

高压烧结法制备 Bi_2Te_3 纳米晶块体热电性能的研究

吴芳 王伟

Thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 nanocrystalline bulk alloy pressed by the high-pressure sintering

Wu Fang Wang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 047201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.047201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

半导体温差发电过程的模型分析与数值仿真

[Analysis and simulation of semiconductor thermoelectric power generation process](#)

物理学报.2014, 63(19): 197201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197201>

非等电子 Sb 替换 Cu 和 Te 后黄铜矿结构半导体 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 的热电性能

[Thermoelectric properties of chalcopyrite \$\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9\$ with Sb non-isoelectronic substitution for Cu and Te](#)

物理学报.2014, 63(5): 057201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057201>

$\text{Si}_{100}\text{P}_{2.5}(\text{GaP})_{1.5}$ 中随机孔洞对热电性能的影响

[Effects of random pores on the thermoelectric properties of \$\text{Si}_{100}\text{P}_{2.5}\(\text{GaP}\)_{1.5}\$ bulk](#)

物理学报.2012, 61(23): 237201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237201>

磁各向异性热电效应对自旋相关器件的影响

[Influence of magnetic anisotropy thermoelectric effect on spin-dependent devices](#)

物理学报.2012, 61(20): 207201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207201>

纳米陶瓷中限域效应与界面效应对热电性能影响的理论研究

[Confinement effect and interface effects on the thermoelectric properties of nano-ceramics: theoretical study](#)

物理学报.2012, 61(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187201>

高压烧结法制备 Bi_2Te_3 纳米晶块体 热电性能的研究*

吴芳^{1)3)†} 王伟²⁾

1)(河南教育学院物理与电子工程学院, 郑州 450046)

2)(中州大学信息工程学院, 郑州 450044)

3)(郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2014年7月24日收到; 2014年9月26日收到修改稿)

用高压烧结法对水热法制备的 Bi_2Te_3 纳米线及纳米颗粒粉体进行了压制成型, 并与真空热压法制备的样品进行了形貌和热电性能的比较. 研究表明, 高压烧结样品内的晶粒尺寸明显小于热压样品. 热电性能的研究表明, 高压烧结样品的电阻率、赛贝克系数和热导率均优于真空热压样品. 由纳米线粉体高压烧结的样品其热电优值 ZT 在室温时达到了 0.5, 高于真空热压样品的值, 表明高压烧结是热电材料纳米粉体成型的一种有效方法.

关键词: 热电性能, 纳米粉体成型, 高压烧结

PACS: 72.15.Jf, 81.20.Ev

DOI: 10.7498/aps.64.047201

1 引言

目前, 人类对能源的需求不断增加, 石化能源的消耗也日益加剧且面临枯竭. 因此, 寻找和发展可持续、低成本及环保的新型能源成为人类社会发展的重大课题^[1]. 热电材料, 也称为温差电材料, 是一种通过固体中载流子的输运将热能和电能直接相互转换的功能材料, 被认为是非常有竞争力的能源材料之一. 用热电材料制作的热电转换器件具有体积小、无噪音、无污染、无运动部件、免维护等突出优点, 在温差电致冷和温差发电方面具有重要的应用前景^[2,3]. 热电材料的热电性能由材料的热电优值 ZT 决定, $ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa)$, 其中, α 是赛贝克系数, ρ 是电阻率, κ 是热导率 (包括晶格热导和电子热导), T 是绝对温度. 由此可见, 要提高热电材料的热电性能, 需要在提高赛贝克系数的同时降低电阻率和热导率^[4].

碲化铋 Bi_2Te_3 是使用最广泛的商用热电合金, 如何进一步提高其热电性能是热电材料领域的研究热点之一. 纳米化是提高热电性能的有效途径之一^[5]. 如果在 Bi_2Te_3 块材中引入纳米颗粒可以有效地提高热电性能. 寻找合适的途径 (简便、低价、合适的颗粒大小和形貌) 制备 Bi_2Te_3 纳米颗粒及块材成型技术对提高其热电性能有重要的意义^[6-9].

与纳米颗粒组成的块材相比, 六角纳米晶片组成的块材有大量的晶界, 可增强声子散射, 降低热导率; 同时由于晶片的二维纳米结构, 对电子的传输存在量子阱效应, 可使费米面附近的电子态密度提高, 有利于赛贝克系数的提高^[10]. 因此制备具有六角纳米片结构的 Bi_2Te_3 块材样品, 并研究此种纳米结构对块材热电性能的影响, 对提高 Bi_2Te_3 块材的热电性能具有十分重要的意义. 我们通过研究发现, 水热法制备的 Bi_2Te_3 纳米线在热压时可以转化为六角纳米晶片, 而且依据纳米线的直径, 所生成的纳米片厚度和对角线长度不同, 最薄的可达到

* 河南省重点科技攻关项目 (批准号: 142102210043) 和河南省教育厅科学技术研究重点项目 (批准号: 14A140017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fwu082@126.com

20 nm 以下, 对角线直径可在 200 nm 以下, 明显优于用其他方法直接制备的六角纳米片^[11-15]. 但是在用真空热压法把纳米粉体制成致密块体时, 由于高温下晶粒长大, 粉体的原始形貌很难保持, 所以本文尝试将纳米线粉体进行低温高压烧结, 并与真空热压样品比较. 高压可以将纳米线压断成薄片且保证块体致密, 而低温可以减少晶粒的长大, 所以高压烧结样品相较于真空热压样品应具有较好的热电性能. 同时作为比较, 纳米颗粒粉体也进行低温高压烧结和真空热压. 纳米线及纳米颗粒两者的实验结果均表明, 低温高压烧结样品的电阻率、赛贝克系数和热导率均优于真空热压样品, 而且纳米线高压烧结样品的 ZT 值在室温时达到了 0.5, 优于纳米颗粒样品.

2 实验方法

纳米粉体制备采用水热合成法. 所有化学药品均是分析纯等级, 并未进行进一步的纯化. 制备步骤为: 2 mmol BiCl_3 , 3 mmol Na_2TeO_3 (或 TeO_2), 0.2 g SDBS (或 EDTA) 和一些 NaOH 与 40 mL 去离子水混合后装入容器中, 用磁力搅拌器搅拌 0.5 h, 然后再放入 0.35 g NaBH_4 . 搅拌均匀后装入 50 mL 的水热反应釜中, 水热釜密封后放进干燥箱中进行加热反应. 待反应结束后, 自然冷却到室温, 得到的 Bi_2Te_3 纳米粉末用去离子水、酒精和丙酮洗涤多次后, 在真空干燥箱里干燥 6 h.

真空热压法是用真空热压炉在 773 K 的温度、60 MPa 的压力下将粉体压制 15 min 后成为直径为 15 mm (或 12.5 mm)、厚度为 2 mm 的圆片. 高压烧结法是将水热法制备的纳米线粉体先冷压成 13 mm 的圆片, 然后在温度为 573 K、压力为 2 GPa 的条件下进行高压压制. 高压设备为桂林冶金工股份有限公司生产的六面顶压机, 型号为

CS-V(H), 6×18000 kV.

物相鉴别采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro 型, 荷兰 PANalytical 公司, 波长为 1.5406 \AA 的 Cu-K_α 射线); 利用 XRD Rietveld 结构精修计算晶格参数; 用场发射扫描显微镜 (JSM-6700 F, 日本 JEM 公司) 对粉体的微观形貌进行观察; 15 mm 的圆片切割后进行赛贝克系数和电导率的测量, 使用的仪器是 LSR-3/800 赛贝克系数/电导测试仪, 测试过程中通入氦气; 12.5 mm 的圆片用来进行热导率的测量, 使用的仪器是美国 ANTER 公司生产的 Flashlinetm 3000 型热物性分析仪. 电导率和赛贝克系数的测量方向垂直于压制方向 (沿着圆片的直径方向), 而热导率的测试方向平行于压制方向 (沿着圆片的厚度方向). 之所以采用这种测试方向是由于样品尺寸的限制, 但是据相关报道^[16], 只要样品中的晶粒是无序排列的, 那么其热电性能也将是各向同性的.

3 结果与讨论

3.1 粉体形貌

图 1 (a) 是以 Na_2TeO_3 为反应源、以 SDBS 为表面活性剂时水热合成法制备的纳米线粉体的形貌图, 图 1 (b) 是纳米线粉体在 723 K 的温度下真空热压后的形貌图. 从图 1 (b) 可以看出, 纳米线在低温热压时可以转化为六角纳米晶片, 所生成的纳米片厚度和对角线长度不同, 最薄的可达到 20 nm 以下, 对角线直径可在 200 nm 以下. 图 1 (c) 是以 TeO_2 为反应源、EDTA 为表面活性剂时水热合成法制备的纳米颗粒粉体的形貌图. 从图 1 (c) 可以看出, 粉体形貌是颗粒的团簇体, 颗粒的大小在 100 nm 以下. 由此得出, 反应源和表面活性剂对粉体的形貌有很大的影响.

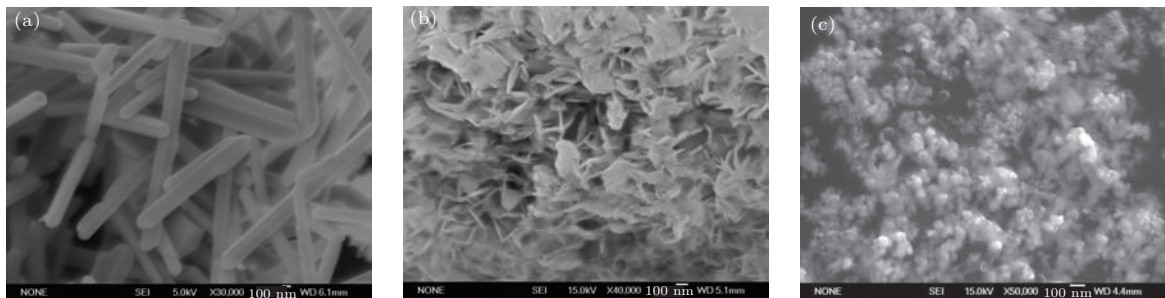


图 1 (a) 水热合成法制得的 Bi_2Te_3 纳米线的形貌图; (b) 在低温热压后纳米线转化成的纳米片的形貌图; (c) 水热合成法制得的 Bi_2Te_3 纳米颗粒的形貌图

3.2 微结构分析

图 2(a) 是纳米线高压烧结后样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像. 如图 2(a) 所示, 块体中存在许多小的纳米颗粒. 和热压的样品 (图 2(b)) 相比, 高压烧结样品的颗粒尺寸明显小于热压的样品, 晶界增加, 这将有利于热电性能的提高. 图 2(c) 和 (d) 是纳米颗粒分别进行高压烧结和热压后的块体, 也是高压烧结样品的颗粒尺寸明显小于热压样品. 高压烧结样品和热压样品中的晶界有着明显区别, 在

热压样品中存在许多大角度晶界和清晰的界面, 而在高压样品中晶粒变小, 晶界增多. 这表明高压烧结有利于保持粉体的纳米形貌. 其原因为: 高压在烧结过程中可以阻止纳米晶粒变得粗糙, 有助于形成 Bi_2Te_3 纳米晶块体. Liao 等^[17] 指出, 高压可以有效地增加烧结应力, 从而缩短烧结时间. 在烧结过程中, 晶粒的长大伴随有原子扩散引起的晶界迁移, 而高压可以有效地减少这种扩散从而降低晶粒的生长速度.

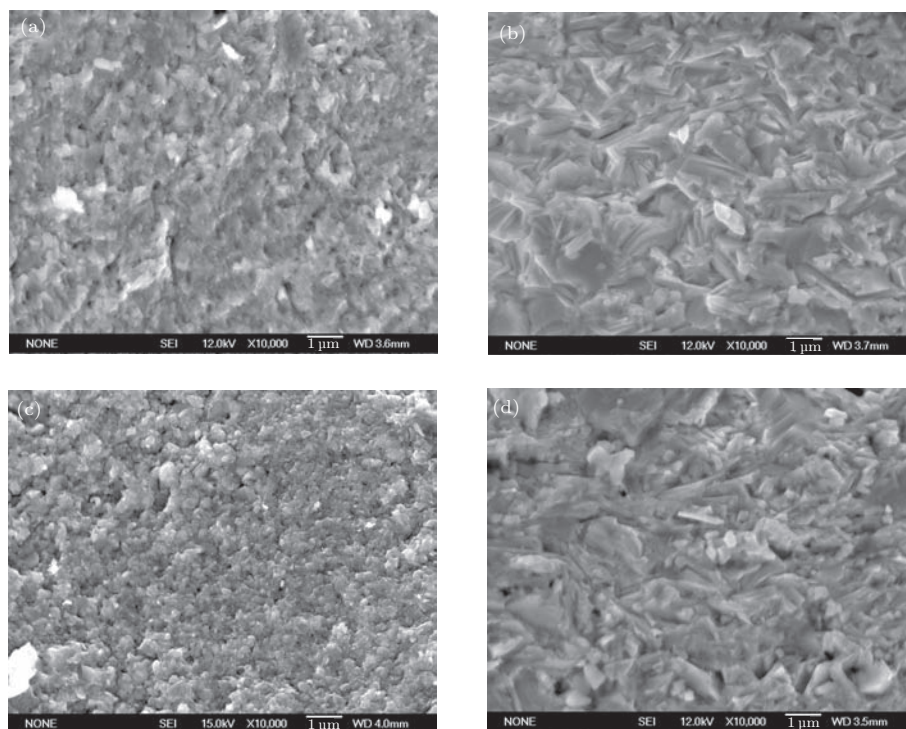


图 2 纳米线高压烧结 (a) 及热压 (b) 块体和纳米颗粒高压烧结 (c) 及热压 (d) 块体的 SEM 图像

3.3 热电性能分析

图 3 是纳米线及纳米颗粒粉体高压烧结和热压后块材样品的电阻率. 高压烧结样品和热压样品的电阻率均随温度的升高而降低, 显示了本征半导体的特性. 如图 3 所示: 在低温范围内高压烧结样品的电阻率略低于热压样品的值; 在 400 K 以上, 高压烧结样品的电阻率开始高于热压样品. 高压烧结样品的电阻率略低于热压样品, 其原因可由电阻率公式表述.

$$\rho = \frac{1}{\mu ne}, \quad (1)$$

其中, μ 为迁移率, n 为载流子浓度, e 为电子电量. 由 (1) 式可以看出, 电阻率主要和载流子浓度有关,

电阻率随着载流子浓度的增加而减小. 高压对载流子浓度的影响主要有以下两点: 第一, 在高压的作用下, 样品费米面附近的电子结构可能发生拓扑转变^[18], 从而减小样品的禁带宽度, 更多的电子将会从施主能级激发到导带, 使电子浓度增加; 第二, 在高压下存在塑性形变, 使得 Te 原子容易替代 Bi 原子形成 Bi 的反位缺陷 Te_{Bi} . 而 Bi 的反位缺陷 Te_{Bi} 形成的同时会提供电子, 从而会增加载流子浓度, 降低电阻率. 同时, 压力引起的应力也可以有效地降低由反位缺陷和空位引起的电阻率, 并在一定程度上能够增加赛贝克系数^[19-21]. 当恢复到常压状态时这些性能的变化会保持住, 从而使样品的功率因子变大, 提高热电性能^[22]. 例如 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 常压下 ZT 值是 0.9, 而在 1.7 GPa 时达到 2.2^[19].

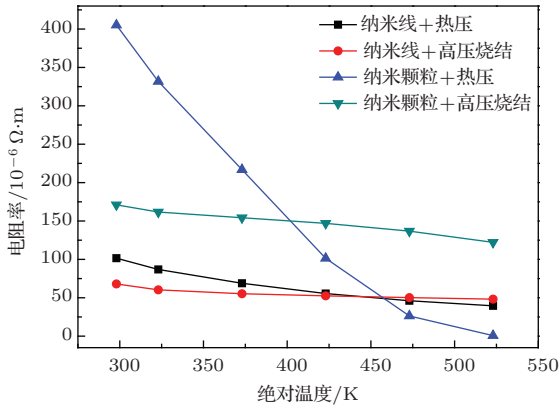


图3 高压烧结样品和热压样品的电阻率随温度的变化

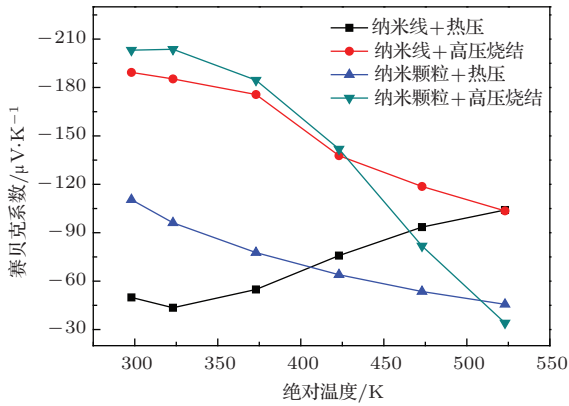


图4 高压烧结样品和热压样品的赛贝克斯系数

图4是纳米线及纳米颗粒高压烧结和热压后样品的赛贝克斯系数。如图4所示，高压样品和热压样品的赛贝克斯系数均是负值，说明是n型半导体。纳米线高压烧结样品的赛贝克斯系数随温度的升高而降低，而热压样品则相反，其值随温度的升高而增加。说明两者赛贝克斯系数的最大值对应的温度点不同，也就是双极效应发生的温度点是不同的^[23]。而纳米颗粒高压烧结样品和热压样品的赛贝克斯系数均随温度的升高而降低。另外，对于纳米线和纳米颗粒，两者高压烧结样品的赛贝克斯系数在低温时均远高于热压样品的值，在523 K时两者基本相等。赛贝克斯系数可以表示为

$$S = \frac{2k_B^2 T m^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} + \gamma\right), \quad (2)$$

其中， k_B 、 \hbar 、 m^* 和 T 分别为玻尔兹曼常数、普朗克常量、载流子有效质量和绝对温度； γ 为散射因子。所以， m^* 、 γ 和 n 的变化会同时影响赛贝克斯系数的变化。如前所述，高压会使载流子浓度增加，从而会降低赛贝克斯系数，所以赛贝克斯系数的增加应是由载流子有效质量和散射因子的增大引起的。首先，高压烧结样品的晶粒尺寸远小于热压样品，从而引

入了很多的缺陷，会增强载流子的散射从而会增大散射因子 γ ，最终增大赛贝克斯系数^[24]。另外，压力会增加费米面附近的态密度，使载流子有效质量增大，从而会增大赛贝克斯系数^[25]。当然，如前所述，压力引起的应力也会导致赛贝克斯系数的增大。

图5是纳米线及纳米颗粒高压烧结和热压后样品的热导率。从图5可以看出，两者高压样品的热导率均远低于热压样品的值。原因在于高压样品的晶粒尺寸远低于热压样品。许多理论和实验研究均指出热导率会随着块体中晶粒尺寸的减小而降低，这是因为材料的热导率主要分为两部分：电子热导率和晶格热导率。

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l, \quad (3)$$

其中， κ_e 是电子热导率， κ_l 是晶格热导率。晶格热导率

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C v l, \quad (4)$$

其中， v 为声子平均速率， C 为定容比热， l 为声子平均自由程。晶粒尺寸的减小会在块体中引入大量晶界，从而会增强声子散射，使声子的平均自由程和平均速率降低，进而降低热导率^[26,27]。

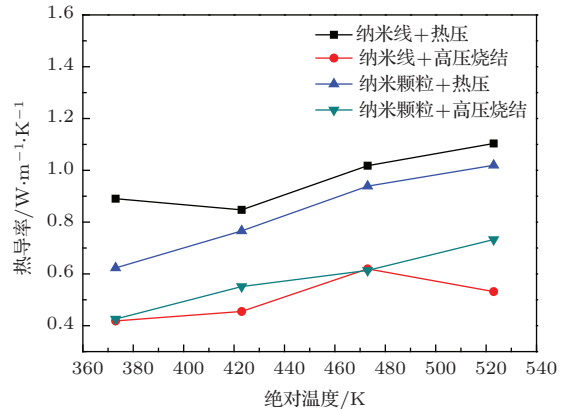
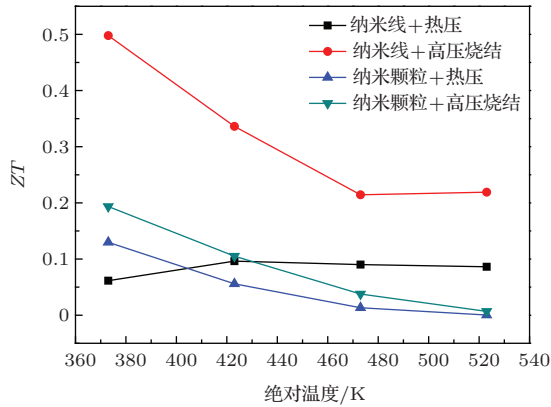


图5 高压烧结样品和热压样品的热导率

图6是根据 S 、 σ 和 κ 计算得到的纳米线及纳米颗粒高压烧结和热压后样品的 ZT 值。如图6所示，高压烧结样品的 ZT 值远大于热压样品。纳米线高压烧结样品的 ZT 值在室温时达到了0.5，而纳米颗粒的高压烧结样品 ZT 值仅为0.2。虽然纳米线高压烧结样品的 ZT 值仍低于商用的区熔 Bi_2Te_3 块体的值^[28]，但是提供了一种有效的纳米粉体成型的方法。高压烧结有利于阻止纳米粉体颗粒的长大，从而有利于块体热电性能的提高。

图6 高压烧结样品和热压样品的 ZT 值

4 结 论

本文采用高压烧结法对水热法制备的 Bi_2Te_3 纳米线及纳米颗粒粉体进行压制成型, 并与真空热压法制备的样品进行形貌和热电性能的比较. 研究表明, 高压烧结样品的颗粒尺寸明显远小于热压样品, 说明高压烧结确实有利于阻止纳米粉体晶粒的长大. 这是因为在烧结过程中, 晶粒的长大伴随着原子扩散引起的晶界迁移, 而高压可以有效地减少这种扩散, 进而降低晶粒的生长速度. 热电性能的研究表明, 高压烧结样品的电阻率、赛贝克系数和热导率均优于热压样品, 原因在于高压有利于样品的改性, 另外晶粒尺寸较小也是一个主要原因. 纳米线高压烧结样品的 ZT 值在室温时达到了 0.5, 虽然低于商用的区熔 Bi_2Te_3 块体的值, 但是提供了一种有效的纳米粉体成型的方法. 高压烧结有利于阻止纳米粉体晶粒的长大, 从而有利于提高块体的热电性能, 此方法可应用于不同热电材料纳米粉体的成型, 达到性能的优化.

参考文献

[1] Baxter J, Bian Z X, Chen G, Danielson D, Dresselhaus M S, Fedorov A G, Fisher T S, Jones C W, Maginn E, Kortshagen U, Manthiram A, Nozik A, Rolison D R, Sands T, Shi L, Sholl D, Wu Y Y 2009 *Energ. Environ. Sci.* **2** 559

[2] Wu S H, Ryosuke N, Masatsugu, Zhang Q S, Chihaya A 2014 *Chin. Phys. B* **23** 098502

[3] Liu N, Luo X G, Zhang M L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 080502

[4] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105

[5] Yang M J, Shen Q, Zhang L M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106202

[6] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, Rocci-Lane M, Kannewurf C, Bastea M, Uher C, Kanatzidis M G 2000 *Science* **287** 1024

[7] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597

[8] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, Zhu T J, Tu J P, Zhang X B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 062111

[9] Jiang M B, Wu Z X, Zhou M, Huang R J, 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]

[10] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, Kanatzidis M G 2010 *Adv. Mater.* **22** 3970

[11] Fan X A, Yang J Y, Xie Z, Li K, Zhu W, Duan X K, Xiao C J, Zhang Q Q 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5975

[12] Xu Y B, Ren Z M, Cao G H, Ren W L, Deng K, Zhong Y B 2009 *Physica B* **404** 4029

[13] Sun Z L, Liufu S C, Yao Q, Chen L D 2010 *Mater. Chem. Phys.* **121** 138

[14] Zhao Y M, Hughes R W, Su Z X, Zhou W Z, Gregory D H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 10397

[15] Lu W G, Ding Y, Chen Y X, Wang Z L, Fang J Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10112

[16] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y C, Minnich A, Yu B, Yan X A, 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

[17] Liao S C, Mayo W E, Pae K D 1997 *Acta Mater.* **45** 4027

[18] Godwal B K, Jayaraman A, Meenakshi S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 773

[19] Polvani D A, Meng J F, Shekar N V C, Sharp J, Badding J V 2001 *Chem. Mater.* **13** 2068

[20] Thonhauser T, Jeon G S, Mahan G D, Sofo J O 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205207

[21] Thonhauser T, Scheidemantel T J, Sofo J O, Badding J V, Mahan G D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085201

[22] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V 2010 *Chem. Mater.* **22** 635

[23] Liu W S, Yan X, Chen G, Ren Z F 2012 *Nano Energy* **1** 42

[24] Liu W S, Zhang Q Y, Lan Y C, Chen S, Yan X, Zhang Q, Wang H, Wang D Z, Chen G, Ren Z F 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 577

[25] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632

[26] Yu B L, Tang X F, Qi Q, Zhang Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3130 (in Chinese) [余柏林, 唐新峰, 祁琼, 张清 2004 物理学报 **53** 3130]

[27] Lan Y C, Minnich A J, Chen G, Ren Z F 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 357

[28] Wang S Y, Xie W J, Li H, Tang X F 2011 *Intermetallics* **19** 1024

Thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 nanocrystalline bulk alloy pressed by the high-pressure sintering*

Wu Fang^{1)3)†} Wang Wei²⁾

1) (School of Physical and Electronic Engineering, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450046, China)

2) (School of Information Engineering, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)

3) (Key Laboratory of Material Physics, Ministry of Education, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 24 July 2014; revised manuscript received 26 September 2014)

Abstract

Bi_2Te_3 nanowires and nanoparticles are synthesized by hydrothermal method, and the nanopowders are pressed into bulk pellets by high-pressure sintering or vacuum hot-pressed. The scanning electron microscope (SEM) results and thermal properties of such bulk samples are compared. The SEM result shows that the grain size of the high-pressure sintering sample is much smaller than that of the hot-pressed sample. The thermal properties show that the electrical resistivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity of the high-pressure sintering sample are all better than those of the hot-pressed sample. The ZT value of the high-pressure sintering sample prepared by nanowires reaches 0.5 at room temperature, which is much higher than that of the hot-pressed sample. Therefore the high-pressure sintering provides an effective method to press nanopowders to bulk.

Keywords: thermoelectric properties, moulding of nanopowders, high-pressure sintering

PACS: 72.15.Jf, 81.20.Ev

DOI: [10.7498/aps.64.047201](https://doi.org/10.7498/aps.64.047201)

* Project supported by the Science and Technology Development Program of Henan Province, China (Grant No. 142102210043) and the Key Program of Science and Technology Research of Henan Educational Committee, China (Grant No. 14A140017).

† Corresponding author. E-mail: fwu082@126.com