

$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75(1-x)}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ 机械合金 化粉体的制备及其冷压烧结样品的热电性能研究*

胡建民¹⁾²⁾ 信江波¹⁾ 吕 强¹⁾³⁾ 王月媛²⁾ 荣剑英^{1)†}

1) 哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150025)

2) 哈尔滨师范大学阿城学院物理系, 阿城 150301)

3) 牡丹江医学院电子技术教研室, 牡丹江 157011)

(2005 年 10 月 28 日收到, 2006 年 3 月 13 日收到修改稿)

采用机械合金化法制备了 p 型三元 (Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3) 合金粉体, 对其进行 XRD 分析表明 Te, Bi, Sb, Se 单质粉末经 100h 球磨后实现了合金化, SEM 分析表明所得机械合金化粉体材料颗粒均匀、细小, 颗粒尺寸在 10nm 到 100nm 量级. 使用这种粉体制备了冷压烧结块体样品, 在室温下测量了温差电动势率 (α) 和电导率 (σ), 研究了烧结温度对材料热电性能的影响. 结果表明在低于 300℃ 的烧结温区, 样品室温下的热电性能随烧结温度的升高不断提高, 功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 由未烧结样品的 $0.59\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 升高到在 300℃ 下烧结样品的 $15.9\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 这一结果对确定材料的最佳烧结温度具有重要意义.

关键词: 三元热电材料, 机械合金化, 冷压, 烧结

PACC: 7215J, 7220P, 8140

1. 引 言

热电材料是一种能够实现热、电能量直接转换的功能材料, 评价材料热电性能的综合参数为无量纲优值 $ZT = (\alpha^2\sigma/\kappa)T$, 其中 α 为材料的温差电动势率, 即 Seebeck 系数, σ 为材料的电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 无量纲优值越大, 材料的热电转换效率越高. 以 Bi_2Te_3 为基的热电材料 ZT 值约为 1, 是目前室温下热电性能最好的材料^[1,2], 现已得到广泛应用^[3]. Bi_2Te_3 基热电材料的晶体结构属于三方晶系 $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ 空间群, 用六方晶系的四轴坐标系描述时, 其晶体结构可看作是垂直于 c 轴的 (0001) 面原子层按 $\text{Te}^{(1)}$ - Bi - $\text{Te}^{(2)}$ - Bi - $\text{Te}^{(1)}$ - $\text{Te}^{(1)}$ 的次序排列的层状结构, $\text{Te}^{(1)}$ - Bi 和 $\text{Te}^{(2)}$ - Bi 之间是共价键和离子键的混合键, 而 $\text{Te}^{(1)}$ - $\text{Te}^{(1)}$ 原子层之间是结合较弱的范德瓦尔斯键, 晶体容易沿此原子层劈裂, 因此垂直于 c 轴的 (0001) 面是该晶体的解理面^[4,5]. 由于其平行于 (0001) 面的热电优值远高于垂直于该面的热电优值, 所以这类材料的研究和应用多集中

于单晶和取向晶体材料^[6-8]. 但是单晶和取向晶体材料容易沿解理面劈裂, 导致器件生产成本提高, 同时也降低了器件的抗震、抗挤压性能.

基于热电材料广阔的应用前景, 近年来, 采用新的合成方法制备 Bi_2Te_3 基热电材料以改善其热电性能和力学性能, 越来越受到关注^[9-12]. 但是有关机械合金化法^[13,14] 制备 p 型三元 (Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3) 热电材料的研究尚未见报道.

本文采用机械合金化冷压烧结法制备了 p 型三元 (Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3) 热电材料, 利用 SEM 和 XRD 分析了机械合金化粉体和冷压烧结块体材料的微观结构, 室温下测量烧结样品的热电性能, 研究了烧结温度对材料热电性能的影响.

2. 实 验

将单质 Te, Bi, Sb, Se (纯度 $\geq 99.99\%$) 颗粒初步粉碎成毫米尺寸后, 按 p 型三元热电材料 (Sb_2Te_3)_{0.75(1-x)}(Bi_2Te_3)_{0.25(1-x)}(Sb_2Se_3)_x 的化学计

* 教育部科学技术研究重点项目(批准号 D0163), 哈尔滨市科技攻关计划项目(批准号 D1112110024)资助的课题.

† E-mail: rongjy@126.com

量比用分析天平称量后,放入球磨罐中,球料比取 25:1,以石油醚为球磨介质,采用 QM-1SP-CL 型行星式球磨机,以转速 530r/min 进行球磨。

材料的 XRD 分析采用 Rigaku D/Max- γ B 型自动 X 射线衍射仪.取熔炼样品的粉体(粒度小于 $38\mu\text{m}$)与机械合金化样品粉体的 XRD 图谱进行比较,检验合金化程度.采用 HITACHI S-4700 型冷场发射式扫描电镜做粉末颗粒形态和粒度分析。

将机械合金化的粉末在 0.44GPa 的压力下在室温冷压成直径为 10mm、高度为 8—12mm 的圆柱形机械合金化冷压块体材料.在室温下测量冷压块体材料的电导率和 Seebeck 系数后,将其放入耐高温玻璃管中,抽真空至 10^{-3} Pa 密封.将封好的玻璃管在烧结炉中分别经 200 $^{\circ}\text{C}$ 、250 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烧结 5h 随炉冷却至室温,得到机械合金化冷压烧结样品.将冷压烧结块体材料切成 4mm \times 4mm \times 8mm 的长方体样品,参照国家部颁标准^[15]测量其室温下的电导率和 Seebeck 系数。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

3.1.1. p 型赅三元机械合金化粉体和熔炼研磨粉体样品的 XRD 分析

图 1 为 Te、Bi、Sb、Se 单质颗粒经 100h、200h 球磨的粉体和熔炼得到的 p 型赅三元材料研磨粉体的 XRD 图,其中 *a* 为熔炼研磨粉体(粒度 $\leq 38\mu\text{m}$)的 XRD 曲线,*b* 为球磨 100h 粉体的 XRD 曲线,*c* 为球磨 200h 粉体的 XRD 曲线.从图中可以看出主衍射峰位置相同,因此经球磨 100h 以上的样品已经实现了合金化.球磨样品的 XRD 衍射峰与熔炼样品相比,峰强下降,峰形展宽,200h 合金化样品的 XRD 衍射峰又明显低于 100h 合金化样品的衍射峰,这说明经长时间球磨后粉末颗粒明显细化.有文献报道^[14]在真空球磨的情况下合金化 Bi_2Te_3 和赅二元材料 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 只需 20min 和 10h,本实验采用石油醚作为液态球磨保护介质,降低了球磨能量,从而延长了合金化的时间,另外赅三元材料更复杂的组成成分也是延长合金化时间的一个原因.还有文献报道^[16]以石油醚作为保护介质合金化赅二元材料 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 需要 315h(球磨转速为 150r/min,其他工艺参数与本实验相同).本实验在球磨转速为 530r/

min 的情况下合金化赅三元材料只需 100h,大大减少了球磨时间.这说明球磨转速代表了机械合金化过程中能量的高低,在一定的范围内,增加球磨转速有利于合金化。

3.1.2. p 型赅三元机械合金化冷压样品烧结前后的 XRD 分析

图 2 中 *a*、*b* 曲线分别为 p 型赅三元机械合金化冷压块体样品烧结前的 XRD 图和经 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后样品的 XRD 图,从图中可以看出,机械合金化冷压样品经烧结后峰强度明显增高,峰形变窄,同时出现衍射峰的分化现象.这说明,样品在烧结过程中晶粒明显长大,晶体化程度加强,这与下文机械合金化冷压块体材料烧结前后扫描电镜照片的分析一致。

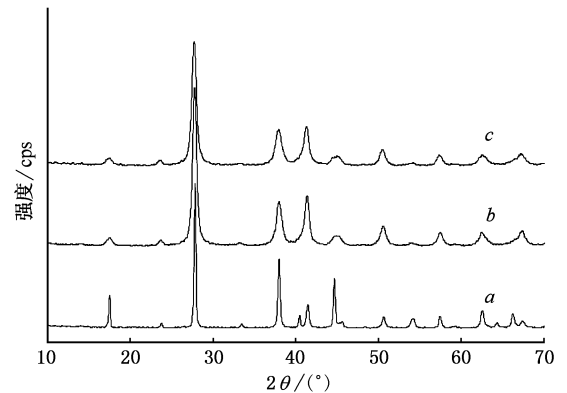


图 1 p 型赅三元机械合金化粉体和熔炼研磨粉体样品的 XRD 图(曲线 *a* 为熔炼样品;*b* 为机械合金化 100h;*c* 为机械合金化 200h)

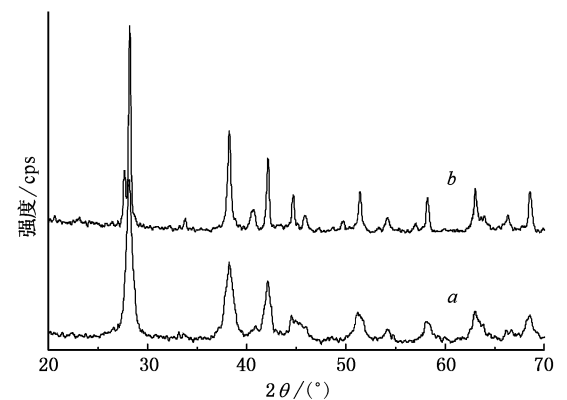


图 2 p 型赅三元机械合金化冷压样品烧结前后的 XRD 图(曲线 *a* 为烧结前;*b* 为烧结后)

3.2. SEM 观察

3.2.1. p 型赅三元机械合金化粉体的 SEM 观察

SEM 测试使用丙酮作为分散剂将粉体制成浓

度适宜的丙酮悬浊液,用滴管取悬浊液适量滴在扫描电镜的载物平台上,经干燥处理后待用.图 3(a)和(b)分别为球磨 100h,200h 的三元机械合金化粉体的 SEM 照片.从图中可看到大量 10—100nm 量

级的微小晶粒,图中有些较大的颗粒是很多细小晶粒的聚合体.经 200h 合金化的粉末与 100h 的相比,颗粒尺寸明显减小,且更加均匀.

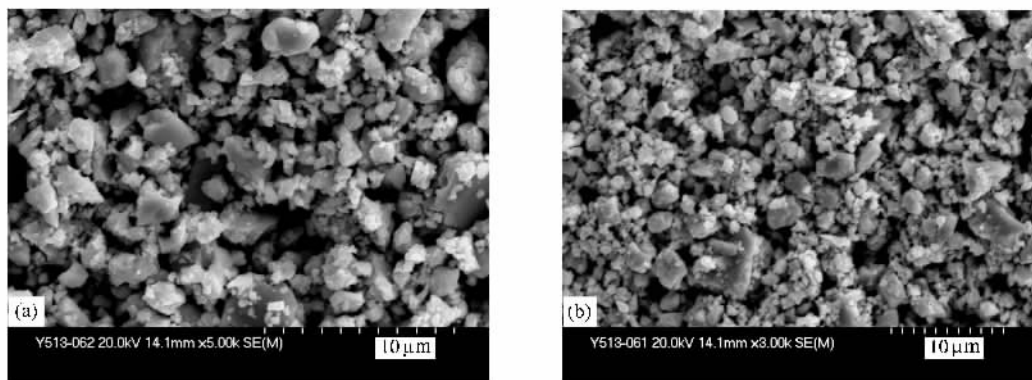


图 3 p 型三元机械合金化粉体的 SEM 照片

3.2.2. p 型三元机械合金化冷压烧结材料 SEM 观察

图 4(a)和(b)分别为 p 型机械合金化冷压块体材料烧结前与烧结后放大 10000 倍的 SEM 照片,从(a)中可以看出烧结前材料中存在大量 10—100nm

量级的微小晶粒以及很多由微小晶粒组成的团聚.烧结后晶粒明显长大(b),通过原子的迁移,晶粒间的原始接触点和接触面转化为晶粒的结合,烧结前晶粒间的连通孔隙转化为烧结后的闭合孔隙,形成较为规则的网络结构,且孔隙数量减少.

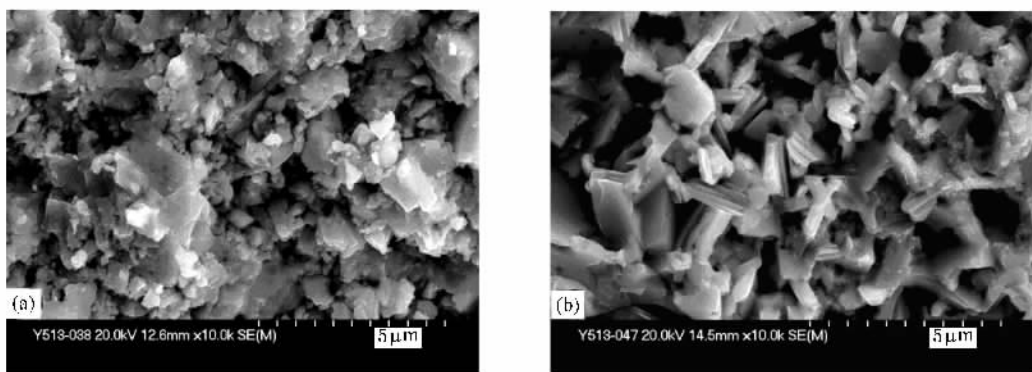


图 4 p 型机械合金化冷压块体材料烧结前、后的 SEM 照片

3.3. 热电性能分析

图 5、图 6 分别为 p 型三元冷压烧结样品的电导率、Seebeck 系数与烧结温度的关系图.从图中可以看出烧结温度在低于 300℃ 时材料的电导率和 Seebeck 系数随烧结温度的升高同时增大,在烧结温度为 300℃ 时材料的电导率达到最大,而后电导率有所下降,Seebeck 系数进一步增大.

对于非本征 p 型半导体,其电导率可表示为^[17] $\sigma = pq\mu$,式中 p 是载流子浓度, q 为载流子电量,载

流子迁移率 $\mu = \frac{4q}{3\pi^{1/2}} \left(\gamma + \frac{3}{2} (k_B T)^{1/2} \frac{\tau_0}{m^*} \right)$,其中 γ 是散射因子, k_B 是 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, m^* 是载流子的有效质量.其 Seebeck 系数可表示为^[18]

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 + \ln \left(\frac{\chi 2\pi m^* k_B T}{h^3 p} \right)^{3/2} \right]$$

$$= \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln p),$$

式中 e 是载流子的电量, h 是 Plank 常数.由电导率和 Seebeck 系数的表达式可知,在室温下测量的这两个电学参数与材料的散射机构及载流子浓度有关.

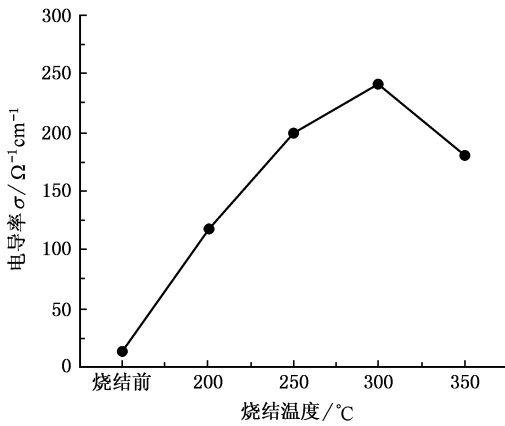


图5 p型机械合金化样品电导率与烧结温度关系图

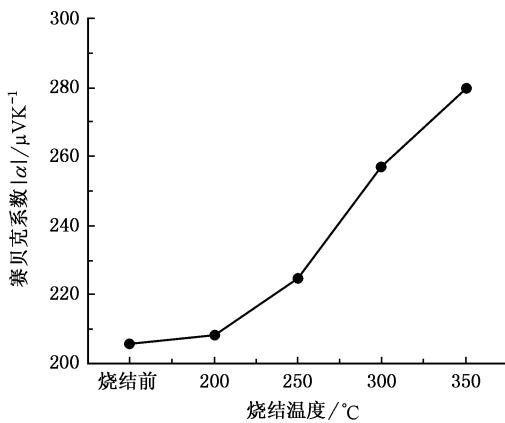


图6 p型机械合金化样品 Seebeck 系数与烧结温度关系图

在低温烧结区(300℃以下)烧结样品的电导率随烧结温度的升高而增大,主要是由于烧结改变了材料的散射机构引起的.如合金化冷压烧结材料的SEM分析和XRD分析可知,随烧结温度的升高材料中的晶粒不断长大、结合,同时晶粒间的杂乱孔隙变成相对规则的网格,降低了对载流子的散射,提高了载流子迁移率,从而导致电导率的升高.有文献报道^[19]散射机构对热电材料电导率的影响,与本研究成果一致.

Bi元素在材料中起受主作用,由于Bi元素的熔点较低,仅为271℃,当烧结温度高于300℃时,Bi元素的挥发使材料中T_d(施主杂质)的含量相对增高,增加了补偿作用,使p型半导体的载流子浓度降低,从而在一定程度上会导致电导率的降低.随着烧结温度的提高,散射机构的变化相对减小,其对电导率

的影响也相对减弱,而由Bi元素的挥发加剧引起的载流子浓度降低对电导率的影响加强了,当载流子浓度的降低对电导率的影响超过散射机构的影响时,材料的电导率就会降低.

如上所述随烧结温度的升高,材料的散射机构发生变化,其对载流子的散射作用降低,从而导致散射因子的增大.同时Bi元素的挥发会随烧结温度的升高不断加剧,从而导致载流子的浓度降低和有效质量增大,所有这些因素都会使Seebeck系数升高.

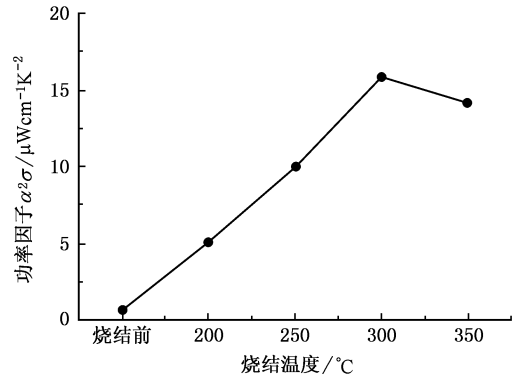


图7 p型机械合金化样品功率因子与烧结温度关系图

图7为p型三元合金化冷压烧结材料的功率因子($\alpha^2 \sigma$)与烧结温度的关系图.由图可见p型机械合金化冷压烧结材料的功率因子在低温烧结区(300℃以下)随烧结温度的升高而增大,在300℃烧结的样品功率因子达到最大为 $15.9 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$,而后随烧结温度的升高功率因子有所降低,这主要是由电导率的变化引起的.由此可见在本实验中制备p型三元机械合金化冷压烧结材料的最佳烧结温度在300℃左右.

4. 结 论

本文首先采用机械合金化法成功制备了三元($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$)粉体材料,颗粒尺寸在10nm—100nm左右.在此基础上采用冷压烧结法制备了三元机械合金化冷压烧结材料,研究了烧结温度对材料热电性能的影响.研究表明,材料热电性能与烧结温度有着密切关系,在300℃以下,随烧结温度的升高材料的热电性能不断提高,在300℃时达到最大.

- [1] Yim W M , Rosi F D 1972 *Journal of Solid State Electronics* **15** 1121
- [2] Rowe D R 1995 *Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press : Boca Raton , FL) p597
- [3] Gerald M , Brian S , Jeff S 1997 *Physics Today* **50** 42
- [4] Wyckoff R W G 1964 *Crystal Structure* Vol. 2 (Interscience Publishers , New York)
- [5] Weise J R , Muller L 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 13
- [6] Yanagitani A , Nishikawa S , Tanaka Y *et al* 1993 In : K. Matsuura (Ed.) *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectris* , Yokohama 277
- [7] Rong J Y , Zhao H A , Li C R , Duan F L , Li J L , Dong X C , Zhao X P 1997 *Synthetic Crystals* **26** 311 (in Chinese) [荣剑英、赵洪安、吕长荣、段福莲、李将录、董兴才、赵秀平 1997 人工晶体学报 **26** 311]
- [8] Hyun D B , Hwang J S , Oh T S *et al* 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1039
- [9] Koukharenko E , Frety N , Shepelerich V G , Tedenac J C 2000 *J. Alloys Comp.* **299** 254
- [10] Susumu M , Yasunori S , Katsushi F 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **277** 244
- [11] Hong S J , Chun B S 2003 *Materials Research Bulletin* **38** 599
- [12] Lü Q , Rong J Y , Zhao L , Zhang H C , Hu J M , Xin J B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 (in Chinese) [吕强、荣剑英、赵磊、张红晨、胡建民、信江波 2005 物理学报 **54** 3321]
- [13] Yang J , Aizawa T , Yamamoto A , Ohta T 2000 *J. Alloys Comp.* **309** 225
- [14] Hasezaki K , Nishimura M 1994 *Materials Transactions , JIM* **35** 428
- [15] Standardization of Chinese Electron and Industry Department , SJ2857—88 (in Chinese) [国家电子工业部标准 SJ2857—88]
- [16] Hu S H , Zhao X B , Zhu T J , Wu Z T , Zhou B C 2000 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (Supplement) **10** 73 (in Chinese) [胡淑红、赵新兵、朱铁军、邬震泰、周邦昌 2000 中国有色金属学报(增刊) **10** 73]
- [17] Gao M 1996 *Thermoelectricity changes and their applications* (Beijing : Publishing House of Ordnance Industry) p32 (in Chinese) [高敏 1996 温差电转换及其应用(北京:兵器工业出版社) 第 32 页]
- [18] Uemura K , Nishida I 1988 *Thermoelectric semiconductors and their applications* (Nikkan-Kogyo Shinbun Press , Tokyo) p145
- [19] Yang L , Zhang L T , Wu J S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 537 (in Chinese) [杨磊、张澜庭、吴建生 2004 物理学报 **53** 537]

Powders $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75(1-x)}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ prepared by mechanical alloying and thermoelectric properties of cold-pressed and sintered samples^{*}

Hu Jian-Min^{1,2)} Xin Jiang-Bo¹⁾ Lü Qiang^{1,3)} Wang Yue-Yuan²⁾ Rong Jian-Ying¹⁾†

¹ Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

² Department of Physics, Acheng College of Harbin Normal University, Acheng 150301, China)

³ Division of Electronic Technology, Mudanjiang Medical College, Mudanjiang 157011, China)

(Received 28 October 2005; revised manuscript received 13 March 2006)

Abstract

The powders of p-type pseudo-ternary Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3 thermoelectric materials prepared by mechanical alloying method were analysed by XRD, with Te, Bi, Sb and Se element granules alloyed after 100h ball milling. The alloyed powders were analysed by SEM, showing granules of fine powders about 10—100nm in size. Blocks of p-type pseudo-ternary thermoelectric materials were prepared with the powders by cold-pressing and sintering. Seebeck coefficient and electrical conductivity for samples with different sintering temperatures were measured at room temperature. The results suggest that thermoelectric properties gradually improve with sintering temperatures during 300°C, the power factor enhances from $0.59\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ of unsintered samples to $15.9\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ of samples sintered at 300°C. So the result might play an important role in optimizing sintering temperature.

Keywords: pseudo-ternary thermoelectric materials, mechanical alloying, cold-pressing, sintering

PACC: 7215J, 7220P, 8140

^{*} Project supported by the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 00163) and the Foundation for Harbin Science-Technology, China (Grant No. 01112110024).

† E-mail: rongjy@126.com