

熔体旋甩法合成 n 型 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 化合物的微结构及热电性能*

王善禹 谢文杰 李 涵 唐新峰[†]

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2010 年 1 月 24 日收到; 2010 年 7 月 12 日收到修改稿)

采用熔体旋甩结合放电等离子烧结 (MS-SPS) 技术制备了单相 n 型四元 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 化合物, 并对所得样品的微结构和热电传输性能进行了系统研究. 样品自由断裂面的场发射扫描电子显微镜及抛光面的背散射电子成分分析表明: 块体材料晶粒细小, 晶粒排列紧密, 成分分布均匀且相结构单一, 样品中存在大量 10—100 nm 的层状结构. 随着 Se 含量 x 的增加, 样品的电导率和热导率逐渐增加, 而 Seebeck 系数逐渐降低. 相比商业应用的区熔材料, MS-SPS 方法合成的高 Se 组成的样品均在 425 K 后表现出更高的 ZT 值, 其中 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ 样品具有最高的 ZT 值, 在 360 K 可达到 0.96, 并在 320—500 K 均保持较高的 ZT 值, 500 K 时其 ZT 值相比区熔材料提高了 48%. 此外, 通过调节 Se 的含量, 可以有效地调控材料的 ZT 峰值出现的温度段, 这对多级或梯度热电器件的制备具有重要意义.

关键词: 熔体旋甩, 四元 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 化合物, 热电性能, 声子散射

PACC: 8120, 6155H, 7210D

1. 引 言

近年来, 在全球能源危机和环境污染的压力下, 基于热电效应的固态制冷和发电技术受到了越来越广泛的重视. 热电转换技术具有诸多优点, 如器件无转动部件、稳定性高、无噪声和零排放等; 但是其缺点也较为明显, 主要是材料的热电转换效率低、使用成本高、难以商业化等. 因此, 提高材料的热电转换效率成为热电技术能否得到广泛应用的关键^[1]. 常用无量纲热电优值 ZT 来衡量材料热电性能, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度^[2]. 因为 α , σ 和 κ 三者是相互关联的, 要想提高 ZT 值, 必须协同调控材料的热电传输特性^[3].

碲化铋合金及其固溶体是室温至 500 K 性能最好的热电材料, 一般应用于热电制冷领域. 传统的 n 型区熔材料的 ZT 值一般在 1.0 以下, 而且材料的机械性能较差, 不利于材料的加工和器件的制备^[4]. 虽然碲化铋基热电材料是室温附近性能最好

的热电材料, 但是很难在较宽的温度范围内保持高的 ZT 值, 尤其在较高温度端 (约为 500 K) 传统商业化应用的区熔材料的热电性能较差, 其 ZT 值一般在 0.5 以下. 随着热电发电技术的发展和多级器件制备的需求, 制备在较高温度端具有良好热电性能的碲化铋基材料显得尤为重要, 同时由于使用温度较高, 对材料的机械性能有着更高的要求, 而传统的区熔材料显然无法满足要求, 必须依靠其他制备工艺来获得高热电性能和高机械性能的多晶材料.

理论和实践都表明, 材料的结构纳米化能较大幅度提高材料的热电性能, 一方面利用界面的散射作用可大幅度降低晶格热导率, 另一方面可以利用量子限域效应提高费米面附近的态密度, 从而提高材料的 Seebeck 系数^[5]. 熔体旋甩 (melt spinning) 技术是将金属或半导体材料的熔体快速急冷后得到薄带或粉末样品, 其冷却速率可达 10^4 — 10^6 $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$, 是制备金属和半导体非晶或纳米晶材料的常用方法^[6,7]. 熔体旋甩结合放电等离子烧结 (MS-SPS) 技术具有制备周期短 (2 h 以内), 制备的块体材料内存在大量结构丰富的纳米结构, 有可能获得较好的

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607501) 和国家自然科学基金 (批准号: 50672118, 50731006) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

热电性能,是一种制备碲化铋块体材料非常快速有效的方法^[8].目前,对碲化铋基热电材料的研究和进展多集中在热电性能较高的 p 型材料^[8-14],而 n 型材料鲜见报道.从实际应用的角度考虑,热电器件同时需要性能良好的 n 型和 p 型材料组成 p-n 对,因此制备出性能优良的 n 型材料显得尤为重要.本文以单质 Bi, Sb, Te 和 Se 为原料,快速熔融得到母合金后利用 MS-SPS 技术制备出具有层状纳米结构的 n 型四元碲化铋块体材料,通过调节 Se 的含量来调控材料的电热传输特性,并获得了较好的热电性能.

2. 实 验

以高纯的 Bi 块(99.999%)、Sb 块(99.999%)、Te 块(99.999%)和 Se 粉(99.995%)为原料,按化学计量比 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 配制样品.将配好的原料密封在真空度约为 0.5 Pa 的石英玻璃管中,再将原料在 1123 K 熔炼 1 h 后冷却至室温.将得到的母合金进行熔体旋甩,熔体旋甩的工艺条件是铜辊转速为 $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,喷气压力为 0.02 MPa.将得到的薄带样品研磨过 200 目筛,进行放电等离子烧结,烧结的工艺条件是 723 K 保温 180 s,压力为 25 MPa.为方便起见,将由 MS-SPS 技术得到的样品记为 MS-SPS 样品,传统区熔样品记为 ZM 样品.

试样的相组成采用荷兰 Panalytical 公司生产的 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线仪并利用粉末 X 射线衍射(XRD)法测得,所用的 X 射线为 Cu $K\alpha$ 线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$).烧结后块体样品的微观形貌采用荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行表征.电导率 σ 和 Seebeck 系数 α 是在 ZEM-1 型热电性能测试仪上测量得到.热导率 κ 通过测量热扩散系数 D 、质量定压热容 c_p 和密度 d 并使用公式 $\kappa = Dc_p d$ 得到,其中热扩散系数 D 采用德国 Netzsch 公司生产的 LFA 457 型激光热导仪测得,质量定压热容 c_p 使用美国 TA 公司生产的 Instruments Q20 型差示扫描量热仪测得,测试的温度范围均为 300—500 K,密度 d 利用 Archimedes 原理采用排水法测得,所得 MS-SPS 样品的密度分布在 $7.55\text{—}7.57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,相对密度均达到 98% 以上.室温下 Hall 系数 R_H 、载流子浓度 n_c 及载流子迁移率 μ_H 用 van der Pauw 方法在 Hall 效应测

量系统上同时测量得到.

3. 结果及讨论

3.1. 相结构和微结构分析

图 1 为烧结块体样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的 XRD 谱.从图 1 可以看出,所有样品与六方相的 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ 化合物的标准图谱(JCPDS 51-0643)相符较好.这表明 MS-SPS 样品为单相碲化铋结构,即 Se 和 Sb 原子能够进入 Bi_2Te_3 的晶格,形成赝三元 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 体系,而材料的热电传输特性与赝三元体系的成分和结构的均匀性有着重要的关系.

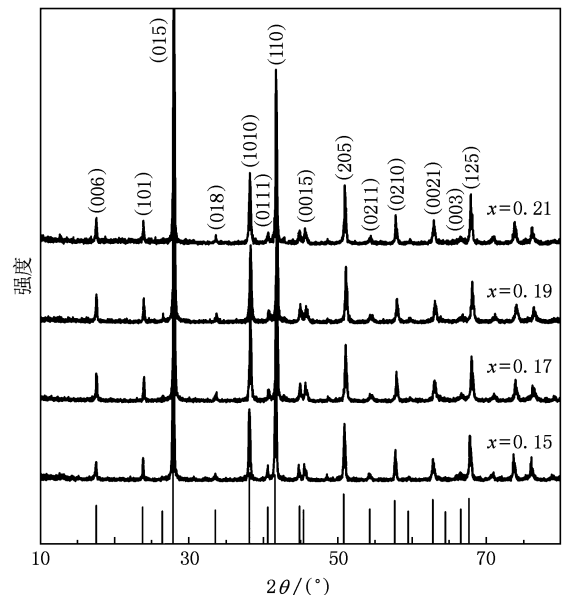


图 1 块体样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的 XRD 谱

图 2 给出了 MS-SPS 样品和 ZM 样品的 FESEM 照片.图 2(b)为 ZM 样品的 FESEM 照片,ZM 样品为片层结构,具有明显的取向性,且片层较为粗大,片层的厚度为 1—5 μm ,如图 2(d)所示.从图 2(a)给出的 FESEM 照片可以看出,相比于 ZM 样品,MS-SPS 样品的晶粒得到了明显的细化,晶粒排列无明显取向性.更为重要的是,引入旋甩工艺后,烧结块体的层状结构更为精细,存在大量尺寸在 10—100 nm 的纳米片层结构,如图 2(c)所示.这些微结构特征与之前采用 MS-SPS 技术制备的 p 型碲化铋样品非常类似^[13],而这种结构的低维化对材料的热电传输性能将有着重要影响.

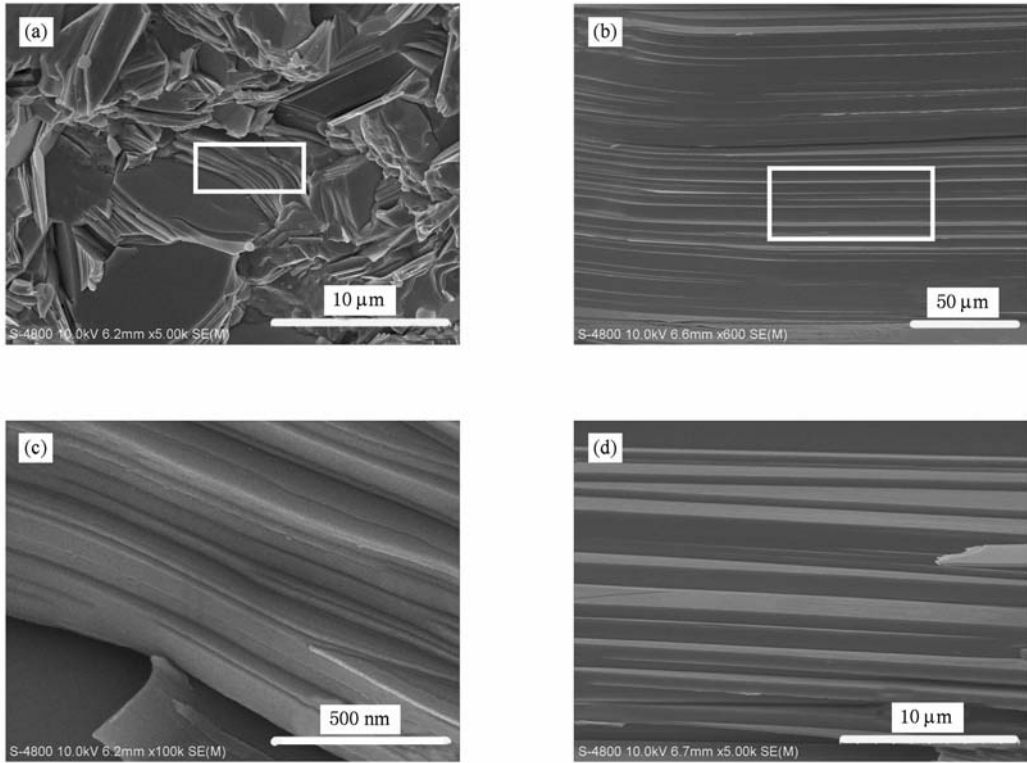


图2 MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ 和 ZM 样品的 FESEM 照片 (a)MS-SPS 样品,(b)ZM 样品, (c)MS-SPS 样品的局部放大,(d)ZM 样品的局部放大

对烧结块体材料抛光面的场发射背散射电子图像表征可知: 样品的相结构单一, 没有发现第二相的存在, 这与图 1 的 XRD 观察到的结果一致; 且结构致密, 无气孔存在. 在背散射图像下能谱元素面分布图显示四种元素 Bi, Sb, Te 和 Se 分布均匀, 未发现元素的偏聚; 同时还可以看出 Te 元素的含量远大于 Se 元素. 样品的二次电子的能量色散谱也表明, Se 的含量小于名义组成. 这可能是 Se 的原子量较小, 激发出的特征 X 射线为最内层的 $K\alpha_1$ 电子激发跃迁产生的, 所得 X 光子的能量较小, 量子效率较低的原因.

3.2. 电传输特性

表 1 为 MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的室温 Hall 系数 R_H 、载流子浓度 n 、载流子迁移率 μ_H 和 Seebeck 系数 α 的测试结果, 结果表明: 随着 Se 含量 x 的增加, 样品的载流子浓度逐渐增加, 当 Se 含量 x 从 0.15 变化到 0.21, 样品的载流子浓度 n 从 $4.038 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增大至 $7.941 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, n 增加了近一倍, 而所有样品的载流子迁移率 μ_H 却基本保持不变. 在室温附

近, 碲化铋基材料的载流子传输主要受到声学波和电离杂质的散射, Se 含量的微调对声学波和电离杂质含量的影响都很小, 从而载流子迁移率无明显的变化. 材料的电导率 σ 的变化是载流子浓度和迁移率共同作用的结果. 但是在 MS-SPS 样品中, 因为不同 Se 含量的样品的载流子迁移率变化较小, 所以电导率变化主要是由于载流子浓度变化所致^[15,16].

表 1 $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 样品的室温 Hall 系数 R_H 、载流子浓度 n 、载流子迁移率 μ_H 和 Seebeck 系数 α

x	α / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	R_H / $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	n / 10^{19} cm^{-3}	μ_H / $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0.15	-228.2	-15.46	4.038	79.08
0.17	-200.3	-9.44	6.615	86.19
0.19	-150.1	-7.94	7.865	79.75
0.21	-150.0	-7.86	7.941	82.21

图 3 为 MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的电传输特性随温度 T 的变化关系. 从图 3 可以看出: 随着温度的升高, 样品的电导率 σ 降低, 表现为金属的传导特

性; $x=0.15$ 的样品电导率随温度的升高先降低后升高,这是样品在较高温度下本征激发使载流子浓度增加的缘故,而其他样品因具有较高的载流子浓度而抑制了本征激发.随着 Se 含量 x 的增加,样品的电导率 σ 逐渐增大,而 Seebeck 系数 α

则逐渐降低,这也是载流子浓度随 Se 含量逐渐增加的缘故.样品的功率因子可表示为 $\alpha^2\sigma$,除 $x=0.15$ 的样品外,其他三个样品的功率因子变化较小, $x=0.21$ 的样品获得了最大的室温功率因子 ($2.37 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-2}$).

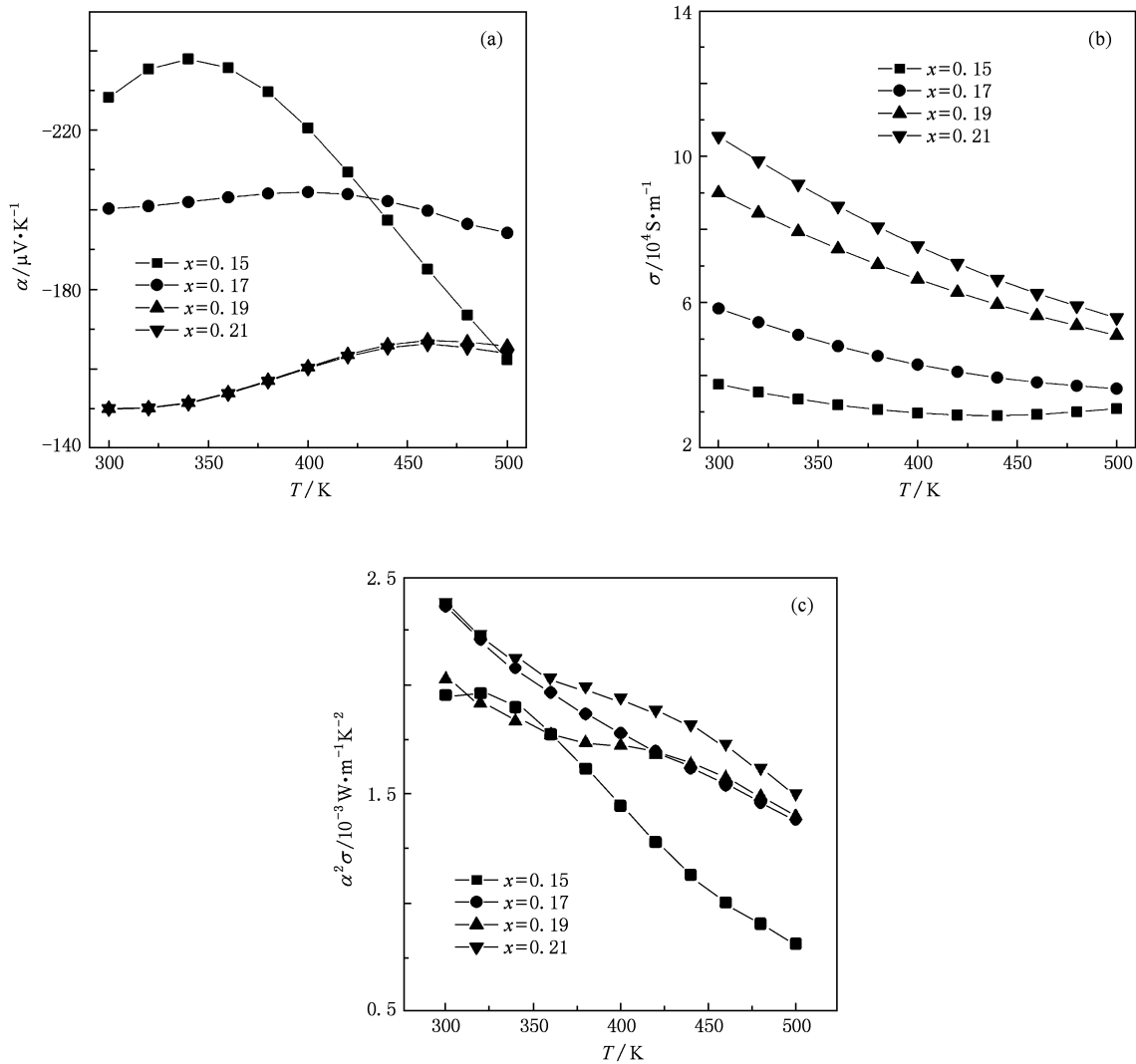


图3 块体样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的电传输特性随温度的变化关系 (a) Seebeck 系数 α , (b) 电导率 σ , (c) 功率因子 $\alpha^2\sigma$

碲化铋基热电材料的载流子传导机制涉及到反位置缺陷和原子空位的产生.在材料的制备过程中,因为 Se 和 Te 为易挥发元素,容易挥发缺失,并在材料内形成 Se 原子空位 V_{Se} 和 Te 原子的空位 V_{Te} ;同时 Bi 或 Sb 原子会占据 Se 或 Te 原子的位置,形成反位置缺陷 $\text{Bi}_{\text{Se}}, \text{Bi}_{\text{Te}}, \text{Sb}_{\text{Se}}, \text{Sb}_{\text{Te}}$.每个 V_{Se} 或 V_{Te} 可提供两个电子,而每个反位置缺陷可提供一个空穴,因此碲化铋晶体的载流子类型和数量依赖于空位和反位置缺陷的竞争结果.在四元 Bi-Sb-Te-Se 合

金中,因为 Se 单质的沸点要明显低于 Te 单质的沸点,同时 Se 元素的饱和蒸气压也高于 Te 元素的饱和蒸气压,所以 Se 元素更容易挥发,更容易在晶格中留下 Se 原子空位.反位置缺陷的形成能力大小与形成反位置缺陷的两种原子的电负性差异以及原子半径差异等因素有关.两种原子的化学物理性质越接近,就越易形成反位置缺陷,因此形成反位置缺陷的能力大小依次为^[4,17,18] $\text{Sb}_{\text{Te}}, \text{Bi}_{\text{Te}}, \text{Sb}_{\text{Se}}, \text{Bi}_{\text{Se}}$.

在四元 Bi-Sb-Te-Se 合金中,同时存在以上所提

到的原子空位和反位置缺陷,但考虑形成能力的差异,可以认为主要是存在 Se 原子空位 V_{Se} 和反位置缺陷 Sb_{Te} . 随着 Se 含量的相对增加,Se 原子空位的含量增加,反位置缺陷 Sb_{Te} 却略有减少,因此载流子(即电子)的浓度增加. 在本研究中,Se 含量的变化较小,故由 Se 含量的变化所产生的合金化散射的变化也较小,因此载流子的迁移率基本保持不变. 所以,随着 Se 含量的增加,块体材料电导率也随之增加,这主要是载流子浓度增加的缘故. Seebeck 系数可以表示为^[19,20]

$$\alpha = \frac{\pi}{3} \frac{k_{\text{B}}^2 T}{e} \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \Big|_{E=E_{\text{F}}} \\ = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

式中 k_{B} 为玻尔兹曼常数, E_{F} 为费米能级, m^* 为载流子有效质量. 由(1)式可知,材料体系中的载流子浓度 n 越大, α 越小. 因此,随着 Se 含量 x 的增加,载流子浓度 n 增加,而 Seebeck 系数 α 降低.

3.3. 热导率和 ZT

图 4 为烧结块体样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的热传输特性随温度 T 的变化关系. 从图 4(a) 可以看出,随着温度 T 的增加,所有样品的热导率 κ 先降低后升高. 这是因为当温度较低时,随着温度的升高,声子的传输受到晶格的散射加剧,即声子-声子耦合加强,使热导率逐渐降低^[21];但在较高温度时,本征激发产生的电子空穴对将传导大量的热量,即为双极扩散热导率,从而导致热导率急剧增加^[1]. 相比传统区熔法制备的材料^[22],MS-SPS 工艺制备的多晶块体样品的热导率得到了大幅降低. 根据 Wiedemann-Franz 公式 $\kappa_{\text{e}} = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数, $L = 1.5 \times 10^{-8} \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$),计算出电子热导率 κ_{e} ,再得到晶格热导率 $\kappa_{\text{L}} = \kappa - \kappa_{\text{e}}$. 由此可知,烧结材料热导率的降低主要是由于晶格热导率的大幅降低^[23]. 从图 4(b) 可以看出, $x=0.15$ 的样品的晶格热导率随温度的升高而急剧增加. 这主要是该样品的载流子浓度较低,样品在较低温度下发生本征激发,由本征激发引起的双极扩散热导率随温度的增加而急剧增加的缘故. 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.81}\text{Se}_{0.19})_3$ 具有最低的晶格热导率,在 400 K 可以达到 $0.43 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 如此低的晶格热导率是由于声子在传输过程中受到材料微结构的强烈散射. 首先,烧结材料的晶粒相

比区熔材料得到了明显的细化,大量的晶界对中长波声子具有强烈的散射作用. 再者,在烧结材料内存在的大量精细的纳米片层结构,这些尺寸在 10—100 nm 的层状结构对中短波声子具有较强的散射作用,同样在我们利用 MS-SPS 技术制备的 p 型碲化铋材料中也有类似的效果^[13]. 此外,在材料中存在大量的点缺陷(反位置缺陷、空位和固溶合金化等)使短波声子受到强烈的散射. 综合以上因素可知,在 MS-SPS 技术制备的四元碲化铋合金中,大量存在的多尺度低维结构对声子在传输过程中具有强烈的散射作用,从而使材料的晶格热导率大幅度降低.

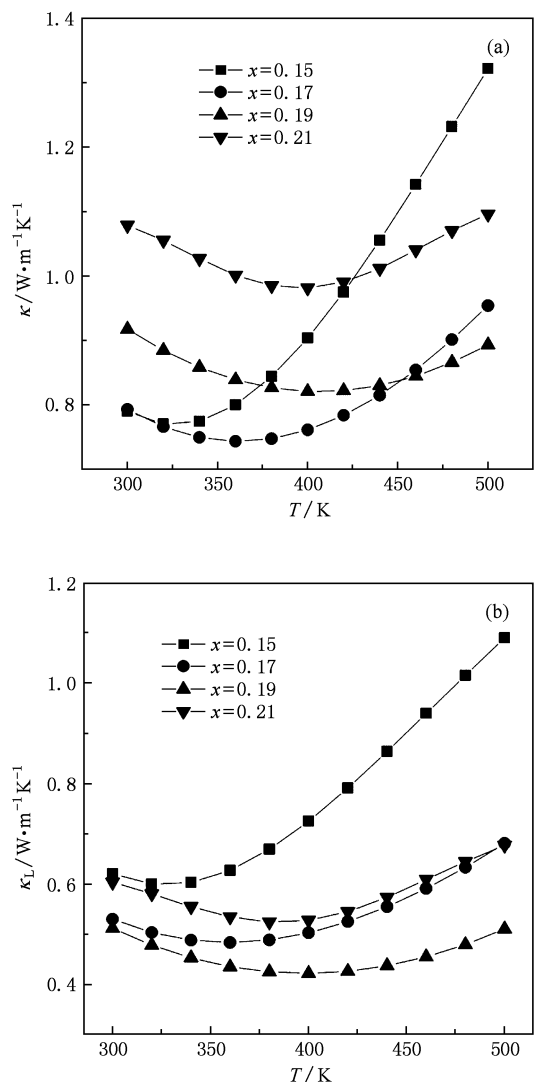


图 4 MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x=0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的热传输特性随温度 T 的变化关系 (a) 热导率, (b) 晶格热导率

根据以上热电传输性能的数据,可以得到了材

料的无量纲热电优值 ZT . 图 5 给出了烧结材料和区熔材料的 ZT 值随温度 T 的变化关系, 图中的 ZM 样品为已经得到商业化应用的区熔材料, 由广东富信电子科技有限公司提供, 测试方向为区熔生长的方向. 从图 5 可以看出, 随着温度的升高, 所有烧结样品的 ZT 值先增加后降低, 且随着 Se 含量 x 的增加, 样品得到最大 ZT 值的温度点向高温偏移. 这是由于样品的载流子浓度随着 Se 含量增加而增加, 样品的多数载流子 (即电子) 对空穴的抑制使得本征激发对材料热电性能起作用的温度点逐渐向高温偏移. 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ 在 360 K 获得最佳的 ZT 值为 0.96, 其室温 ZT 值略低于区熔材

料, 但是随着温度的增加烧结材料的 ZT 值要高于区熔材料, 并在较宽的温度范围内具有较高的 ZT 值. 在 500 K, MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ 的 ZT 值比区熔材料提高了 48%, 这对于该体系材料在较高温度 (约 500 K) 下的热电发电应用提供了可能. 此外, 本研究结果表明, 通过调节 Se 等元素的含量, 可以有效地调整碲化铋基热电材料 ZT 峰值出现的温度段, 这对多级或梯度热电器件的设计具有重要意义.

4. 结 论

采用 MS-SPS 技术合成了 n 型块体四元碲化铋基热电材料 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.19, 0.21$). 通过对块体样品的相结构和微结构进行分析后可知, 利用 MS-SPS 技术得到的块体材料相结构单一, 且成分均匀, 同时还发现在材料内部存在大量精细的纳米层状结构. 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ 在 360 K 获得最佳的 ZT 值为 0.96, 相比传统的区熔材料, 烧结材料在较宽的温度范围内具有较高的 ZT 值, 尤其在高温端 (约 500 K) ZT 值相比区熔材料提高了 48%. 这对于高温端的热电发电应用提供了可能, 且在低温端的热电制冷领域也有一定的应用前景. 此外, 通过调节掺杂元素 (如 Se) 的含量, 可以有效地调整碲化铋基热电材料 ZT 峰值出现的温度段, 这对多级或梯度热电器件的制备具有重要意义.

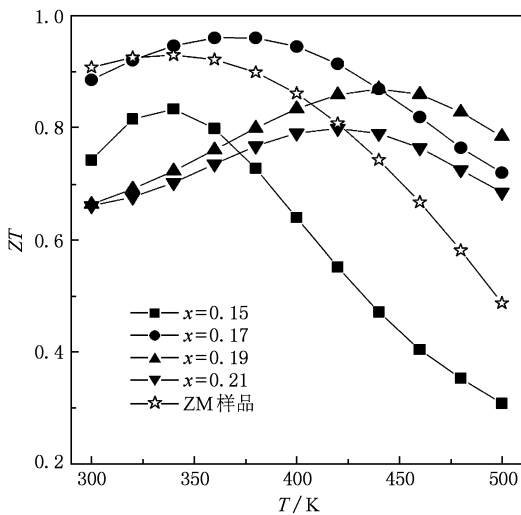


图 5 MS-SPS 样品 $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) 的热电优值 ZT 随温度 T 的变化关系

- 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]
- Lan Y C, Minnich M J, Chen G, Ren Z F 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 357
- Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2003 *Int. Mater. Rev.* **48** 45
- Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (New York: CRC Press) chap 27
- Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- Nolas G S, Goldsmid H J 2002 *Phys. Stat. Sol. A* **194** 271
- Li C D, Tian X L, Chen X C, Ilinsky A G, Shi L K 2005 *J. Mater. Sci. Technol.* **21** 135
- Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102111
- 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
- Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, Zhang X B, Tu J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 143106
- Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Vorontsov G V, Manakov A Y, Likhacheva A Y, Kulbachinskii V A 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 053713
- Chen Z C, Suzuki K, Miura S, Nishimura K, Ikeda K 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **500** 70
- Tang X F, Xie W J, Li H, Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102
- Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113713
- Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1560 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、

- 平井敏雄、袁润章 2001 物理学报 **50** 1560]
- [16] Cao W Q, Yan Y G, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 630 (in Chinese) [曹卫强、鄢永高、唐新峰 2010 物理学报 **59** 630]
- [17] Tkatch V I, Limanovskii A I, Denisenko S N, Rassolov S G 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **323** 91
- [18] Liao C L, Wu L C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 052112
- [19] Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis G K 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8616
- [20] Snyder G F, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [21] Pichanusakorn P, Bandaru 2010 *Mater. Sci. Eng. R* **67** 19
- [22] Jiang J 2005 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramic, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [蒋俊 2005 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [23] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 1120]

Microstructures and thermoelectric properties of n-type melting spun $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ compounds*

Wang Shan-Yu Xie Wen-Jie Li Han Tang Xin-Feng[†]

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 24 January 2010; revised manuscript received 12 July 2010)

Abstract

The single phase n-type $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.19, 0.21$) compounds have been synthesized by melt-spinning combined with subsequent spark plasma sintering technique, and the microstructures and thermoelectric transport properties of the bulk materials have been systematically investigated. The results of field emitted scanning electron microscopy images show that the bulk materials possess refined crystalline and a large number of layered structures with the sizes from 10 nm to 100 nm, and their differences in composition and phase are detected neither from the back scattering image nor from element face distributing images of polishing surface. With the increase of content of selenium, the electrical conductivity and the thermal conductivity increase but the Seebeck coefficient decreases. Comparing with the traditional zone melted material, the samples with higher selenium content possess higher thermoelectric optimum value ZT after 420 K and the highest ZT of the sample $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{0.83}\text{Se}_{0.17})_3$ can reach 0.96 at 360 K, whose ZT increases by 48% at 500 K correspondingly. In addition, the temperature of the peak ZT can be adjusted by varying the content of selenium, which is meaningful for the design and the fabrication of multi-scale or grade thermoelectric device.

Keywords: melt spinning, $(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ compounds, thermoelectric properties, phonon scattering

PACC: 8120, 6155H, 7210D

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50672118, 50731006).

[†] Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn