \checkmark Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering , Chinese Academy of Sciences , Ningbo 315040 , China)

2 \checkmark Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

3 \checkmark Luoyang Institute of Refractories Research , Luoyang 471039 , China)

(Received 28 July 2006 ; revised manuscript received 29 August 2006)

Abstract

p-type Bi₂Te₃-based thermoelectric materials were fabricated by various methods , such as zone-melting , mechanical alloying , spark plasma sintering (SPS) and hot-pressing . Electrical conductivity (σ) , Seebeck coefficient (α) , and thermal conductivity (κ) were measured in the temperature range of 300—500 K . The influence of the preparation methods on thermoelectric properties was studied . Compared with that of the zone-melted ingot , the figure of merit ZT ($ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$) of those materials fabricated by the other methods mentioned were all increased to some extent . The obtained maximum ZT value was about 1.15 for that fabricated by the combination of zone-melting and spark plasma sintering technique .

Keywords : Bi₂Te₃ , spark plasma sintering , zone-melting , thermoelectric property

PACC : 7220P , 7215J , 8110H , 8120E

^{*} Project supported by the Key Technologies R & D Programme of Zhejiang Province (Grant No. 2006C31031) and China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20060390703) .

[†] E-mail : aseker@163.com