

用正电子湮没研究纳米碲化铋的缺陷及其对热导率的影响

贺慧芳 陈志权

Positron annihilation studied defects and their influence on thermal conductivity of chemically synthesized Bi_2Te_3 nanocrystal

He Hui-Fang Chen Zhi-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207804 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207804

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207804>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氘化对 KH_2PO_4 晶体微观缺陷影响的正电子湮没研究

Influence of deuteration on the KH_2PO_4 crystal micro-defects characterization by using positron annihilation spectroscopy

物理学报.2015, 64(9): 097802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097802>

铝纳米晶的正电子湮没研究

Nanocrystalline aluminum studied by positron annihilation lifetime spectroscopy

物理学报.2014, 63(24): 247803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247803>

完美晶体中正电子体寿命计算的几种方法的分析与比较

Analysis and comparison of several methods for calculation of positron bulk lifetime in perfect crystals

物理学报.2014, 63(21): 217804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217804>

数据插值对正电子发射断层成像设备的图像重建影响的研究

Influence of data interpolation on positron emission tomography image tomography reconstruction

物理学报.2013, 62(14): 147802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147802>

非铁电压电复合陶瓷 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) 的正电子湮没谱学研究

Positron annihilation spectrum study in non-ferroelectric piezoelectricity $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) composite ceramics

物理学报.2012, 61(23): 237805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237805>

用正电子湮没研究纳米碲化铋的缺陷及其对热导率的影响*

贺慧芳 陈志权†

(武汉大学物理学院, 湖北核固体物理重点实验室, 武汉 430072)

(2015年5月7日收到; 2015年6月14日收到修改稿)

利用水热法合成了 Bi_2Te_3 纳米粉末, 并在 $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内对其进行等离子烧结. X射线衍射测试表明制得的 Bi_2Te_3 粉末是单相的. 对于 $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内烧结的样品, 扫描电子显微镜观察发现随着烧结温度的升高样品颗粒明显增大, 但是根据 X射线衍射峰的宽度计算得到的样品晶粒大小并没有明显的变化. 正电子湮没寿命测试结果表明, 所有的样品中均存在空位型缺陷, 而这些缺陷很可能存在于晶界处. 正电子平均寿命随着烧结温度的升高而单调下降, 说明较高的烧结温度导致了空位型缺陷浓度的降低. 另外, 随着烧结温度从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 样品的热导率从 $0.3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 升高到了 $2.4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这表明在纳米 Bi_2Te_3 中, 空位型缺陷和热导率之间存在着密切的联系.

关键词: Bi_2Te_3 , 正电子, 空位型缺陷, 热导率

PACS: 78.70.Bj, 51.20.+d, 84.60.Rb

DOI: 10.7498/aps.64.207804

1 引言

热电材料是一种能将热能和电能相互转换的功能材料. 随着世界能源危机和环境污染的日益严峻, 热电转换作为一种绿色的能源转换技术已经成为目前研究的热点^[1-3]. 通过热电转换技术, 可以将大部分的废热, 如汽车发动机的尾气余热转换为电能. 热电材料的性能通常用热电优值 ZT ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) 来评估, 其中 S , T , σ 和 κ 分别表示赛贝克系数、绝对温度、电导率和热导率. 高效的热电材料应该拥有高电导率 σ 和低热导率 κ , 即它应该是一种电子晶体——声子玻璃材料^[4,5]. 尽可能地提高材料的热电性能是人们一直追求的目标. 到目前为止, 提高热电优值的有效方法是降低热导率 κ 而不是提高功率因子 ($S^2\sigma$).

热导率是由电子热导率 κ_E 和晶格热导率 κ_L 两部分组成, 其中晶格热导率 κ_L 是关键的部分. 通过掺杂替代热电材料中的主体原子能够有效地降

低晶格热导率. 研究表明, 掺杂原子和主体原子之间的质量差 ΔM 对晶格热导率的降低起着关键作用^[6-8], 散射因子是影响晶格热导率的重要参数^[6], 且散射因子 (A) 的表达式如下:

$$A = \frac{\Omega_0}{4\pi v^2} x(1-x) \frac{\Delta M^2}{M}, \quad (1)$$

其中, Ω_0 , v , x , ΔM 和 M 分别表示晶胞的自由体积、晶格的声速、掺杂原子的比例、掺杂原子与主体原子之间的质量差及平均原子质量. 根据(1)式得知, 散射因子越大表明晶格对声子的散射作用越强, 并且质量差越大散射因子就越大. 在一个或多个晶格位置引入空位型缺陷可以使原子质量差 ΔM 达到最大值, 从而使晶格热导率得到最大限度的降低. 最近, 已有一些关于空位型缺陷对热导率及热电优值 ZT 影响的报导. Pei 和 Morelli^[9] 的研究表明, 在 $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-InSb}$ 固溶体中引入 In 空位可使晶格热导率得到大幅度的降低. Kurosaki 等^[10] 也有类似的发现, 对于 Ga_2Te_3 块体材料, 空位型缺陷引起的声子散射能够降低热导率. 在其他热电材料

* 国家自然科学基金(批准号: 11275143, 11305117)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenzq@whu.edu.cn

中也发现了空位型缺陷对声子散射的影响^[11-17]. 因此, 空位型缺陷作为声子散射中心能够有效地降低晶格热导率, 从而增加热电转换的效率.

然而, 前面提及的研究并没有提供有力的证据证明热导率的减少是由空位型缺陷引起的, 可能是因为他们没有找到一种探测空位型缺陷的有效方法. 表征微结构常用的手段如X射线衍射、拉曼散射和卢瑟福背散射等只能够提供有关缺陷的间接信息. 基于上述原因, 有关热电材料中缺陷的研究工作鲜有报道. 目前仅有少许关于热电材料(Mg_2Si , Bi_2Te_3 及 CoSb_3) 的缺陷性质如缺陷形成能的理论计算报道^[18-20].

近年来, 大量研究发现低维的材料如纳米晶具有较高的功率因子或者较低的晶格热导率^[21]. 对纳米材料中引起声子散射并有效地降低热导率的各种不同机理如晶界和晶粒的形貌效应进行了广泛研究^[22-24]. 目前普遍认为低维材料中存在大量的晶界, 这些晶界作为声子的散射中心降低了晶格热导率. 然而, 在纳米晶材料的晶界处也存在大量的缺陷, 这些晶界缺陷对热导率是否有影响并没有受到人们的关注, 仅有少许理论计算的报道^[25].

正电子是探测材料中原子尺度缺陷的灵敏探针^[26]. 由于正电子在空位型缺陷处的势阱比较低, 所以能够选择性地探测空位型缺陷. 在空位型缺陷处正电子的湮没参数不同于完整晶格处的正电子湮没参数, 因此可以通过测量正电子寿命等湮没参数, 直观且准确地将空位型缺陷分辨出来. 这种方法尤其适用于研究纳米晶中晶界处的缺陷信息^[27-31]. 一般而言, 正电子的扩散长度大于纳米颗粒的晶粒半径, 而晶界是正电子的俘获中心, 因此几乎所有的正电子都可以扩散至晶粒的表面并在晶界区域的空位型缺陷处湮没. 这在很大程度上提高了正电子对晶界缺陷的灵敏度.

本文用水热法制备了纳米晶 Bi_2Te_3 ^[32], 然后在不同温度下对其进行等离子烧结, 从而得到块体材料. 利用正电子测试研究了不同烧结温度对晶界处空位型缺陷的影响, 同时也讨论了空位型缺陷对 Bi_2Te_3 纳米结构块材的热导率的影响. 结果发现, 热导率与空位型缺陷之间存在着密切的联系.

2 实 验

利用水热法合成了 Bi_2Te_3 纳米粉末. 原材料分别是 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%), Te (99.99%), EDTA

(AR), NaOH (AR), NaH_2B (96%) 和蒸馏水. 将原材料混合在一起放入高压反应釜里, 并在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h. 将反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤后放入真空干燥箱里并在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h. 然后将制备得到的粉末在 20 MPa 的压强及 300, 350, 400, 450 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下分别进行 5 min 的等离子烧结. 将不同温度下进行烧结的样品分别命名为 SPS-300, SPS-350, SPS-400, SPS-450, SPS-450 和 SPS-500.

将制备的样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试 (用 $\text{Cu K}\alpha$ 光谱). 正电子寿命测量使用快-快符合正电子寿命谱仪, 时间分辨率约为 220 ps. 正电子源为 ^{22}Na , 强度约为 $20\text{ }\mu\text{Ci}$. 热扩散系数 D 和比热 C_p 分别采用 NETCH LFA457 和 TA Instrument Q20 测量, 而密度 d 利用阿基米德原理测定. 最后材料的热导率利用公式 $\kappa = DdC_p$ 计算得到.

3 结果与讨论

图 1 给出了 Bi_2Te_3 烧结前后的 XRD 图谱. 未烧结的样品和 SPS-300 样品的 XRD 衍射峰与结构为斜方六面体的 Bi_2Te_3 的标准卡片 (JCPDS card No. 15-0863) 一致, 这说明我们成功制得了 Bi_2Te_3 纳米粉末. 样品 SPS-350, SPS-400, SPS-450 和 SPS-500 的主要衍射峰与 Bi_2Te_3 的标准卡片一致, 但也观察到了少量的 Na_2TeO_3 杂质. 杂相的存在可能是由于反应产物没有完全洗涤干净造成的, 并且对于制得的纳米 Bi_2Te_3 粉末和低温烧结后的样

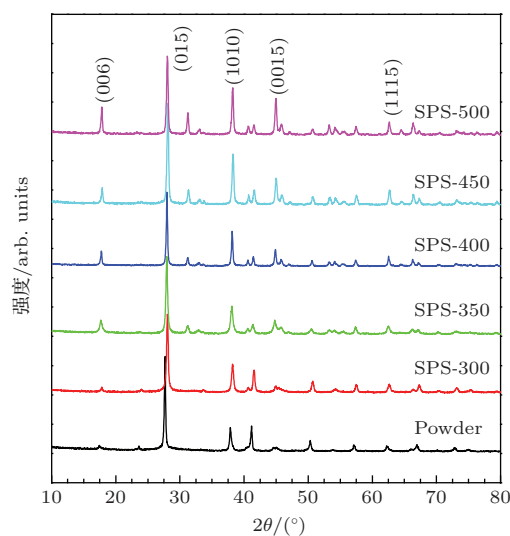


图 1 (网刊彩色) 样品烧结前后的 XRD 图
Fig. 1. (color online) XRD patterns of samples before and after sintering.

品来说, 由于 Na_2TeO_3 杂质的结晶度较低, 因此在粉末和SPS-300的样品中并没发现杂相, 但是在较高温度烧结样品的XRD图谱中出现了杂相.

根据XRD结果并利用谢乐公式 $D_{hkl} = K\lambda/\beta \cos \theta$ 计算得到了样品的平均晶粒大小, 其中 D_{hkl} 是平均晶粒尺寸, K 是形状因子(通常取为0.9), λ 是Cu $K_{\alpha 1}$ 辐射的X射线波长, β 是XRD峰的半高宽(FWHM), θ 是布拉格角. 计算得到的晶粒的大小与烧结温度的关系如图2所示. 我们发现随着烧结温度的升高, Bi_2Te_3 的平均晶粒大小并没有明显的变化, 并且晶粒大小基本上在30 nm左右. 我们的结果与Takashiri等[33]的报道一致. 一般认为, 等离子烧结是制备纳米结构块体材料的有效方法. 烧结温度对纳米结构的 Bi_2Te_3 块体材料的致密性有很大的影响. 由于快速地加热、短的烧结时间和快的冷却速率, 晶粒的生长得到了抑制[19].

图3(a)–(d)分别给出了350, 400, 450和500 °C烧结的 Bi_2Te_3 化合物的扫描电子显微镜(SEM)图. 可以看出, 350 °C烧结的样品已相当致密, 这也与密度测试的结果相一致, 约为7.4 g/cm³.

当烧结温度为500 °C时, 样品密度有轻微的增加, 约为7.5 g/cm³, 致密度为95%. 所有的样品都呈现了类片状的结构, 并且随着烧结温度从350 °C升高到500 °C, 颗粒大小也相应的从100 nm左右增加到了几个微米. 这说明在烧结过程中, 纳米颗粒聚集形成了更大的颗粒, 但是颗粒中的每个晶粒有不同的方向.

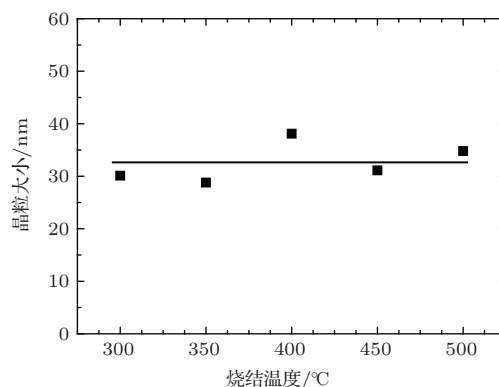


图2 样品晶粒大小随烧结温度的变化
Fig. 2. Variation of the sample grain size as a function of sintering temperature.

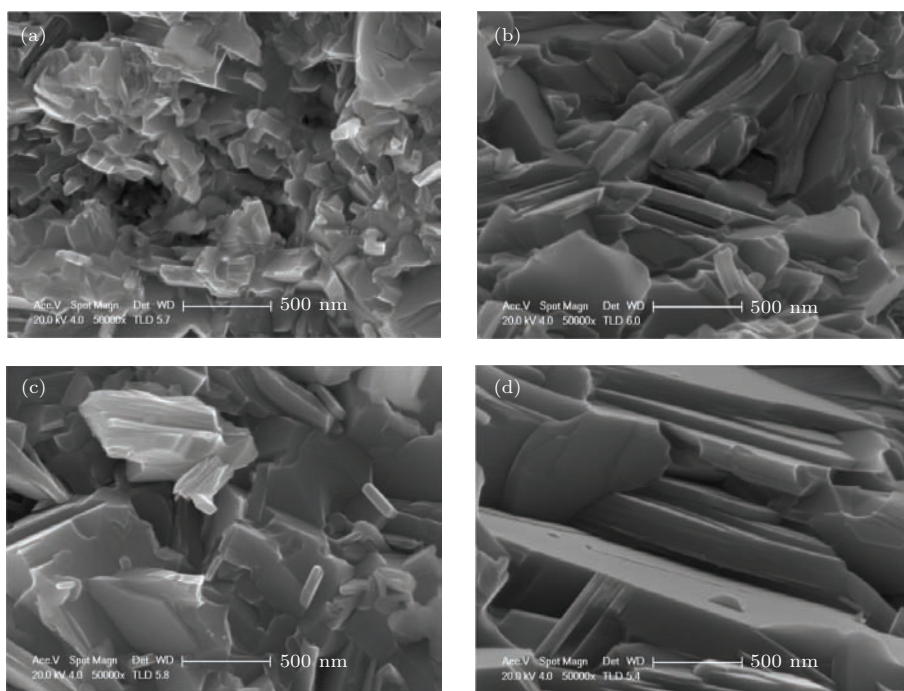


图3 不同温度烧结的样品的SEM图
Fig. 3. SEM images of samples sintered at different temperatures.

测试得到了不同烧结温度下 Bi_2Te_3 样品的正电子寿命谱. 利用PATFIT程序将所有的寿命谱分解为两个寿命成分[34]. 300 °C烧结的样品第一寿命 τ_1 约为130 ps, 这很可能是自由正电子寿命. 第

二寿命 τ_2 较长, 约为343 ps, 强度约为86%. 第二寿命 τ_2 明显是正电子在空位处的湮没寿命. 为了估计正电子湮没处的空位型缺陷的大小, 我们需要知道正电子在 Bi_2Te_3 中的体寿命. 然而这个值目

前尚无法确定, 到目前为止尚未见到利用正电子寿命来研究 Bi_2Te_3 材料的报道, 另外, Bi_2Te_3 单晶也很难得到. 根据两态俘获模型, 我们可以利用下面的公式估计正电子体寿命 τ_b :

$$\tau_b = \frac{1}{I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2}, \quad (2)$$

其中, 强度 I_1 和 I_2 分别表示第一寿命 τ_1 和第二寿命 τ_2 所占的比例.

利用 (2) 式估计正电子的体寿命约为 202 ps. 我们进一步估计比值 τ_2/τ_b , 约为 1.7. 因此正电子探测到的缺陷很可能是晶界区域的空位团. 一般情况下, 晶界区域是无序的结构, 包括空位团等各种缺陷. 由于纳米晶较高的比表面积, 故在晶界区域存在大量的缺陷. 烧结样品的晶粒大小约为 30 nm, 远小于正电子的扩散长度, 所以正电子很容易扩散到晶粒的表面. 因此大部分的正电子将会被晶界区域的空位团俘获.

图 4 给出了烧结温度与正电子寿命 τ_1 和 τ_2 的关系. 利用下面公式计算得到了正电子平均寿命 τ_{av} 并呈现在图 4 中:

$$\tau_{av} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2. \quad (3)$$

随着烧结温度的升高, τ_2 没有明显的变化, 说明在烧结过程中缺陷的大小没有发生变化. 然而, 根据图 4 的结果, 随着烧结温度的升高, 强度 I_2 单调下降, 表明空位型缺陷的浓度有所下降. 这很可能是由于较高的烧结温度导致了样品内部颗粒的剧烈运动和重组造成的. 当烧结温度达到 500 °C 时, 正电子的平均寿命 τ_{av} 也逐渐从 315 ps 下降到了 285 ps. 这是探测缺陷性质变化的非常可靠的一个参数, 因为它对正电子寿命谱的分解非常不敏感. 因此它进一步证明了烧结后样品的空位型缺陷的浓度下降了. 据方程 $\lambda_1 = \lambda_b + \mu C_D$ (λ_1 是湮没率, λ_b 是体态湮没率, μ 是俘获系数, C_D 是缺陷浓度) 得知, 湮没率 λ_1 (寿命 τ_1 的倒数) 是与俘获率 μC_D 相关联的, 故短寿命 τ_1 随烧结温度的升高而增加是与正电子的俘获模型相一致的. 因此随着空位型缺陷浓度的减少, λ_1 下降, 导致寿命 τ_1 增加.

图 5 给出了 Bi_2Te_3 样品在 30—250 °C 温度范围内测试得到的热导率. 除了 SPS-400 的样品的热导率稍高于 SPS-450 的样品, 其他样品的热导率基本上随着烧结温度的升高而升高. 因为晶格热导率是总的热导率的关键部分, 约是总热导率的 90%. 故我们推测较高的烧结温度导致了晶格热导

率的上升. 根据正电子湮没寿命的结果, 较高的烧结温度使晶界区域的空位型缺陷逐渐恢复. 随着烧结温度的升高呈现出空位型缺陷与热导率之间好的关联性, 暗示空位型缺陷是一种有效的声子散射中心.

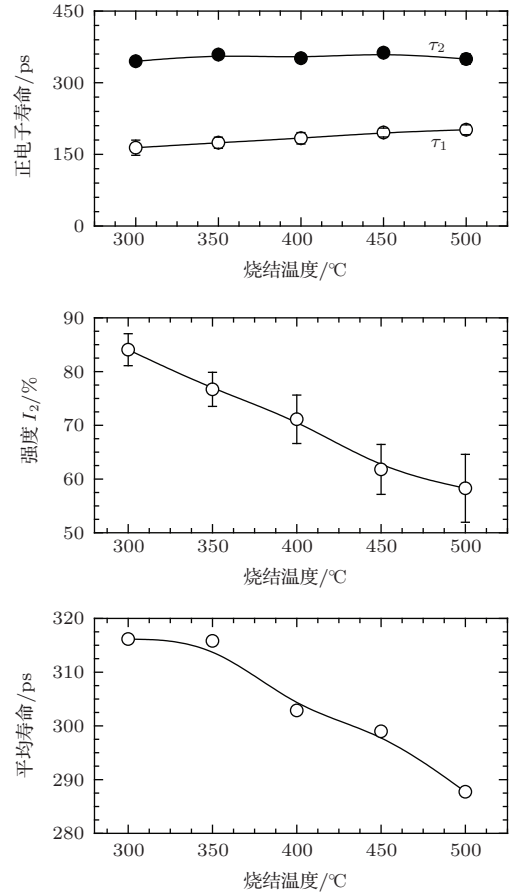


图 4 正电子寿命 τ_1 , τ_2 , 强度 I_2 及平均寿命 τ_{av} 与烧结温度的关系

Fig. 4. Positron lifetime τ_1 , τ_2 , intensity I_2 , and average lifetime τ_{av} as a function of the sintering temperature.

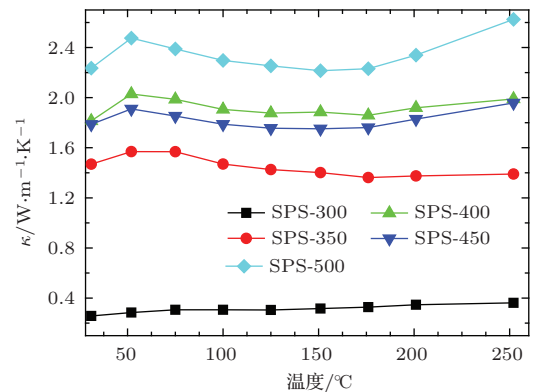


图 5 (网刊彩色) 样品在不同温度下的热导率

Fig. 5. (color online) Thermal conductivity of samples at different temperatures.

在纳米量级的热电材料中, 较小的晶粒一般会 导致热导率的下降^[25,33,35,36]. 当某个方向的晶粒 大小小于声子的平均自由程而大于电子的平均自 由程时, 晶界的声子散射导致热导率减小, 然而传 输电子没有受影响. 伴随着晶粒的减小, 晶界区域 的比表面增加, 从而缺陷浓度也增加. 因此分辨清 楚缺陷效应和晶界效应对热导率的影响是很困难 的. 然而在本次实验中, Bi₂Te₃ 的晶粒大小在烧结 后没有明显的变化, 也就是说晶界区域的比表面 积几乎是一样的. 但是正电子结果明确显示烧结 后空位型缺陷的浓度下降了, 因此我们可以推断, Bi₂Te₃ 样品在烧结后热导率的增加很可能是由于 晶界区域空位型缺陷的恢复造成的, 晶界区域空位 型缺陷引起的声子散射对热导率 κ 的降低做出了 较大的贡献.

4 结 论

根据 XRD 测试结果得到所有烧结样品的平均 晶粒大小大约为 30 nm. 正电子寿命测试结果表明 在晶界区域存在大量的空位团. 随着烧结温度升 高, 晶界处的空位型缺陷浓度逐渐减小, 与此同时, Bi₂Te₃ 样品的热导率随着烧结温度的升高而升高. 这在很大程度上说明对于 Bi₂Te₃ 样品来说, 空位 型缺陷和热导率之间存在着密切的联系.

参考文献

- [1] 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]
- [2] Wang Z C, Li H, Su X L, Tang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027202 (in Chinese) [王作成, 李涵, 苏贤礼, 唐高峰 2011 物理学报 **60** 027202]
- [3] Huo F P, Wu R G, Xu G Y, Niu S T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087202 (in Chinese) [霍凤萍, 吴荣归, 徐桂英, 牛四通 2012 物理学报 **61** 087202]
- [4] Ji X, Zhang B, Tritt T M, Kolis J W, Kumbhar A 2007 *J. Electron. Mater.* **36** 721
- [5] Slack G A, Tsoukala V G 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1665
- [6] Callaway J, von Baeyer H C 1960 *Phys. Rev.* **120** 1149
- [7] Klemens P G 1955 *Proc. Phys. Soc. A* **68** 1113
- [8] Abeles B 1963 *Phys. Rev.* **131** 1906
- [9] Pei Y Z, Morelli D T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122112
- [10] Kurosaki K, Matsumoto H, Charoenphakdee A, Yamanaoka S, Ishimaru M, Hirotsu Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012101
- [11] Yu C, Scullin M L, Huijben M, Ramesh R, Majumdar A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 191911
- [12] Wang Y, Li F, Xu L X, Sui Y, Wang X J, Su W H, Liu X Y 2011 *Inorg. Chem.* **50** 4412
- [13] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Ishimaru M, Harnwungmong A, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaoka S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 172104
- [14] Zhu G H, Lan Y C, Wang H, Joshi G, Hao Q, Chen G, Ren Z F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115201
- [15] Wiedigen S, Kramer T, Feuchter M, Knorr I, Nee N, Hoffmann J, Kamlah M, Volkert C A, Jooss C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 061904
- [16] Levander A X, Tong T, Yu K M, Suh J, Fu D, Zhang R, Lu H, Schaff W J, Dubon O, Walukiewicz W, Cahill D G, Wu J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012108
- [17] Liu Y, Zhao L D, Liu Y C, Lan J L, Xu W, Li F, Zhang B P, Berardan D, Dragoe N, Lin Y H, Nan C W, Li J F, Zhu H M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20112
- [18] Kato A, Yagi T, Fukusako N 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 205801
- [19] Park C H, Kim Y S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085206
- [20] Hashibon A, Elsässer C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144117
- [21] Alam H, Ramakrishna S 2013 *Nano Energy* **2** 190
- [22] Son J S, Choi M K, Han M K, Park K, Kim J Y, Lim S J, Oh M, Kuk Y, Park C, Kim S J, Hyeon T 2012 *Nano Lett.* **12** 640
- [23] Fu J P, Song S Y, Zhang X G, Cao F, Zhou L, Li X Y, Zhang H J 2012 *Crys. Eng. Comm.* **14** 2159
- [24] Wang X Z, Yang Y M, Zhu L L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 024312
- [25] Termentzidis K, Pokropivny A, Woda M, Xiong S Y, Chumakov Y, Cortona, Volz S 2012 *J. Phys.: Conference Series* **395** 012114
- [26] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science and Technology Press) pp18–19 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴奕初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (湖北科学技术出版社) 第 18—19 页]
- [27] Dutta S, Chattopadhyay S, Jana D 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114328
- [28] Chakrabarti M, Dutta S, Chattopadhyay S, Sarkar A, Sanyal D, Chakrabarti A 2004 *Nanotechnology* **15** 1792
- [29] Tuomisto F, Ranki V, Saarinen K, Look D C 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 205502
- [30] Dutta S, Chakrabarti M, Chattopadhyay S, Jana D, Sanyal D, Sarkar A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053513
- [31] Chakrabarti M, Bhowmick D, Sarkar A, Chattopadhyay S, Dechoudhury S, Sanyal, Chakrabarti A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 5265
- [32] Ni H L, Zhu T J, Zhao X B 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 119
- [33] Takashiri M, Tanaka S, Hagino H, Miyazaki K 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 084315
- [34] Kirkegaard P, Pederson N J, Eldrup M 1989 Risø Report M 2740, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark
- [35] Zheng X J, Zhu L L, Zhou Y H, Zhang Q J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 242101
- [36] Yoon S, Kwon O J, Ahn S, Kim J Y, Koo H, Bae S H, Cho J Y, Kim J S, Park C 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 3390

Positron annihilation studied defects and their influence on thermal conductivity of chemically synthesized Bi_2Te_3 nanocrystal*

He Hui-Fang Chen Zhi-Quan[†]

(Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory, Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 7 May 2015; revised manuscript received 14 June 2015)

Abstract

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) and its alloys are regarded as the best thermoelectric materials available nowadays at room temperature and can be well prepared by using existing technology. In this paper, Bi_2Te_3 nanocrystals are prepared by hydrothermal method and then treated by a spark plasma sintering (SPS) process at five temperatures of 300, 350, 400, 450 and 500 °C each for 5 min under a pressure of 20 MPa. X-ray diffraction (XRD) and positron annihilation spectroscopy are used to study the microstructures of the samples after SPS treatment at different temperatures. According to the XRD patterns, the diffraction peaks of the as-grown powder are consistent with those indicated in the standard card for Bi_2Te_3 , which confirms successful synthesis of Bi_2Te_3 powders. Scanning electron microscope images show that the particles of all the samples take on flake-like structures, and the particle sizes increase from about 100 nm to a few μm with the sintering temperature increasing from 350 to 500 °C. This suggests significant reorganization of nanograins in sintering process, and some grains are agglomerated into larger particles. However, the grain sizes estimated from the X-ray diffraction peaks show little change in all the samples sintered at temperatures between 300–500 °C. And most of the grains have sizes around 30 nm. Positron lifetime spectra are measured for Bi_2Te_3 samples sintered at different temperatures. The measurements reveal vacancy defects existing in all the sintered samples. With the increase of sintering temperature, there appears no significant change in trapped positron lifetime (τ_2). This suggests that the defect size has no change during sintering. However, intensity I_2 decreases monotonically with increasing sintering temperature, which indicates the lowering of vacancy concentration. The average positron lifetime shows a monotonous decrease with increasing sintering temperature, which indicates the recovery of vacancy defects at higher sintering temperatures. The thermal conductivity of the sample increases from $0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ to about $2.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ with the sintering temperature increasing from 300 to 500 °C. Since the lattice thermal conductivity dominates the total thermal conductivity, it can be inferred that sintering at higher temperature leads to the increase of lattice thermal conductivity. According to the positron annihilation lifetime result, the vacancy defects in the interface region gradually recover after sintering at higher temperatures. This shows good correlation with the increase of lattice thermal conductivity, indicating that vacancy-type defects are effective phonon scattering centers for Bi_2Te_3 .

Keywords: Bi_2Te_3 , positron, vacancy-type defects, thermal conductivity

PACS: 78.70.Bj, 51.20.+d, 84.60.Rb

DOI: 10.7498/aps.64.207804

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11275143, 11305117).

[†] Corresponding author. E-mail: chenzq@whu.edu.cn