第 55 卷 第 9 期 2006 年 9 月
1000-3290/2006/55(09)/4849-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.55,No.9,September,2006
©2006 Chin. Phys. Soc.

TeI_4 掺杂量对 n 型 Bi_2Te_3 基烧结材料热电性能的影响*

蒋 俊[1)†] 许高杰[1)] 崔 平[1)] 陈立东[2)]

1)(中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 315040)

2)(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室,上海 200050)

(2006 年 1 月 18 日收到;2006 年 3 月 24 日收到修改稿)

采用区熔法结合放电等离子体快速烧结(SPS)技术制备了 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料.在 300—500K 的温度范围内测量了各热电性能参数,包括电导率(σ)、塞贝克系数(α)和热导率(κ),研究了掺杂剂 TeI_4 的含量(质量百分比分别为 0,0.05,0.08,0.10,0.13 和 0.15wt%)对热电性能的影响.结果表明:试样的载流子浓度(n)随 TeI_4 含量增加而增大,使电导率增大、塞贝克系数的绝对值先增大而后减小,从而导致品质因子($\alpha^2\sigma$)呈先增加后降低的变化趋势;同时,由于异质离子(I^-)以及载流子对声子的散射作用增强,可显著降低其晶格热导率.烧结材料的性能优值($ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$)对应于 TeI_4 含量为 0.08wt%有其最大值,约为 0.92.此外,烧结材料的抗弯强度增加至 80MPa 左右,从而可以显著改善材料的可加工性以及元器件的使用可靠性.

关键词:Bi_2Te_3,放电等离子体快速烧结,热电性能

PACC:7280,8120,7215,6590

1. 引 言

热电转换是一种利用半导体材料的塞贝克(Seebeck)效应和帕尔帖(Peltier)效应实现热能和电能直接相互转换的技术.材料的热电性能主要由无量纲性能指数,即性能优值 ZT 进行表征($ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$,其中 α 是塞贝克系数,σ 是电导率,κ 是热导率,T 是绝对温度).20 世纪 50 至 60 年代,相继发现了热电性能较好的固溶体合金材料,如 Bi_2Te_3,PbTe,SiGe 等.迄今为止,Bi_2Te_3 基合金仍是在室温附近性能最佳的热电材料,在各种致冷和温控技术中已获得广泛应用,相应的热电器件不需要运动部件,具有体积小、无噪声、寿命长、不释放有害物质,对环境友好、反应灵敏,精度高、能在任意角度安装运行等特点[1].

碲化铋的晶体结构属 $R\bar{3}m$ 三方晶系,沿 C 轴方向可视为六面体的层状结构,层与层之间呈 $-Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}-$ 的原子排布方式,热电性能呈很强的各向异性,其中 $\sigma_{11}/\sigma_{33}\approx4$,$\kappa_{11}/\kappa_{33}\approx2$,在平行于基面(00$l$)的方向上具有最佳性能优值,因此通常采用区熔法或布里奇曼法以获得晶粒取向性良好的碲化铋基晶体材料[2—5].但是,由于 $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ 之间以较弱的范德华力结合,从而使其极易沿基面发生解理而恶化材料的可加工性以及元器件的使用可靠性.目前,碲化铋基热电材料的研究热点之一在于寻求新型的制备工艺,使其热电性能和力学性能形成较好的统一.采用传统的制备方法如热压、热挤压等,所获得试样的力学性能与区熔晶体材料相比虽有所改善,但主要由于晶粒的取向程度不高而使其热电性能较差[6—9].放电等离子快速烧结(SPS)是一种新型的材料制备技术,其主要特点是利用脉冲电流直接加热和表面活化,在相对较低的温度下实现材料的快速致密化,从而使其对于制备低熔点、含有挥发性元素的碲化铋基热电材料具有潜在的优势.本文采用区熔法结合 SPS 技术,制备了 n 型 $Bi_2(Te,Se)_3$ 热电材料.

另一方面,如何提高材料的热电性能一直是热

* 浙江省科技攻关计划项目(批准号:2006C31031)资助的课题.

† E-mail:aseeker@163.com

电材料的研究重点. Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 的禁带宽度 E_g 分别约为 0.14eV 和 0.30eV,为了改善其热电性能,通过调节载流子浓度以提高品质因子($\alpha^2\sigma$)是一种重要的研究手段[10]. 通过卤素原子取代 Te 的位置可以形成施主掺杂,从而达到调节载流子浓度的目的,SbI_3,AgBr 及 AgI 等作为掺杂剂等已被报道,但存在很多矛盾之处,例如,Yang 等人的实验结果表明,SbI_3 的加入并不能提高 n 型 $(Bi_2Te_3)_{0.95}(Bi_2Se_3)_{0.05}$ 材料的性能优值,随着 SbI_3 的添加量从 0 增加至 0.28wt%,其室温性能优值 Z 从 2.3×10^{-3}/K 一直减小至 1.5×10^{-3}/K[11]. 而 Hyun 等人在 90mol% Bi_2Te_3—5mol% Sb_2Te_3—5mol% Sb_2Se_3 中添加了 0.05wt%的 SbI_3 之后获得了相对最佳的性能优值,在室温约为 2.3×10^{-3}/K[12]. Seo 等人将 0.10wt%的 SbI_3 掺入 $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 基体,采用热挤压法在 583—783K 的温度范围内对材料进行制备,所获得的最大性能优值为 2.62×10^{-3}/K;而他接着报道了对 $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 材料利用 0.05wt%的 SbI_3 进行掺杂,获得的室温性能优值 Z 为 3.05×10^{-3}/K[13]. Miura 等人采用 $HgBr_2$ 掺杂,利用热挤压法进行制备[14];Hyun 等人对 85mol% Bi_2Te_3—15mol% Bi_2Se_3 分别采用 0.10wt%的 CuBr 或 0.20wt%的 SbI_3 为最佳掺杂[15]. 不同研究小组对相同体系的材料所报道的结果互不一致,因此,有必要就掺杂剂含量对热电性能的定性与定量影响进行系统研究,以确定其最佳化学组分. 本文采用 TeI_4 作为掺杂剂,I^- 离子占据 Te^{2-} 的位置,在室温即可完全离化,且原子半径比较接近,晶格形变较小,对载流子迁移率的影响可能较弱,在相同的基体材料中通过改变其含量以调节材料的载流子浓度(TeI_4 的质量百分含量分别为 0,0.05,0.10,0.13 和 0.15wt%),进而优化其热电性能. 利用相同的工艺参数制备相应的块体材料,然后分别对电导率、塞贝克系数和热导率进行表征. 此外,在一定温度范围内对材料的热电性能参数进行测量,可以反映热电输运过程中的一些物理机理,并对热电制冷和特殊的发电器件设计具有重要的指导意义.

2. 实 验

利用纯度为 99.9%的 Bi,Te,Se,TeI_4 等粉料为原料,材料的化学配比为 93mol% Bi_2Te_3 − 7mol% Bi_2Se_3 + x wt% TeI_4,其中 x(质量百分比)分别为 0,0.05,0.08,0.10,0.13 和 0.15. 利用区熔法制备碲化铋基晶体材料,相应的工艺参数分别是:升温速率为 25K/min,熔融温度为 973K,温度梯度为 25K/cm,生长速度为 25mm/h. 对所获得的晶体材料进行粉碎与过筛,选取粒度分布为 120—180μm 的粉体材料作为原料,然后利用放电等离子体快速烧结(SPS)技术进行块体材料的制备. SPS 过程在真空条件下进行,首先以 50K/min 的升温速率升至 693K 并保温 5min,所施加的压力为 60MPa,然后冷却至室温.

采用三点抗弯法(Instron-1195)测定试样的抗弯强度,其承受载荷的面垂直于 SPS 制备过程中施加压力的方向. 在 300—500K 的温度范围内,沿着垂直于 SPS 制备过程中所施加压力的方向测量试样的各热电性能参数. 其中,利用 Vander Pauw 法于真空条件下(Accent HL5500)测量电导率(σ)和 Hall 系数(R_H),其外加磁场约为 0.326T,施加磁场的方向与 SPS 制备过程中所施加压力的方向平行. 载流子浓度(n)根据实测的 Hall 系数用 $n = 1/R_H\ e$ 计算得到,其中 e 为电子电量. 利用薄膜加热器在试样的两端产生不同的温差 ΔT(3—5K),根据相应的热电势 ΔE,作 ΔE-ΔT 图,得到的斜率为塞贝克系数(α). 利用激光微扰法在 Ar 气氛下(Netzsch,LFA427)对热扩散系数(λ)进行测试,热导率可根据 $\kappa = \lambda\cdot\rho\cdot C_p$ 计算获得(ρ 为密度;C_p 为热容,本文采用热容的理论值进行计算).

3. 结果与讨论

对于各烧结试样进行了力学性能的测试,结果表明,其抗弯强度可达 80MPa 左右,而区熔晶体材料的仅约为 10MPa,这主要是由于晶粒细化而使材料的力学性能有较大幅度的提高,从而显著改善了其可加工性以及元器件的使用可靠性.

图 1 给出了各试样的电导率随温度的变化关系,电导率在 300K 的相应值随 TeI_4 含量(x)的变化趋势如图 1 插图所示. 从图中可以看出,试样的电导率随着 TeI_4 含量增加而显著增大,在 300K 时可由 0.36×10^5 S/m($x = 0$)增大到 1.79×10^5 S/m($x = 0.15$). 对于 $x = 0$,0.05 及 0.08 的试样,在 300—450K 的温度范围内呈金属导电,即 $d\sigma/dT < 0$;而在 450K 以上则呈半导体导电的特性,即 $d\sigma/dT > 0$. 对于 $x \geqslant 0.10$ 的试样,在 300—500K 的温度范围内均呈金属导电的特性. 如图 2 所示,各试样的塞贝克系

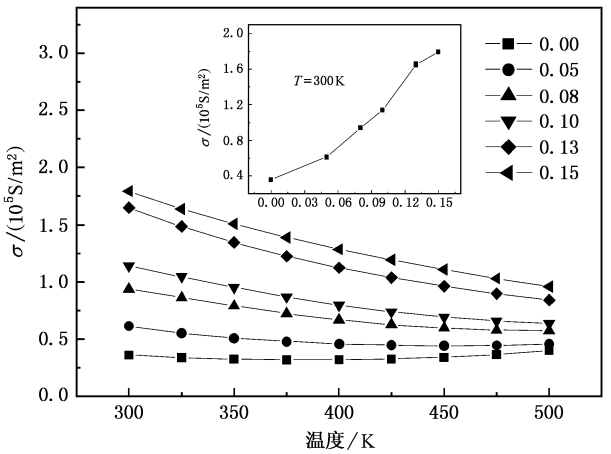

图 1　不同 TeI_4 掺杂量的电导率随温度的变化关系

数均为负值,表明呈 n 型导电.当 $x \geqslant 0.05$ 时,对于所有试样,其塞贝克系数的绝对值随着温度升高先增大而后减小,且塞贝克系数峰值所对应的温度随着 TeI_4 含量增加而趋向高温方向移动.此外,当 $x \geqslant 0.05$ 时,随着 TeI_4 含量(x)增加,其塞贝克系数的绝对值在较低温度时逐渐降低;而对于 $x = 0$ 的试样则不遵循此规律,其主要原因在于散射作用与载流子浓度的共同作用而使其塞贝克系数较小.

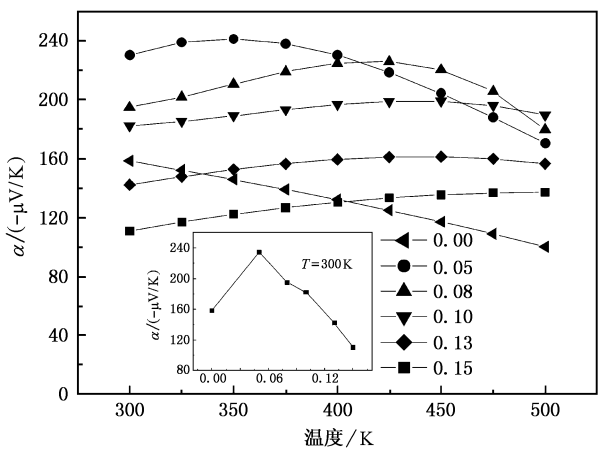

图 2　不同 TeI_4 掺杂量的塞贝克系数随温度的变化关系

电导率和塞贝克系数的绝对值可分别表示为[16]:$\sigma = ne\mu$,$|\alpha| = \gamma - \ln n$,其中 n 为载流子浓度、μ 为迁移率、γ 为散射因子.由此可知,二者均与载流子浓度密切相关.在 300K 测定了各试样的载流子浓度 n 和迁移率 μ,如表 1 所示.TeI_4 相对于 n 型 Bi-Te-Se 体系为施主掺杂,因此,n 随着 x 增加而增大,载流子浓度的提高可通过增加 TeI_4 的含量得以实现.对于 n 型 $Bi_2(Te,Se)_3$ 材料,I 取代 Te 或 Se 的位置可产生多余的电子,且电子浓度随 TeI_4 掺杂量增加而增大.因此,作为控制掺杂水平或载流子浓度的手段之一,可通过控制掺杂剂 TeI_4 的含量以达到优化载流子浓度的目的.在 300K 时,其品质因子($\alpha^2\sigma$)对应于 $x = 0$,0.05,0.08,0.10,0.13 和 0.15 分别为 $7.6 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$,$32.5 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$,$35.6 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$,$37.8 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$,$33.3 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$ 和 $21.9 \times 10^{-4}\ Wm^{-1}K^{-2}$,呈先上升后降低的变化趋势.理论计算表明,当载流子浓度在 $10^{19}\ cm^{-3}$ 量级附近对应热电性能的最佳值,由此通过实验进一步给予了证明[17].

表 1　在 300K 时各试样的载流子浓度(n)和迁移率(μ)
(所施加磁场的方向平行于 SPS 制备过程中所施加压力的方向)

TeI_4/(wt%)	0.00	0.05	0.08	0.10	0.13	0.15
$n/(10^{19}/cm^3)$	−0.25	−0.56	−0.96	−1.2	−2.7	−5.6
$\mu/(cm^2/Vs)$	881	687	628	585	259	132

热导率主要由三部分组成,即电子热导率(κ_{el})、声子热导率(κ_{ph})以及由于双极扩散而引起的热导率(κ_{am}),$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} + \kappa_{am}$.电子热导率可由 Wiedemann-Franz 定律计算,$\kappa_{el} = L\sigma T$,其中 L 是 Lorenz 常数($L = 2.45 \times 10^{-8}\ V^2K^{-2}$),$\sigma$ 是电导率,T 是绝对温度[18—21].如果无双极扩散的影响,则晶格热导率与温度的倒数应该呈线性关系,即 $\kappa_{ph} \propto 1/T$[22].假设室温附近无明显的双极扩散对热导率产生影响,将根据($\kappa - \kappa_{el}$) − $1/T$ 所获得的计算值与实际测试值进行比较,可认为二者的差值即为双极扩散热导率 κ_{am}.分别如图 3(a),(b)和(c)所示,一方面,由于载流子浓度提高,其 κ_{el} 随着 TeI_4 含量(x)增加而增大;另一方面,由于异质离子(I^-)以及载流子对声子的散射作用增强,从而有效降低了其 $\kappa - \kappa_{el}$ 值.由于二者的共同作用,使热导率(κ)在 300K 时随 x 呈先减小后增大的变化趋势.对于各试样,其 $\kappa - \kappa_{el}$ 在温度升高时逐渐增大,这主要是由于随着本征导电的开始而引起双极扩散所致.TeI_4 含量越低,由于其载流子浓度越小而越接近于本征态,κ_{am} 迅速增大而导致热导率随温度上升的趋势更为显著,从而使热导率在较高温度(500K)时随着 TeI_4 含量增加而降低.

利用 $ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$ 计算了各试样的性能优值,如图 4 所示.对于 $x = 0$ 的试样,其 ZT 值随温度升高而一直降低,在 300K 的 ZT 值即为其 ZT_{max};而对于其余各试样,其ZT值随温度升高先增大后减小.对

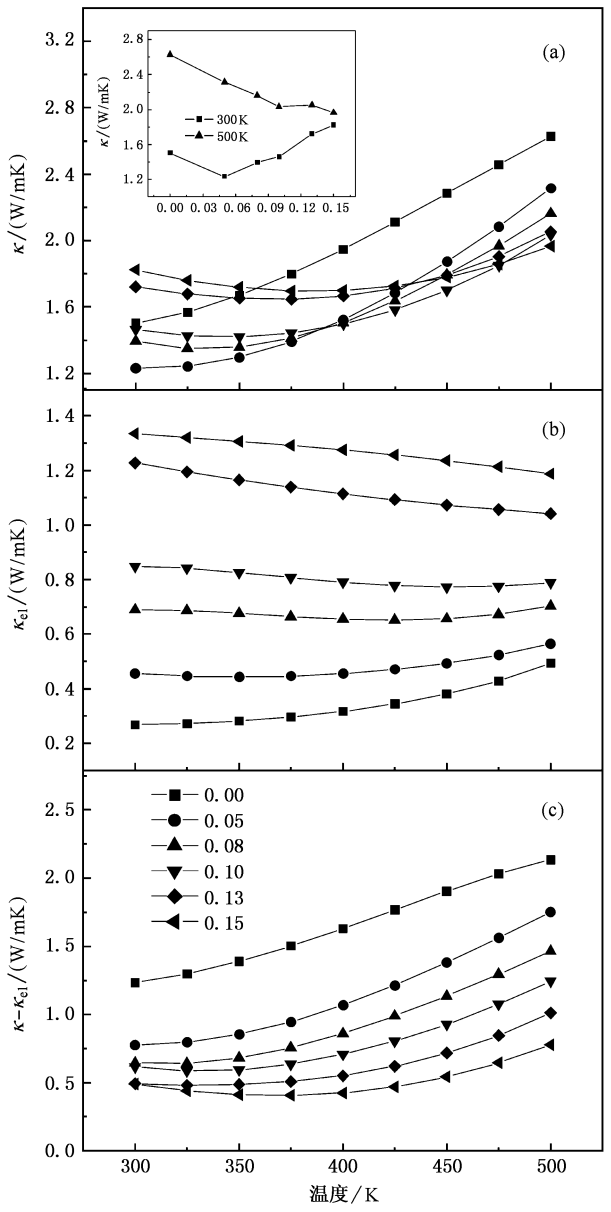

图 3 不同 TeI_4 掺杂量的热导率随温度的变化关系 (a)热导率;(b)电子热导率;(c)声子及双极扩散热导率

于 $x = 0.05$,0.08和0.10的三组试样,由于其热导率也随 TeI_4 含量增加而增大,从而导致 Z 值在300K时基本相当.随着 TeI_4 含量的增加,ZT 的峰值温度值逐渐增大,这与 α-T 的变化曲线所表现的特征一致.当 $x = 0.08$ 时对应于最大的性能优值 ZT,约为 0.92.

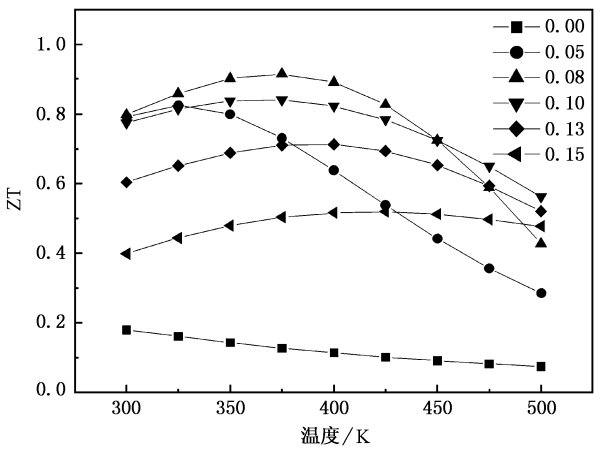

图 4 不同 TeI_4 掺杂量的性能优值 ZT 随温度的变化关系

4. 结 论

随着 TeI_4 含量(x)增加,试样的载流子浓度(n)逐渐增大,从而导致电导率(σ)提高以及塞贝克系数(α)的绝对值降低,品质因子($\alpha^2\sigma$)只有在一定的载流子浓度范围内才对应其最佳值;同时,载流子浓度增大导致了电子热导率(κ_{el})增加,但由于异质离子(I)以及载流子对声子的散射作用增强,其晶格热导率(κ_{ph})逐渐降低,这在一定程度上延缓了热导率随着 x 增加而增大的幅度.试样的性能优值 ZT($ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$)对应于 TeI_4 含量为 0.08wt% 有其最佳值,约为 0.92.因此,对于 n 型 $Bi_2(Te,Se)_3$ 材料而言,可通过控制掺杂剂 TeI_4 的含量以调节试样的载流子浓度,从而达到优化其性能优值(ZT)的目的.

[1] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2003 *Inter. Mater. Rev.* **48** 1

[2] Sokolov O B, Skipidarov S Y, Duvankov N I 2000 *J. Crystal Growth* **236** 181

[3] Ettenberg M H, Maddux J R, Taylor P J, Jesser W A, Rosi F D 1997 *J. Crystal Growth* **179** 495

[4] Jiang J, Chen L D, Yao Q, Bai S Q, Wang Q 2005 *Mater. Chem. Phys.* **92** 39

[5] Jiang J, Chen L D, Yao Q, Bai S Q, Wang Q 2005 *J. Crystal Growth* **277** 258

[6] Oh T S, Hyum D B, Kolomoets N V 2000 *Scripta Mater.* **42** 849

[7] Pierrat P, Dauscher A, Lenoir B, Lopez R M, Scherrer H 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 3563

[8] Seo J, Park K, Lee D, Lee D 1997 *Mater. Sci. Eng.* B **49** 247

[9] Lü Q, Rong J Y, Zhao L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 (in Chinese) [吕 强、荣剑英、赵 磊等 2005 物理学报 **54** 3321]

[10] Perrin D，Chitroub M，Scherrer S，Scherrer H 2000 *J*. *Phys*. *Chem*. *Solid*. **61** 1687

[11] Yang J Y，Aizawa T，Yamamoto A，Ohta T 2000 *J*. *Alloy*. *Comp*. **312** 326

[12] Seo J，Park K，Lee D，Lee C 1997 *Mater*. *Sci*. *Eng*. B **49** 247

[13] Seo J，Lee C，Park K 1998 *Mater*. *Sci*. *Eng*. B **54** 135

[14] Miura S，Sato Y，Fukuda K，Nishimura K，Ikeda K 2000 *Mater*. *Sci*. *Eng*. A **277** 244

[15] Hyun D B，Oh T S，Hwang J S，Shim J D，Kolomoets N V 1999 *Sripta Mater*. **40** 49

[16] Jiang J，Chen L D，Bai S Q，Yao Q 2005 *J*. *Alloy*. *Comp*. **390** 208

[17] Gao M，Zhang J S 1996 *Thermoelectric conversion and its applications* (Beijing：Orchance Industry Press) p. 170 (in Chinese) [高　敏、张景韶 1996 温差电转换及其应用(北京：兵器工业出版社)第 170 页]

[18] Shi X，Chen L D，Bai S Q *et al* 2004 *Acta Phys*. *Sin*. **53** 1469 (in Chinese) [史　迅、陈立东、柏胜强等 2004 物理学报 **53** 1469]

[19] Yu B L，Tang X F，Qi Q *et al* 2004 *Acta Phys*. *Sin*. **53** 3130 (in Chinese) [余柏林、唐新峰、祁　琼等 2004 物理学报 **53** 3130]

[20] Tang X F，Chen L D，Wang J *et al* 2004 *Acta Phys*. *Sin*. **53** 1463 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、王　军等 2004 物理学报 **53** 1463]

[21] Yang L，Wu J S，Zhang L D *et al* 2004 *Chin*. *Phys*. **13** 516

[22] Berman R 1976 Thermal conduction in solids (Clarendon Press，Oxford) p47

Dependence of thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3-based sintered materials on the TeI_4 doping content*

Jiang Jun[1)†]　Xu Gao-Jie[1)]　Cui Ping[1)]　Chen Li-Dong[2)]

1) (*Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering*，*Chinese Academy of Sciences*，*Ningbo* 315040，*China*)

2) (*State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure*，*Shanghai Institute of Ceramics*，*Chinese Academy of Sciences*，*Shanghai* 200050，*China*)

(Received 18 January 2006；revised manuscript received 24 March 2006)

Abstract

N-type $(Bi_2Te_3)_{0.93}(Bi_2Se_3)_{0.07}$ thermoelectric materials doped with various content of TeI_4 (0，0.05，0.08，0.10，0.13，and 0.15wt%) have been fabricated through the combination of zone melting and spark plasma Sintering. Electrical conductivity (σ)，Seebeck coefficient (α) and thermal conductivity (κ) were measured in the temperature range of 300—500K. The influence of the variation of TeI_4 content on thermoelectric properties was studied. The increase of TeI_4 content caused an increase of carrier concentration and thus resulted in an increase of σ and a decrease of α，and the lattice thermal conductivity was decreased by the increase of phonon scattering resulting from heterogeneous ion (I) scattering and carrier scattering. The maximum figure of merit ZT ($ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$) of the sintered materials in the direction perpendicular to the pressing direction showed a value of 0.92 for the sample containing 0.08wt% TeI_4. In addition，the bending strength of the sintered materials was improved to about 80MPa from about 10MPa of the zone-melted ingot，which is of advantage to the fabrication process and the improvement of the reliability for thermoelectric modules.

Keywords：Bi_2Te_3，spark plasma sintering，thermoelectric properties

PACC：7280，8120，7215，6590

* Project supported by the Key Technologies R & D Programme of Zhejiang Province，China (Grant No. 2006C31031).

† E-mail：aseeker@163.com