

纳米结构碲化铋合金的制备及电热输运特性*

张忻[†] 马旭颐 张飞鹏 武鹏旭 路清梅 刘燕琴 张久兴

(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 100124)

(2011年5月13日收到; 2011年6月21日收到修改稿)

采用惰性气体保护蒸发-冷凝法制备了纳米 Bi 及 Te 粉末, 结合机械合金化和放电等离子烧结技术, 在不同烧结温度下制备出了单一物相且具有纳米层状结构及孪晶亚结构的 n 型 Bi_2Te_3 块体材料, 并系统研究了块体材料的晶粒尺度、微结构及其对电热传输特性的影响. SEM, TEM 分析结果表明, 以纳米粉末为原料, 通过有效控制工艺条件, 可以制备出具有纳米层状结构 Bi_2Te_3 合金块体材料, 同时纳米层状结构中存在孪晶亚结构; 热电性能测试结果表明, 具有纳米层状结构及孪晶亚结构的块体试样与粗晶材料相比, 热导率大幅度降低, 在 423 K 附近, 热导率由粗晶材料的 1.80 W/mK 降至 1.19 W/mK, 晶格热导率从 1.16 W/mK 降至 0.61 W/mK, 表明纳米层状结构与孪晶亚结构共存, 有利于进一步提高声子散射, 降低晶格热导率. 其中在 693 K 放电等离子烧结后的试样于 423K 附近取得最大值的无量纲热电优值 (ZT), 达到 0.74.

关键词: 碲化铋合金, 尺度效应, 热导率, 热电性能

PACS: 72.15.Eb, 72.15.-v, 73.22.-f, 65.80.+n

1 引言

热电材料是一种绿色能源材料, 主要用于太阳能发电、工业余热发电、太空新能源和制冷等方面. 由其制备的热电转换器件具有无振动、无噪声、无泄漏、体积小、重量轻、对环境无任何污染等优点, 可广泛应用于军用发电机、汽车尾气发电机、工业废(气)热发电等领域, 是一类极具应用潜力的环境友好能源材料^[1-4]. 热电材料性能通常用无量纲热电优值 ZT 来表征: $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$, 式中 α 是塞贝克系数, σ 是电导率, κ 是热导率, T 是使用温度. 要获得高的热电转换效率, 要求材料的 ZT 值大, 因此实际应用的热电材料要具有大的塞贝克系数、高的电导率及低的热导率. Bi_2Te_3 基热电材料是室温下性能最好的热电材料^[5], 也是研究最早的热电材料之一, 但其最大 ZT 值仍一直徘徊在 1 左右, 而且材料的机械性能差, 不利于材料的加工和器件的制备^[2]. 如能进一步优化 Bi_2Te_3 基热电材料电性能和提高机械性能必将扩大其应

用的范围和领域.

理论和实践都已证明材料结构的纳米化是提高材料热电性能的有效途径之一. 近年来, 在多晶碲化铋基块体热电材料结构纳米化方面的研究取得了突破性的进展, Zhao 等^[6] 通过水热法制得了平均粒径为 15—20 nm 的纳米颗粒, 并且制得了长度约 10 μm , 直径小于 100 nm 的 Bi_2Te_3 纳米管, 将该纳米管作为添加剂混合到熔炼的 Bi_2Te_3 基材料中形成纳米复合结构, 使材料的最高 ZT 值达到 1.2. Tang 等^[5,7] 采用熔融甩带和放电等离子烧结相结合的方法制得了具有层状纳米结构的 p 型 Bi_2Te_3 和 n 型 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 块体热电材料, 材料的最高 ZT 值分别达到 1.35 和 0.96. 以上研究结果表明结构纳米化是改善碲化铋基多晶块体热电材料性能的有效方法, 但关于碲化铋基块体热电材料结构的纳米化对其电子能带结构、热电性能的影响规律尚未见报道. 在前期工作基础上, 利用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 技术具有表面活化作用, 可快速实现致密化^[8], 在制备

* 国家自然科学基金 (批准号: 50801002), 北京市自然科学基金 (批准号: 2112007) 及北京市属高校人才强教计划资助项目 (批准号: PHR20110812) 资助的课题.

[†] E-mail: zhxin@bjut.edu.cn

低熔点、含有挥发性元素的 Bi_2Te_3 基合金的独特优势,而且可以提高材料的机械性能.本研究采用惰性气体保护蒸发-冷凝与机械合金化及放电等离子烧结相结合的新工艺制备晶粒尺寸可控、具有纳米结构的碲化铋块体材料,并系统研究晶粒尺度对电热输运特性的影响规律.

2 实验方法

以纯度为 99.9%(质量分数, wt%) 的铋锭及纯度 99.99%(质量分数, wt%) 的碲锭(购自北京钢铁研究总院)为起始原料,先用惰性气体蒸发-冷凝法(自制金属纳米粉制备炉)分别制备出纳米 Bi, Te 粉末,随后在高纯氩气(氧含量小于 0.5 ppm)保护的手套箱中将制备出的 Bi 粉及 Te 粉按摩尔比 2:3 称料,放入 WC 球磨罐中密封后进行机械合金化.球磨机转速为 400 r/min,球料质量比为 20:1,球磨时间为 3 h.然后将得到的粉体装入 $\phi 20 \times 40$ 的石墨模具进行 SPS 烧结,SPS 烧结条件是:烧结温度分别为 663—723 K,保温 5—10 min,烧结及保温时压力恒定为 30 MPa,烧结气氛:真空.借助 X 射线衍射法(DMAX-III B 型, $\text{Cu } K_\alpha$ 射线波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 确定试样的物相组成,FEI NANOSEM 200 型扫描电子显微镜(SEM)和 Rigaku TECNAI 20 型透射电镜(TEM)观察了微观组织相貌.电导率 σ 用标准四端子法(日本 UL-VAC ZEM-2)在氩气气氛下测定.在 30—40 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 $\Delta E-\Delta T$ 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 UL-VAC TC-7000)于真空下测定,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 实验结果

3.1 纳米 Bi 粉和 Te 粉的制备

在惰气保护蒸发-冷凝制备纳米粉体过程中,粉末的粒径受到腔体气氛压力、工作电流、工作电压、气氛种类等因素影响,其中反应温度和反应物的过饱和度是影响成核速率的主要因素,所以通过有效控制工艺参数可以实现粉末粒径的调控^[9].在制备纳米 Bi 粉末过程中,选用高纯氩气作为工作气氛,充气压力为 5—30 kPa,工作电流恒定为 150 A.制得粉末粒径在 30—100 nm.在制备纳米 Te 粉末时,在相同的工作气氛下,当电流恒定为 50 A 时,粉末粒径在 50—100 nm.图 1 给出了两种纳米粉末的透射照片,从图中可以看出由惰性气体蒸发-冷凝法制备的纳米 Bi(图 1(a)) 粉末和 Te(图 1(b)) 粉末基本呈球形.这是因为加载直流电源后,两电极之间形成稳定的电弧,电弧之间的温度明显升高,将固态的金属材料加热使之部分变成熔融的液态金属,在较高的温度下,熔融的液态金属开始气化变为金属蒸气.金属蒸气与对流的惰性气体中的原子发生碰撞,逐渐丧失动能,高的过饱和蒸气由此而产生,这就导致了金属粒子的均质形核-单分散核析出.

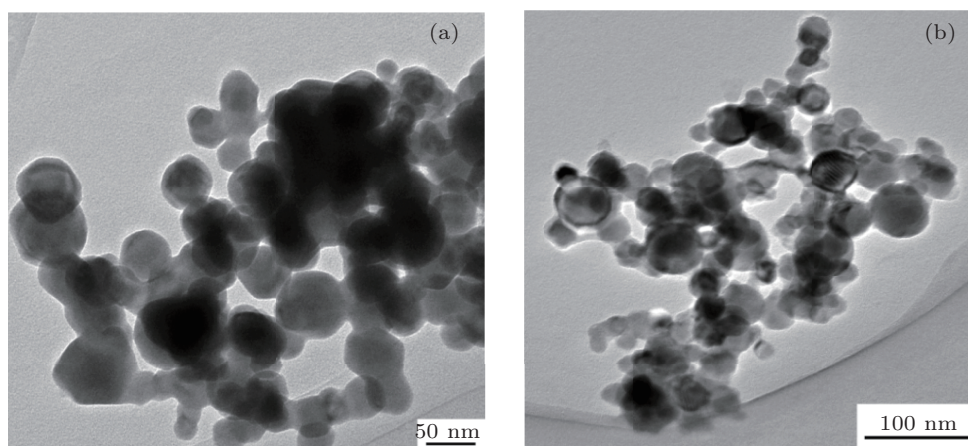


图 1 纳米粉末的 TEM 照片 (a) Bi 纳米粉末; (b) Te 纳米粉末

3.2 物相组成和微观结构

图 2 给出了纳米 Bi, Te 粉末经合金化后以及在不同温度下 SPS 烧结块体的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, MA 后的粉末及烧结后的块体均由单一 Bi_2Te_3 相组成. 但烧结试样的衍射峰较 MA 粉末的衍射峰形尖锐, 且随着烧结温度的升高, 衍射峰强度增加. 这表明烧结温度的提高有利于材料的晶粒长大和反应进一步完全.

图 3(a), (b) 分别给出了采用纳米 Bi, Te 粉末 MA 后在 693 K SPS 块体试样以及采用粒度为 100 目的 Bi, Te 粉末以相同的制备工艺烧结试样的断口 SEM 照片. 从图中可以看出采用纳米粉末为原料的烧结块体的颗粒尺度较粗晶粉末原料的烧结块体有了明显的细化. 在观察不同温度下烧结试样的组织结构时还发现, 随着烧结温度升高, 致密化程度进一步提高 (阿基米德法测试相对密度: 663 K 烧结, 85.8%; 693K 烧结, 97.8%; 723 K 烧结, 98.1%). 通过对图 3 (b) 中的层片状组织进一步放大观察, 可以观察到该层片状组织内是由层厚约

为 70—90 nm 的纳米层状亚结构组织构成, 且纳米层状结构组织在垂直于 SPS 压力方向偏多, 这也证明在 SPS 过程有利于形成局部择优取向组织结构. 并且, 纳米层状组织结构可以提高面内电导率, 增大面间电阻, 降低面间热导率, 从而有利于提高烧结试样的热电性能.

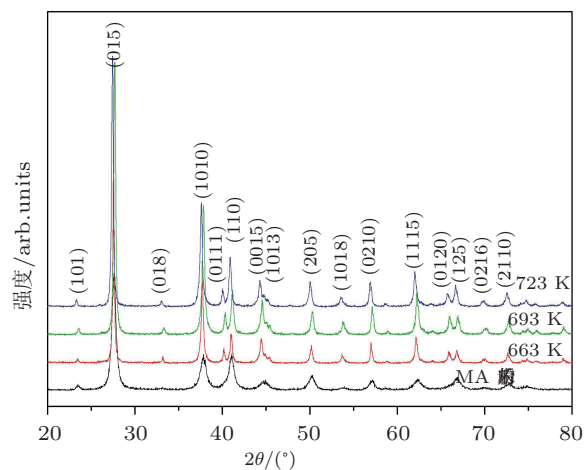


图 2 MA 3 h 后粉体及 SPS 块体的 X 射线衍射图谱

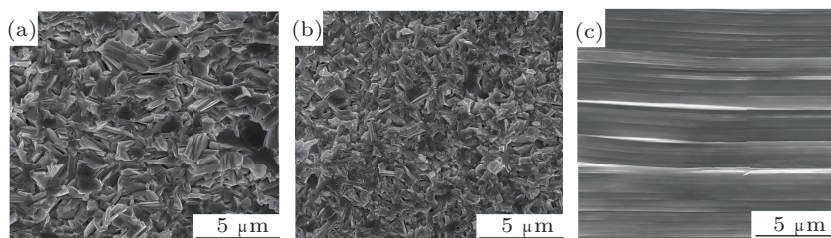


图 3 合金化粉末 SPS 后块体的 SEM 照片 (a) 纳米粉末为初始原料; (b) 100 目粗粉为原料; (c) 层片结构的局部放大

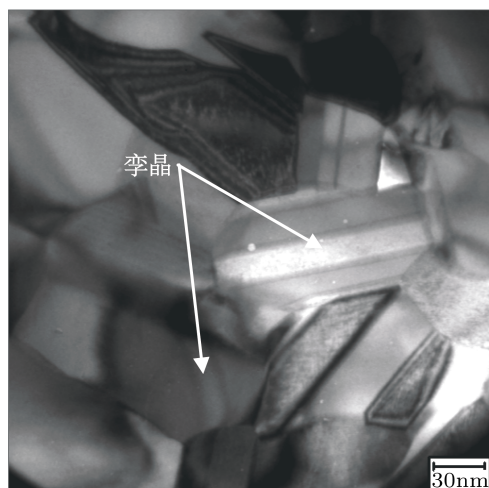


图 4 纳米原料合金化后 SPS 烧结试样的 TEM 照片

图 4 给出的是在 693 K 烧结试样的 TEM 照片明场像, 从图中可以观察到粒径约为 40—100 nm 左右的晶粒, 同时还可以发现在烧结试样中具有典型的孪晶生长亚结构, 这是由于 Bi_2Te_3 为六面体层状结构, 并且其对称性较低, 塑性形变中的滑移不易进行, 所以孪生就表现为塑性形变的主要方式. 机械合金化过程中反复的塑性变形和冷焊过程会在晶粒内部蓄积大量的应力. 在放电等离子烧结过程中, 一方面升温速度较快, 导致晶粒内部产生热应力; 另外在烧结过程中, 压力的施加会导致晶粒内部某些晶面发生位错. 在应力和压力的共同作用下, 晶粒内部形成强大的应力场, 使某些晶面产生错位, 致使孪晶亚结构出现.

3.3 热电性能

3.3.1 电输运特性

为了研究晶粒尺度对热电传输特性的影响,在热电性能结果中同时给出了采用粗晶原料在 693 K SPS 烧结后块体材料(以下简称“粗晶试样”)的热电性能与温度的关系.图 5 给出了在不同温度 SPS 烧结后块体试样的电阻率与温度的关系,从图中可以看出,所有试样的电阻率均随温度的升高而增加,呈明显的金属传输特性.与粗晶块体相比,纳米粉合成的具有纳米结构的块体试样具有较大的电阻率,这可能是由于晶粒的细化使晶界增加,载流子遭到散射的概率也随之增加,从而使载流子的平均自由程、平均自由时间以及平均运动速度下降,导致电阻率升高.而烧结温度为 663 K 时,电阻率比较高,可能是由烧结温度过低,其晶化不完全和烧结不致密所引起.文中得到的最大电阻率值高于文献报道的采用区域熔炼和 SPS 烧结制备的 n 型 Bi-Se-Te 合金,这主要是因为本研究以纳米粉末为原料,结合 MA 和 SPS 制备的块体的晶粒尺度(1 μm)远远小于文献的 100 μm ^[10],细小晶粒引入的大量晶界以及纳米层状亚结构和孪晶组织增加了材料的电阻率.

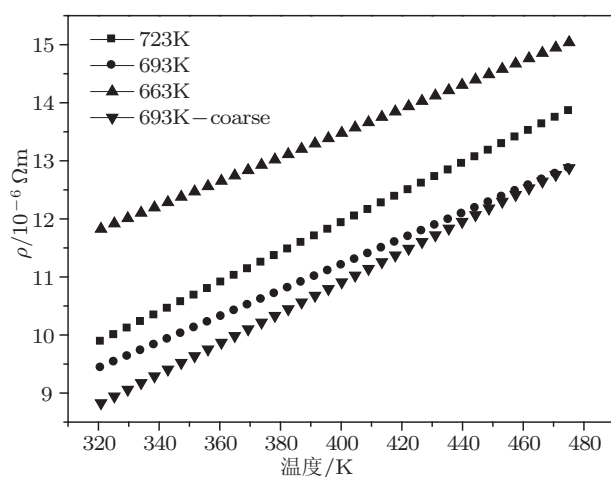


图 5 烧结试样的电阻率与温度的关系

图 6 给出了在不同温度 SPS 烧结后试样的 Seebeck 系数 α 与温度的关系.从图中可以看出,所有样品的 Seebeck 系数均为负值,表明呈 n 型电传输特性.而所有样品的 Seebeck 系数的变化趋势均相同,即随着测试温度的提高其绝对值不断增加,当测试温度为 423 K 附近达到最大值,而后随着测试温度的进一步提高 Seebeck 系数又逐渐下降.这是因为 Bi₂Te₃ 材料为窄带半导体,其能隙较

小,在测试温度为 423 K 时发生了本征激发使得载流子浓度增加,从而导致了 Seebeck 系数的减小.当烧结温度从 663 K 提高到 723 K 时,Seebeck 系数逐渐增大,在 423 K 获得了最大值,达到 $-163 \mu\text{V}/\text{K}$.从图中还可以看出,粗晶试样的 Seebeck 系数的绝对值要低于其他试样,这是由于其晶粒尺度大,晶粒间的散射作用减弱,散射因子减小.而材料的 Seebeck 系数是由散射因子和载流子浓度共同决定^[11],即 $\alpha \approx \gamma - \ln n_c$,其中 γ 为散射因子, n_c 为载流子浓度.所以散射因子的减小会导致 Seebeck 系数的绝对值减小.

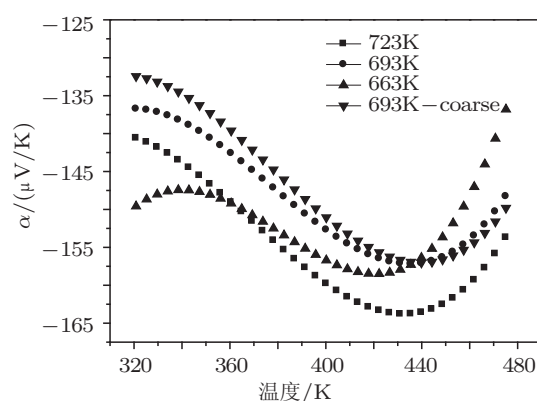


图 6 烧结试样的 Seebeck 系数与温度的关系

3.3.2 热传导特性

为了讨论烧结试样的晶粒尺度对声子散射及晶格热导率的影响,采用 Wiedemann-Franz 定律,即 $\kappa_e = L\sigma T$ (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^[10]取 $2 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$.热导率和电导率用实测数据, Bi₂Te₃ 合金试样的晶格热导率 κ_L 是从实测的热导率 κ 中减去载流子热导率 κ_e 得到.图 7 给出了在不同温度烧结后试样的热导率 κ 及晶格热导率 κ_L 与温度的关系.由图可见,粗晶块体试样的热导率要明显低于具有纳米结构块体试样的热导率.以 693 K 烧结块体为例,在测试温度 423 K 附近时,热导率由粗晶材料的 1.80 W/mK 降至 1.19 W/mK,晶格热导率从 1.16 W/mK 降至 0.61 W/mK.这可能是由于晶粒尺寸的减小使得晶粒边界大量增加,从而增强了声子的散射,降低了热导率.而且,在纳米层状结构内部同时存在的孪晶亚结构,也有利于进一步提高声子散射,降低晶格热导率.文中得到的最低晶格热导率要低于文献^[10]的报道值,这主要是由于本研究所得到的块体材料具有晶粒尺度小,且含有纳米

层状结构和孪晶组织共存的微结构增强了对声子的散射作用.

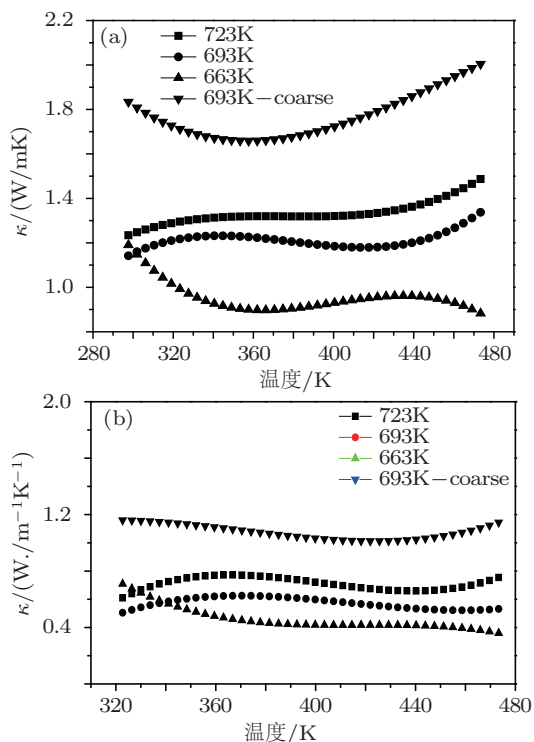


图7 不同温度烧结试样的热导率及晶格热导率与温度的关系 (a) 热导率; (b) 晶格热导率

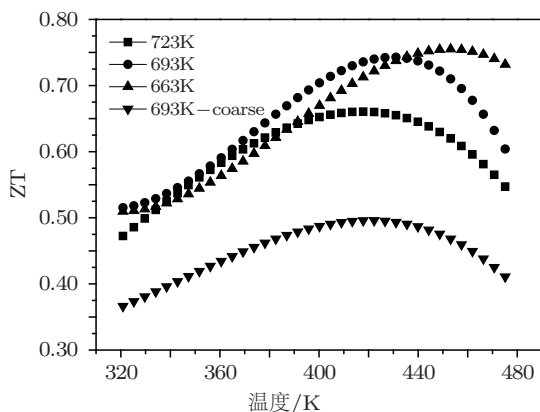


图8 不同温度烧结试样的 ZT 值与温度的关系

3.3.3 无量纲热电优值 ZT

由上述热电性能实测数据, 根据公式 $ZT = (\alpha^2 \rho \kappa) T$ 计算得到 Bi_2Te_3 合金试样的无量纲热电性能指数 ZT, 如图 8 所示. 由图可以看出, 所有样品均在 423 K 温度附近取得最大 ZT 值, 并且, 在 693 K 烧结试样具有较低的热导率和较高的 Seebeck 系数而具有最大的 ZT 值, 达到 0.74, 较该温度下烧结的粗晶块体材料有了较大的增幅, 增幅达到 51%. 本文中获得的得到的最大 ZT 值的温度与文献 [10] 和 [13] 的报道值相比, 向高温方向偏移, 这是由于本研究中所得到的最大 Seebeck 系数向高温方向移动所致. 由此可以看出, 通过调控合金的微观组织结构以及控制制备工艺是可以达到优化合金热电性能的目的.

4 结论

采用惰性气体保护蒸发-冷凝法制备了纳米 Bi 及 Te 粉末, 结合机械合金化和放电等离子烧结技术, 在 663—723 K 温度范围内合成了 n 型 Bi_2Te_3 块体材料, 并系统研究了晶粒尺度对电热输运特性的影响规律, 得到如下主要结论:

1. 采用纳米粉末为原料在不同烧结温度下制备出了具有纳米层状结构及孪晶亚结构的块体材料. 纳米层状结构及孪晶亚结构的形成, 将有利于进一步提高声子散射, 降低晶格热导率.

2. 具有纳米层状结构的 Bi_2Te_3 合金随着烧结温度的升高, 试样的电阻率下降, 赛贝克系数绝对值减小, 热导率增加.

3. 具有纳米层状结构及孪晶亚结构的 Bi_2Te_3 合金的热导率较粗晶材料相比, 电输运性能变化不大, 热导率大幅降低, 并且 693 K 烧结试样在 423 K 附近取得最大 ZT 值 0.74.

- [1] Ahmed S A, Ibrahim E M M, Saleh S A 2006 *J. App. Phys. A: Mater. Sci. Pro.* **85** 177
- [2] 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]
- [3] Cuie J L, Xiu W J, Mao L D, Ying P Z, Jiang J, Qian X 2007 *J. Solid Sotae Chem.* **180** 1159
- [4] Ferhat M, Brun G, Tedenac J C, Nouaoura M, Lassabatere L 1996 *J. Ciyst. Growth* **167** 122
- [5] Wang S Y, Xie W J, Li H, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8927 (in Chinese) [王善禹, 谢文杰, 李涵, 唐新峰 2010 物理学报 **59** 8927]
- [6] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, Zhu T J, Tu J P, Zhang X B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 062111
- [7] Tang X F, Xie W J, Li H, Zhao W Y, Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102
- [8] Zhang X, Lu Q M, Wang L 2010 *J. Electr. Mater.* **39** 1413
- [9] Song X Y, Zhang J X, Yue M 2006 *Adv. Mater.* **18** 1210
- [10] Jiang J, Chen L D, Bai S Q 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 334
- [11] Zhang X, Zhang J X, Lu Q M, Liu Y Q 2005 *J. Japan. Metals* **69** 497
- [12] Caillat H, Borshchevsky A, Fleurial J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442
- [13] Poudel B, Hao Q, Ma Y 2008 *Science* **320** 634

Synthesis and thermoelectric properties of nanostructured bismuth telluride alloys*

Zhang Xin[†] Ma Xu-Yi Zhang Fei-Peng Wu Peng-Xu Lu Qing-Mei
Liu Yan-Qin Zhang Jiu-Xing

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials of China Education Ministry, Beijing University of Technology, College of Materials Science and Engineering, Beijing 100022, China)

(Received 13 May 2011; revised manuscript received 21 June 2011)

Abstract

The Bi and the Te nano-powders are prepared by inert gas protected evaporation-condensation method; the n-type Bi₂Te₃ bulk materials with nano-layer and twin crystallite sub-structures are then synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering technique. The effects of grain size and microstructure on thermoelectric property are also systematically studied. The SEM and the TEM analyses show that the nano-layered Bi₂Te₃ bulk materials with twin crystallite sub-structures could be fabricated by controlling the preparing procedures. The thermoelectric property result shows that the thermal conductivity is lowered compared with that of bulk material of coarse-grained starting powders. The thermal conductivity decreases from 1.80 W/mK to 1.19 W/mK at 423 K, the lattice thermal conductivity decreases from 1.16 W/mK to 0.61 W/mK at 423 K, indicating that the phonon scattering could be enhanced due to the coexistence of nano-layer and twin crystallite sub-structures, leading to reduced phonon thermal conductivity. The dimensionless figure of merit ZT reaches 0.74 at 423 K for bulk materials sintered at 693 K.

Keywords: Bi₂Te₃ alloy, size effect, thermoelectric conductivity, thermoelectric properties

PACS: 72.15.Eb, 72.15.-v, 73.22.-f, 65.80.+n

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50801002), the Beijing Municipal Natural Science Foundation (Grant No. 2112007), and the Funding Project for Academic Human Resources Development in Institutions of Higher Learning Under the Jurisdiction of Beijing Municipality (Grant No. PHR20110812).

[†] E-mail: zhxin@bjut.edu.cn