

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 粉体的机械合金化制备 及其放电等离子烧结体的热电输运特性*

张 忻 李 佳 路清梅 张久兴† 刘燕琴

(北京工业大学材料学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

(2007 年 11 月 28 日收到 2008 年 1 月 3 日收到修改稿)

采用机械合金化制备了 n 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金粉体, 对其进行 XRD 分析表明 Bi, Te, Ag, Se 单质粉末经 2 h 球磨后实现了合金化, SEM 分析表明随着机械合金化时间延长粉体颗粒变得均匀、细小, 颗粒尺寸在微米至亚微米数量级. 采用放电等离子烧结制备了块体样品, 研究了合金成分和球磨时间对热电性能的影响. 结果表明材料的热电性能与掺杂元素有密切关系, Ag 有利于提高功率因子和降低晶格热导率, 球磨 10 h 的 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 合金粉末的烧结块体具有最大的功率因子和最低的晶格热导率, 并在 323 K 取得最高 ZT 值 0.52.

关键词: $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金, 机械合金化, 放电等离子烧结, 热电性能

PACC: 7215J, 7220P, 8120

1. 引 言

Bi_2Te_3 基合金是目前室温附近性能最佳的热电转换材料^[1-5], 其晶体结构属三方晶系, 由于其各向异性, 通常采用晶体生长的方法以获得具有理想热电性能的单晶和取向晶体材料^[6,7]. 但由于相邻的 Te 原子层间以较弱的范德华力结合而极易发生解理^[8,9], 较低的机械强度造成材料的加工困难、成品率低, 同时也降低了器件的力学稳定性, 严重影响了其实际应用. 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, 这对于提高热电转换系统的经济性以及微型热电器件的开发、应用具有重要意义.

Ag 作为 Ib 族元素, 最外层轨道有一个 $5s^1$. Bi_2Te_3 化合物中掺杂 Ag 置换合金中的 Bi 原子可以在合金中引入大量的空穴浓度, 且 Ag 元素本身具有良好的导电性, 这对改善本征 Bi_2Te_3 半导体的电导率极具潜力. Se 掺杂可以置换合金中的 Te 原子而使合金中引入大量的自由电子, 因此, 同时掺杂 Ag 和 Se 两种元素可以有效调整载流子浓度, 从而获得合适的载流子浓度来提高功率因子($\alpha^2\sigma$).

机械合金化 (mechanical alloying, MA) 法^[10,11] 制备 Bi_2Te_3 系热电材料能够避免熔融状态下 Bi, Te 等元素的挥发, 最终获得成分均匀、晶粒细小的粉末材料, 晶粒的细化也有利于材料力学性能的提高, 但有关机械合金化法制备 n 型 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 热电材料的研究尚未见报道. 放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 技术是利用脉冲电流直接加热, 具有表面活化作用, 可以实现快速致密化^[12,13]. 这对于制备低熔点、含有挥发性元素的 Bi_2Te_3 基合金具有独特的优势. 本工作拟采用 MA-SPS 工艺制备 n 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 热电材料, 系统研究球磨时间、烧结温度对合金化及热电传输特性的影响.

2. 实 验

采用 Bi (99.9%, 粉末, 以质量计, 下同), Te (99.9%, 粉末), Sb (99.5%, 粉末), Ag (99.9%, 粉末), Se (99.9%, 粉末), 作为起始原料, 按化学式 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 配比称重. 采用硬质合金球和球磨罐, 球料质量比为 20:1, 转速为 500 r/min, 在高纯氮气保护 (O_2 含量小于 10^{-6}) 下球磨 2—10 h.

* 国家自然科学基金 (批准号 50702003) 和北京市教委科技发展项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: Zjiuxing@bjut.edu.cn

球磨后的粉体装入石墨模具,在 420°C 温度下进行 SPS 烧结,其他的烧结条件是:真空中,压力:60 MPa,升温速度 $60\text{--}80^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 $5\text{--}10\text{ min}$. 烧结体的相组成用粉末 X 射线衍射法(DMAX-III B 型, $\text{CuK}\alpha$ 射线,波长 $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$))确定. 电导率 σ 用标准四端子法(日本 ULVAC ZEM-2)在氩气氛下测定. 在 $5\text{--}10\text{ K}$ 的温差 ΔT 下,测定试样的温差热电动势 ΔE ,塞贝克系数 α 根据 $\Delta E\text{--}\Delta T$ 作图得到的斜率确定. 试样的比热容 C_p 和扩散系数 λ 用激光微扰法(日本 ULVAC TC-7000)于真空下测定. 晶格热导率 κ 根据实测的比热容 C_p ,扩散系数 λ 及密度 d ,用 $\kappa = C_p\lambda d$ 计算得到.

3. 结果与讨论

3.1. $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 机械合金化粉体和 SPS 块体的 XRD 分析

图 1 给出了按成分 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 配比的原料 MA(2 h)后粉末以及 SPS 块体的 X 射线衍射图. 从图中可以看出,球磨 2 h 后粉末的衍射峰对应的主要物相为 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 相,由此可见,球磨 2 h 可以实现合金化. 从图中标出的主要衍射峰的晶面指数还可以看出,它们所对应的 2θ 角与 JCPDS 15-0863 标准给出的二元 Bi_2Te_3 化合物衍射角基本重合,说明名义成分为 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 混合粉末机械合金化后的产物也属于斜方晶格点阵晶系, $R\bar{3}m$ 空间群. SPS 烧结后的衍射峰峰形变窄,这说明晶体化程度增强,这与下文机械合金化粉体 SPS 后样品的扫描电镜照片的分析一致.

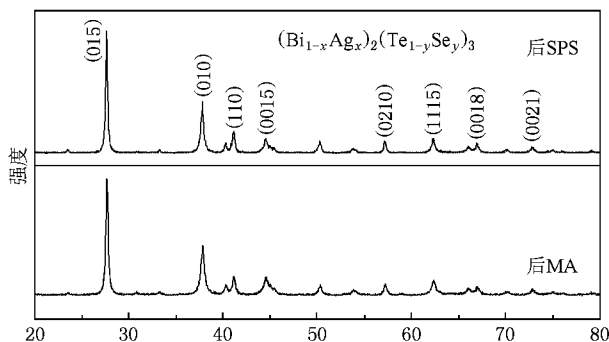


图 1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金化粉体和 SPS 后样品的 X 射线衍射图

3.2. SEM 观察

3.2.1. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 机械合金化粉体的 SEM 观察

粉体的 SEM 试样使用丙酮溶液作为分散剂制成浓度适宜的悬浊液待用. 图 2(a)和(b)分别为球磨 2 h, 10 h 的合金化粉体的 SEM 照片. 从图 2(a) 可以看到大量 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ 的微小晶粒, 图中较大的颗粒是很多细小晶粒的团聚体. 经 10 h 合金化后的粉末与 2 h 的相比, 颗粒尺寸明显减小, 可以看到大量亚微米级别的晶粒, 且更加均匀. 从图中还可以看出, 颗粒形状不规则, 并有许多小颗粒吸附于大颗粒表面. 细小的晶粒提供了大量的表面, 加上球磨过程中产生的大量晶格畸变, 能够促进合金粉末的烧结.

3.2.2. $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 机械合金化 SPS 样品的 SEM 观察

图 3(a)和(b)分别为球磨 2 h, 10 h 粉体 SPS 烧结后试样的纵端口 SEM 照片. 从图中可以看出烧结

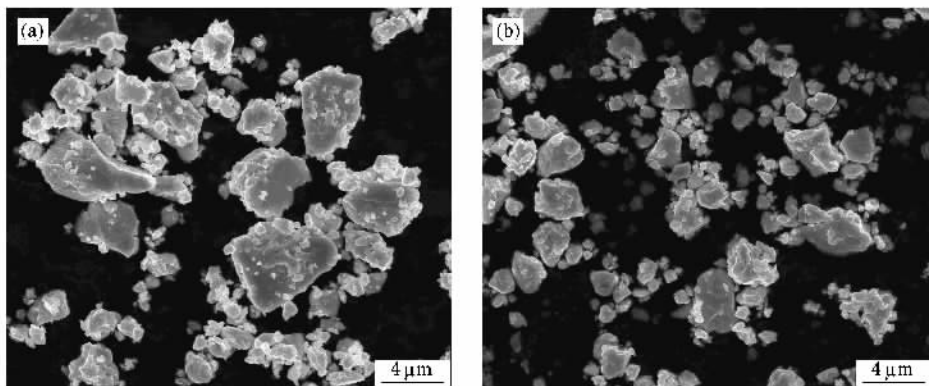


图 2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 机械合金化粉体的 SEM 照片

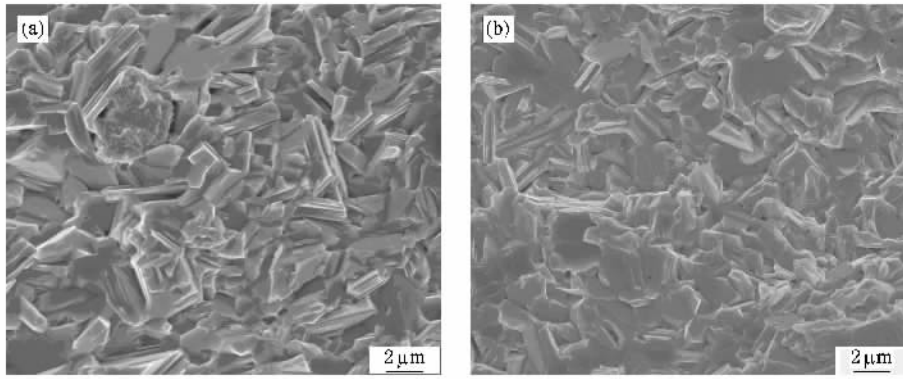


图3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 机械合金化粉体 SPS 烧结后的 SEM 照片

后材料中存在大量 1—2 μm 的微小晶粒以及由很多细小晶粒组成的团聚. 烧结后的晶粒并没有明显长大, 说明 SPS 可以有效控制晶粒的生长.

3.3. 热电性能分析

图 4 给出了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金试样的电导率与球磨时间及温度的关系图. 从图中可以看出, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样的电导率均随球磨时间的延长而降低, 这是因为对于非本征半导体, 其电导率可以表示为^[8] $\sigma = pq\mu$, 式中 p 为载流子浓度, q 为载流子电量, μ 为载流子迁移率. 随着球磨时间从 2 h 延长到 10 h, 合金块体晶粒的粒度逐渐减小, 并有些晶粒的尺度从微米级别减小亚微米级别, 材料中的表面与界面的体积分数随之增大, 晶界大幅度增加, 从而降低了载流子的迁移率, 使电导率下降. 并且, 试样的电导率随温度的升高略呈下降趋势, 在室温 (300 K) 时电导率最高. 这可能是因为在中低温区域本征激发尚未开始, 载流子浓度基本不变, 而随着温度升高散射增强, 迁移率下降, 因此电导率下降.

从图中还可以看出 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样的电导率要低于 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样. 通常, 在 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 化合物中, Bi 的离子价为 +3 价^[6], 而 Ag 的离子价态认为是 +1 价, 因此, Bi 被 Ag 置换时, 一个 Ag 原子向结构提供 1 个电子, 这就使得结构中电子不足, 空穴浓度增加, 而 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 化合物为电子导电, 因此 Ag 置换 Bi 后, $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样的电导率降低. 这也说明 Ag 元素占据了 Bi 元素的位置起受主作用.

图 5 给出了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金试样的 Seebeck 系数与球磨时间及温度的关系图. 从图

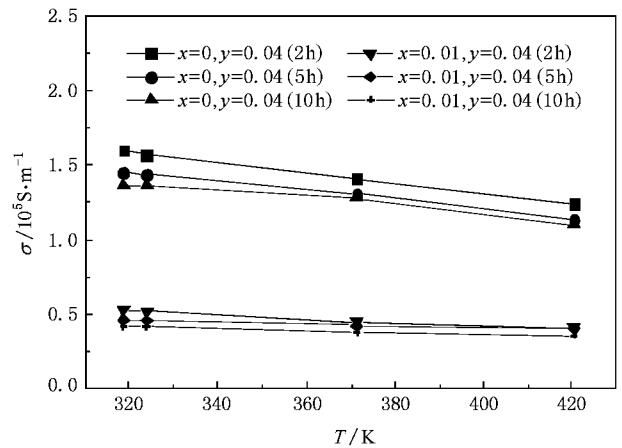


图4 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 化合物的电导率与球磨时间及温度的关系

中可以看出 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样的 Seebeck 系数的绝对值均随球磨时间的延长而增大, 这是因为随着合金化时间的延长, 块体试样的晶粒度逐渐减小, 晶界大幅度增加, 载流子的迁移率降低, 导致载流子浓度降低, Seebeck 系数的绝对值随之增大.

从图中还可以看出 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样的 Seebeck 系数的绝对值要高于 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ 试样. 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^[14], 即 $\alpha \approx \gamma - \ln n_c$, 其中 γ 为散射因子, n_c 为载流子浓度. 可见散射因子和载流子浓度对 Seebeck 系数的作用相反. 对于 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金, Ag 掺杂导致载流子浓度降低, 有利于 Seebeck 系数的增大. 同时 Ag 掺杂可以引入晶格畸变, 使得晶体缺陷、离化杂质离子散射等增大, 表现为散射因子 γ 增大. 因此 Ag 掺杂

有利于 Seebeck 系数的提高。

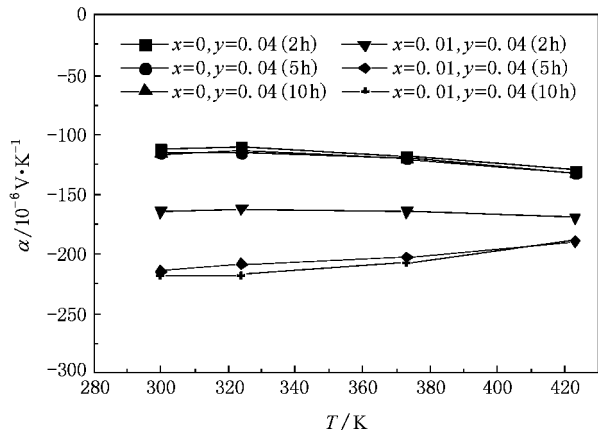


图5 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 化合物的 Seebeck 系数与球磨时间及温度的关系

图6为($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 合金试样的功率因子($\alpha^2\sigma$)与球磨时间及温度的关系图。由图可见 Ag 掺杂有利于功率因子的提高,并且所有试样的功率因子都随温度的升高而降低,并在室温附近取得最大值。这主要是由电导率和 Seebeck 系数的变化引起的。其中($\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01}$) $_2$ ($\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$) $_3$ 试样具有最大的功率因子为 $2.5 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由此可见,掺杂 Ag 以后,在室温下($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 合金的电学性能得到明显改善,这对提高室温附近的综合热电性能将起到关键作用。

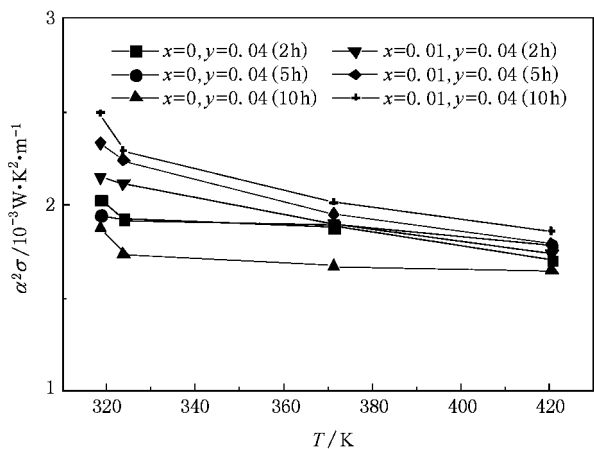


图6 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 化合物的功率因子与球磨时间及温度的关系

为了讨论 Ag 掺杂以及球磨时间对声子散射及晶格热导率的影响,采用 Wiedemann-Franz 定律,即 $\kappa_c = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数, σ 为电导率, T 为绝对温

度)估算了热导率的载流子部分,洛伦兹常数 L 根据文献^[15]取 $2 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ 。热导率和电导率用实测数据 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 化合物的晶格热导率 κ_L 是从实测的热导率 κ 中减去载流子热导率 κ_c 得到。图7给出了依据上述各式计算得到的部分试样的晶格热导率 κ_L 。由图可见,随着球磨时间的延长,晶格热导率呈下降趋势。这是因为随着合金化时间的延长,块体试样的晶粒度逐渐减小,晶界大幅度增加,声子散射增强。还可以看出, Ag 的掺杂有利于进一步降低晶格热导率,这是因为 Ag 掺杂可以引入晶格畸变,使得晶体缺陷、离子杂质离子散射等增强,增大了对声子的散射作用,从而降低晶格热导率。由上述热电性能实测数据,根据公式 $ZT = (\alpha^2\sigma/\kappa)$ 计算得到 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 。球磨 10 h 的 ($\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01}$) $_2$ ($\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$) $_3$ 样品在 323 K 时具有最高的 ZT 值 0.52。

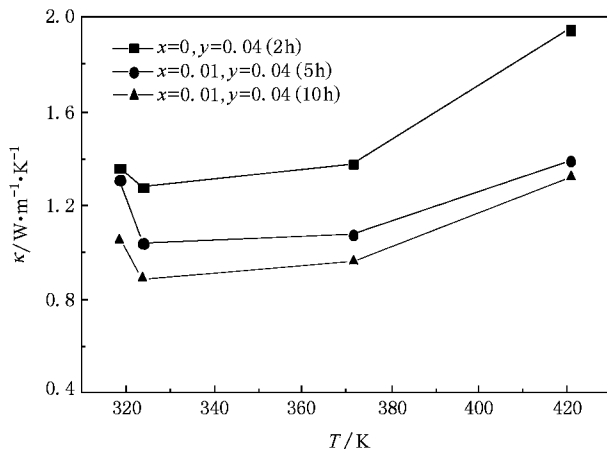


图7 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 化合物的晶格热导率与球磨时间及温度的关系

4. 结 论

首先采用机械合金化法成功制备了($\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_2$ ($\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$) $_3$ 粉体材料,颗粒尺寸在微米至亚微米尺度范围。在此基础上采用 SPS 烧结法制备了合金块体材料,研究了合金成分和温度对热电性能的影响。研究表明,材料的热电性能与掺杂元素有密切关系, Ag 有利于提高功率因子和降低晶格热导率,球磨 10 h 的 ($\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01}$) $_2$ ($\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$) $_3$ 合金粉末的烧结块体具有最大的功率因子和最低的晶格热导率,并在 323 K 取得最高 ZT 值 0.52。

- [1] Ahmed S A , Ibrahim E M M , Saleh S A 2006 *J. Appl. phys. A : Mater. Sci. Proc.* **85** 177
- [2] Jiang J , Xu G J , Cui P , Chen L D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4849 (in Chinese) [蒋 俊、许高杰、崔 平、陈立东 2006 物理学报 **55** 4849]
- [3] Zhao X B , Ji X H , Zhang Y H , Zhu T J , Tu J P , Zhang X B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 062111
- [4] Hu J M , Xin J B , Liu Q , Wang Y Y , Rong J Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4843 (in Chinese) [胡建民、信江波、吕 强、王月媛、荣剑英 2006 物理学报 **55** 4843]
- [5] Tang X F , Xie W J , Li H , Zhao W Y , Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102
- [6] Ferhat M , Brun G , Tedenac J C , Nouaoura M , Lassabatere L 1996 *J. Cryst. Growth* **167** 122
- [7] Carle M , Caillat T , Lahalle-Gravier C , Scherrer S , Scherrer H 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 195
- [8] Hyun D B , Hwang J S , Oh T S , Shim J D , Kolomoets N V 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1039
- [9] Gao M , Zhang J S , Roer D M 1996 *Thermoelectric changes and their applications* (Beijing :publishing House of Ordnance Industry) , p32 (in Chinese) [高 敏、张景韶、Roer D M 1996 温差电转换及其应用(北京 :兵器工业出版社)第 32 页]
- [10] Gope R G , Penn A W 1968 *J. Mater. Sci.* **3** 103
- [11] Yingyot A U L , Gracious N , Altan T 2004 *J. Mater. Proc. Technology* **146** 137
- [12] Liu W S , Zhang B P , Li J F , Liu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 465 (in Chinese) [刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2006 物理学报 **55** 465]
- [13] Zhang J X , Liu K G , Zhou M L 2002 *Powder Metallurgy Technology* **20** 129 (in Chinese) [张久兴、刘科高、周美玲 2002 粉末冶金技术 **20** 129]
- [14] Zhang X , Zhang J X , Lu Q M , Liu Y Q 2005 *J. Japan. Metals.* **69** 497
- [15] Caillat H , Borshchevsky A , Fleurial J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442

Mechanical alloying synthesis of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ powder and thermoelectric properties of its bulk materials prepared by spark plasma sintering^{*}

Zhang Xin Li Jia Lu Qing-Mei Zhang Jiu-Xing[†] Liu Yan-Qin

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Technology ,

The Key Laboratory of Advanced Functional Materials , Ministry of Education , Beijing 100022 , China)

(Received 28 November 2007 ; revised manuscript received 3 January 2008)

Abstract

The powders of n-type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ thermoelectric materials were synthesized by mechanical alloying and consolidated by spark plasma sintering. The milled powders were investigated by XRD and SEM , which shows that the pure Bi , Te , Ag and Se particles were alloyed after milling for 2 h. With the increase of the time of mechanical alloying , the size of the powder grains decreases to about 1—0.5 μm . The effects of the doped elements on the thermoelectric properties have been studied. It was found that Ag can improve the power factor and decrease the lattice thermal conductivity , the compound $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ag}_{0.01})_2(\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_3$ after milling for 10 h possesses the highest value of the power factor and minimum thermal conductivity , which results in the highest value of ZT of 0.52 at 323 K.

Keywords : $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ alloys , mechanical alloying , spark plasma sintering , thermoelectric properties

PACC : 7215J , 7220P , 8120

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702003) and the Project funded by Beijing Municipal Commission of Education.

[†] Corresponding author. E-mail : Zjiuxing@bjut.edu.cn