

n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的类施主效应和热电性能\*

李强<sup>1)2)</sup> 陈硕<sup>1)2)</sup> 刘可可<sup>1)2)</sup> 鲁志强<sup>1)2)</sup> 胡芹<sup>1)2)</sup> 冯利萍<sup>1)2)</sup>  
 张清杰<sup>2)</sup> 吴劲松<sup>2)3)</sup> 苏贤礼<sup>1)2)†</sup> 唐新峰<sup>1)2)‡</sup>

1) (武汉理工大学襄阳示范区, 湖北隆中实验室, 襄阳 441000)

2) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

3) (武汉理工大学纳微结构研究中心, 武汉 430070)

(2023 年 2 月 17 日收到; 2023 年 3 月 12 日收到修改稿)

晶粒细化是提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料力学性能的重要方法, 但晶粒细化过程中伴随的类施主效应严重劣化了材料的热电性能, 并且一旦产生类施主效应, 就很难通过简单的热处理等工艺消除. 本文系统研究 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物烧结前粉体颗粒尺寸对材料类施主效应和热电性能的影响规律. 随着颗粒尺寸减小, 氧诱导的类施主效应明显增强, 载流子浓度从 10 M 烧结样品的  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  急剧增加到 120 M 烧结样品的  $7.33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 严重偏离最佳载流子浓度  $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 热电性能严重劣化. 当粉体颗粒尺寸为 1—2 mm 时, 烧结样品的 Seebeck 系数为  $-195 \mu\text{V/K}$ , 载流子浓度为  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 与区熔样品沿着  $ab$  面方向的 Seebeck 系数为  $-203 \mu\text{V/K}$  和载流子浓度为  $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  相近, 未表现出明显的类施主效应, 可作为粉末冶金工艺的优质原料. 18 M 烧结样品获得最大  $ZT$  值为 0.75, 进一步增强织构有望获得优异的热电性能. 本研究为调控和有效抑制类施主效应的产生提供了新方法和途径, 为采用粉末冶金工艺制备具有优异热电性能和力学性能材料提供了重要指导.

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物, 颗粒尺寸, 类施主效应, 热电性能

**PACS:** 71.20.Nr, 72.20.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230231

## 1 引言

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物是室温附近性能最好的热电材料, 目前被广泛应用于低温区制冷和热电发电<sup>[1–5]</sup>. 独特的层状结构导致  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的热电输运特性表现出明显的各向异性, 沿层内方向具有更加优异的电传输性能和高的热导率, 而 Seebeck 系数表现为各向同性; 因此, 层内方向具有更加优异的热电性能, 这种各向异性的输运性能在 n 型材料中表现尤为突出<sup>[6–11]</sup>. 由于层间弱的范德瓦耳斯力作

用, 采用区熔技术制备的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料易沿着层间解理, 在加工过程中容易破碎和断裂, 导致其可加工性和机械性能较差, 严重影响了热电器件的性能和材料的利用率, 而且限制了其在微型器件方面的应用<sup>[12–16]</sup>. 因此, 亟需开发热电性能和力学性能兼优的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料.

为了提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的力学性能, 大多数研究主要采用粉末冶金工艺制备多晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物, 通过细化晶粒和结构纳米化大幅提高材料的力学性能<sup>[17–19]</sup>. 此外, 采用纳米结构工程在材料基体中引入大量的晶界, 增强界面声子散射, 显

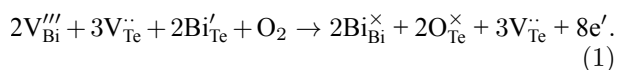
\* 国家自然科学基金 (批准号: 52122108, 51972256)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703600) 和湖北隆中实验室自主创新项目 (批准号: 2022ZZ-07) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [suxianli@whut.edu.cn](mailto:suxianli@whut.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [tangxf@whut.edu.cn](mailto:tangxf@whut.edu.cn)

著降低了材料的晶格热导率,从而大幅提高材料的  $ZT$  值<sup>[11,20–29]</sup>. 尽管通过上述方法  $p$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的热电性能和力学性能均得到了大幅提升<sup>[12,30]</sup>,但是对于多晶  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料,粉末冶金过程产生的类施主效应导致载流子浓度不可逆的显著增大,使其严重偏离材料服役温度的最佳载流子浓度<sup>[12,31–36]</sup>. 此外,粉末冶金过程显著细化晶粒,导致晶界散射的增强和材料中随机取向晶粒的增多<sup>[37,38]</sup>,致使具有强各向异性  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的多晶样品载流子迁移率急剧减小;因此材料的电输运性能和室温附近的热电性能严重劣化<sup>[5,12,39–41]</sup>. 这给开发和制备高力学性能和优异热电性能的  $n$  型多晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料带来了巨大挑战.

在过去的研究中<sup>[12]</sup>,发现  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物中类施主效应与破碎研磨过程和空气中  $\text{O}_2$  密切相关,首次提出了氧诱导类施主效应的缺陷反应方程式如下:



当  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料在破碎研磨过程中,在机械力的作用下,发生机械变形,由于非基面滑移,基体中同时产生  $\text{V}_{\text{Te}}''$  和  $\text{V}_{\text{Bi}}'''$ . 这些表面空位缺陷和结构中的本征反位缺陷与空气中的  $\text{O}_2$  发生缺陷反应,  $\text{O}$  原子优先占据  $\text{Te}$  空位,结构中反位缺陷的  $\text{Bi}$  原子回归到非基面滑移所产生的  $\text{Bi}$  空位,从而留下大量  $\text{Te}$  空位并贡献大量额外的电子,从而显著增加材料中的电子浓度. 因此,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的类施主效应和表面缺陷  $\text{V}_{\text{Bi}}'''$  和  $\text{V}_{\text{Te}}''$  与空气中氧气的作用密切相关<sup>[12]</sup>. 实际上表面缺陷浓度可能与材料的破碎过程和颗粒尺寸密切相关,因此调控材料的晶粒尺寸有望有效地调控材料的类施主效应. 但是迄今为止,关于材料的类施主效应与晶粒尺寸的研究较少,颗粒尺寸多大时才会产生类施主效应? 颗粒尺寸与类施主效应的对应关系如何? 这都是开发高性能  $n$  型多晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物亟待解决的科学问题. 因此,探究颗粒尺寸与类施主效应的关联机制是开发在室温附近具有优异热电性能和机械性能的  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物的关键.

本文选取性能优异的  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基区熔棒材为原料,通过破碎、研磨制备不同颗粒尺寸的前驱粉体,采用放电等离子体活化烧结 (SPS) 制备了一系列块体样品,系统研究  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物烧结前颗粒尺寸对材料类施主效应和电热输运性能

的影响规律. 发现烧结前粉体的颗粒尺寸对  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的类施主效应具有重要影响. 随着烧结前粉体初始粒径的减小,氧诱导的类施主效应明显增强,样品的电子浓度较区熔棒材不断增大,当前驱粉末的颗粒尺寸增至大于  $1\text{ mm}$  时,有效抑制了类施主效应. 本研究为理解和有效调控类施主效应提供了重要指导.

## 2 实验方法

### 2.1 材料的制备

将  $n$  型商业区熔锭体在大气环境中破碎研磨,通过分级过筛 10 目、18 目、35 目、50 目、65 目、120 目筛网筛分获得不同粒径范围的粉体. 为了规范描述,对实验样品进行标记,实验样品和对应的颗粒尺寸的具体标记方式如下: 10 目筛下,18 目筛上,标记为 10 M,对应粒径尺寸为  $1\text{--}2\text{ mm}$ ; 18 目筛下,35 目筛上,标记为 18 M,对应粒径尺寸为  $0.5\text{--}1\text{ mm}$ ; 以此类推,35 M 对应粒径尺寸为  $0.355\text{--}0.5\text{ mm}$ ,50 M 对应粒径尺寸为  $0.25\text{--}0.355\text{ mm}$ ,65 M 对应粒径尺寸为  $0.125\text{--}0.25\text{ mm}$ ,120 M 对应粒径尺寸为  $0.125\text{ mm}$  及以下. 过筛后粉体通过 SPS 进行致密化,烧结温度为  $673\text{ K}$ ,烧结压力为  $40\text{ MPa}$ ,烧结时间为  $5\text{ min}$ . 所有 SPS 烧结锭体为直径约  $16\text{ mm}$ ,高度约  $15\text{ mm}$  的圆柱体. 利用电火花线切割机将样品切割成所需要的形状和尺寸,用于性能测试和表征.

考虑到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物电热输运性能的各向异性,避免过高估计热电优值  $ZT$ . 因此,分别沿着垂直和平行于烧结压力方向进行热电性能测试. 烧结样品测试方向垂直于压力方向标记为  $\perp$ ,平行于压力方向标记为  $//$ .

### 2.2 材料的物相组成和微结构表征

采用 X 射线衍射 (XRD, PANalytical-Empyrean, Cu K $\alpha$ ) 分析样品的物相组成和计算取向因子  $F$ . 通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU-8020, Japan) 研究样品新鲜断裂截面的微观结构. 利用电子探针显微分析和波长色散光谱 (EPMA, JXA-8230, JEOL, Japan) 分析烧结样品抛光表面的实际成分.

### 2.3 热电性能测试

在  $\text{He}$  气氛下通过 ZEM-3 (Ulvac-Riko, Japan)

利用四探针法测量样品的电导率和 Seebeck 系数 (300—525 K). 样品的热导率通过  $\kappa = C_p \rho D$  计算, 其中  $C_p$  是常压热容, 根据 Dulong-Petit 定律计算是一个常数;  $\rho$  是烧结坯体的密度, 用阿基米德排水法测量;  $D$  是使用 LFA-457 (Netzsch, Germany) 在 Ar 气氛下通过激光微扰法测定的热扩散系数. 样品的室温霍尔系数  $R_H$  通过霍尔效应测量系统 (Lake Shore 8400) 进行测量, 在单抛物线型电子能带结构假设下, 载流子浓度  $n$  和载流子迁移率  $\mu$  通过  $n = 1/(eR_H)$  和  $\mu = \sigma/ne$  计算, 其中  $e$  是元电荷电量,  $\sigma$  是电导率.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$ 烧结样品的相组成

不同粉体颗粒尺寸烧结样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 图 1(a) 所示为烧结锭体破碎研磨后的粉体 XRD 图谱, 所有衍射峰均与菱方结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (JCPDS# 00-050-0954) 的标准衍射峰匹配, 未观测到任何第二相的衍射峰, 表明颗粒尺寸对烧结样品的物相影响不大, 所有烧结样品均为单相的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物. 如图 1(b) 所示为烧结样品垂直于烧结压力方向的块体 XRD 图谱, 可以看出随着颗粒尺寸的减小, XRD 图谱中 (0 0  $l$ ) 晶面的峰强逐渐减弱, 表明采用不同颗粒尺寸烧结样品具有明显的择优取向差异. 烧结样品沿着 (0 0  $l$ ) 衍射峰的取向程度可以通过取向因子  $F$  来衡量, 利用如下公式计算得到

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}, \quad (3)$$

$$P = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)}, \quad (4)$$

其中,  $P_0$  和  $P$  分别是材料粉体 (晶粒随机排布状态) 和块体 (晶粒有规则排布) XRD 测试图谱中 (0 0  $l$ ) 晶面衍射峰强与 ( $h k l$ ) 峰强的比值. 当  $F = 0$  时, 表明样品无择优取向; 当  $F = 1$  时, 表明样品具有完全择优取向. 根据图 1(a) 粉体 XRD 和图 1(b) 块体 XRD 的测试数据, 所有烧结样品的取向因子  $F$  均高于 0.2, 表明样品具有取向性; 且随着颗粒尺寸的减小, 样品沿着 (0 0  $l$ ) 晶面的取向因子  $F$  逐渐减小, 取向性逐渐减弱, 具体如表 1 所列. 其中 10 M 样品获得最大的取向因子  $F = 0.43$ , 120 M 样品获得最小的取向因子  $F = 0.2$ . 这表明颗粒尺寸越大, 烧结样品具有更好的织构.

表 1 烧结块体样品垂直于压力方向的取向因子、密度和致密度

Table 1. Orientation factor  $F$  value, density, and relative density of sintered bulk samples perpendicular to the pressing direction.

	目数					
	10 M	18 M	35 M	50 M	65 M	120 M
$F_{(00l)}$	0.43	0.36	0.39	0.30	0.25	0.20
密度	6.98	7.06	7.13	7.27	7.42	7.69
致密度/%	89.2	90.3	91.2	93.0	94.9	98.3

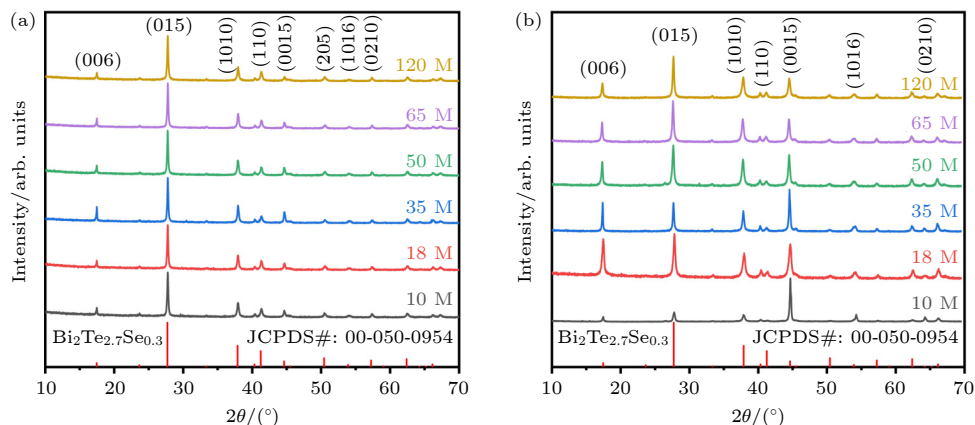


图 1 (a) 不同粉体颗粒尺寸  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  烧结样品的粉体 XRD 图谱; (b) 垂直于烧结压力方向的块体 XRD 图谱

Fig. 1. (a) Powder XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  samples sintered with different particle sizes of powders; (b) bulk XRD patterns of samples measured perpendicular to the pressing direction.

### 3.2 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$ 烧结样品的微观结构和元素分布

为了进一步说明烧结块体样品的微观结构, 采用场发射扫描电镜观测所有样品垂直和平行于烧结压力方向新鲜断裂截面的微观形貌. FESEM 图像表明, 颗粒尺寸越小, 样品基体中存在更多的晶界. 除了晶粒尺寸和晶界数目存在差异外, 所有样品的微观结构基本相同, 因此选择 10 M 样品作为典型例子进行说明. 图 2(a) 为 10 M 样品垂直于烧结压力方向自由断裂面的场发射扫描电镜图像, 可以看出断面平整光滑, 层面与压力方向垂直, 层状结构堆叠排布, 晶粒尺寸均大于  $100\text{ }\mu\text{m}$ , 呈现不规则形状. 图 2(b) 为烧结样品平行于压力方向自由断裂面的场发射扫描电镜图像, 可以观测到明显的层片状结构. 综合来说, 微观结构表明样品具有取向性. 为了进一步说明样品组成的均匀性, 图 2(c)—(f) 所示为样品抛光面的背散射电子图像和对应元素的能谱面扫描图像, 在背散射电子图像中未观察到

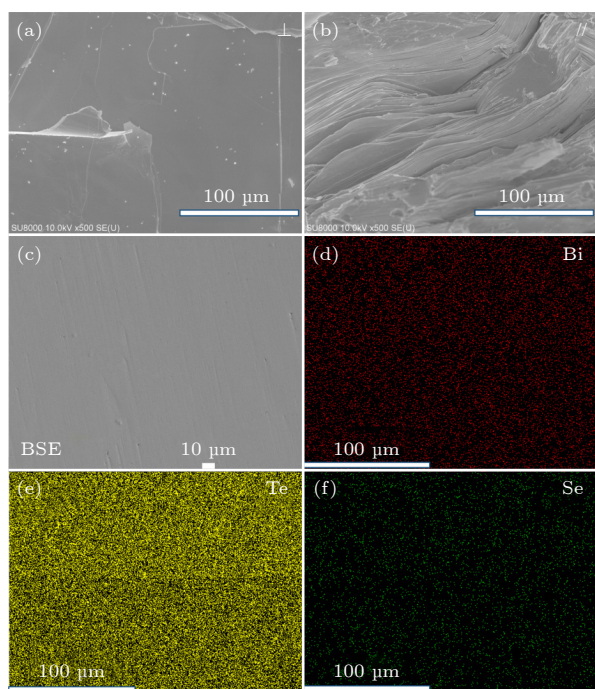


图 2 (a), (b) 10 M 样品沿着垂直和平行于烧结压力方向断裂截面的场发射扫描电镜图像 (FESEM); (c) 10 M 样品抛光表面的背散射电子图像; (d)—(f) 图 (c) 中 Bi-Te-Se 元素的能谱面扫描图 (EDS-Map)

Fig. 2. (a), (b) Field emission scanning electron microscope images of fractured surfaces of the 10 M sample measured perpendicular to and parallel to the pressing direction; (c) backscattered electron images of polished surfaces of the 10 M sample; (d)–(f) EDS elemental mapping of Bi, Te, and Se of Fig. 2 (c).

到明显的明暗衬度差异, 未观测到第二相的存在, Bi, Te, Se 等元素分布均匀, 样品为均匀的单相, 烧结前粉末颗粒尺寸的改变并未对材料的物相组成和元素分布产生影响.

### 3.3 不同颗粒尺寸下类施主效应对电热输运性能的影响

为了探究不同粒径尺寸烧结样品的类施主效应及其对电热传输性能的影响规律, 鉴于样品不同方向上微观结构的差异, 对烧结样品分别沿着垂直于压力方向 (标记为  $\perp$ ) 和平行于压力方向 (标记为  $//$ ) 进行电热性能测试. 图 3(a) 和图 3(b) 所示为不同颗粒尺寸烧结样品垂直和平行于压力方向的电导率随温度变化关系曲线, 烧结样品的电导率均随着温度的升高逐渐降低, 表现出重简并半导体传输特性. 在室温下, 随着原料颗粒尺寸的减小, 电导率逐渐增大. 垂直于烧结压力方向上, 10 M 样品的电导率仅为  $5.65 \times 10^4\text{ S/m}$ , 120 M 样品的电导率骤然提升至  $1.69 \times 10^5\text{ S/m}$ , 明显高于区熔锭体沿着  $ab$  面方向的电导率  $1.05 \times 10^5\text{ S/m}$ . 相同颗粒尺寸烧结样品垂直于压力方向具有更高的电导率, 表现出明显的各向异性; 室温下, 10 M 样品垂直于烧结压力方向的电导率为  $5.65 \times 10^4\text{ S/m}$ , 而平行于压力方向的电导率仅为  $1.26 \times 10^4\text{ S/m}$ , 这主要与材料的择优取向有关. 如前所述, 所制备的烧结样品表现出明显的择优取向. 在  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基化合物中, 参与传输的电子沿着层内方向具有更高的载流子迁移率<sup>[7–9,12]</sup>, 导致烧结样品在垂直于压力方向表现出高的电导率.

图 3(c) 和图 3(d) 所示为采用不同粒径粉体烧结样品垂直和平行于压力方向的 Seebeck 系数随温度变化的关系曲线, 样品 Seebeck 系数的绝对值随着温度升高先增大后减小, 对应的峰值温度随着颗粒尺寸的减小而升高. 样品 Seebeck 系数随温度的变化趋势主要与样品中载流子的热扩散过程和本征激发密切相关, 说明随着粉体粒径的减小, 样品中由本征激发导致的双极扩散过程被有效地抑制. 室温下, 样品 Seebeck 系数的绝对值随着颗粒尺寸的减小而减小, 10 M 样品的 Seebeck 系数为  $-195\text{ }\mu\text{V/K}$ , 而 120 M 样品的 Seebeck 系数为  $-130\text{ }\mu\text{V/K}$ . 10 M 样品的 Seebeck 系数与区熔锭体沿着  $ab$  面方向的 Seebeck 系数 ( $-203\text{ }\mu\text{V/K}$ ) 相差很小. 同一个烧结样品垂直和平行于压力方向的

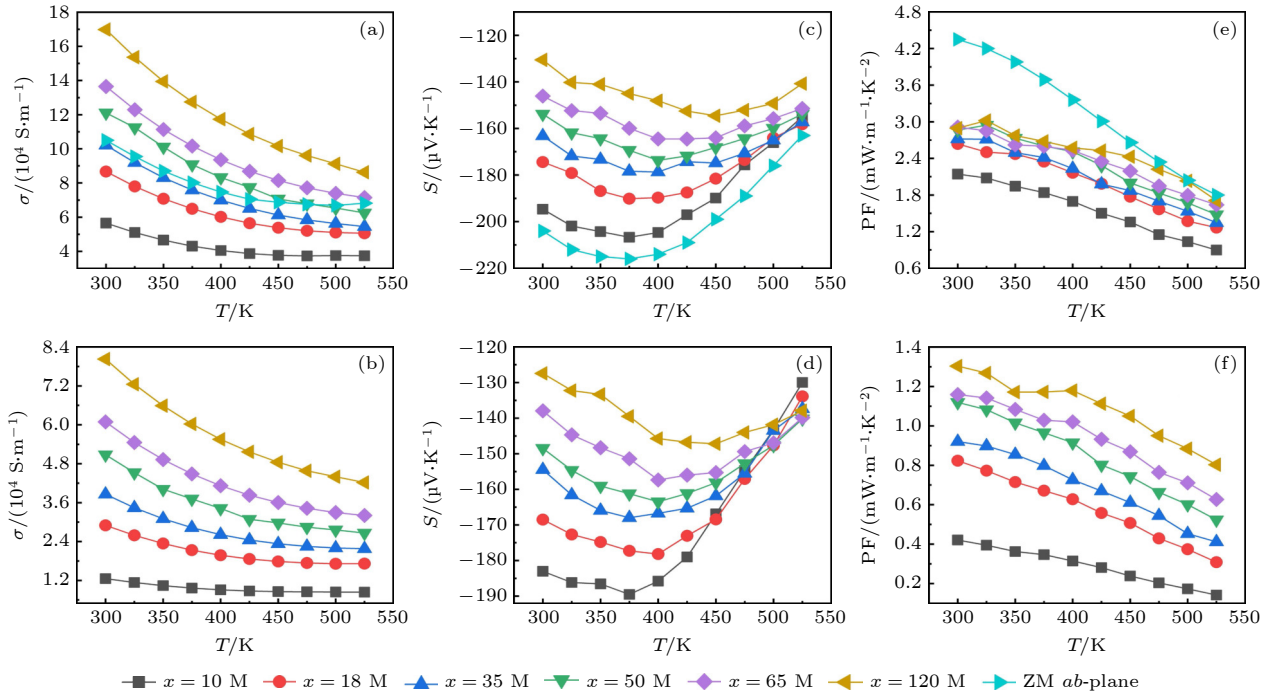


图3 区熔锭体沿  $ab$  面方向和  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  烧结样品沿着 (a), (c), (e) 垂直和 (b), (d), (f) 平行于压力方向的电输运性能与温度的关系曲线 (a), (b) 电导率; (c), (d) Seebeck 系数; (e), (f) 功率因子

Fig. 3. Temperature dependence of (a), (b) the electrical conductivity, (c), (d) Seebeck coefficient, and (e), (f) power factor for the zone melt (ZM) sample measured along the  $ab$ -plane and  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  sintered samples measured (a), (c), (e) perpendicular to and (b), (d), (f) parallel to the pressing direction, respectively.

Seebeck 系数相差不大, 表明微观结构的择优取向对样品 Seebeck 系数的影响较小。

图 3(e) 和图 3(f) 所示为采用不同粒径粉体烧结样品沿着垂直和平行于压力方向的功率因子随温度变化的关系曲线, 在 300—525 K 温度范围内, 所有烧结样品的功率因子明显低于区熔锭体沿着  $ab$  面方向的功率因子。随着原料颗粒尺寸的减小, 烧结样品的功率因子逐渐增大。虽然原料颗粒尺寸越小, 样品 Seebeck 系数的绝对值越小, 但显著增大的电导率导致样品具有更高的功率因子, 其中 120 M 样品在 325 K 下获得最大的功率因子 PF 为  $3.02 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 。由于样品平行于烧结压力方向的电导率和 Seebeck 系数的绝对值低于垂直烧结压力方向, 因此功率因子也明显小于垂直于压力方向的功率因子。实验发现, 对于 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料, 烧结前粉体粒径和择优取向会显著影响电传输性能。

大量研究表明晶粒细化通常会在材料基体中引入大量晶界, 对载流子的界面散射增强, 导致材料的电导率降低<sup>[7,12,40,41]</sup>。然而, 本实验中烧结前颗粒尺寸越小, 样品的电导率越高, Seebeck 系数的绝对值越小, 实验结果与研究理论的差异可能与

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的类施主效应密切相关。

为了证明烧结样品发生类施主效应并进一步探究烧结前粉体的颗粒尺寸与类施主效应的关系, 测试了材料的室温霍尔系数  $R_H$ , 并利用单抛物线型能带模型和实测的电导率计算材料的载流子浓度和载流子迁移率。如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 室温下区熔样品的载流子浓度为  $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 10 M 样品的载流子浓度为  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 120 M 样品的载流子浓度增至  $7.33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。研究表明, 随着过筛筛网目数的增加, 烧结样品的载流子浓度更高, 类施主效应显著增强。其物理机制是随着研磨过程中颗粒尺寸的减小, 非基面滑移加剧, 在基体中产生更多的阴阳离子空位; 此外, 颗粒尺寸减小显著增大了比表面积, 使更多的表面与空气中的氧气接触, 导致氧诱导产生的类施主效应显著增强, 产生更多的额外电子, 使得样品中电子浓度显著增大。

如图 4(a) 所示, 除了 10 M 样品获得最低的载流子迁移率  $105 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  外, 18 M—120 M 样品的载流子迁移率相差不大。原料颗粒尺寸越小, 具有更高的表面能, 烧结过程中颗粒之间的相互扩散程度越高, 颗粒之间的结合效果越好, 使得烧结样品的致密度越高, 如表 1 所列。随着颗粒尺寸的减

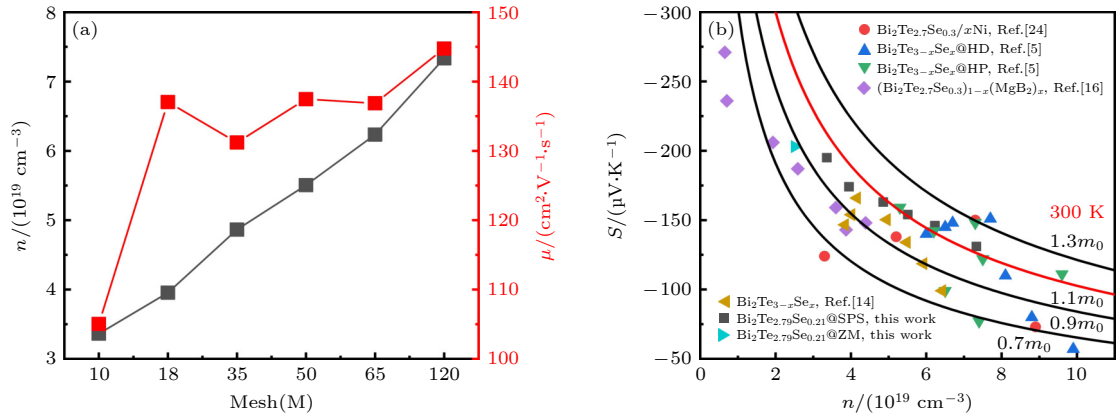


图 4 室温下  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  烧结样品沿垂直于烧结压力方向的性质 (a) 载流子浓度  $n$  和迁移率  $\mu$  与颗粒尺寸的关系; (b) 样品 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线, 以及单带模型计算载流子有效质量

Fig. 4. Properties for  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  sintered samples measured perpendicular to the pressing direction at room temperature: (a) The relationship of carrier concentration  $n$  and carrier mobility  $\mu$  to the size of powder; (b) Seebeck coefficients as a function of the charge carrier concentration, where the solid lines are Pisarenko plots based on the single parabolic band model.

小, 虽然样品中增多的晶界阻碍了载流子的传输和载流子浓度的增大降低了载流子的漂移, 但是致密度的提升有利于载流子的输运行为; 综合因素导致样品的载流子迁移率基本相近. 以 10 M 样品为例, 在本实验中其具有最大的颗粒尺寸范围, 类施主效应进行程度较低, 因此其载流子浓度为  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 比未破碎基体略微提升; 但是由于 10 M 样品较低的致密度仅为 89.2 %, 部分颗粒之间连接不紧密, 导致其室温下载流子迁移率较低, 为  $105 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

为了进一步揭示不同颗粒尺寸下类施主效应对材料电传输性能的影响, 图 4(b) 绘制了室温下样品 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线, 即所谓的 Pisarenko 曲线. 假设材料的导带可以采用单抛物线型能带结构来描述, 材料的 Seebeck 系数可以表示为 [22,42,43]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

其中  $S$  是 Seebeck 系数,  $T$  是绝对温度,  $n$  是载流子 (电子) 浓度,  $k_B$  是玻尔兹曼常数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $e$  是元电荷电量,  $h$  是普朗克常数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $m^*$  为有效质量. 为了进行比较, 图 4(b) 中也包括其他文献报道的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的相关数据. 显然, 对于相同载流子浓度, 本研究中样品具有较大的 Seebeck 系数, 表明其有效质量较大. 随着载流子浓度的增大, 载流子有效质量逐渐增大, 但相差较小; 红色实线表示有效质量为  $1.1m_0$  的计算曲线, 可以很好地描述本研究中的样品, 其中  $m_0$  为元电荷的质量. 类施主效应似乎没有明显影响样品

的有效质量. 这些结果表明烧结样品 Seebeck 系数的变化基本可以采用单抛物线型能带结构进行描述.

图 5(a) 和图 5(b) 所示为所有样品沿着垂直和平行于烧结压力方向的总热导率随温度变化的关系曲线. 室温下, 由于 Umklapp 散射占据主导地位, 总热导率随着温度的升高而降低; 随着温度的升高, 本征激发导致总热导率增大. 随着粉体颗粒尺寸的减小, 类施主效应产生额外的电子使得载流子热导率急剧增大, 导致烧结样品总热导率增大, 并且抑制双极效应使得本征激发的起始温度向高温方向偏移. 相同颗粒尺寸的烧结样品垂直于压力方向具有更高的总热导率. 与烧结样品相比, 在 300—525 K 温度范围内区熔锭体沿着  $ab$  面方向始终保持着较高的总热导率. 350 K 温度下, 10 M 样品平行于烧结压力方向获得最低的总热导率为  $0.55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

图 5(c) 和图 5(d) 显示所有样品沿着垂直和平行于烧结压力方向的晶格热导率随温度的变化曲线. 相同颗粒尺寸的烧结样品垂直于压力方向具有更高的晶格热导率. 垂直于烧结压力方向上, 随着粉体颗粒尺寸减小, 室温下烧结样品的晶格热导率相差不大, 都在  $0.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  左右波动. 在 300—525 K 温度范围内, 区熔锭体沿着  $ab$  面方向具有很高的晶格热导率, 均在  $1.19 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以上, 很大程度上超过了所有烧结样品. 平行于烧结压力方向上, 烧结样品的晶格热导率随着粉体颗粒尺寸的减小而增大, 325 K 温度下, 10 M 样品获得最低的晶格热导率为  $0.49 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

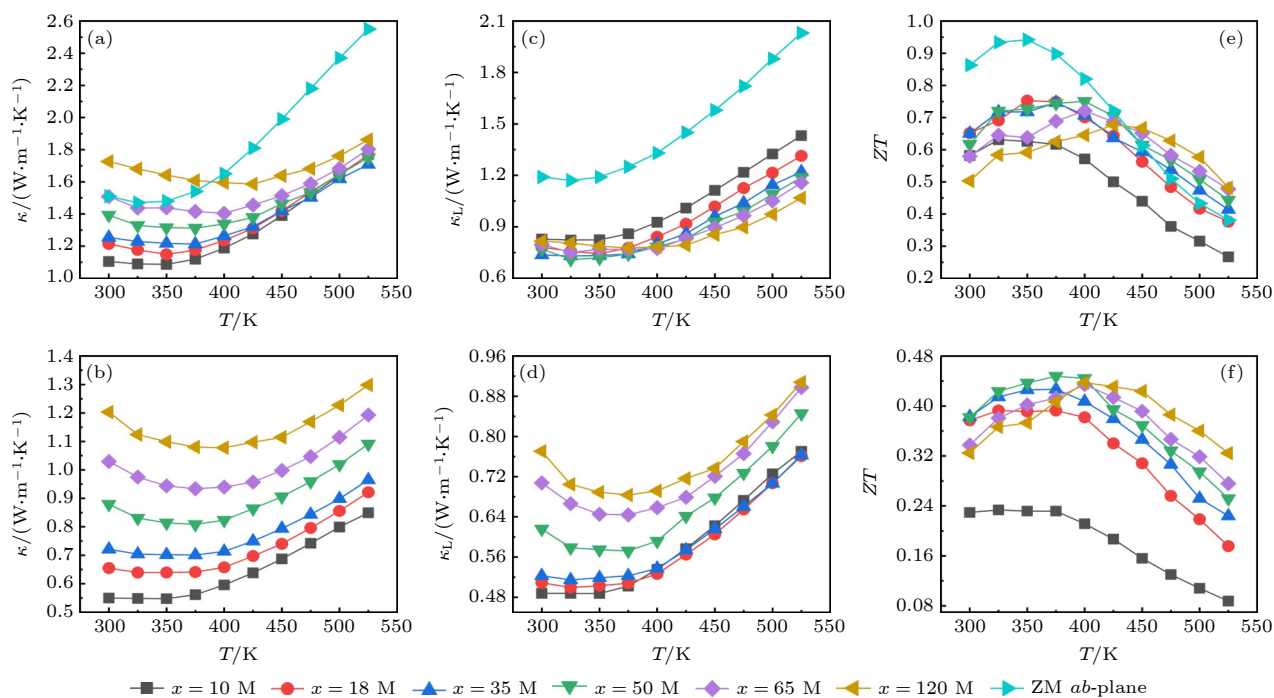


图5 区熔铋碲沿着  $ab$  面方向和  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  烧结样品沿着 (a), (c), (e) 垂直和 (b), (d), (f) 平行于烧结压力方向的热输运性能和热电优值与温度的关系曲线 (a), (b) 总热导率; (c), (d) 晶格热导率; (e), (f) 无量纲热电优值  $ZT$

Fig. 5. Temperature dependence of (a), (b) total thermal conductivity, (c), (d) lattice thermal conductivity, and (e), (f) dimensionless thermoelectric figure of merit  $ZT$  value for the ZM sample measured along the  $ab$ -plane and  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  sintered samples measured (a), (c), (e) perpendicular to and (b), (d), (f) parallel to the pressing direction, respectively.

图 5(e) 和图 5(f) 所示为所有样品垂直和平行于烧结压力方向的热电优值  $ZT$  随温度变化的关系曲线. 随着粉体颗粒尺寸的减小, 样品的  $ZT$  值先增大后减小. 随着温度的升高, 烧结样品的  $ZT$  值逐渐增大, 样品发生本征激发后, 热导率的显著增大和电性能的劣化, 导致  $ZT$  值急剧降低. 在 300—525 K 温度范围内, 相同颗粒尺寸的烧结样品垂直于压力方向具有更高的  $ZT$  值, 主要归因于取向结构的差异, 层间范德瓦耳斯力作用严重阻碍了载流子传输. 类施主效应的增强导致载流子浓度的显著增大, 使得材料的  $ZT$  峰值温度向高温方向偏移. 350 K 时, 区熔铋碲沿着  $ab$  面方向获得最优  $ZT$  值为 0.94, 18 M 烧结样品垂直于压力方向获得最大  $ZT$  值为 0.75. 由于类施主效应导致载流子浓度急剧增大而劣化了热电性能, 300 K 时 120 M 烧结样品获得最大  $ZT$  值仅为 0.51.

## 4 结 论

本工作系统地研究了不同颗粒尺寸粉体烧结 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的类施主效应与电热输运性能的演变规律. 发现烧结前粉体的颗粒尺寸对 n 型

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的类施主效应具有重要影响. 随着烧结前粉体初始粒径的减小, 表面缺陷浓度显著增加, 促进与空气中氧气接触, O 与本征点缺陷结合并产生大量的额外电子, 氧诱导的类施主效应明显增强, 样品的电子浓度较区熔样品不断增加. 当原料颗粒尺寸为 1—2 mm 时, 烧结样品的 Seebeck 系数为  $-195 \mu\text{V/K}$  和载流子浓度为  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 与区熔样品的 Seebeck 系数和载流子浓度相近, 调控前驱粉末的颗粒尺寸至大于 1 mm 时, 有效抑制了类施主效应. 该研究为有效调控类施主效应和采用粉末冶金方法制备无类施主效应的多晶 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料提供了新途径.

## 参考文献

- [1] Wang Y, Liu W D, Shi X L, Hong M, Wang L J, Li M, Wang H, Zou J, Chen Z G 2020 *Chem. Eng. J.* **391** 123513
- [2] Deng R G, Su X L, Zheng Z, Liu W, Yan Y G, Zhang Q, Dravid V P, Uher C, Kanatzidis M G, Tang X F 2018 *Sci. Adv.* **4** 5606
- [3] Liu W S, Zhang Q, Lan Y, Chen S, Yan X, Zhang Q, Wang H, Wang D, Chen G, Ren Z 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 577
- [4] Sun M, Tang G W, Wang H F, Zhang T, Zhang P Y, Han B, Yang M, Zhang H, Chen Y C, Chen J, Chen D D, Gan J L, Qian Q, Yang Z M 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202942
- [5] Hu L P, Zhu T J, Liu X H, Zhao X B 2014 *Adv. Funct.*

- Mater.* **24** 5211
- [6] Tao Q R, Deng R G, Li J, Yan Y G, Su X L, Poudeu P F P, Tang X F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26330
- [7] Hu L P, Wu H J, Zhu T J, Fu C G, He J Q, Ying P J, Zhao X B 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500411
- [8] Zhao L D, Zhang B P, Li J F, Zhang H L, Liu W S 2008 *Solid State Sci.* **10** 651
- [9] Liu Y, Zhang Y, Lim K H, Ibáñez M, Ortega S, Li M, David J, Martí-Sánchez S, Ng K M, Arbiol J, Kovalenko M V, Cadavid D, Cabot A 2018 *ACS Nano* **12** 7174
- [10] Jariwala B, Shah D V 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 1179
- [11] Tang X F, Li Z W, Liu W, Zhang Q J, Uher C 2022 *Inter. Mater.* **1** 88
- [12] Tao Q R, Wu H J, Pan W F, Zhang Z K, Tang Y F, Wu Y T, Fan Y J, Chen Z Q, Wu J S, Su X L, Tang X F 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 60216
- [13] Zheng Y, Zhang Q, Su X L, Xie H, Shu S, Chen T, Tan G J, Yan Y G, Tang X F, Uher C, Snyder G J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401391
- [14] Zheng G, Su X L, Liang T, Lu Q B, Yan Y G, Uher C, Tang X F 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 6603
- [15] Lavrentev M G, Osvenskii V B, Parkhomenko Y N, Pivovarov G I, Sorokin A I, Bulat L P, Kim H S, Witting I T, Snyder G J, Bublik V T, Tabachkova N Y 2016 *APL Mater.* **4** 104807
- [16] Chen B, Li J Q, Wu M N, Hu L P, Liu F S, Ao W Q, Li Y, Xie H P, Zhang C H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 45746
- [17] Zhang C, Geng X, Chen B, Li J, Meledin A, Hu L, Liu F, Shi J, Mayer J, Wuttig M, Cojocar-Mirédin O, Yu Y 2021 *Small* **17** 2104067
- [18] Deng R G, Su X L, Hao S, Zheng Z, Zhang M, Xie H Y, Liu W, Yan Y G, Wolverton C, Uher C, Kanatzidis M G, Tang X F 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1520
- [19] Tao Q R, Meng F C, Zhang Z K, Cao Y, Tang Y F, Zhao J G, Su X L, Uher C, Tang X F 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100472
- [20] Zi P, Bai H, Wang C, Wu Y T, Ren P A, Tao Q R, Wu J S, Su X L, Tang X F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 117101 (in Chinese) [訾鹏, 白辉, 汪聪, 武煜天, 任培安, 陶奇睿, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2022 物理学报 **71** 117101]
- [21] Yang X, Su X L, Yan Y G, Tang X F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 75 (in Chinese) [杨杲, 苏贤礼, 鄢永高, 唐新峰 2021 无机材料学报 **36** 75]
- [22] Zhang Z K, Tao Q R, Bai H, Tang H, Cao Y, Shi Y X, Wu J S, Su X L, Tang X F 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 7703
- [23] Fan R J, Jiang X Y, Tao Q R, Mei Q C, Tang Y F, Chen Z Q, Su X L, Tang X F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137102 (in Chinese) [范人杰, 江先燕, 陶奇睿, 梅期才, 唐颖菲, 陈志权, 苏贤礼, 唐新峰 2021 物理学报 **70** 137102]
- [24] Du B S, Lai X F, Liu Q L, Liu H T, Wu J, Liu J, Zhang Z H, Pei Y Z, Zhao H Z, Jian J K 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31816
- [25] Su X L, Wei P, Li H, Liu W, Yan Y G, Li P, Su C Q, Xie C J, Zhao W Y, Zhai P C, Zhang Q J, Tang X F, Uher C 2017 *Adv. Mater.* **29** 23
- [26] Tao Y, Qi N, Wang B, Chen Z Q, Tang X F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197201 (in Chinese) [陶颖, 祁宁, 王波, 陈志权, 唐新峰 2018 物理学报 **67** 197201]
- [27] Yang D W, Luo T T, Su X L, Wu J S, Tang X F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 991 (in Chinese) [杨东旺, 罗婷婷, 苏贤礼, 吴劲松, 唐新峰 2021 无机材料学报 **36** 991]
- [28] Zhao L D, Hao S, Lo S H, Wu C I, Zhou X, Lee Y, Li H, Biswas K, Hogan T P, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 7364
- [29] Li J F, Liu W S, Zhao L D, Zhou M 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 152
- [30] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, Zhang X B, Tu J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 143106
- [31] Zhu T J, Hu L P, Zhao X B, He J 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600004
- [32] Hu L P, Liu X H, Xie H H, Shen J J, Zhu T J, Zhao X B 2012 *Acta Mater.* **60** 4431
- [33] Zhang C, Fan X A, Hu J, Jiang C, Xiang Q, Li G, Li Y, He Z 2017 *Adv. Eng. Mater.* **19** 1600696
- [34] Zhang Q, Gu B C, Wu Y H, Zhu T J, Fang T, Yang Y X, Liu J D, Ye B J, Zhao X B 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 41424
- [35] Liu X S, Xing T, Qiu P F, Deng T T, Li P, Li X W, Li X Y, Shi X 2023 *J. Materiomics* **9** 345
- [36] Lin S S, Liao C N 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 093707
- [37] Wang Y C, Shi Y G, Mei D Q, Chen Z C 2017 *Appl. Energy* **205** 710
- [38] Qin B, Wang D, Liu X, Qin Y, Dong J F, Luo J, Li J W, Liu W, Tan G J, Tang X F, Li J F, He J, Zhao L D 2021 *Science* **373** 556
- [39] Ma S F, Li C C, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Sang X H, Zhang Q J, Zhao W Y 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4816
- [40] Wu Y H, Yu Y, Zhang Q, Zhu T J, Zhai R S, Zhao X B 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901702
- [41] Zhu B, Liu X X, Wang Q, Qiu Y, Shu Z, Guo Z T, Tong Y, Cui J, Gu M, He J Q 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 2106
- [42] Ren P A, Wang C, Zi P, Tao Q R, Su X L, Tang X F 2022 *J. Inorg. Mater.* **37** 1079 (in Chinese) [任培安, 汪聪, 訾鹏, 陶奇睿, 苏贤礼, 唐新峰 2022 无机材料学报 **37** 1079]
- [43] Hu W W, Sun J C, Zhang Y, Gong Y, Fan Y T, Tang X F, Tan G J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 047101 (in Chinese) [胡威威, 孙进昌, 张珂, 龚悦, 范玉婷, 唐新峰, 谭刚健 2022 物理学报 **71** 047101]

# Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds\*

Li Qiang<sup>1)2)</sup>    Chen Shuo<sup>1)2)</sup>    Liu Ke-Ke<sup>1)2)</sup>    Lu Zhi-Qiang<sup>1)2)</sup>    Hu Qin<sup>1)2)</sup>  
 Feng Li-Ping<sup>1)2)</sup>    Zhang Qing-Jie<sup>2)</sup>    Wu Jin-Song<sup>2)3)</sup>  
 Su Xian-Li<sup>1)2)†</sup>    Tang Xin-Feng<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Xiangyang Demonstration Zone of Wuhan University of Technology, Longzhong Laboratory in Hubei Province, Xiangyang 441000, China*)

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

3) (*Nanostructure Research Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

( Received 17 February 2023; revised manuscript received 12 March 2023 )

## Abstract

Grain size refinement is the vital stratagem for improving mechanical properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric material. However, the donor-like effect induced by grain size refinement seriously deteriorates the thermoelectric properties especially near room temperature. Once the donor-like effect is generated, it is very difficult to eliminate the donor-like effect by the simple heat treatment process and other processes. In this study, the influences of particle size on the donor-like effect and thermoelectric properties are systematically studied for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds. As the particle size decreases, the donor-like effect is enhanced significantly. The oxygen-induced donor-like effect dramatically increases the carrier concentration from  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for 10 M sintered sample to  $7.33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for 120 M sintered sample, which is largely beyond the optimal carrier concentration of  $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and seriously deteriorates the thermoelectric properties. However, when the particle size of the powder is 1–2  $\mu\text{m}$ , the Seebeck coefficient of  $-195 \mu\text{V/K}$  and the carrier concentration of  $3.36 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  near room temperature are achieved, which are similar to those of the ZM sample with the Seebeck coefficient of  $-203 \mu\text{V/K}$  and the carrier concentration of  $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The powders without the obvious donor-like effect can be used as the excellent raw material for powder metallurgy process. A maximum  $ZT$  value of 0.75 is achieved for the 18 M sintered sample. The excellent thermoelectric properties are expected to be obtained by enhancing the texture further. This study provides a new way to regulate and effectively suppress the generation of the donor-like effect, and provides an important guidance for the preparation of materials with excellent thermoelectric and mechanical properties by powder metallurgy process.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compound, particle size, donor-like effect, thermoelectric properties

**PACS:** 71.20.Nr, 72.20.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230231

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52122108, 51972256), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0703600), and the Independent and innovative Project of Longzhong Laboratory in Hubei Province, China (Grant No. 2022ZZ-07).

† Corresponding author. E-mail: [suxianli@whut.edu.cn](mailto:suxianli@whut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [tangxf@whut.edu.cn](mailto:tangxf@whut.edu.cn)

## n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基化合物的类施主效应和热电性能

李强 陈硕 刘可可 鲁志强 胡芹 冯利萍 张清杰 吴劲松 苏贤礼 唐新峰

## Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds

Li Qiang Chen Shuo Liu Ke-Ke Lu Zhi-Qiang Hu Qin Feng Li-Ping Zhang Qing-Jie Wu Jin-Song  
Su Xian-Li Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 097101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230231

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230231>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 表面修饰工程协同优化 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基微型热电器件的界面性能

Interface performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based micro thermoelectric devices optimized synergistically by surface modification engineering

物理学报. 2022, 71(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220549>

#### 高压烧结制备Tb掺杂n型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

#### $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33y/3}\text{Se}_5$ 化合物结构和热电性能

Structure and thermoelectric performance of  $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33y/3}\text{Se}_5$  compounds

物理学报. 2022, 71(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220179>

#### 高性能 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thermoelectric thin films

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

#### 利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>

#### $\text{Mn}_3\text{As}_2$ 掺杂 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 纳米结构的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of  $\text{Mn}_3\text{As}_2$ -doped  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  nanostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584>