

机械合金化过程对硫化铋块体热电性能的影响机理*

葛振华¹⁾ 张波萍^{1)†} 于昭新¹⁾ 刘勇¹⁾ 李敬锋²⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京市新能源材料与技術重点实验室, 北京 100083)

2) (清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细制备工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2011年5月13日收到; 2011年6月16日收到修改稿)

以机械合金化法(MA)结合放电等离子烧结技术(SPS)制备了 Bi_2S_3 多晶块体热电材料. 研究了MA过程中干磨转速、湿磨时间和湿磨介质对 Bi_2S_3 多晶热电材料电传输性能的影响. 分析了样品的物相, 观察了显微组织, 测试了电传输性能和热传输性能. 研究表明, 以无水乙醇为湿磨介质时, 随着湿磨时间的延长, 出现了微量 Bi_2O_3 第二相, 样品的晶粒尺寸减小, 电阻率大幅增加, 功率因子下降. 以丙酮为湿磨介质时, 虽然不存在微氧化反应, 但是由于样品中存在大量孔洞, 导致功率因子降低. 425 r/min干磨15 h后未湿磨的样品在573 K取得最大的ZT值0.25, 是目前文献报道的最高值.

关键词: 机械合金化过程, Bi_2S_3 , 热电材料, 微氧化

PACS: 84.60.Rb, 72.20.-i

1 引言

热电材料是一种能够直接实现热能和电能相互转化的功能材料. 热电元件具有结构轻便、体积小、寿命长、工作环境要求少等优点, 在半导体制冷、温差发电等方面有着广泛的应用前景^[1-4]. 热电性能以无量纲热电优值ZT来表征, $ZT = TS^2\sigma/\kappa$, 其中, T , S , σ 和 κ 分别是绝对温度, Seebeck系数, 电导率和热导率. $S^2\sigma$ 被称作功率因子, 以表征热电材料的电传输性能^[5]. 性能良好的热电材料具有高的Seebeck系数、高的电导率和低的热导率. 目前提高热电材料的手段主要有结构纳米化、复合化、低维化和梯度化^[6-10]. 碲化铋(Bi_2Te_3)材料是一种已经商业应用的热电材料, 其 $ZT > 1$ ^[11], 主要应用于电子制冷方面. Bi_2S_3 与 Bi_2Te_3 同属于IV-V A族化合物, 具有高的Seebeck系数和低的热导率^[12,13], 使其有望成为可能替代 Bi_2Te_3 的新型热电材料. 而且S元素的地球丰度(260 ppm)远远高于Te元素(0.005 ppm),

毒性小, 廉价易得. Bi_2S_3 热电材料急需克服的问题是高的电阻率^[13], 通过微结构调控、掺杂等手段能够有效的降低 Bi_2S_3 的电阻率. 并且由于 Bi_2S_3 的层状结构, 使得其具有较低的热导率(小于 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), 且晶格热导率占主导^[12], 所以提高 Bi_2S_3 材料的热电性能应主要从提高其电传输性能和降低晶格热导方面入手. Zhao等通过机械合金化(mechanical alloying, MA)和放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)制备了缺S的非化学计量比 $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ 块体, 并通过热锻法使其组织化, 大幅提高了 Bi_2S_3 的电导率, 也改变了 Bi_2S_3 的导电特性^[14].

我们前期研究了MA干磨工艺对硫化铋热电性能的影响, 发现干磨转速和干磨时间对块体的热电性能影响较大, 原因是干磨转速和时间影响烧结后块体中的硫空位, 从而改变载流子浓度, 影响热电性能^[15]. 湿磨也是MA过程中的一个重要步骤, 通常在球磨罐中一个通气孔通入氩气, 将湿磨介质用注射器从另一个通气孔注入, 湿磨若干时

* 国家自然科学基金(批准号: 50972012), 国家高技术研究发展计划(863计划)(批准号: 2009AA03Z216), 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2007CB607500)和北京市自然科学基金(批准号: 2112028)资助的课题.

† E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

间. 该工艺不仅有助于防止超细粉体的氧化和团聚, 而且容易取料^[16]. 本文研究了湿磨时间(0—5 h), 湿磨介质(无水乙醇, 丙酮)对硫化铋块体电传输性能的影响.

2 实验

以单质的 Bi 粉(99.9%, 200 目), S 粉(99.9%, 200 目)为原料, 选取无水乙醇(99.8%)和丙酮(99.5%)为球磨介质. 将摩尔比为 2:3 的 Bi 粉和 S 粉置于不锈钢球磨罐中, 加入不锈钢小球, 球料比为 20:1. 密封后抽真空至 10 Pa 后, 向球磨罐中充入含 5% H_2 的高纯 Ar 气, 此过程重复 3 遍. 之后, 将球磨罐置于行星球磨机(QM-1SP2, China)

上, 分别选取转速 400 r/min 和 425 r/min 干磨 15 h 后, 向球磨罐中注入无水乙醇或丙酮, 选取固定转速 300 r/min 继续湿磨 1 h 和 5 h. 将粉料从球磨罐中取出后在 80 °C 8 h 烘干后, 置于直径为 20 mm 的石墨磨具中进行 SPS 烧结. 在 SPS 炉(Sumitomo SPS1050, Japan)中 40 MPa 压力、673 K 下保温 5min, 得到致密的块体材料. 所有样品的干磨时间固定为 15 h, 湿磨转速固定为 300 r/min. 样品根据干磨转速、湿磨时间和湿磨介质进行编号. 如 400 r/min 干磨 15 h 后在无水乙醇中 300 r/min 湿磨 5 h 的样品标记为 400-5-et; 425 r/min 干磨 15 h 后在丙酮中 300 r/min 湿磨 1 h 的样品标记为 425-1-ac.

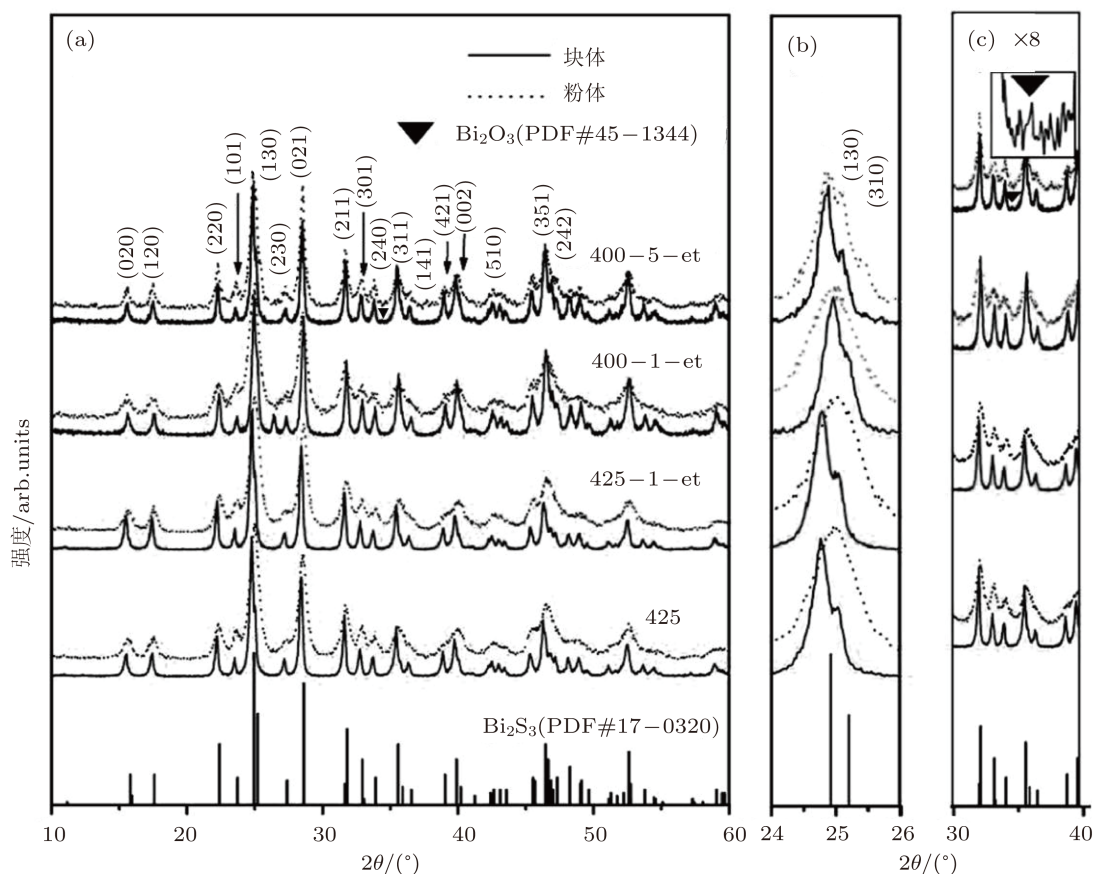


图1 经 400 r/min 和 425 r/min 干磨 15 h 后, 以无水乙醇为湿磨介质, 无湿磨工艺处理或调整湿磨工艺后制得的前驱粉体(点线)以及对应的烧结块体(实线)样品的 XRD 图谱, 2θ 范围 10° — 60° (a), 24° — 26° (b) 和 30° — 40° (c)

用 X 射线衍射(XRD, BrukerD8, Germany)表征了粉体样品和块体样品的相结构, 用场发射扫描电镜(FESEM, SUPRATM 55, Japan)观察了块体样品的断口形貌, 用电阻率/Seebeck 系数测试系

统(ZEM-2 Ulvac-Riko, Japan)测试了样品的电传输性能, 用激光热导仪(NETZSCH, LFA457, Germany)测试了样品的热扩散系数, 用阿基米德原理测试了样品的密度, 并计算了热导率.

3 结果与讨论

图 1 表示分别经 400 和 425 r/min 干磨 15 h 后, 以无水乙醇为湿磨介质, 无湿磨工艺处理或调整湿磨工艺后制得的前驱粉体 (点线) 以及对应的烧结块体 (实线) 样品的 XRD 图谱. 对照 Bi_2S_3 标准卡片 (PDF#17-0320), 除经 400 r/min 干磨后继续湿磨 5h 的样品外, 其他所有样品均为单相的正交晶系 Bi_2S_3 . 湿磨时间延至 5 h 后, 在 35° 左右探测到属于 Bi_2O_3 相 (PDF#45-1344) 的微弱衍射峰 (图 1(c)). 与粉体相比, 块体样品的衍射峰更尖锐, 显示出良好的结晶性. 如图 1(b) 所示, 所有前驱粉体在 24.93° 出现较宽的衍射峰, 与标准卡片中的 (130) 衍射峰峰位一致. 表明粉体的颗粒细小, 导致 (130) 和 (310) 衍射峰宽化、分辨困难. 随着块体样品结晶度的提高, 这两个衍射峰在烧结块体样品中得到明显区分.

与标准 (130) 衍射峰 (24.93°) 相比, 所有块体样品的衍射峰峰位均有向小角度偏移的趋势, 其偏

移程度与前驱粉体的干、湿磨工艺参数密切相关. Zhao 等^[14] 固定 MA 和 SPS 烧结工艺, 制备了缺硫的 $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ ($x = 0-0.15$) 块体热电材料, 发现样品的衍射峰峰位随着 x 的增大呈现向小角度偏移趋势, 表明 S 缺位导致 Bi_2S_3 晶格变大. 本实验中块体样品的晶格变大结果同样源于 S 缺位导致. 由于后期烧结工艺相同, 块体样品中 S 缺位与前驱粉体活性程度有关^[15]. 干、湿磨时间相同时, 前驱粉体的干磨转速由 400 r/min 提高到 425 r/min 后, 块体样品的 (130) 衍射峰峰位向小角度偏移程度加剧, 表明球磨转速愈高, 前驱粉体活性大, 更容易在后期烧结过程中在块体样品中产生 S 缺位. 与球磨转速作用类似, 固定干磨工艺, 延长湿磨时间, 衍射峰向小角度偏移程度加剧, 说明湿磨时间同样影响烧结块体中 S 的缺位浓度. 但是干磨转速为 425 r/min 的样品, 有无湿磨工艺导入, 其衍射峰偏移程度相同, 表明干磨转速对 Bi_2S_3 块体样品中 S 缺位程度的影响较湿磨时间显著.

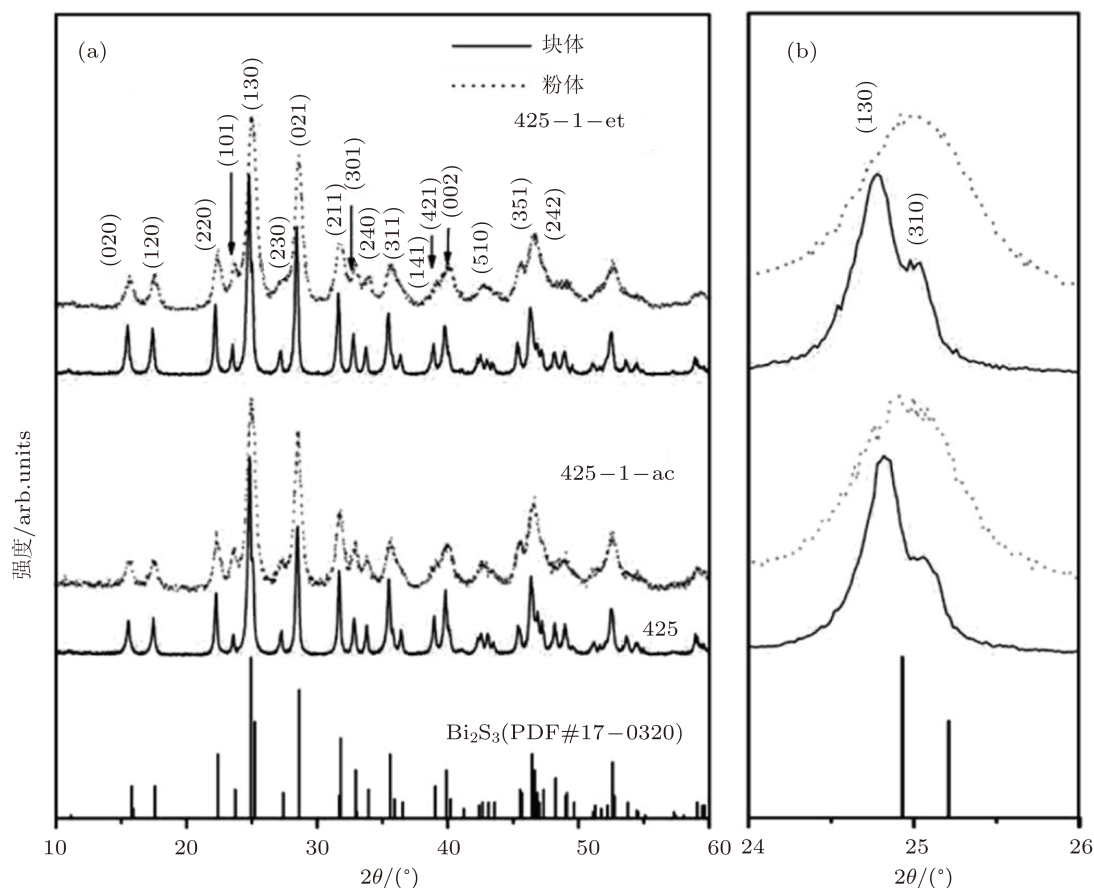


图 2 经 425 r/min 干磨 15 h 后, 以无水乙醇和丙酮为湿磨介质, 湿磨 1 h 的前驱粉体 (点线) 以及对应的烧结块体 (实线) 样品的 XRD 图谱 $10^\circ-60^\circ$ (a) 和 $24^\circ-26^\circ$ (b)

图 2 表示经 425 r/min 干磨 15 h 后, 分别以无水乙醇和丙酮为湿磨介质, 湿磨 1 h 的前驱粉体 (点线) 以及对应的烧结块体 (实线) 样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出球磨介质对相结构没有影响, 所有粉体和块体均为 Bi_2S_3 单相. 相比标准 (130) 衍射

峰的位置, 以无水乙醇和丙酮为湿磨介质的样品具有相同的偏移量, 说明 S 缺位程度与干磨的转速和时间有关, 与湿磨介质无关. 同时以丙酮作为湿磨介质的块体样品的衍射峰更宽, 表明该块体样品的晶粒大于在无水乙醇中湿磨样品的晶粒.

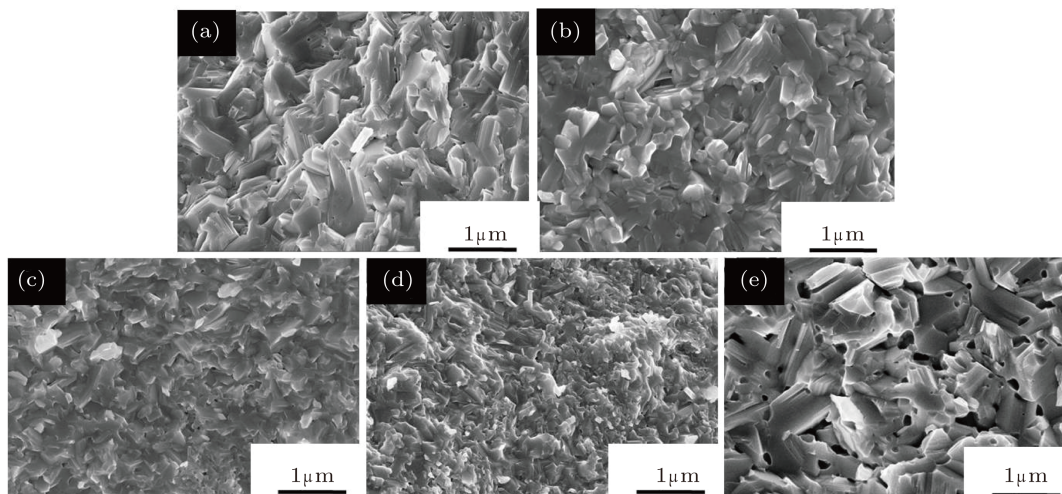
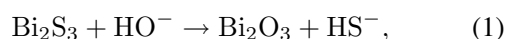


图 3 改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结后块体样品的 FESEM 断口照片 (a) 425 r/min 干磨 15 h; (b) 425 r/min 干磨 + 湿磨 1 h; (c) 400 r/min 干磨 + 湿磨 1 h; (d) 400 r/min 干磨 + 湿磨 5 h; (e) 425 r/min 干磨 + 湿磨 1 h

图 3 是改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结后块体样品的 FESEM 断口照片. 425 r/min 干磨后无湿磨块体样品的晶粒尺寸大约为 $1 \mu\text{m}$ (图 3(a)), 略大于同转速下干磨后继续在无水乙醇中湿磨 1 h 样品的晶粒尺寸 (图 3(b)), 明显大于 400 r/min 干磨块体样品的晶粒尺寸 (500 (图 3(c)) 和 300 nm (图 3(d))). 表明提高干磨转速明显提高了前驱粉体活性, 前驱粉体的活性高, 后期烧结温度相同时晶粒较大. 比较图 3(a) 和 (b)、图 3(c) 和 (d) 发现, 干磨转速一定时, 导入湿磨工艺或延长湿磨时间都导致晶粒变小. 说明该湿磨工艺不能增加粉体的烧结活性, 反而存在使晶粒变小的机理. 为了验证湿磨介质的影响, 将湿磨介质由无水乙醇替换为丙酮, 如图 3(e) 所示, 丙酮中湿磨样品的晶粒尺寸与未湿磨的样品相当 (图 3(a)), 明显大于相同干磨转速下以无水乙醇为湿磨介质的样品 (图 3(b)).

乙醇的分子结构中包含两个甲基和一个羟基, 在机械力的诱导下可能电离出羟基^[16], 在湿磨过程中 Bi_2S_3 可能会与无水乙醇电离出来的羟基发生如下微氧化反应:



因微氧化反应而产生的微量 Bi_2O_3 抑制了 Bi_2S_3 晶粒的长大. 由于 Bi_2O_3 的含量极少, 所以只有在湿磨时间最长的样品中才能够分辨 (图 1(c)). 因此在无水乙醇中湿磨时, 时间越长晶粒越小. 而丙酮分子中含有两个甲基和一个碳氧双键, 结构非常稳定, 不能电离出活性基团, 没有可能发生微氧化. 与未湿磨样品相比, 丙酮中湿磨的块体样品的晶粒尺寸略大. 表明在没发生微氧化的情况下, 丙酮中 300 r/min 湿磨 1 h 仍然对前驱粉体有一定程度的活化作用. 但是, 由于一些丙酮有机杂质残留在粉体中, 其在后期 SPS 烧结过程中的挥发导致该块体样品出现了较多孔洞 (图 3(e)).

图 4 是改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结制得的块体样品的电传输性能随温度变化的关系图. 如图 4(a) 所示, 所有样品的电阻率随温度升高而降低, 呈现半导体导电特征. 425 r/min 干磨后无湿磨块体样品的电阻率 (573 K) 为 $4.89 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, 小于同转速下干磨后继续湿磨样品的电阻率 ($8.54 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ 和 $1.14 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, 分别以无水乙醇和丙酮为湿磨介质), 明显小于 400 r/min 干磨块体样品的电阻率 ($1.01 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ 和 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, 分别湿磨 1 h

和 5 h). 湿磨时间越短样品的电阻率越低, 表明导入湿磨工艺对降低电阻率不利. 在无水乙醇中湿磨时, 一方面前驱粉体中形成的 Bi_2O_3 自身电阻率很大 ($10^7\text{--}10^8 \Omega\text{m}$)^[17], 另一方面 Bi_2O_3 分散在晶界处, 抑制了晶粒的长大并对载流子产生强散射, 导入湿磨或延长时间都导致块体样品的电阻率上升. 在丙酮中湿磨时, 虽然不存在微氧化, 由于块

体中存在气孔, 较低的相对密度 (93%) 使其电阻率升高, 在 323—573 K 为 $3.9\times 10^{-3}\text{--}1.1\times 10^{-3} \Omega\text{m}$. 湿磨工艺完全相同, 干磨转速由 400 r/min 提高到 425 r/min 后, 样品的电阻率明显下降. 表明较高的球磨转速使块体中产生更多的 S 空位, 提高了载流子浓度^[15], 与 X 射线衍射峰峰位偏移结果一致 (图 1(b)).

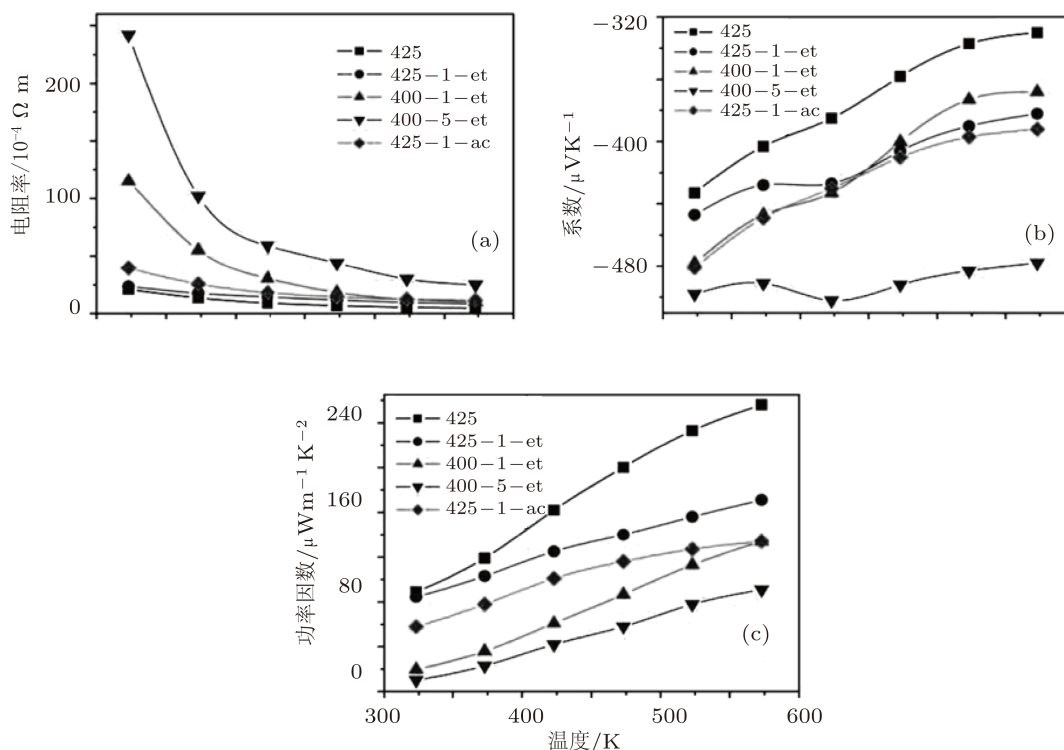


图 4 改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结制得的块体样品的电传输性能随温度变化的关系图

如图 4(b) 所示, 所有样品的 Seebeck 系数均为负值, 表明所制备的 Bi_2S_3 块体为 n 型半导体, 主要载流子是电子. Seebeck 系数的绝对值随温度的增加而减小, 这是由于热激发造成载流子浓度增加所致. Seebeck 系数与散射因子成正比与载流子浓度成反比, 可表示为^[18]

$$\alpha = \frac{\kappa}{e}(\gamma - \ln(n/N_0)), \quad (2)$$

其中, α , κ , e , γ , n 和 N_0 分别是 Seebeck 系数, 波尔兹曼常数, 价电子, 散射因子, 载流子浓度和阿伏伽德罗常数. 在无水乙醇中湿磨时, 高干磨转速获得的前驱粉体烧结活性更高, 块体样品晶粒尺寸更大 (图 5(a) 和 (b)), 散射因子更小; 同时高的干磨转速使块体样品中产生了更多的 S 空位, 载流子浓度更高; 因此干磨转速 425 r/min 相比 400 r/min 所制

备的块体样品的 Seebeck 系数绝对值变小. 干磨工艺相同时, 随着湿磨时间的延长, 块体中因微氧化产生的 Bi_2O_3 含量增多, 第二相的增加使散射因子大幅增加, 载流子浓度因湿磨过程中的活化作用变弱, 因此 Seebeck 系数绝对值升高; 室温下 425 r/min 干磨后未湿磨与湿磨 1 h, 400 r/min 干磨后湿磨 1 h 和 5 h 样品的 Seebeck 系数值分别为 $-433 \mu\text{VK}^{-1}$, $-447 \mu\text{VK}^{-1}$, $-478 \mu\text{VK}^{-1}$ 和 $-489 \mu\text{VK}^{-1}$. 在丙酮中湿磨时, 样品虽然不存在微氧化, 由于湿磨工艺的活化作用提高了载流子浓度, 同时因为大量孔洞的存在导致散射因子增加, 室温时 Seebeck 系数值为 $-481 \mu\text{VK}^{-1}$.

图 4(c) 是功率因子随温度变化关系图. 所有样品的功率因子随温度的增加而增加. 在无水乙醇中湿磨时, 干磨转速的提高增加了粉体的烧结活性,

同时增加了 S 空位进而提高了载流子浓度, 优化了电传输性能, 425 r/min 干磨的样品的功率因子大于 400 r/min 干磨的样品. 固定干磨工艺时随着湿磨时间的延长, 样品的功率因子下降, 这是由于微氧化产生了导致电性能下降的 Bi_2O_3 . 未湿磨样品在 573 K 取得最大的功率因子 $256 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 是未掺杂硫化铋体系的最高值^[14]. 在丙酮中湿磨的样品, 由于块体中存在气孔, 相对密度较低, 电传输性能恶化, 功率因子仅为 $134 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

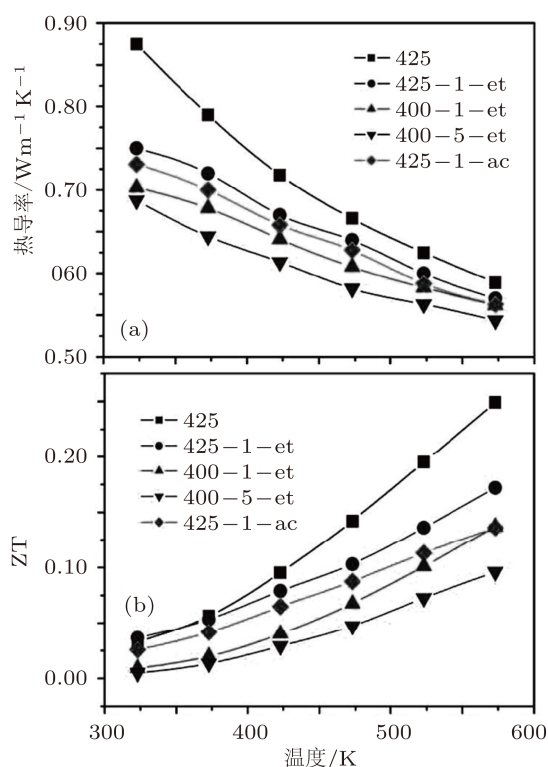


图5 改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结制得的块体样品的热导率 (a) 及 ZT 值 (b) 随温度变化的关系图

图 5 是改变干磨转速、湿磨时间和湿磨介质制备的前驱粉体经 SPS 烧结制得的块体样品的热导率及 ZT 值随温度变化的关系图. 如图 5(a) 所示, 所有样品的热导率随着测试温度的增加均明显降低, 表明 Bi_2S_3 的热导率以晶格热导为主导, 随着测试温度的增加, 晶格热振动加剧, 导致晶格热导率大幅降低. 由于 425 r/min 干磨的样品具有较高的载流子浓度及载流子迁移率提高了载流子热导率,

其热导率明显高于 400 r/min 干磨样品. 425 r/min 干磨后未湿磨的样品在测试温度范围内其热导率最大 ($0.59\text{--}0.87 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), 高于 425 r/min 干磨后继续在无水乙醇中湿磨 1 h 的样品, 这是由于在无水乙醇中湿磨时产生的微量 Bi_2O_3 对声子产生了散射作用. 同样在 400rpm 干磨后在无水乙醇中湿磨时间越长, 样品的热导率越低, 湿磨 15 h 的样品在测试温度范围内具有最低的热导率 $0.54\text{--}0.69 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. 425 r/min 干磨后在丙酮中湿磨 1 h 样品的热导率小于在同工艺下无水乙醇中湿磨的样品, 原因是在丙酮中湿磨的样品虽然没有发生微氧化, 但样品中存在气孔, 较低的相对密度所致.

图 5(b) 是 Bi_2S_3 块体样品的 ZT 值随温度变化关系图. 随着温度的升高, 所有样品的 ZT 值都逐渐增大. 425 r/min 干磨样品的 ZT 值明显高于 400 r/min 干磨的样品, 相同干磨转速下, 湿磨时间较短的样品具有更大的 ZT 值. 在丙酮中湿磨样品的 ZT 值明显小于同工艺下无水乙醇中湿磨的样品. 425 r/min 干磨 15 h 后未湿磨样品在 573 K 取得最大的 ZT 值 0.25, 是目前 Bi_2S_3 体系的最高值.

4 结论

采用机械合金化法结合放电等离子烧结技术, 制备了致密的 n 型多晶 Bi_2S_3 块体热电材料. 研究发现干磨工艺对块体电传输性能的影响显著于湿磨工艺, 原因是干磨过程能够影响块体中的 S 缺位含量. 相同的干磨工艺下, 以无水乙醇为湿磨介质时, 存在微氧化, 湿磨时间越长, 微氧化越严重, 导致电阻率的大幅增加, 功率因子降低. 以丙酮为湿磨介质时, 不存在微氧化, 但由于烧结后产生的气孔导致其电性能恶化. 在 Bi_2S_3 的热导率中, 晶格热导率占主导地位. 相同湿磨介质中, 样品的热导率随着干磨转速的增加而增加, 相同干磨转速下, 随着湿磨时间的延长而减小. 经 425 r/min 干磨 15 h 后未湿磨样品在 573 K 取得最大的 ZT 值 0.25, 是目前硫化铋体系的最高值.

- [1] Stella M H 2002 *Science* **295** 767
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nature Mater* **7** 105
- [3] Tritt T M 1999 *Science* **283** 804
- [4] Jiang M B, Wu Z X, Zhou M, Huang J R, Li L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7314 (in Chinese) [蒋明波, 吴智雄, 周敏, 黄荣进, 李来风 2010 物理学报 **59** 7314]
- [5] Stordeur M, Rowe D M (Ed.) 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: CRC Press)
- [6] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2003 *Int. Mater. Rev.* **48** 1
- [7] Li J F, Liu W S, Zhao L D, Zhou M 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 152
- [8] Chen L D, Xiong Z, Bo S Q 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 561 (in Chinese) [陈立东, 熊震, 柏胜强 2010 无机材料学报 **25** 561]
- [9] Zhang F, Zhu H T, Luo J, Liang J K, Rao G H, Liu Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7232 (in Chinese) [张帆, 朱航天, 骆军, 梁敬魁, 饶光辉, 刘泉林 2010 物理学报 **59** 7232]
- [10] Luo X G, He J Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 030509
- [11] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y C, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D Z, Muto A, Vashaee D, Chen X Y, Liu J M, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F, 2008 *Science* **320** 634.
- [12] Chen B, Uher C, Iordanidis L, Kanatzidis M G, 1997 *Chem. Mater.* **9** 1655
- [13] Ge Z H, Zhang B P, Shang P P, Li J F 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 9194
- [14] Zhao L D, Zhang B P, Liu W S, Zhang H L, Li J F 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 3278
- [15] Ge Z H, Zhang B P, Shang P P, Yu Y Q, Chen C, Li J F 2011 *J. Electron. Mater.* **40** 1087
- [16] Suryanarayana C 2001 *Prog. in Mater. Sci.* **46** 1
- [17] Sikandar H, Tamboli S, Kamat V 2010 *Arch. Phys. Res.* **4** 73
- [18] Ioffe A M 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London Infisearch Ltd., Press)

Effects of mechanical alloying process on thermoelectric properties of Bi_2S_3 Bulk*

Ge Zhen-Hua¹⁾ Zhang Bo-Ping^{1)†} Yu Zhao-Xin¹⁾ Liu Yong¹⁾ Li Jing-Feng²⁾

1) (*Beijing Key Lab of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 13 May 2011; revised manuscript received 16 June 2011)

Abstract

Bismuth sulfide (Bi_2S_3) polycrystalline bulks are fabricated by spark plasma sintering (SPS) combined with a mechanical alloying (MA) process. The electrical transport properties are investigated with a special emphasis on dry-milling speed, wet-milling time and mediums in MA process. The phase structure, the microstructure, and the electrical/thermal transport properties for the bulk samples are measured. The results suggest that the second Bi_2O_3 phase is formed because of the micro-oxidation when the wet medium is fixed to absolute ethyl alcohol, which refines the grain sizes and affects electrical transport properties of the bulk samples. Prolonging the wet-milling time in absolute ethyl alcohol causes the increase of resistivity and the decrease of the power factor. The electrical transport properties degrade due to the porous microstructure in bulk samples even without oxidization as the acetone is used as a milling medium. The largest ZT value 0.25 is obtained at 573 K for the samples dry-milled under 425 r/min for 15 h without wet-milling, which is the highest value in the reported values so far.

Keywords: mechanical alloying process, Bi_2S_3 , thermoelectric, micro oxidation

PACS: 84.60.Rb, 72.20.-i

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972012), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z216), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607500), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No.2112028).

† E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn