

摘要

热电材料是利用塞贝克效应和佩尔蒂效应将热能和电能相互转换的功能材料,是高新技术能源领域的关键材料,在热电发电和热电制冷方面具有广阔的应用前景。本文采用机械球磨(MM)/机械合金化(MA)、惰性气体蒸发-冷凝法等制粉方法和放电等离子烧结技术(SPS)相结合制备 Bi_2Te_3 基热电材料,系统研究球磨工艺、掺杂元素含量和晶粒度等因素对 Bi_2Te_3 基热电材料物相组织结构、热电性能影响。

首先对 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料的制备工艺进行了探索,采用 MM/MA-SPS 工艺制备了 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料。研究表明:MM/MA-SPS 工艺制备 Bi_2Te_3 基热电材料试样抗弯强度达到 80MPa 左右,并且试样可加工性也高于传统制备方法。当 MM 粉体细化到一定程度,随着球磨时间延长,其粒度也难以进一步降低。球磨 10h 的试样在室温时具有最低的热导率, ZT 值达到 0.995;采用 MA-SPS 工艺球磨 2 小时后 Bi、Sb 和 Te 粉末已经完成合金化,形成单相 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 。随着球磨时间的延长,层片组织生长更具方向性, p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金的载流子热导率所占比重高于晶格热导率。球磨 2h 的样品具有最低的热导率及较高的电性能,其 ZT 值在 323K 时为 1.16,在 373K 达到最大值 1.23。

其次对 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料的制备工艺进行了研究,通过 MA-SPS 工艺制备了 n 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se,Te})_3$ 合金块体。首先系统研究了球磨工艺对 $x=0, x=0.02$ 合金显微结构和热电性能的影响。研究表明:当球磨时间增加后,合金的层片状组织明显增加,层片的厚度减小。Ag 元素的掺杂改变了化合物晶格缺陷,使合金电导率及热导率大幅下降。Ag 元素的掺杂对热导率的主要是降低了合金的载流子热导率。 $x=0.02$ 合金球磨 5h 烧结体 ZT 值在 323K 时达到 0.55。在此基础上研究了 Ag 置换分数($x=0\sim 0.1$)对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金热电性能的影响。采用相同的球磨工艺(干磨 5h),改变 Ag 元素的含量,其中 $x=0.04$ 烧结块体试样 ZT 值在 323K 达到 0.66。对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金制备工艺进一步改善以提高其热电性能,其中干磨 5h 后再湿磨 10h 的烧结试样 ZT 值在 323K 时为 0.69,在 373K 时达到 0.74。

采用惰性气体蒸发-冷凝法初步探索了制备 Bi_2Te_3 纳米合金粉末的条件，结合放电等离子烧结技术快速烧结的特点，得到纳米层片状组织。采用比名义成分 Bi 过量 40wt.% 的块体原始材料可以制得符合化学计量比的 Bi_2Te_3 合金粉末，制得纳米粉末呈球形分布，粒度分布在 10~80nm 范围内。SPS 烧结后块体的组织形貌主要呈现层片状组织结构，层片厚度在 30nm 左右。粉末经过 SPS 烧结后块体 ZT 值在 373K 达到 0.47。这种制备工艺处于初步探索阶段，有待后续工作展开进一步的研究。

关键词 Bi_2Te_3 基热电材料；放电等离子烧结；元素掺杂；纳米颗粒；热电性能

ABSTRACT

Thermoelectric materials are used for converting heat energy to electric energy directly as functional materials with Seebeck effect and Peltier effect, they are essential materials in new energy field, and have immense prospects with many applications in thermoelectric power generation and refrigeration. In this paper, Bi_2Te_3 based thermoelectric materials were synthesized via the combination of mechanical milling(MM)、mechanical Alloying(MA)、inert-gas condensation and Spark Plasma Sintering (SPS) technology. And the effects of milling techniques, substitution and grain size on the microstructure and thermoelectric properties was investigated in system.

The fabricating process of the p type Bi_2Te_3 based thermoelectric materials is studied firstly in this paper. The results show that Bi_2Te_3 based thermoelectric materials fabricated by MM/MA—SPS have much better fabrication process than zone melted alloy. And bending strength reach to 80 MPa. The grain size of powder could not decrease after reaching to certain size though increasing the milling time. The optimal figure of merit ZT of the sample milled for 10 hours sintering material was highest because of low thermal conductivity. And it reaches 0.995 at room temperature; The p type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ alloy is synthesized though MA—SPS technology. The powder has been alloyed after milling 2h. And layer structure grows more in direction. Optimal figure of merit ZT of the milling for 2 hours sintering material was highest because of low thermal conductivity and relative high electric property. It reached 1.16 at 323K and 1.23 at 373K respectively.

In this paper the fabricate process of n type Bi_2Te_3 thermoelectric material is studied. The n type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se,Te})_3$ alloy is synthesized though the MA—SPS technology. The influences of milling time on alloy formation、microstructure and thermal properties for $x=0$, $x=0.02$ alloy were discussed in system. The result shows that layer structure grow more in direction. And thickness of layer is decreases with

the milling time increase. The electric conductivity was decrease for the filling Ag to change the crystal lattice energy. And research show that filling Ag could reduce the thermal conductivity for decrease the carry thermal conductivity. The ZT of $x=0.02$ alloy milled for 5h reach to 0.55 at 323K. The influence of Ag filling fraction ($x=0\sim 0.1$) for the same milling time (5h) on thermal properties were discussed in system. The ZT of $x=0.04$ alloy is 0.66 at 323K. Fabrication process is reformed to improve the optimal figure of merit. the ZT of $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ alloy for dry milling 5 hours and alcohol milling 10h sintering material reached 0.69 at 323K and 0.74 at 373K.

The Bi_2Te_3 nano alloyed powder has been prepared by inert-gas condensation. nano-layer organization alloy are fabricated combined with SPS fast sintering technical. The standard chemistry pattern Bi_2Te_3 could be obtained by Bi excessive 40wt.%. The nano powders prepared by inert-gas condensation are ball-like distributing. And the grain size is about $10\sim 80\text{nm}$. The alloy after SPS exhibits layered structure with thickness about 30nm. The ZT of material after SPS reach to 0.47 at 373K. The preparation method was at the beginning phases and looking forward the more research.

Key words Bi_2Te_3 based thermoelectric material; Spark plasma sintering; substitution; nano-particle; thermoelectric property

独创性声明

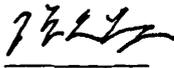
本人声明所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究结果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的老师们和同学们对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明，并表示了谢意。

签名:  日期: 2008-5-30

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签名:  导师签名:  日期: 2008.5.30

第1章 绪论

能源与环境是人类发展历史上两个紧密相伴的问题。一方面,人类的生存和发展都无时不刻地需要各种资源。另一方面,人类对于能源的开采与消耗又是以大规模的破坏环境为代价的。长此以往,人类将陷入资源匮乏、环境破坏,以至生存受到威胁的窘境。进入20世纪以来,随着工业废气废热、汽车尾气的排放,以及人们生活中大量氟利昂抛向天空中。不仅使大气遭到严重污染,而且由此引发的一系列环境生态问题严重影响着人类的生活。因此研制出一类高效率并有利于环境保护的能量转换装置是迫在眉睫的一项任务。

热电材料(又称温差电材料)是一类利用热电效应将热能和电能相互转换的功能材料,是高新技术能源领域的关键基础性材料^[1,2]。热电器件具有很多独特的优点,如没有移动部件、结构紧凑、工作无噪声、无污染等,在国防、航天、汽车、微电子以及汽车尾气、工业废热等方面已得到广泛应用^[3-5]。研究和开发具有我国自主知识产权的新型高性能热电材料及热电能源转换技术不仅具有重要的理论意义和实用价值,而且可为能源的循环利用提供技术支持。

1.1 热电材料概述

1.1.1 热电材料的发展回顾

热电材料(又称温差电材料)是一类利用热电效应将热能和电能相互转换的功能材料,热电效应是由电流引起的可逆热效应和温差引起的电效应的总称,包括相互关联的三个效应: Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应^[6-8]。

早在1823年德国科学家 Seebeck 就发现有温度梯度的试样两端存在电势差,此现象称之为 Seebeck 效应,约12年后,法国的 Peltier 观察到:当电流流过两种不同金属时,接头附近的温度将发生变化。但当时 Peltier 并未意识到这一现象与 Seebeck 效应之间的相互关系^[9]。直到1838年,帕尔帖现象的本质才由 Lenz 给出了正确的解释。他断言:两个导体是吸热还是放热取决于流过导体的电流的方向。他进一步做了实验演示,先在接头处使水冻结成冰,随后改变电流方向,使冰解冻。上述现象就是 Peltier 效应。1855年, Thomson 发现并建

立了 Seebeck 效应与 Peltier 效应之间的关系，并预言了第三种热电现象，即 Thomson 效应的存在。Thomson 效应的发现对后来的热电学和热力学的发展起到了极大的推动作用。1911 年，德国的 Altenkirch 提出了一个令人满意的热电制冷和发电的理论，该理论指出：较好的热电材料必须具有大的 Seebeck 系数，从而保证有较明显的热电效应，同时应有较小的热导率，使能量能保持在接头附近，另外还要求电阻较小，使产生的焦耳热最小。对这几个性质的要求可由热电优值(Figure of merit)描述。其定义为：

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1-1)$$

其中 α 和 σ 分别为 Seebeck 系数和电导率， κ 为热导率。此时人们的焦点仅局限于金属材料及其简单合金上，但它们的转化率大约只有 1%。在上世纪 30 年代，随着固体物理学的发展，尤其是半导体物理的发展，人们发现半导体的 Seebeck 系数可高于 $100 \mu\text{V/K}$ ，这引起人们对热电现象的再度重视。1947 年，美国的 Telkes 研制出一台温差发电器，效率为 5%。1949 年，前苏联 Ioffe 院士提出了关于半导体热电的理论，同时在实际应用方面做了很多工作，实用型的温差制冷装置也相继问世。Ioffe 及其同事从理论和实验上证明了通过利用两种以上的半导体形成固溶体，可以降低热导率，并发现了热电性能较高的制冷和发电材料，如 Bi_2Te_3 ， PbTe ， SiGe 等固溶体合金，从而展示了通过新材料的研究开发实现热电性能提高的前景。

70 年代以来，由于氟利昂制冷技术的迅速发展，使热电制冷和热电材料受到冷落，而且几乎陷入了停顿状态。而近年来，几个方面的发展给古老的热电问题的研究注入了新的动力：(1)环境保护(取消氟里昂制冷，使用清洁能源)和废热利用(如汽车尾气、发电厂余热等)的呼声日益高涨；(2)能够实现 spot-cooling^[10]的微型热电制冷器件在微电子器件、光电子器件、生物芯片以及信息技术等领域的巨大应用前景；(3)材料科学技术的发展使我们可以研究以往没有也无法研究的复杂体系；(4)材料相关基础学科(如纳米尺度的输运性质^[11-13]和量子化学计算方法)的发展使我们有可能从本质上弄清热电材料的传导特性。各方面需求和科技的发展引发了热电课题研究的又一次高潮。特别是在西方发达工业国家，热电材料的研究重新受到高度重视。

1.1.2 热电器件工作原理和热电转化效率

图 1-1(a)是热电发电装置的示意图。把一组由 p 型半导体和一个 n 型半导体组成的热电单元与外接负载组成回路，当对其施加一热源 Q ，由于半导体材料的 Seebeck 效应便会产生电荷的定向流动，从而在整个回路中就会有电流产生。商业上的热电发电装置通常是由 18 个到 128 个热电单元组成，通过并联或者串联的方式，来达到所要求的功率。

相反的，当一组由 p 型半导体热电材料和 n 型半导体热电材料组成热电单元中有电流流过时，由于材料本身 Peltier 效应，热量就会由热电单元的一端流向另一端，就像热泵将热量从热电单元的一端不断的抽走，就会在热电单元的两端产生温差，从而达到制冷的目的，热电制冷装置的示意图如图 1-1(b)所示。

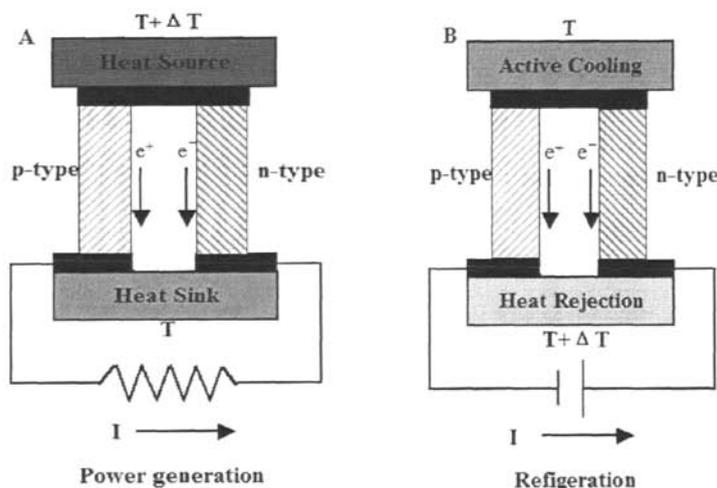


图 1-1. 热电器件工作原理示意图 (a) 热电发电 (b) 热电制冷

Figure.1-1 Schematic diagram for thermoelectric device

(a) Generator (b) Cooling

前面我们已经述及，热电材料的性能指数主要与材料的 Seebeck 系数、电导率和热导率有关。但是对于热电发电装置来讲，其性能不同于热电材料，其性能的主要用热电转换效率来描述。转换效率的定义为热电单元的输出功率与其吸收热量的比值。即：

$$\eta = \frac{P}{Q_h} \quad (1-2)$$

其中 Q_h 为其从热端吸收的热量, P 为热电装置对外的功率输出。目前热电材料的转换效率只有 5~11%^[14,15], 对于基本的热电发电回路的计算表明, 其最高转换效率见式(1-3)~(1-5)。

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times \frac{M - 1}{M + \frac{T_h}{T_c}} \quad (1-3)$$

$$M = [1 + Z(T_h + T_c)/2]^{1/2} \quad (1-4)$$

$$Z = \frac{(\alpha_a - \alpha_b)^2}{[(\rho_a \kappa_a)^{1/2}] - (\rho_b \kappa_b)^{1/2}]^2} \quad (1-5)$$

对于简单的制冷回路的最高热电制冷效率可由下式(1-6)得到:

$$\varphi_{\max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \times \frac{M - T_h/T_c}{M + 1} \quad (1-6)$$

当 $\varphi_{\max} = 0$ 时可获得最大温差, 即式(1-7):

$$\Delta T_{\max} = (T_h - T_c)_{\max} = ZT_c^2/2 \quad (1-7)$$

上式中的 T_h 和 T_c 分别是指热电单元的热端和冷端的温度, ρ_a , ρ_b 和 κ_a , κ_b 分别是热电材料 a, b 的电阻率和热导率, Z 是热电单元的品质因子。由上可见, 最高热电转换效率主要取决于热电单元工作范围内的温差 ΔT 和品质因子 Z 。 ΔT , Z 值越大, η_{\max} 越高。制冷回路中最大温差的获得, 要求 Z 值越大越好。半导体材料因为可以通过适当改变 α , κ , σ 的大小来获得较大的 Z 值, 因此现阶段应用于热电转换的材料都属于半导体材料。

1.2 提高热电单元热电转化效率的途径

材料的 Seebeck 系数 α 、电导率 σ 和热导率 κ 是三个相互关联的参数, 都是载流子浓度的函数。对于载流子浓度较小的材料其 Seebeck 系数较大; 电导率随着载流子浓度的增加而提高; 热导率(κ)由晶格热导率(κ_L)和载流子热导率(κ_C)两部分组成, 载流子热导率随着载流子浓度的增加而增大, 但载流子热导率占材料热导率的较小部分, 而晶格热导率几乎与载流子浓度无关。提高热电材料性能的主要方法是控制材料的电导率和热导率在一定水平。因此, 提高热

电材料的性能指数主要有以下几个途径。

(1) 寻找具有较高 Seebeck 系数的热电材料

对于态密度具有常规正态分布(the usual parabolic distribution)的单带模型, 假定载流子服从经典的统计理论。那么相应的 Seebeck 系数可以表达为^[16],

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[\xi - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (1-8)$$

式中正负号是指传导的类型; k_B 为波尔兹曼常数; ξ 为简约费米能级, 对于大多数的温差热电材料, 其值大约在 -2.0~5.0 的范围内; s 为散射因子, 对于声学波和光学波散射, s 分别取 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$ 。而对于离化杂质散射则取 $\frac{3}{2}$ 。在具有较大的杂质离子散射时, 尽管会降低材料载流子的迁移率, 但可以使得对于给定的载流子浓度的材料的 Seebeck 系数得到显著提高。由式(1-8)可以看出材料的 Seebeck 系数主要和材料的晶体结构、化学组成和能带结构有关。

(2) 提高材料的电导率

材料的电导率 σ 可以表示为^[17],

$$\sigma = nq\mu \quad (1-9)$$

式中 n 为载流子浓度, q 为载流子所带电量, μ 为载流子迁移率。

$$n = \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} F_{\frac{1}{2}}(\xi) \quad (1-10)$$

$$\mu = \frac{4e}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \left(s + \frac{3}{2} \right) (k_B T)^s \frac{\tau_n}{m^*} \quad (1-11)$$

材料的电导率主要和散射因子、弛豫时间、有效质量和费米能级等基本的物理量相关。由式(1-10)和式(1-11)可知, 载流子浓度和载流子的移动度并不一定同时增大。随着有效质量的增大, 载流子的浓度增大, 但移动度变小, 载流子的迁移率下降, 使得材料的热导率和电导率同时下降。因此, 可以通过合理的增大载流子的有效质量来提高其性能指数。同时, 实验结果表明: 对于许多的热电半导体, 当其电导率达到一定的数值以后, 其 Seebeck 系数会随着电导率的进一步的提高而出现较大幅度下降, 这就使得功率因子 $P(\alpha^2 \sigma)$ 的范围受到了一定的限制。因此, 为了进一步的提高热电材料的性能指数, 降低热导率

成为了一个主要的途径。

(3)降低材料的热导率

材料的热导率主要由两部分构成,一部分为电子热导率(载流子热导率 κ_C);一部分为声子热导率(晶格热导率 κ_L)^[18,19]。对于热电材料来说,要有较高的电导率,因此,载流子热导率的降低受到了较大的限制。所以人们对降低热电材料的热导率的研究主要集中在如何降低材料的晶格热导率。对于完整的晶体而言,其晶格热导率 $=\frac{1}{3}C_v V_p d_p$,式中 C_v 为体积热容, v_p 为声子的平均速率, d_p 为声子的平均自由程。热电材料晶格热导率的降低主要和声子散射相关。由固体物理学知识可知,在温度较低时,晶格的振动非常的微弱,在声子的频谱中分布的主要为低频声子。低频声子的波长较长,所以点缺陷不能构成其对有效的散射中心。随着温度的降低,声子的平均自由程将会增大,当其增大到与晶体的尺寸相当的时候,晶界将会声子产生散射作用。同时,在低温下,线缺陷和面缺陷对低频长波声子的散射作用较为明显,因此在低温条件下通过增加位错和晶界的密度可以增强低温下声子的散射,使得其晶格热导率得到下降;在高温下,晶格的振动作用增强,那么在声子的频谱中高频部分的声子增加,高频声子的波长较短,点缺陷将会构成高频短波声子增加的散射中心,因此,在高温范围内点缺陷对于高频短波声子的散射作用增强,可以通过固溶的方式来增加点缺陷的分布来达到降低材料的晶格热导率目的。

1.3 热电材料的最新研究进展

如前所述,在数十年的研究过程中,人们已经成功地开发出多种体系的热电材料,如: Bi_2Te_3 , PbTe 和 SiGe 等体系^[20,21]。并且制成的热电转换装置已经成功的应用到许多领域。尽管经过了多年的探索和研究,均质热电材料的性能指数仍然停留在一个较低的水平,但是人们探索具有更高性能指数均质热电材料的研究仍在继续。近年来,科技进步与社会发展的需求给热电材料研究注入了新的活力,自1995年以来,热电材料的研究重新受到了重视。例如,美国在1997-1998财政年度由国防高级研究项目署(DARPA)推出了一个新的为期4年的热电研究计划,投资经费高达3000万美元,以资助对热电这一领域的研究。

1.3.1 新型热电材料

1.3.1.1 方钴矿结构化合物

Skutterudite 晶体结构化合物

由于具有大的载流子迁移率，高的导电率和较大的 Seebeck 系数，在近年来作为一种新型高性能中温热电材料引起了人们的广泛关注。

方钴矿(Skutterudite)是一类通式为 AB_3 的化合物(其中 A 是金属元素，如 Ir, Co, Rh, Fe 等；B 是 V 族元素，如, As, Sb, P 等)。其晶体结构

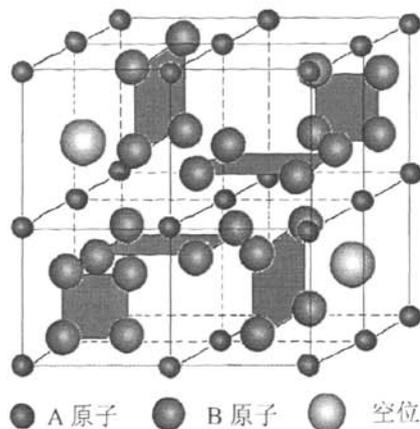


图 1-2. Skutterudite 晶体结构示意图

Fig.1-2 The schematic of the Skutterudite structure

属于复杂的立方晶系，其结构如图 1-2 所示，属于 $Im\bar{3}$ 点群，一个单位晶胞包含了 8 个 AB_3 分子，计 32 个原子，每个晶胞内还有两个较大的空隙，空隙的半径为 1.890\AA 。因此可以在空洞中掺入杂质原子从而实现对其热电性能的优化。1996 年 Sales 等人^[22]在国际著名杂志 Science 上报导了 Skutterudite 填充式化合物具有较好的热电性能之后，填充式化合物成为热电研究的一个焦点，新的填充式化合物不断被合成出来。张忻，路清梅，卫群等人^[23]采用放电等离子烧结技术原位反应合成了 p 型传导的两种稀土原子复合填充的 Skutterudite 化合物 $Ce_mLa_nFeCo_3Sb_{12}$ 。与单稀土原子填充相比，在相同填充分数的条件下，两种稀土原子复合填充能更有效地降低 Skutterudite 化合物的热导率，电传输性能基本相同。在 800K 时， ZT 值的最大值达到了 0.6。

1.3.1.2 氧化物热电材料 金属氧化物热电材料是近两年新兴的一个热电材料体系，与合金热电材料相比，具有使用温度高、不怕氧化、无污染、使用寿命长、制备方便等优点，Li^[24]等通过固相反应法烧结制备 $Ca_3Co_4O_9$ 块体，其 ZT 值在 973K 仅为 0.19。张艳峰^[25]利用溶胶凝胶法制备的 $Ca_3Co_4O_9$ 粉末使用放电等离子法烧结制备了 $Ca_3Co_4O_9$ 块体，在 973K 时其 ZT 值上升到 0.2。Matsubara^[26]用固相反应法制备了 $Ca_3Co_4O_9$ 粉末并用 SPS 法烧结了 $Ca_{2.75}Ga_{0.25}Co_4O_9$ 块体，

结果表明,其 ZT 值在 973K 时达到 0.23。张庆云,张飞鹏等^[27]使用同样的方法制备了 $\text{Ca}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 块体,其 ZT 值在 973K 时提高到 0.43。

1.3.1.3 硅化物热电材料 金属硅化物是指元素周期表中过渡族元素与硅形成的化合物,如 FeSi_2 , MnSi_2 , CrSi_2 等。由于这类材料的熔点很高,因此很适合应用在温差发电方面。对于上述几类硅化物,人们研究较多的是具有半导体特征的 $\beta\text{-FeSi}_2$,它具有高抗氧化性、无毒和价格低廉等优点。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是一种本征半导体,通过掺杂能显著提高其热电性能。用元素周期表中 Fe 左边的元素如 Mn、Cr、V、Ti 等取代部分 Fe 原子,可制成 p 型半导体,Fe 右边的元素如 Co、Ni、Pt 等取代,可制成 n 型半导体,第 III 主族的元素取代 Si 也可制成 p 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。n 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是一种极化子半导体,具有较好的高温热电性能^[28-32]。

由于 p 型 FeSi_2 的 ZT 值较低,目前较有前景的是高锰硅化物,是由四种相组成的非均匀硅化锰材料($\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$)。高锰硅化物的热电优值具有各向异性的特征,目前实验得到的无量纲优值 $ZT=0.7$,在 300K 时的热电优值在 $Z=1.7\sim 2.4\times 10^{-3}$ 之间,此值与 SiGe 合金的优值相当。

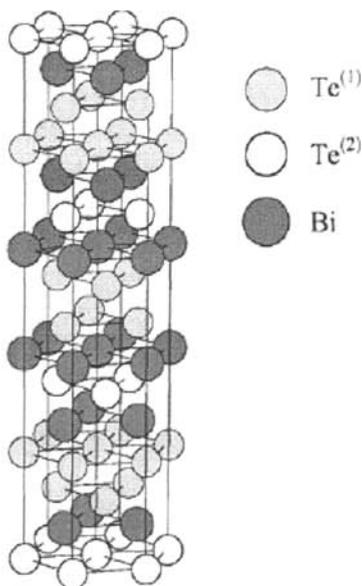


图 1-2. Bi_2Te_3 晶体结构示意图

Fig.1-2 the schematic of the Bi_2Te_3 structure

1.3.2 Bi_2Te_3 基热电材料

如图 1-2 所示,碲化铋的晶体结构属 $R3m$ 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 $\text{-Te}^{(1)\text{-Bi-Te}^{(2)\text{-Bi-Te}^{(1)\text{-}}$ 的原子排布方式,热电性能呈现出很强的各向异性,其中 $\sigma_{11}/\sigma_{33}\approx 4$, $\kappa_{11}/\kappa_{33}\approx 2$,在平行于基面(001)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

[33-37]。但是，由于 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 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。

从图 1-3 中可以看出，热电器件的加工主要是依靠切割与焊接，因此如何采用新型的制备工艺以提高碲化铋热电材料的加工稳定性是使其得到大规模应用的前提条件之一。

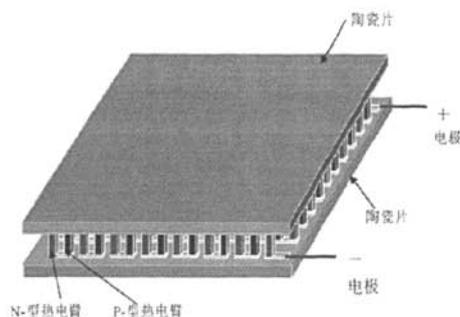


图1-3. 由多组p-n结连接而成的热电器件的结构示意图

Fig.1-3 the schematic of thermoelectric device jointed by multi-p-n ties

1.3.2.1 Bi_2Te_3 基热电材料的制备工艺

(1)传统制备工艺 目前碲化铋热电材料有数种制备方法，可分固相法、液相法和气相法三大类。固相法是最直接也是目前实际生产中最常用的合成方法，它通过单质在一定温度下直接合成。Rowe 在其书中详细介绍了碲化物热电材料的各种固相合成方法。包括熔炼法，粉末冶金法，机械合金法，粉碎混合单质烧结法等^[38,39]。熔炼法是将高纯度的金属元素按化学计量比混合，真空密封在石英玻璃管中，加热至其熔点以上，然后快速冷却，得到多晶材料。这个过程需较高的反应温度、相对长的反应时间，且材料的化学均匀性不好，所得材料的脆性大、机械强度低。导致其在工业应用上受到限制。为了提高它们的机械性能，粉末冶金法常常采用^[40,41]，它以单质粉末或颗粒为初始原料，研磨混合，热压或热等静压制成块体进行烧结。

(2)纳米材料制备工艺 近年来，纳米材料由于存在着各种显著的纳米效应（量子隧道效应、小尺寸效应）而受到世界各国研究者的极大关注。1993年 Hicks 等人^[41]通过理论计算具有量子阱结构的 Bi_2Te_3 材料的 ZT 值可高达 6.9。2000年 R.Venkatasubramanian^[42]利用分子束外延的方法制备了 p 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.83}\text{Se}_{0.17}$

超晶格量子阱材料在室温下的 ZT 值达到了 2.4。尽管理论计算值和实验报道值还有很大的差距，但是具有纳米结构的材料相比于常规的块体材料而言，还是具有很大的吸引力。Venkatasubramanian 等人的报道结果表明通过制备工艺的探索和研究，将会给热电材料研究带来新的技术革命。在制备具有纳米结构的 Bi_2Te_3 基化合物方面，国内外都有一些优异的结构相继报道。

国内的一些研究者利用溶剂热法在制备具有各种纳米结构形态的 Bi_2Te_3 基合金中做了大量的研究工作，其中也不乏一些优异的结果。赵新兵等人^[43]利用水热法制备了纳米管如图 1-4 所示，将所制备的纳米管与 n 型区熔 Bi_2Te_3 复合，形成同质纳米复合材料，由于引入的纳米缺陷显著的降低了材料的晶格热导率，从而获得了较为理想的热电优值。

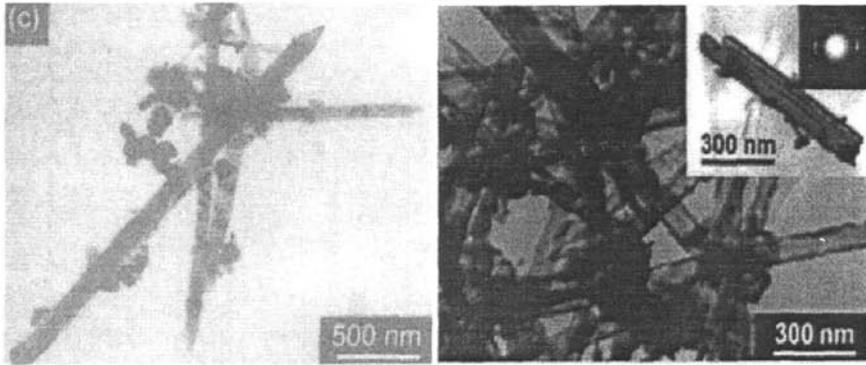


图 1-4. 水热法合成 Bi_2Te_3 纳米管得 TEM 照片

Fig. 1-4 TEM photo of the hydrothermally synthesized Bi_2Te_3 nanotubes

1.3.2.2 Bi_2Te_3 基热电材料的性能优化方法 Bi_2Te_3 基热电材料性能优化主要包括四个方面：成分优化、结构优化、合成优化与成型优化^[44]。如图 1-5 所示。

(1)成分优化 Bi_2Te_3 合金在熔点温度时化合物组分富 Bi，过剩 Bi 在晶格中占据 Te 原子位置后形成材料中的受主掺杂。Pb、Cd、Sn 等掺杂都可以作为受主掺杂剂形成 p 型的 Bi_2Te_3 材料，而过剩的 Te 或掺入 I、Br、Al、Se、Li 等元素和卤化物 SbI_3 、 AgI 、 CuBr 、 BiI_3 等都能使该材料成为 n 型。

Bi_2Te_3 形成多元合金可以降低材料的热导率，热电性能得到明显的提高。其次， $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 固溶体合金还可以增加空穴载流子的迁移率导致 Z 值提高，而在 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 固溶体合金中，禁带宽度的增加有助于减少在室温(300K 左右)区少数载流子的影响，同样有利于 Z 值提高。p 型的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 固溶体获得的

Z 值高达 $3.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 可以获得 Z 值为 $3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

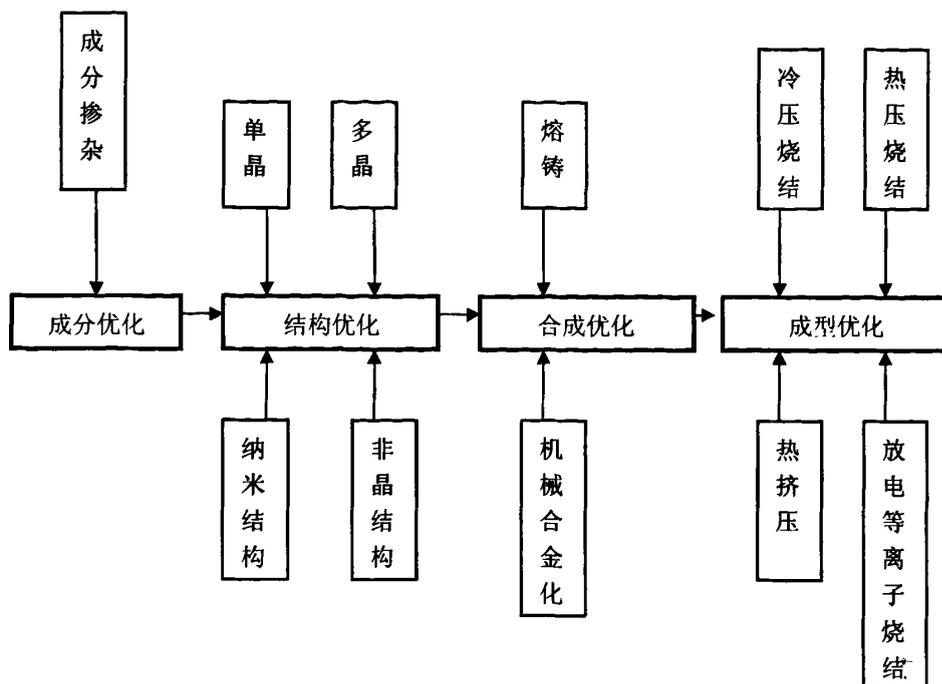


图 1-5. 块体 Bi_2Te_3 基热电材料性能优化

Fig.1-5 the properties optimization of bulk Bi_2Te_3 based thermoelectric material

(2)结构优化 单晶体材料的一致取向性使它在某个方向上的性能优于多晶材料,但单晶生长条件苛刻,材料易解理产生内部裂纹,使其应用受到了限制,因此实际中广泛应用的 Bi_2Te_3 材料多是具有接近取向的多晶。纳米尺寸晶粒以及非晶材料的长程无序晶体组织有助于声子散射,降低材料热导率,同时非晶材料特殊的能带结构会导致较高的 Seebeck 系数。

(3)合成优化 Bi_2Te_3 热电材料合成工艺主要集中于熔铸和机械合金化。传统的熔铸方法制备时,常常会出现成分偏析,加之熔融状态 Bi、Te 等低熔点元素易挥发,使材料的温差电优值降低。机械合金化法能有效克服上述的问题,得到均匀细小的组织,使材料有较高的电导率,细小的晶粒尺寸对长波声子散射增强,降低材料的热导率,最终提高材料的热电优值。但机械合金化也存在着不足,在球磨过程中粉末易氧化,且易受球磨容器污染,引入影响材料性能的杂质。

(4)成型优化 Bi_2Te_3 材料比较理想的成型工艺有热压成型,热挤压成型和放

电等离子烧结。热压成型是将压制和烧结两道工序一起完成，热压可以降低成型压力和烧结温度以及缩短烧结时间，获得高密度、细晶粒的材料。通过调节热压温度和时间来控制材料的热电性能。热挤压是在挤压之前将毛坯加热到金属再结晶温度以上某个适当温度范围内进行挤压的成型工艺，利用热挤压中的塑性变形、晶体的再结晶、织构化、择优取向等来改善材料的组织性能和力学性能。放电等离子烧结融合等离子体活化、热压及电阻加热为一体，具有烧结时间短、样品颗粒均匀、致密度高等优点。由于烧结时间短，能有效地抑制颗粒长大，提高材料的热电性能。

1.4 选题意义及研究内容

当今世界的高速发展使得世界各国都在努力寻求和实施保护环境的策略及方法。热电材料作为一种先进的能量转换材料，不论在发电或制冷方面还是从环境保护、无噪音、微型化、易于控制、可靠性、寿命长等角度出发，热电器件具有不可取代的优点。

Bi_2Te_3 基热电材料是迄今为止国际上研究最多、也是最早进入实用化的固体热电转换材料，具有温差电优值高、性能稳定的特点。但是传统的制备方法得到的块体器件还不能替代传统能源转换装置。且制得块体的机械加工性较差，使其在加工时浪费较多。因此进一步提高 Bi_2Te_3 基热电材料的热电性能及可加工性是目前研究的重点。新的制备工艺必将给传统的材料带来新的活力，虽然 Bi_2Te_3 基热电材料是目前最古老的热电材料，但随着科学发展日新月异，许多新的制备方法和材料结构的纳米化必将给热电材料带来技术性的革命。

本课题的主要研究目的是通过不同制粉方法制备 Bi_2Te_3 粉末，结合放电等离子烧结技术(SPS)，制备出具有较高热电性能与机械加工性的 Bi_2Te_3 基 p 型与 n 型热电材料。优化制备工艺确定最佳工艺路线，为其得到工业化生产做好前期制备。详细研究内容如下：

(1) 对 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料的制备工艺进行了探索，系统研究球磨时间对粉末合金化程度、及放电等离子烧结工艺对试样热电性能的影响。

(2) 研究 n 性 Bi_2Te_3 基热电材料的制备工艺及热电性能，探索最佳球磨工艺、掺杂元素含量等制备工艺对试样热电性能的影响。

(3) 研究惰性气体蒸发-冷凝法制备 Bi_2Te_3 纳米合金粉末工艺, 结合放电等离子烧结设备制备纳米层状结构 Bi_2Te_3 块体材料。

第 2 章 实验设备与测试方法

2.1 放电等离子烧结系统

2.1.1 放电等离子烧结技术的发展

放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, 简称 SPS)技术是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结, 也被称为等离子活化烧结或等离子辅助烧结(Plasma activated sintering-PAS 或 Plasma-assisted sintering-PAS)。SPS 系统主要包括以下几部分: 轴向压力装置; 水冷冲头电极; 真空室; 气氛控制系统(真空、保护气氛); 直流脉冲发生器; 水冷控制、压力和位移测量、温度测量和安全控制等单元。SPS 的基本结构如图 2-1 所示。

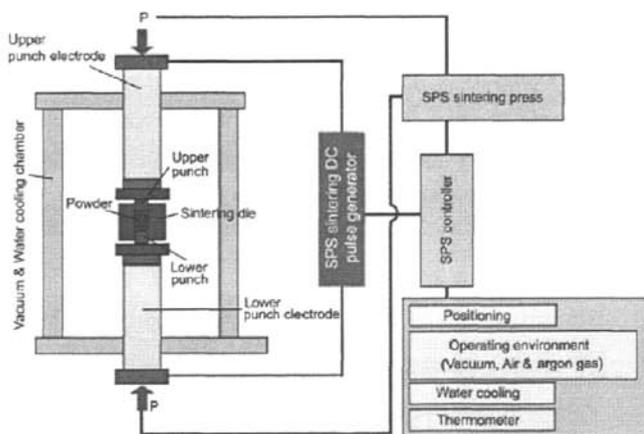


图2-1. SPS设备的基本结构

Fig.2-1 the schematic of SPS equipment system

早在 1930 年, 美国科学家就提出了脉冲电流烧结原理, 但是直到 1965 年, 脉冲电流烧结技术才在美、日等国得到应用。1988 年日本研制出第一台工业型 SPS 装置, 并在新材料研究领域推广应用。1990 年以后, 日本推出了可用于工业生产的 SPS 第三代产品, 具有 10~100 吨的烧结压力和脉冲电流 5000~8000A。第三代放电烧结技术由于具备优良的烧结特性, 大大促进了新材料的开发。最近又研制出压力达 500 吨, 脉冲电流为 25000A 的大型 SPS 装置。在

原有设备技术的基础上, 又开始了第四代 SPS 烧结装置的研制, 该设备的特点是不仅可用于新材料开发和中小批量生产, 而是取代以往制备工艺进行各种新材料的大批量生产。

2.1.2 放电等离子烧结技术在热电材料中的应用

用于热电致冷的传统半导体材料不仅强度和耐久性差, 而且主要采用单向生长法制备, 生产周期长、成本高。近年来有些厂家为了解决这个问题, 采用烧结法生产半导体致冷材料, 虽然改善了机械强度和提高了材料使用率, 但是热电性能远远达不到单晶半导体的性能。现在采用 SPS 生产半导体致冷材料, 在几分钟内就可制备出完整的半导体材料, 而晶体生长法却要十几个小时。SPS 制备半导体热电材料的优点是, 可直接加工成圆片, 不需要单向生长法那样的切割加工, 节约了材料, 提高了生产效率。

由于 Bi、Sb 和 Te 均为易挥发性元素, 对于碲化铋基热电材料, 在一般的烧结方法中由于需要相对较高的温度和长的烧结时间, 使得烧结之后的块体材料与烧结之前的成分发生改变, 因此需要一种能够在短时间内烧结成型的技术。放电等离子烧结技术是一种新型的热压烧结技术, 其主要技术特点是通过脉冲电流对样品加热, 使样品快速烧结致密化具有烧结温度较低和烧结时间极短等优势。现用于热电致冷的半导体材料的主要成分是 Bi, Sb, Te 和 Se, 目前最高的 Z 值为 $3.0 \times 10^{-3}/K$, 而用 SPS 制备的热电半导体的 Z 值已达到 $2.9 \sim 3.0 \times 10^{-3}/K$, 几乎等于单晶半导体的性能。表 2-1 是 SPS 和其它方法生产 Bi_2Te_3 材料的比较。

表 2-1. Bi_2Te_3 材料生产方法的比较

Table.2-1 Comparison of technologies for preparing Bi_2Te_3

方法	品质因子/ $(\times 10^{-3}/K)$	材料损耗/%
Bridgeman	2.5~2.6	60~70
区域熔化	2.9~3.0	60~70
热压	2.6~2.7	50
冷压-烧结	2.9~3.0(仅限于 p 型)	15
挤压	2.9~3.0(仅限于 p 型)	40~50
SPS	2.9~3.0	40~50

子体加热蒸发法是利用等离子体的高温而实现对原料加热蒸发的。蒸发出来的金属原子经急冷却后,即得到所需要纳米颗粒。采用这种方法制备的纳米粒子的粒径可以控制在 5-100 纳米,而且获得的纳米粒子结晶性好,纯度较高,污染少。其次粉末制备装置与 SPS 原位、无氧的组合,净化系统能使氧含量保持在 0.5ppm 之内。惰性气体蒸发-冷凝法制备得到纳米粉末之后,可通过传输装置转至 SPS 系统内,配料、混均及烧结整个过程都不接触空气,有效保证了样品的纯度和低含氧量。

2.3 热电性能测试系统

2.3.1 Seebeck 系数测试

2.3.1.1 测试原理 设有两种导体“A”和“B”在一端结合在一起并处于高温状态(热端),而另一端开路且处于低温状态(冷端),则在冷端存在开路电压 ΔV , Seebeck 电势 V 与热冷两端的温度差 T 成正比,即:

$$\Delta V = \alpha \Delta T = \alpha (T_2 - T_1) \quad (2-1)$$

其中, α 是 Seebeck 系数,其单位是 V/K 。根据式(2-4)可以求出 Seebeck 系数,由下式表示:

$$\alpha(T_1) = \lim V(T_2, T_1) / (T_2 - T_1) \quad (2-2)$$

根据 Seebeck 系数的定义,在样品两端施加一微小的温度差 ΔT 。即一端温度为 $T_1 = T_0 + \Delta T/2$,另一端的温度为 $T_2 = T_0 - \Delta T/2$,则样品两端的 Seebeck 电势 $V(T_2, T_1)$ 为:

$$V(T_2, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT \quad (2-3)$$

将 $\alpha(T)$ 在 T_0 处展开:

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) + (\alpha_1 / T_0)(T - T_0) + (\alpha_2 / T_0)(T - T_0)^2 + \dots \quad (2-4)$$

$$V(T_2 - \Delta T/2, T_0 + \Delta T/2) / \Delta T = \alpha(T_0) + (\alpha_2 / 3)(\Delta T/2 T_0)^2 + \dots \quad (2-5)$$

如果 $\Delta T/2 T_0$ 足够小,则:

$$\alpha(T_0) = \frac{V(T_1, T_2)}{\Delta T} \quad (2-6)$$

因此材料在某一温度 T_0 时, $\alpha(T_0)$ 的测定可以通过在样品两端施加一微小的温差 ΔT , 测量出样品在 ΔT 下的 Seebeck 电动势, 由公式 2-6 求出。

根据以上原理, 热电材料 Seebeck 系数的测量方法有两种, 一种是静态法, 另一种是动态法。

2.3.1.2 测试方法

A 静态法: 将样品恒温在一定温度下, 在样品的一端局部加热, 使两端面产生一定的温差, 测得样品两端的 Seebeck 电动势和 ΔT , 由关系式 $\Delta V = \alpha \Delta T$ 直接求得 Seebeck 系数。但在测试中可能会引起两种误差: 一是读取的电势可能是伪电势, 二是热电偶测温引起的误差。

B 动态法: 测定一系列在相同平均温度, 不同温差时的 Seebeck 电势, 通过求 Seebeck 电势与温差的关系曲线(温差较小时一般为曲线)的斜率即得到此温度下的 Seebeck 系数。

本文的测试仪器采用动态法, 这种测试方法虽然比较费时, 但是精度高, 能够很好的避免热电偶测温及读取的电势可能是伪电势的误差。测试仪为日本真空理工 ZEM-2 型 Seebeck 系数和电阻率测试仪。设备图如 2-3 所示。

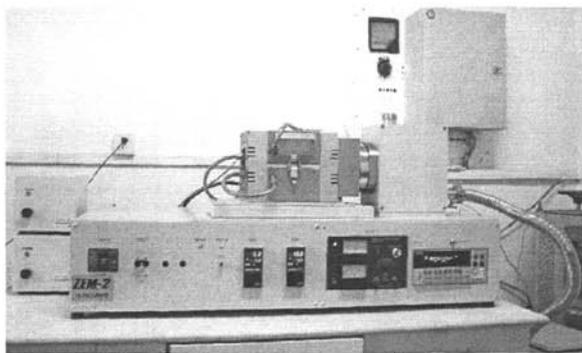


图 2-3. ZEM-2 型 Seebeck 系数和电阻率测试仪

Fig.2-3 the figure of thermoelectric properties measurement ZEM-2

2.3.2 电导率测试系统

电导率的定义通常为:

$$J = \sigma E \quad (2-7)$$

式中 E 为电场强度, 其系数 σ 即为电导率, J 为电流密度。电导率 σ 是在恒温条

件下(即在材料中温度梯度 $\Delta T=0$ 时)和只存在恒定电场时测量的。电导率 σ 与电阻率 ρ 的关系为:

$$\sigma = 1/\rho \quad (2-8)$$

材料的电阻率是较为成熟的电子测量技术之一,主要有两探针法和四探针法。两探针法适用于形状(长方形和圆柱形等)规则的长试样,测量通过试样的电流 I 和试样电流方向上的电势,由公式即可求出电导率。

本文实验中采用四探针法先测量了电阻率后再计算了电导率。其测量方法是用已知电流通过被测样品,测定试样两端电势,电阻率由下式求得:

$$\rho = \frac{AU}{Il} = \frac{RA}{l} \quad (2-9)$$

式中 I 是通过试样的电流, U 是试样两端的电势, l 是两探头间的距离, A 为垂直于电流方向上试样的截面积, R 为试样电阻。本文得到的电阻率在 Seebeck 系数测量时,一并给出。

2.3.3 热导率测试系统

本论文采用激光微扰法(Laser flash method)测试了样品的热导率,属于动态测试法,测试仪为日本真空理工 TC-7000H 型激光热导仪。结构简图如图 2-4 所示。

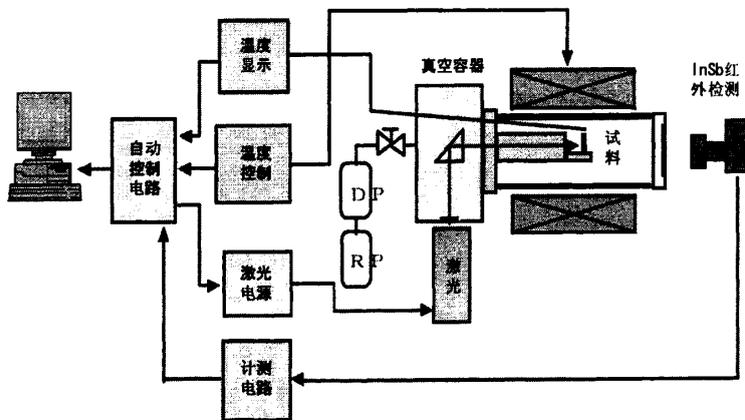


图 2-4. 激光微扰法测试热导率的结构示意图

Fig.2-4 Schematic diagram of apparatus used for thermal conductivity by laser flash

试样尺寸控制在 $\Phi 10\text{mm} \times (1 \sim 2)\text{mm}$,两表面平行度控制在 $\pm 5/100$ 以内。使用

蓝宝石($\Phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$)作标样, 同时使用已知比热的玻璃碳片($\Phi 10\text{mm} \times 0.3\text{mm}$)作参考试样。

将试料置于真空环境, 激光均匀照射在试料的厚度 L 方向, 被均匀吸收后, 通过解析一次元热传导方程式可求得热扩散率 λ 。测试原理如图 2-5 所示。

$$\lambda = 0.1388 \times \frac{L^2}{t^2} \quad (2-10)$$

式中各参数如图所示。试样的比热容 C_p 和扩散系数 λ 用上述方法在真空下测定, 热导率 κ 根据实测的比热容 C_p , 扩散系数 λ 及密度 d 用以下公式计算得到:

$$\kappa = C_p \lambda d \quad (2-11)$$

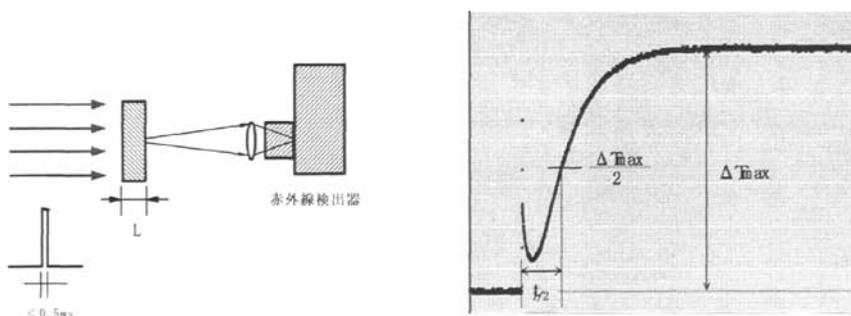


图 2-5. 热扩散率 λ 测试原理

Fig.2-5 testing principle of thermo diffusion

2.4 其他表征手段

(1) X 射线衍射分析

实验主要采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, 电压 35V, 电源 30mA, $2\theta=20\sim 80^\circ$, 波长 0.154059nm)测量粉末样品的 X 射线衍射图样, 从而确定样品的相组成及相结构。

(2) 扫描电镜(SEM)观察

将试样的新鲜断口进行喷金处理, 然后在环境扫描 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜进行断口形貌的高倍观察。并借助该设备配备的 EDS 进行局部区域的点、线、面的成份分析。

(3) 高分辨(HREM)观察

高分辨观察在 Quanta 200 型扫描电子显微镜以及 JSM-6500F 型发射电子显

显微镜进行断口形貌的高倍观察。并借助该设备配备的 EDS 进行局部区域的点、线、面的成份分析。

(4) 透射电镜(TEM)观察

采用线切割从试样内部切出直径 $\phi 3$ 的薄片，再用不同粒度的砂纸磨至 30-50 μm 左右，然后用 Gatan-600 型离子束双喷减薄仪减薄至微穿孔，离子束的加速电压为 5kV，离子束对试样的掠射角开始为 15° ，接近减透时，减小到 10° 。对减薄后的试样在日本 Rigaku TECNAI 20 型透射电镜上进行微观组织结构观察，加速电压 120kV。

第3章 (Bi,Sb)₂Te₃ 合金块体的制备及性能研究

前言

Bi₂Te₃ 基热电材料传统的制备方法多采用区熔法,该方法制得的产物热电性能较高但机械性能较差^[47]。所得材料的脆性大、机械强度低。导致其在工业应用上受到限制。因此探索一种新的制备方法使 Bi₂Te₃ 基热电材料的热电性能与机械性能得到提升,是近年来科研的热点。采用区熔法—机械球磨(MM)-放电等离子烧结(SPS)技术相结合制备 p 型 Bi₂Te₃ 基热电材料。一方面保留了区熔法制得的材料的高热电性能,另一方面通过 MM 使晶粒得到细化,与 SPS 相结合利用其快速等离子活化烧结的特点,抑制晶粒长大,较好的保持了晶粒的原始形貌,从而使其综合性能得到提升。

采用粉碎熔炼的合金再烧结成型工艺,虽可以提高材料机械加工性能,保持材料的固有热电性能,但这种方法工序多、相对成本较高。而采用机械合金化(MA)法可在固态下可以实现合金化,能够避免从液相到固相的成分偏析以及熔融状态下低熔点元素 Bi、Te 等的挥发,最终得到成分均匀,晶粒细小的合金粉末,这对于提高合金及其固熔体的力学性能和降低热导率具有重要的意义。本工作拟采用 MA-SPS 工艺制备目前所发现的性能较好的 p 型 (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 合金,系统研究球磨时间、烧结温度对合金的合成与热电性能的影响。

3.1 MM-SPS 工艺制备(Bi,Sb)₂Te₃ 合金块体及性能研究

区熔法是制备 Bi₂Te₃ 基热电材料最传统的方法,近年来机械球磨(mechanical milling, MM)作为新材料制备技术之一,特别是在制备非平衡态材料和纳米晶材料方面得到应用。因此期望使二者工艺结合,发挥各自在制备热电材料优势方面的优势。使 Bi₂Te₃ 基合金的综合性能得到进一步提升。

3.1.1 实验方法

以市场销售的区熔法制备的 p 型(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 为起始原料。称取一定质

量的棒材将其破碎，把破碎得到的片状块体进一步压碎后放入 WC 球磨罐中在高纯氩气(氧含量小于 20ppm)保护的手套箱中密封。高能球磨条件为：球料质量比为 20 : 1，转速 515r/min，球磨时间分别为 1、5、10、20 和 30h。然后将得到的粉体装入 $\phi 20 \times 40$ 的石墨模具进行 SPS 烧结，SPS 烧结条件是：烧结温度 470°C，保温 10 分钟。烧结时压力为 30MPa，保温时压力为 60MPa，烧结气氛：真空。

3.1.2 结果与讨论

3.1.2.1 物相组成与微观形貌分析 图 3-1 给出了按成分 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 配比原料不同时间 MM 粉末和 SPS 烧结后块体试样的 XRD 图谱。从球磨后的粉末的衍射图谱可以看出，在 MM 过程中，没有形成其它杂相。合金化的粉末再经过 SPS 烧结后，块体试样的物相组成也为单相 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ ，与粉末对应的衍射峰强度增加，峰形尖锐化。可见 SPS 过程可以使 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 晶粒结构缺陷进一步完善。

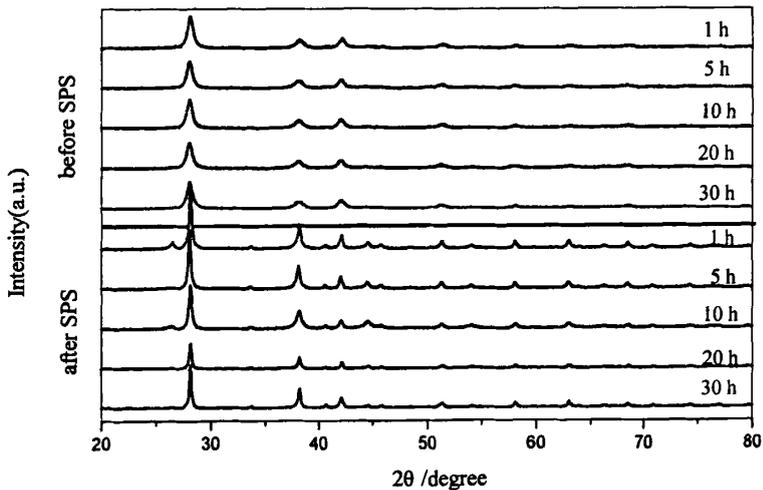


图 3-1. 不同球磨时间后粉体和烧结后块体的 XRD 图谱

Fig.3-1 XRD pattern of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ compound for milling powder and SPS materials

不同球磨时间制得的粉体其粒度、晶粒大小以及均匀性都有所区别。图 3-2 所示为 MM 粉体背散射扫描照片粒径分布统计图，从图中可以看出，球磨 20h 后的粉体粒径较 1h 粉体有很大的细化，但 30h 后粉体较 20h 细化并不是非常明显。当颗粒细化到一定程度时，球磨时间增加，球磨介质对粉体传递的机械能

增加, 这些机械能一方面转换为热能散失掉, 另一方面转换为粉体的内能。这些内能使粉体即产生强烈的塑性变形, 晶格产生畸变, 晶粒分裂使粉体细化, 又会使粉体相互碰撞相互粘结冷焊合, 从而使粉体发生团聚晶粒度难以进一步下降。

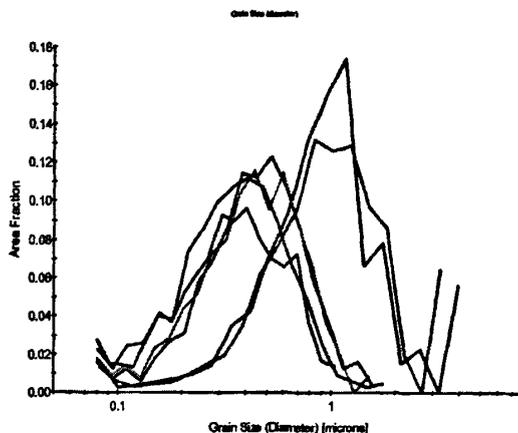


图 3-2. 不同球磨时间后粉体粒径统计图

Fig.3-2 Stat. chart of grain size for milling powder

3.1.2.2 球磨时间对 Bi₂Te₃ 合金热电性能影响 电导率与塞贝克系数两参数测试方向为沿着垂直于 SPS 制备过程中所施加压力的方向测量。试样的热导率测试方向为沿着平行于 SPS 制备过程中所施加压力的方向测量。

(1)球磨时间对 Bi₂Te₃ 合金电传输性能影响 图 3-3 给出球磨时间 h 以及温度 T 对烧结产物电导率影响。从图中可以看出在整个测试温度范围内, 球磨 10h 的样品电导率都是最低的, 在 373K 前球磨 1h 的样品具有最高的电导率, 球磨 20 和 30h 的样品电导率较 10h 有所升高。而当温度高于 373K 后, 球磨 1、5、20 和 30h 的电导率几乎没有差别, 都高于球磨 10h 的样品。

根据式(1-9)可见载流子的浓度与迁移率相互作用共同影响材料的电导率。根据载流子迁移率 μ 表达式

$$\mu = e\tau/m^* \quad (3-1)$$

式中 e 为电子电荷, τ 为载流子平均自由时间, m^* 为载流子有效质量, 可以看出载流子的平均自由时间缩短时载流子迁移率会降低。当晶粒细化后, 单位体积中晶粒数目增加导致晶粒间晶界增加, 因此当外电场作用于半导体时, 作定向

漂移运动的载流子遭到散射的几率也随之增加,从而使载流子的平均自由程、平均自由时间以及平均运动速度下降,导致其电导率会下降。当团聚颗粒的比例达到一定程度时,烧结后样品的晶粒也会发生一定的长大,从而导致电导率又有所升高。

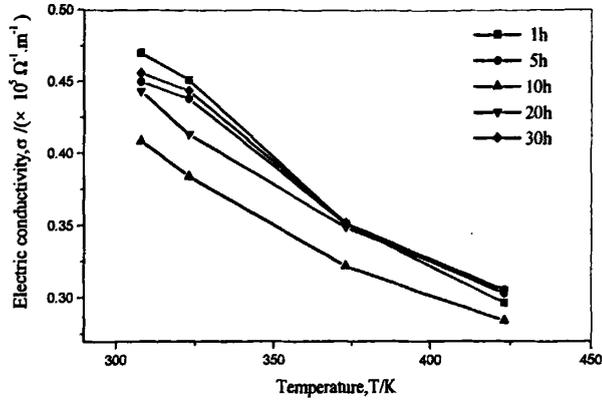


图 3-3 不同球磨时间粉体烧结后试样电导率随温度变化

Fig.3-3 Milling times and temperature dependence on electrical conductivity for SPS materials

不同球磨时间烧结后样品 Seebeck 系数随温度变化关系由图 3-4 得出。从图中可以看出,与电导率变化趋势相反球磨 10h 具有最高的 Seebeck 系数,而球磨 1h 烧结得到的样品在室温时具有最低的 Seebeck 系数。随着晶粒尺寸的减小,禁带宽度 E_g 增加,从而使得 Seebeck 系数增加^[48]。因此球磨 10h 样品其 Seebeck 系数要高于其他样品。

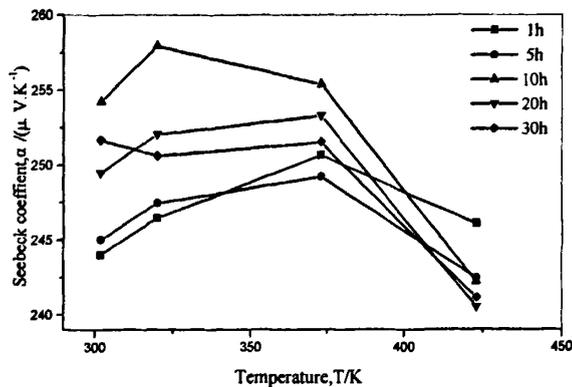


图 3-4 不同球磨时间粉体烧结后试样 Seebeck 系数随温度变化

Fig.3-4 Milling times and temperature dependence on Seebeck coefficient for SPS materials

(2)球磨时间对 Bi_2Te_3 合金热传输性能影响 图 3-5 所示为 Bi_2Te_3 合金热导率

在室温随球磨时间 h 的变化。从图中可以看出，球磨 10h 的样品在室温时具有最低的热导率，而球磨时间的延长并未使样品的热导率一直降低，反而球磨 20h 与 30h 的样品热导率又有所升高。这主要由于球磨时间延长粉体发生团聚，从而使烧结后试样晶粒变大晶界散射减小，导致其热导率升高。

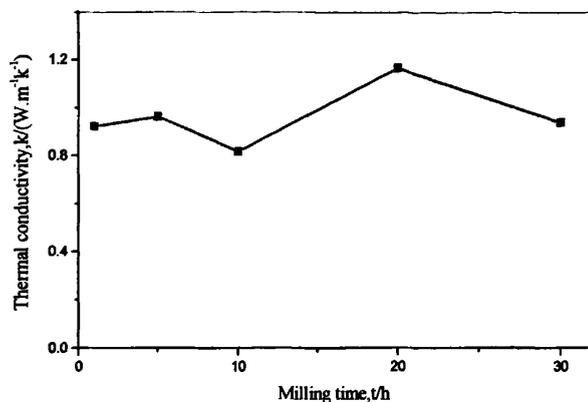


图 3-5. 不同球磨时间粉体烧结后试样室温时热导率

Fig.3-5 Milling times dependence on thermal conductivity for SPS materials at room temperature

化合物热导率主要由三部分组成，即载流子热导率(κ_C)、声子热导率(κ_L)以及由于双极扩散而引起热导率 κ_{am} ，

$$\kappa = \kappa_C + \kappa_L + \kappa_{am} \quad (3-2)$$

如果忽略双极扩散的影响，则化合物热导率主要受载流子热导率与声子热导率影响。载流子热导率 κ_C 根据 Wiedemann-Franz 法则计算，如下式：

$$\kappa_C = L\sigma T \quad (3-3)$$

式中 L 是洛伦兹常数， σ 是电导率， T 是绝对温度。洛伦兹常数 L 根据文献取 $2 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ 。根据实测的热导率和电导率，并依据上述各式计算得到的化合物的晶格热导率 κ_L 。

晶格热导率 κ_L 是声子振动产生的热量传递部分。在热电材料中载流子热导率只占总热导率的次要部分，晶格热导率却占总热导率的主要部分，化合物热导率受晶粒尺度影响主要是由于晶格热导率受晶粒尺度的影响所致。当化合物

晶粒细化后，单位体积中晶界数目增加，载流子运动时遭到散射的几率也随之增加。当载流子碰撞几率增加时，其沿某一方向的加速时间减少从而使载流子的平均运动速度下降。因此晶粒细化可以导致化合物晶格热导率降低，从而化合物热导率降低。然而球磨时间延长并未使晶粒细化，而是当细化到一定程度时晶粒又开始变大。因此期望通过球磨的方法得到细小的粉体颗粒不是十分稳定的方法。

(3)球磨时间对化合物 ZT 值影响 最后经过计算得到不同球磨时间粉体 SPS 烧结后试样的 ZT 值在室温时的变化趋势，如图 3-6 所示。球磨 10h 后的样品由于在室温时具有最低的热导率使其具有最高的 ZT 值 0.995。

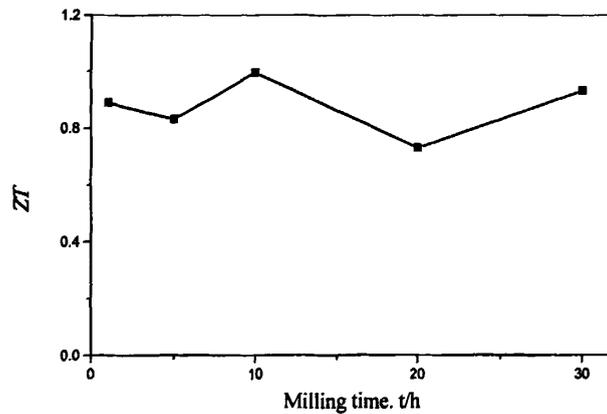


图 3-6. 不同球磨时间烧结后块体室温时 ZT 值

Fig.3-6 Milling times dependence on ZT for SPS materials at room temperature

3.2 MA-SPS 工艺制备 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金块体及性能研究

3.2.1 实验方法

采用 Bi(99.9%，粉末，以质量计，下同)，Te(99.9%，粉末)，Sb(99.5%，粉末)作为起始原料，按化学式 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 配比称重。采用硬质合金磨球和球磨罐，球料质量比为 20: 1，转速为 500rpm，在高纯氩气保护下(O_2 含量小于 0.5ppm)球磨 2~10h。球磨后的粉体装入石墨模具，在 470°C 温度下进行 SPS 烧结，其它的烧结条件是：真空中，压力：60MPa，升温速度：80-100 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温 5-10min。

3.2.2 结果与讨论

3.2.2.1 物相组成与微观形貌分析 图 3-7 给出了按成分(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 配比原料的 MA 粉末和 SPS 烧结后块体试样的 XRD 图谱。从机械合金化后的粉末的衍射图谱可以看出, 球磨 2h 后粉末 Bi、Sb 和 Te 已经完成合金化, 形成单相 (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃, 并没有形成其它杂相。合金化的粉末再经过 SPS 烧结后, 块体试样的物相组成也为单相(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃, 与粉末对应的衍射峰强度增加, 峰形尖锐化。球磨 10h 的粉体其合金化更加完全结晶性更好, 因此其衍射图谱相对于 2h、5h 更加锐化。由于烧结后的块体样品结晶性增加, 因此其 XRD 衍射峰锐化、强度增加。

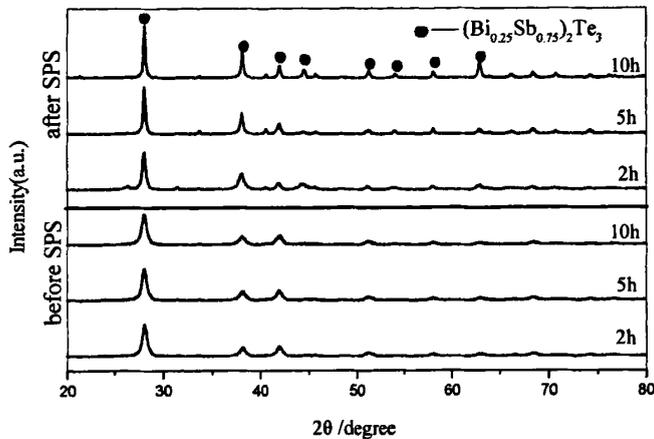


图 3-7. 球磨后粉体和烧结后块体的 XRD 图谱

Fig.3-7 XRD pattern of (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ compound powders and bulks

图3-8示出了(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃合金不同球磨时间后的烧结产物断口形貌。从图中可以看出球磨2h的烧结产物(图2(a))其形貌表现为较粗大的块体颗粒, 很难分辨出基体的层片状。随着球磨时间的延长(图2(b)、(c))化合物的层片状组织明显增加, 层片的厚度减小。并且当球磨时间增加后, 晶体生长更具有方向性, 由球磨2h的烧结产物的无规则性, 转变为球磨10h的烧结产物明显延垂直于压力方向生长, 具有很强的取向性。因此可以看出, 当球磨时间增加后, 球磨产物均匀性及合金化程度更高。

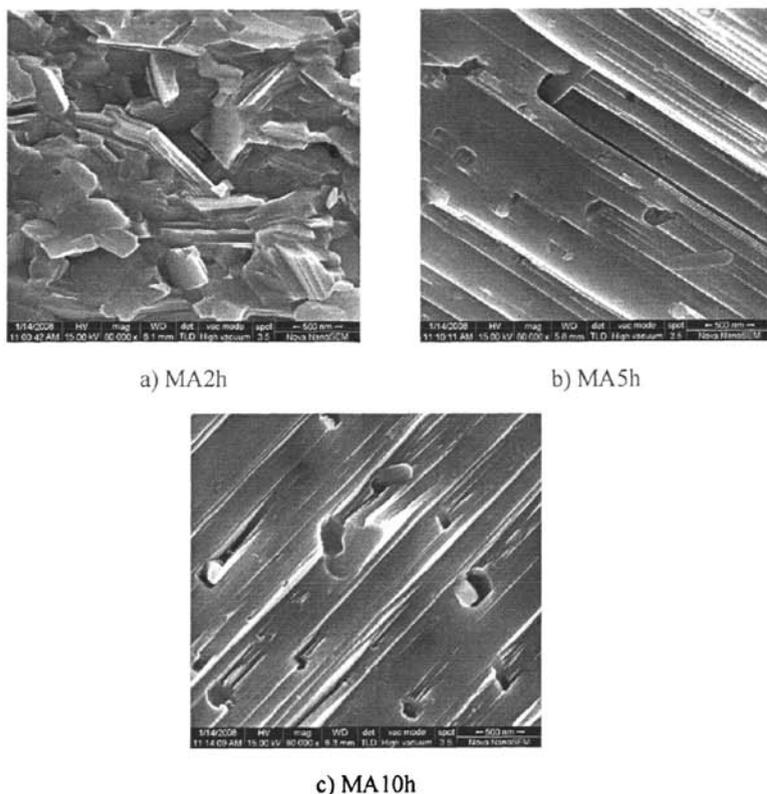


图 3-7. 不同球磨时间烧结产物的断面形貌

Fig.3-7 SEM morphologies of cross section of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ compounds

3.2.2.2 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金的热电性能

(1) $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金电传输性能 图 3-9 给出不同球磨时间以及温度对 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 化合物电导率和 Seebeck 系数的影响。从图中可以看出，球磨 2h 与 5h 的样品电导率基本相同，都高于球磨 10h 的样品。并且样品的电导率都随温度的升高而降低。根据式(3-1)，可以看出当载流子的平均自由时间缩短时载流子迁移率会降低。载流子平均自由时间取决于载流子的散射，当层片厚度减小时，单位体积中层片数目增加，因此当外电场作用于半导体时，作定向漂移运动的载流子遭到散射的几率也随之增加，从而使载流子的平均自由程、平均自由时间以及平均运动速度下降，可以造成载流子迁移率的降低从而试样其电导率会下降。球磨 2h 与 5h 试样的层片尺度相差不大，因此二者电导率变化不是很明显。但球磨 10h 试样的层片厚度低于球磨 2h 与 5h 的试样，所以球磨 10h 的试样烧结后具有较低的载流子迁移率，导致其电导率较低。

从(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃化合物Seebeck系数随温度的变化趋势可以看出，球磨2h与5h样品的Seebeck系数可能由于测试原因在300K-423K的测试温度范围内呈现出先降低后增加的趋势，并且二者数值相差不大。而球磨10h试样的Seebeck系数在323K-423K要高于2h与5h的试样，在473K时达到199 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。随着晶粒尺寸的减小，禁带宽度 E_g 增加，从而使得Seebeck系数增加。因此球磨10h试样其Seebeck系数要高于其他样品。

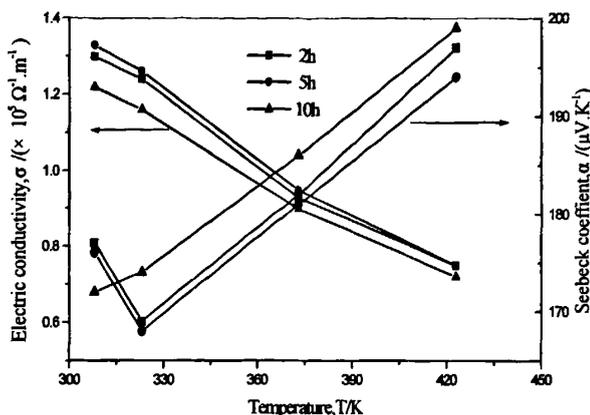


图3-9. 不同球磨时间粉体烧结后试样的电导率与Seebeck系数与温度的关系

Fig.3-9 Milling times and temperature dependence on electrical conductivity and Seebeck coefficient for SPS materials

(2)(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 合金热传输性能 图 3-10 所示为不同球磨时间粉体烧结制得试样的热导率与晶格热导率随温度的变化趋势。从图中可以看出，各试样热导率在 300K-373K 温度范围内呈逐渐降低的趋势，当温度高于 373K 时，热导率有较大幅度的升高。球磨 2h 与 5h 样品的热导率在 373K 前要低于球磨 10h 的样品。试样晶格热导率与总热导率有相同的变化趋势。

根据式(3-2)(3-3)得到试样载流子热导率与晶格热导率，从图3-11所示的试样载流子热导率与晶格热导率比值可以看出，对p型(Bi,Sb)₂Te₃化合物来说载流子热导率所占比重要明显高于晶格热导率。球磨10h烧结试样的载流子热导率与晶格热导率比值在375K前要低于球磨2h与5h的烧结试样，只有2.5倍左右。而球磨2h与5h的烧结试样载流子热导率与晶格热导率比值已达到3，说明球磨10h烧结试样中载流子热导率所占总热导率比重减少，球磨2h与5h的烧结试样载流子热导率占

比重较大。因此球磨2h与5h的样品因其载流子热导率较低导致其具有较低的热导率。

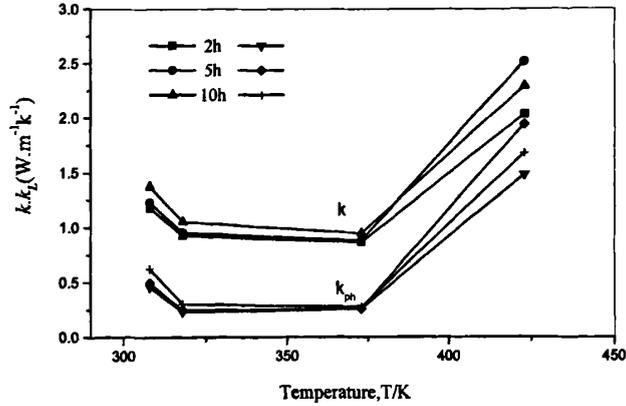


图 3-10. 不同球磨时间粉体烧结后试样的热导率及晶格热导率与温度的关系

Fig.3-10 Milling times and temperature dependence on thermal conductivity and lattice thermal conductivity for SPS materials

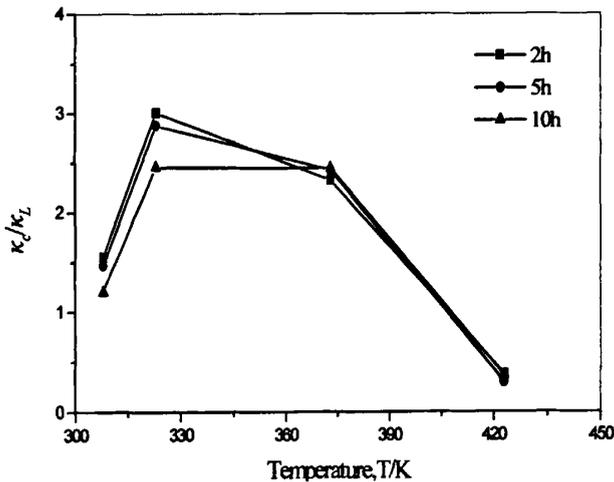


图 3-11. 载流子热导率与晶格热导率比值

Fig.3-11 lattice thermal conductivity to carrier thermal conductivity for SPS materials

(3)(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 合金的 ZT 值 图 3-12 所示为不同球磨时间粉体烧结试样的 ZT 值随温度的变化。从图中可以看出各个试样 ZT 值在 300K-373K 温度范围内呈逐渐上升的趋势，当温度大于 373K 时，由于各试样的热导率大幅升高，因此 ZT 值出现了大幅的降低。球磨 2h 的试样由于在各温度范围内都具有较低

的热导率而 ZT 值最高, 在 323K 为 1.16, 在 373K 时达到了 1.23。

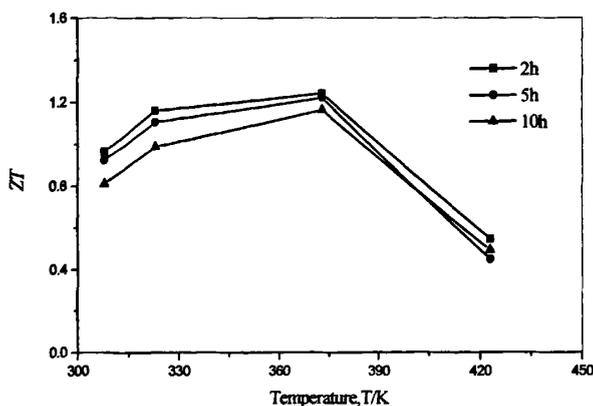


图 3-12. 不同球磨时间粉体烧结后试样 ZT 值与温度的关系

Fig.3-12 Milling times and temperature dependence on ZT for SPS materials

3.3 综合性能比较

通过不同方法制备 p 型 Bi₂Te₃ 基合金, 在试验过程中可明显看出经区熔法制备的试样由于导电性较差, 基本无法使用线切割设备对其进行加工, 而经 SPS 制备试样导电性增加, 可以通过线切割设备对其进行任意形状的加工, 利用三点弯曲法按 GB3851-1983 测定试样的横向断裂强度。其承受载荷的面垂直于 SPS 制备过程中施加压力的方向。综合比较几种方法制备试样性能如表 3-1 所示, 可以看出 MA-SPS 方法在制备 Bi₂Te₃ 基合金方面具有一定的优势。

表 3-1. 不同制备方法试样性能

Table.3-1 Properties of the different fabricate method

制备方法	相对密度(%)	ZT_{max}	抗弯强度(MPa)	可加工性(线切割)
区熔法	86.5	0.9	10	差
MM—SPS	86	0.995	78	良好
MA—SPS	86.3	1.23	81	良好

3.4 本章小结

采用破碎区熔法制备得块体材料、机械合金化法与 SPS 相结合制备了 p 型 Bi₂Te₃ 基热电材料。通过测试分析试样的物相组成、显微结构和热电性能得到

如下主要结论:

(1) 通过 MMMA-SPS 制备 Bi_2Te_3 基热电材料试样的抗弯强度达到 80MPa 左右, 并且试样可加工性也高于传统制备方法。当 MM 粉体细化到一定程度, 随着球磨时间延长, 其粒度也难以进一步降低。球磨时间的延长合金电导率呈现出先减小后增大的趋势, 球磨 10h 的试样电导率是最低的, 但是其 Seebeck 系数是最高的。球磨 10h 的品质因子 $\alpha^2\sigma$ 在室温时低于其他样品。但是由于晶粒的细化, 晶界对载流子的散射作用增强, 使球磨 10h 试样的热导率在室温时是最低的。其在室温时对应最佳性能优值 0.995。

(2) 在 MA-SPS 结合制备热电合金过程, 球磨 2 小时后 Bi、Sb 和 Te 粉末已经完成合金化, 形成单相 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$, p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金的载流子热导率所占比重高于晶格热导率。球磨 2h 的试样具有最低的热导率及较高的电性能, 其 ZT 值在 323K 时为 1.16, 在 373K 达到最大值 1.23。

第4章 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的制备及性能研究

前言

目前商用 p 型 Bi_2Te_3 基合金通过合适的掺杂 ZT 值能够达到 1.3 左右, 但离其大规模应用的理论值 $ZT=3$ 还有很大的距离。而对于 n 型 Bi_2Te_3 基合金来说 ZT 值的提高更加困难, 而只有获得性能匹配的 p-n 型热电材料, 制得的热电器件才能够得到大规模应用。通过调节掺杂元素含量或改变球磨工艺等制备手段以优化载流子浓度, 从而进一步改善 n 型 Bi_2Te_3 基合金的热电性能。使其与高性能的 p 型热电材料相匹配, 得到性能更加优异的热电器件。

4.1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的合成及性能研究

对于 n 型 Bi_2Te_3 系材料而言, 一般通过添加 Se 元素形成三元系合金来改善材料的热电性能。其中主要方法包括固溶第三类半导体元素至二元合金^[49,50], 增加 $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$ 中 Bi_2Se_3 的浓度^[51]和提高化合物中添加元素的分散度等^[52], 以上工艺都可以改变晶体中微观结构的规则排列, 通过晶格振动的增强来降低材料的晶格热导率。当前使用最多的 n 型 Bi_2Te_3 系材料成分为 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 。

Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 的禁带宽度 E_g 分别约为 0.14 eV 和 0.30 eV, 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^[53,54]。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 , AgI , TeI_3 等作为掺杂剂等已被报道, 但存在很多矛盾之处, 不同研究小组对相同体系的材料所报道的结果互不一致。因此有必要探索一种更稳定的掺杂元素, 使化合物热电性能更稳定更优异。

在 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 的基础上添加 Ag 元素从而形成四元合金, 这样可以有效的调节载流子浓度提高材料的功率因子。Ag 作为 Ib 族元素, 最外层轨道有一个 $5s^1$ 。其中 Ag 置换合金中的 Bi 原子可以在合金中引入大量的空穴浓度, 且 Ag 元素本身具有良好的导电性, 这对改善本征 Bi_2Te_3 半导体的电导率极具潜力。由于 Ag 原子电离时能给半导体导带施放导电的电子形成施主掺杂, 因此当 Ag 原子部分取代

Bi_2Se_3 中的Bi原子后,可以认为 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se},\text{Te})_3$ 仍然为n型半导体。同时Ag原子的掺杂能够破坏 $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{Te})_3$ 晶体结构的规则排列,因此能够有效的降低晶格热导率与载流子热导率。尽管合金中的Ag的含量较少但其对化合物热电性能的影响还是非常明显的。以 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 为研究对象,系统研究不同球磨时间对掺杂物相,掺杂位置,热电性能等影响。

4.1.1 实验方法

采用 Bi(99.9%, 粉末, 以质量计, 下同), Te(99.9%, 粉末), Ag(99.9%, 粉末), Se(99.5%, 粉末) 作为起始原料, 按化学式 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比称重。采用硬质合金磨球和球磨罐, 球料质量比为 20: 1, 转速为 500rpm, 在高纯氩气保护下(O_2 含量小于 0.5ppm)分别球磨 2、5、10h。球磨后的粉体装入石墨模具, 在 400°C 下进行 SPS 烧结, 其它的烧结条件是: 真空, 压力: 60MPa, 升温速度: $80\text{-}100^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 8min。

4.1.2 结果与讨论

4.1.2.1 物相组成与微观形貌分析 图 4-1 给出按成分 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比, 球磨不同时间后烧结试样的 XRD 图谱。从图中可以看出当 $x=0$ 时, 不同球磨时间后烧结产物可以形成单相物质。

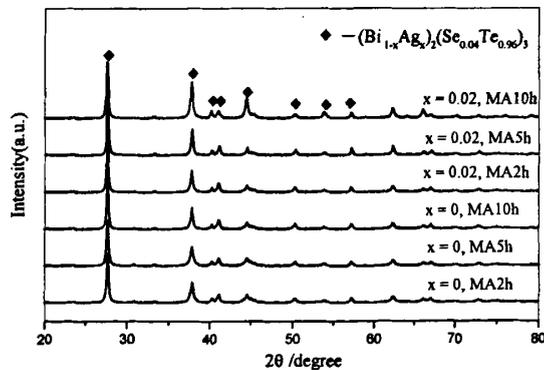


图 4-1. 不同球磨时间 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 烧结产物的 XRD 图谱

Fig.4-1 XRD pattern of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compound for SPS materials

图 4-2 示出了 $x=0$ 合金不同球磨时间后的烧结产物断口形貌。从图中可以看出球磨 2h 的烧结产物(图 4-2(a))其形貌表现为较粗大的块体颗粒, 很难分辨

$\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比, 球磨时间 h 及温度 T 对烧结产物电导率 σ 的影响。从图中可以看出 Ag 元素的掺杂使合金电导率较未掺杂合金大幅下降。根据 Plecháček 的研究表明, 电导率的降低主要是由于 Ag 原子添加到化合物晶格中, 改变了化合物晶格缺陷能引起的^[55,56], Ag 元素固溶于垂直和平行于晶轴两个方向的晶格间隙中, 使得材料内部产生严重的晶格畸变, 对合金的电导率产生了负面影响, 使合金电导率下降。

由图所示 $x=0$ 合金电导率随着球磨时间的变化趋势。随着球磨时间的延长电导率呈现出下降的趋势, 从烧结产物断口形貌可以明显看出, 当球磨时间增加时烧结产物层片厚度减少, 单位体积中层片数目增加, 因此当外电场作用于半导体时, 作定向漂移运动的载流子遭到散射的几率也随之增加, 从而使载流子的平均自由程、平均自由时间以及平均运动速度下降, 导致其电导率会下降。而 $x=0.02$ 试样在球磨 2、5、10h 后电导率随球磨时间增加而提高。半导体材料电子的电导率为

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad (4-1)$$

对于 n 型半导体, 在杂质电离范围内, 起导电作用的主要是导带电子, (4-1) 式就是 n 型半导体的电导率公式。如果空穴浓度是 p , 则类似可得空穴的电导率为

$$\sigma_p = pq\mu_p \quad (4-2)$$

σ_p 也就是 p 型半导体的电导率。在半导体中电子和空穴同时起作用的情况下, 电导率 σ 是二者之和:

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (4-3)$$

当掺杂 Ag 元素后化合物电导率表现出受空穴浓度影响, 即空穴浓度对其电导率起到重要影响作用, 当球磨时间增加后由机械合金化作用引起的空穴浓度增加, 从而使化合物电导率增加。

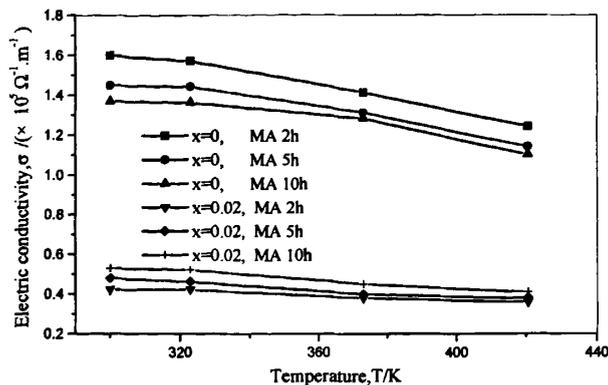


图 4-3. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物电导率 σ 的影响

Fig.4-3 Milling times and temperature dependence on electrical conductivity for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$

图 4-4 给出按成分 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比, 球磨时间 h 及温度 T 对烧结产物 Seebeck 系数 α 的影响。从图中可以看出, 所有试样的 Seebeck 系数 α 均为负值, 表现为 n 型传导类型。 $x=0.02$ 试样的 Seebeck 系数在 300K~423K 的温度范围内要高于 $x=0$ 试样。其中 $x=0.02$ 试样球磨 5h 的烧结试样在 300K 时达到 $219\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

由图 4-4 所示随着球磨时间的延长, $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体 Seebeck 系数呈现出升高的趋势, 对于非本征区的热电半导体材料的 Seebeck 系数 α 如下式所示:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln n_c) \quad (4-4)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 系数, e 为电子电量, γ 为散射因子(晶格散射时 $\gamma=0$, 杂质散射时 $\gamma=2$), C 为与温度及有效质量有关的常量, n_c 为载流子浓度。由 4-4 式可知 Seebeck 系数随载流子浓度的增大而减小, 从 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物断口扫描照片图 4-2 可以看出随着球磨时间的增加, 化合物结晶性增加, 从而化合物中的杂质以及空穴浓度增加, 导致化合物 Seebeck 系数增加。而对 $x=0.02$ 试样球磨 10h 样品 Seebeck 系数较 5h 又有所降低, 因此可以看出试样最佳性能只能在一定球磨时间内得到。

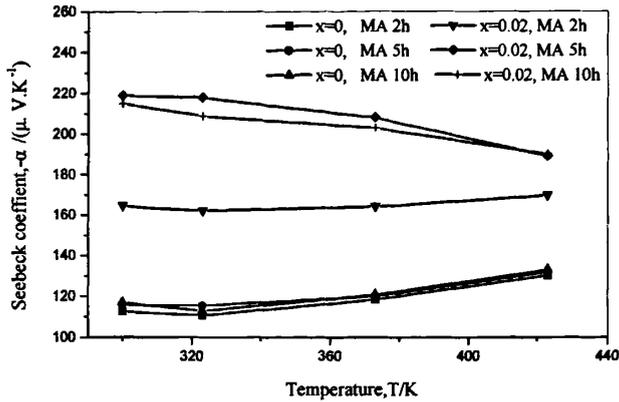
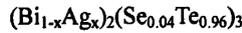


图 4-4. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物 Seebeck 系数 α 的影响

Fig.4-4 Milling times and temperature dependence on Seebeck coefficient for



(2) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的热传输性能 图 4-5 给出按成分 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比,球磨时间 h 及温度 T 对烧结产物热导率 κ 的影响。从图中可以看出对于球磨 2, 5h 试样, $x=0.02$ 试样由于掺杂了 Ag 元素导致热导率都低于 $x=0$ 试样。当掺杂 Ag 时合金中的点缺陷以及晶格缺陷会随之增加, 同时由其引起的缺陷散射增加, 这会有有效的降低化合物晶格热导率及载流子热导率, 而从图 4-6 所示依据式(3-2)和(3-3)计算得到的晶格热导率 κ_L 可以看出, 虽然相同球磨时间 $x=0.02$ 试样总热导率要低于 $x=0$ 试样, 但晶格热导率却要高于 $x=0$ 试样。因此可以看出 Ag 元素的掺杂对热导率的主要影响是降低了合金的载流子热导率。

从 $x=0.02$ 试样热导率随球磨时间变化来看, 球磨时间的延长同样能够有效降低热导率, 球磨 5h 试样的热导率在三组试样中是最低的, 球磨 10h 的试样热导率出现了不规律的变化, 较 5h 的试样有所升高。这有可能是由于 Ag 原子的加入改变了空穴浓度的缘故。

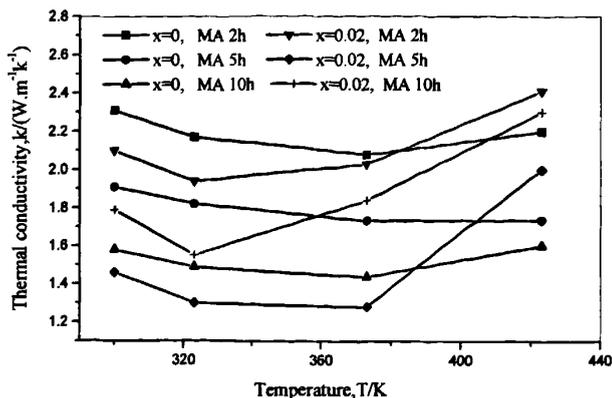


图 4-5. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率 κ 的影响

Fig.4-5 Milling times and temperature dependence on thermal conductivity for

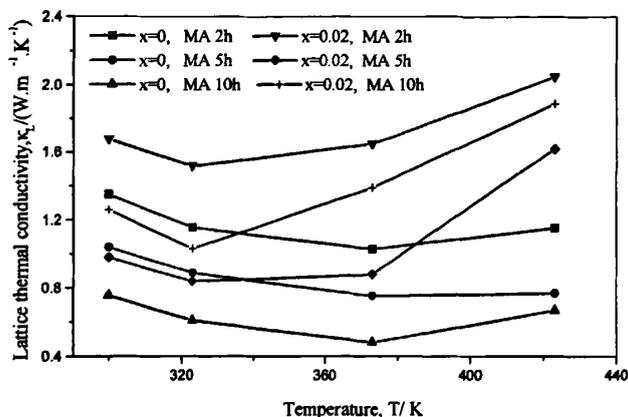
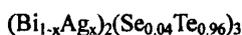


图 4-6. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物晶格热导率 κ_L 的影响

Fig.4-6 Milling times and temperature dependence on lattice thermal conductivity for



(3) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的 ZT 值 图 4-7 给出按成分 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.98}\text{Ag}_{0.02})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比, 烧结体的 ZT 值随球磨时间 h 及温度 T 的变化趋势。从图中可以看出 $x=0.02$ 试样由于在 323K 时具有较高的电性能, 并且具有最低的热导率使其 ZT 值在 323K 时达到 0.55。

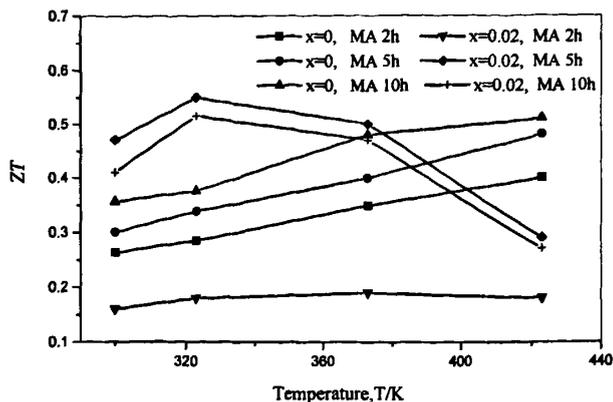


图 4-7. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(Bi_{1-x}Ag_x)_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ 化合物 ZT 值的影响

Fig.4-7 Milling times and temperature dependence on ZT for $(Bi_{1-x}Ag_x)_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ compound

4.2 Ag 置换量对 $(Bi_{1-x}Ag_x)_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ 合金块体热电性能影响

由前节所述, 化合物 $(Bi_{0.98}Ag_{0.02})_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ 球磨 5h 后的样品由于具有较高的电性能及较低的热导率从而其 ZT 值高于球磨 2, 10 小时, 在 323K 时达到 0.55。但掺杂元素含量的变化对基体材料中载流子浓度及迁移率的影响也有重要作用。因此, 有必要就掺杂元素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。因此本小节讨论在相同的基体材料中通过改变掺杂元素含量以调节材料的载流子浓度(Ag 的质量百分含量分别为 0, 0.02, 0.04, 0.08 和 0.1wt%), 进而优化其热电性能。利用相同的工艺参数(干磨 5h-SPS) 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。探讨最优制备工艺。

(1) Ag 置换分数对 $(Bi_{1-x}Ag_x)_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ 合金块体的电传输性能影响 图 4-8 示出 $(Bi_{1-x}Ag_x)_2(Se_{0.04}Te_{0.96})_3$ 化合物的 Ag 置换分数 x 及温度 T 对电导率 σ 的影响。从图 4-8 中插图可以看出电导率在 323K 的相应值随 Ag 含量 x 的变化。从图中可以看出, 试样电导率在掺杂 Ag 元素后都较未掺杂试样有大幅下降。在 323k 时由 $1.6 \times 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$ ($x=0$) 降低到 $0.47 \times 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$ ($x=0.05$)。因此可以看出 Ag 元素的掺杂较明显的影响了化合物的晶格缺陷。其引起的晶格缺陷较大的阻碍了电子在化合物中的传输而降低了电导率。而对于掺杂 Ag 的试样($x=0.01 \sim$

0.05)来看,电导率呈现出规则变化,其中 $x=0.03$ 试样电导率高于其他四组试样在300K时达到 $0.71 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 。

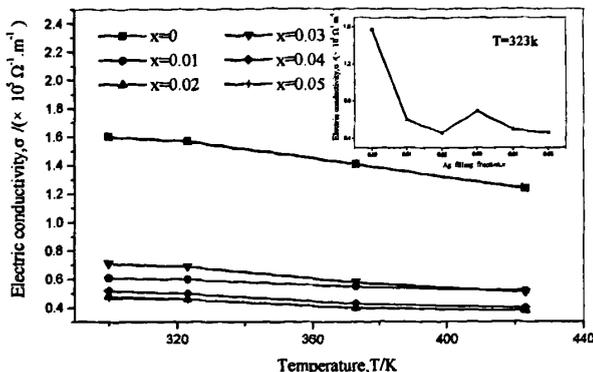


图 4-8. Ag 置换分数 x 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物电导率 σ 的影响

Fig.4-8 Ag substituting fraction and temperature dependence on the electrical conductivity for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

图 4-9 示出 $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物的 Ag 置换分数 x 及温度 T 对烧结产物 Seebeck 系数 α 的影响, 各试样的 Seebeck 系数均呈负值表现出 n 型传导。从图 4-9 插图中 Seebeck 系数在 323K 的相应值随 Ag 含量 x 的变化可以看出, 掺杂 Ag 元素后, 试样的 Seebeck 系数有较大幅度的升高。由 $-110.8 \mu\text{VK}^{-1}$ ($x=0$) 升高到 $-218 \mu\text{VK}^{-1}$ ($x=0.02$)。而对于掺杂 Ag 的试样 ($x=0.01 \sim 0.05$) 来看, Seebeck 系数也表现出不太规则的变化, 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表现出不规则变化。其中 $x=0.02$ 试样高于其他四组试样, 在 300k 时达到 $219 \mu\text{VK}^{-1}$ 。随着掺杂量的进一步增加, Seebeck 系数又有一定程度的下降。一般而言, Seebeck 系数随载流子浓度的增加而减少, 随载流子有效质量 m^* 的增加而增加, D T Morelli 等^[57]也曾经报道, 与 CoSb_3 相比, 填充化合物的载流子有效质量由于掺杂元素的填加从 0.05 增加到 8。因而 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物显示最大的 Seebeck 系数可能与其具有合适的载流子浓度及较大的载流子有效质量有关。

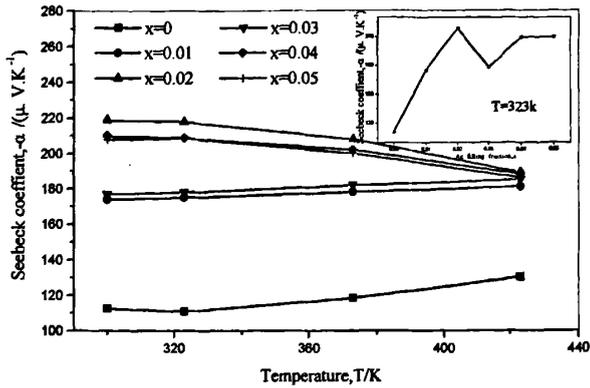


图 4-9. Ag 置换分数 x 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物 Seebeck 系数 α 的影响

Fig.4-9 Ag substituting fraction and temperature dependence on Seebeck coefficient for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

(2) Ag 置换分数对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的热传输性能影响 图 4-10 示出 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物的 Ag 置换分数 x 及温度 T 对烧结产物热导率 κ 的影响。

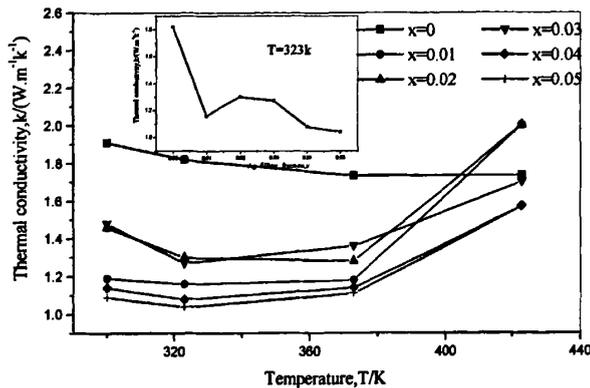


图 4-10. Ag 置换分数 x 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率 κ 的影响

Fig.4-10 Ag substituting fraction and temperature dependence on thermal conductivity for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

由图所示置换分数 $x=0, 0.01, 0.02$ 时, $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率在 $300\text{K}\sim 373\text{K}$ 温度范围内呈现出随温度升高降低的趋势, 而置换分数 $x=0.03, 0.04, 0.05$ 时, $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率在 $323\text{K}\sim 373\text{K}$ 呈

现出随温度升高而升高的趋势。可以看出 Ag 的掺杂使 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率最小值向低温方向移动。从图 4-10 插图中热导率在 323K 的相应值随 Ag 含量 x 的变化可以看出, 掺杂 Ag 元素后, 试样的热导率有较大幅度的降低, 由 $1.82\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(x=0)$ 降低到 $1.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(x=0.05)$ 。而对于 $x=0.02\sim 0.05$ 试样来说, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物热导率随着 Ag 元素的置换分数增加而降低。由前节所述, Ag 元素的掺杂主要影响合金的载流子热导率, 因此可以看出随着 Ag 元素的置换分数增加, 异质离子及载流子对声子的散射作用增强, 从而有效地降低了载流子热导率。使 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金热导率在 300K~373K 温度范围内大幅下降。

(3) Ag 置换分数对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的 ZT 值的影响 图 4-11 示出 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物的 Ag 置换分数 x 及温度 T 对烧结产物 ZT 值的影响, 从图 4-11 插图中 ZT 值在 323K 的相应值随 Ag 含量 x 的变化可以看出, 掺杂 Ag 元素后, 试样的 ZT 值有较大幅度的升高。由 $0.34(x=0)$ 升高到 $0.66(x=0.04)$ 。并且 ZT_{\max} 由未掺杂 Ag 化合物的高温方向向掺杂 Ag 化合物的室温方向移动, 这对 Bi_2Te_3 基化合物目前的应用无疑是非常有益的。因此可以看出, 通过调节掺杂元素 Ag 的含量, 以及控制制备工艺是可以达到优化合金热电性能的目的。

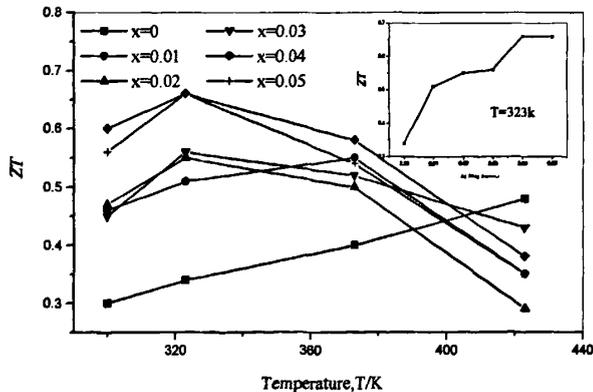


图 4-11. Ag 置换分数 x 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合 ZT 值的影响

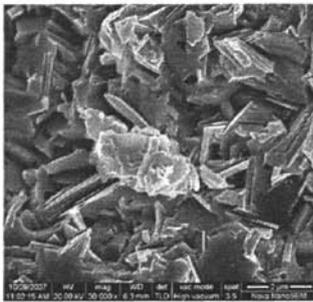
Fig.4-11 Ag substituting fraction and temperature dependence on ZT for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

4.3 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体及性能研究

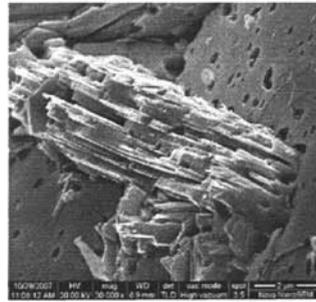
由第二节所述, Ag 元素添加到 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金中使合金块体的热电性能有所提高, $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体 ZT 在 323K 达到 0.66。因此我们进一步改变球磨工艺, 将按 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比的粉体先进行 5h 的干磨, 然后将酒精加入球磨罐中, 将得到的合金粉末再进行 5、10、15h 的湿磨, 期望通过湿磨法使合金粉末得到进一步细化, 并且均匀化, 进一步提高块体热电性能。

4.3.1 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的微观结构

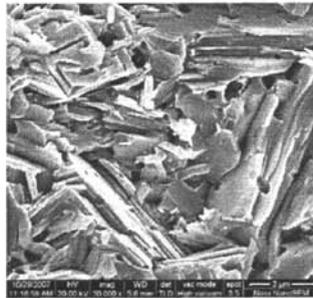
图 4-12 所示 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 化合物干磨 5h 再进行 5-15h 的湿磨后烧结体断口形貌高分辨扫描照片。



a) 干磨 5h+湿磨 5h



b) 干磨 5h+湿磨 10h



c) 干磨 5h+湿磨 15h

图 4-12. 不同球磨时间 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 烧结产物的断口形貌

Fig 4-12. SEM morphologies of cross section of $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

从图中可以看出湿磨 5h 的试样中呈现出较分散的层片状组织, 层片的横向尺寸在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 范围内, 纵向尺寸在 $0.05\mu\text{m}$ 左右, 而湿磨 10h 的烧结体层片组

织呈现出较好的连续性,层片的横向尺寸在 $4\sim 6\mu\text{m}$,纵向尺寸在 $0.02\mu\text{m}$ 左右。单片层厚度减小使材料单位体积中片层数量增加,声子在层与层之间传播需要克服更多的界面能,这对材料的热导率降低起到更加明显的作用。但随着湿磨时间的进一步增加,层片的连续性又有所降低。这也说明了只有在一定的球磨时间内,粉体的均匀性增加,烧结块体中的缺陷减少。球磨时间超出这个范围将对合金块体性能产生不利因素。

4.3.2. 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的热电性能

(1) 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的电传输性能 图 4-13 给出按成分 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比,球磨时间 h 及温度 T 对烧结产物电导率 σ 和 Seebeck 系数 α 的影响。从图中可以看出湿磨 10h 烧结体的电导率要高于湿磨 5h 和 15h 烧结体,其综合电性能是最高的。

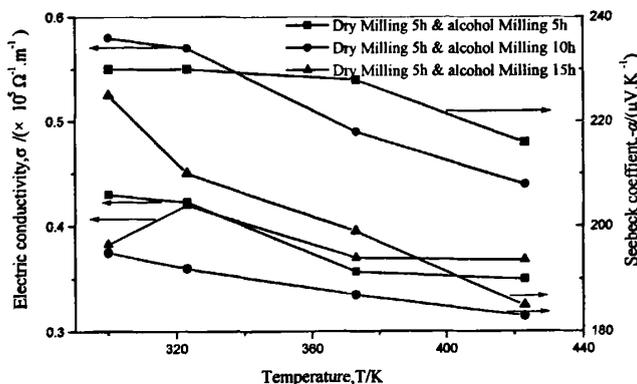


图 4-13. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金电导率 σ 和 Seebeck 系数 α 的影响

Fig.4-13. Milling times and temperature dependence on electrical conductivity and Seebeck coefficient for $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

(2) 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的热传输性能 图 4-14 给出按成分 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比,球磨时间 h 及温度 T 对烧结产物热导率 κ 的影响。由图所示烧结体的热导率明显呈现出随着球磨时间延长而降低的趋势,并且三组化合物表现出相同的变化趋势,这说明湿磨后的粉体已经达到很好均匀性,并且湿磨时间延长可以更有效的降低粉体粒度,致使烧结产物的

热导率依次降低。

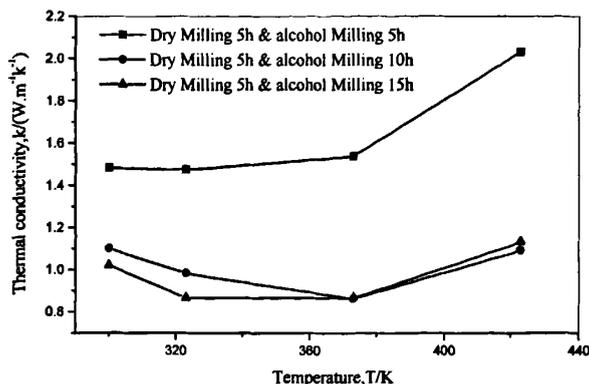


图 4-14. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金热导率 κ 的影响

Fig.4-14 Milling times and temperature dependence on thermal conductivity for

$(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

(3) 湿磨法制备 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金块体的 ZT 值 由图 4-15 示出按成分 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 配比, 烧结产物的 ZT 值随球磨时间 h 及温度 T 的变化趋势。其中 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 干磨 5h 后再湿磨 10h 的试样由于具有较高的电性能及较低的热导率从而其 ZT 值最高, 在 373K 时达到 0.74。可以看出在干磨 5h 的基础上湿磨 10h 有利于提高 SPS 烧结后试样的热电性能。

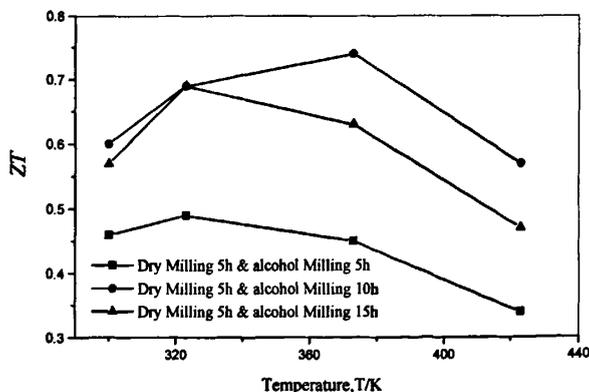


图 4-15. 球磨时间 h 及温度 T 对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金 ZT 值的影响

Fig.4-16 Milling times and temperature dependence on ZT for

$(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ compounds

4.4 本章小结

本章以 Se 和 Ag 元素作为掺杂原子, 系统研究了 Se 单元素掺杂以及 Se、Ag 双元素掺杂协同球磨工艺的变化对 Bi_2Te_3 基热电化合物的微观结构及热电性能的影响规律。得到如下结论:

(1) 首先以 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3(x=0,0.12)$ 为研究对象, 当球磨时间增加, 合金层片状组织明显增加, 层片的厚度减小, 晶体生长沿垂直压力方向更具有方向性。由于 Ag 元素的掺杂改变了化合物晶格缺陷能使合金电导率较未掺杂 Ag 合金大幅下降。 $x=0.02$ 合金热导率低于 $x=0$ 试样, 而且研究表明 Ag 元素的掺杂对热导率的影响主要是降低了合金的载流子热导率。 $x=0.02$ 合金球磨 5h 烧结体 ZT 值在 323K 时达到 0.55。

(2) 系统研究了 Ag 置换分数($x=0\sim 0.05$)对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金热电性能的影响。采用相同的球磨工艺(干磨 5h), 改变 Ag 元素的含量, 其中 $x=0.04$ 合金烧结块体试样 ZT 值在 323K 达到 0.66。

(3) 对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金制备工艺进一步改善以提高热电性能, 其中干磨 5h 后再湿磨 10h 的试样由于在 373K 时具有最高的电性能和较低的热导率 $0.86\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 从而其 ZT 值最高, 在 323K 时为 0.69, 在 373K 时达到 0.74。

第5章 惰性气体蒸发-冷凝法制备纳米层状结构

Bi_2Te_3 基热电材料

前言

热电材料结构的纳米化和低维化可以降低声子传导平均自由程,从而显著降低材料的热导率^[58],是提高热电材料性能的另一个可能途径。 Bi_2Te_3 基合金采用机械合金化法虽然可在固态下可以实现合金化,能够避免从液相到固相的成分偏析以及熔融状态下低熔点元素 Bi、Te 等的挥发,最终得到成分均匀的合金粉末,但在合金化过程中粉末会出现一定程度的团聚,从而导致粉体粒度难以进一步的降低,使其热电性能不是非常稳定。通过惰性气体蒸发-冷凝法制备 Bi_2Te_3 纳米合金粉末避免了纳米粉末在混和过程中出现的粉体氧化、污染和团聚等问题,在制备纳米粉末方面具有独特的优势。惰性气体蒸发-冷凝法是指在惰性气体的气氛中,金属试样经蒸发后冷凝,最终沉积而成纳米粉末。以钨极作为阴极,铜板作为阳极,通电使阴极阳极之间的气体放电,产生高温,当两极之间的气体被电离形成等离子体后,置于阳极上的金属迅速被高温等离子体加热、熔融、进一步蒸发成金属蒸汽。金属蒸汽与惰性气体原子相互碰撞后形核、凝集并生长,形成较均一尺寸的粒子簇^[59]。粒子簇经过气流的循环进入到收集室,冷凝并沉积下来就可获得纳米粉末。利用 SPS 快速烧结的特点,避免纳米粉末在烧结时发生长大。本工作拟采用惰性气体蒸发-冷凝法结合 SPS 制备纳米层状结构的 Bi_2Te_3 基热电材料,系统研究制粉工艺、烧结温度对合金的合成与热电性能影响。

5.1 纳米层状结构 Bi_2Te_3 基热电材料制备工艺初步探索

5.1.1 实验方法

Bi_2Te_3 纳米合金粉末制备过程为:采用名义成分为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{2.9}$ 的区熔

法制备块体为作为阳极，置于通有冷却水的铜板上。以钨棒(直径5mm)作为阴极。首先依次用机械泵、罗茨泵、分子泵将蒸发-冷凝法实验装置的生成室、冷凝室、收集室及管道抽至真空度达 5.0×10^{-3} Pa以上，然后充入惰性气体Ar，使其生成室内的压强略低于标准大气压大约为0.9atm。然后接通电源，其参数为电压15~20V，电流强度100~150A。随之铜金属阳极和钨阴极之间起弧放电，使得块体原材料迅速被熔融蒸发。在等离子体焰流高温下(3500K左右)，氩气受热分解，生成的氩原子或离子与熔融蒸发的金属 Bi_2Te_3 化合物发生反应，生成纳米团簇。由于等离子体热源具有较大的温度梯度和急冷速度，纳米团簇离开弧区后迅速冷凝，生成纳米颗粒。随后在气体的循环下纳米颗粒最终沉积在收集室中。

将收集室中的纳米粉末收集后装入真空罐中，在高纯氩气保护的手套箱中将得到的粉体装入石墨模具，在380-470°C温度范围内进行SPS烧结，其它的烧结条件是，烧结气氛：真空中；烧结压力：60MPa；升温速度：80-100°C/min，保温5-10min。

5.1.2 结果与讨论

5.1.2.1 物相成分与微观形貌分析 将制得的粉末进行 X 射线荧光能谱分析，从表 5-1 可以看出几次采样得到的数据。其中，Te 的相对质量分数要高于原始质量百分比，而 Bi 等元素要低于原始含量。这主要有两方面原因。第一，文献研究表明当材料的熔点和沸点相差越大，用惰性气体蒸发-冷凝法制备纳米粉末的难度就越大，产率越低。表 5-2 列出起始原料中各元素的熔点与沸点。从表 5-2 中看出 Sb 与 Bi 各自的熔点与沸点相差较大，分别为 1120°C 和 1288.7°C，因此其产率较低，所以产物中 Sb 与 Bi 的相对质量分数要低于原始数据。而 Te 的熔沸点相差只有 540.3°C，所以产物中 Te 的相对质量分数要高于原始数据。

第二， Bi_2Te_3 的晶体结构属 $R\bar{3}m$ 三方晶系，沿轴方向可以视为六面体层状结构，同一层上有相同的原子种类，层与层之间呈 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$ 的原子排布方式。其中， $\text{Bi-Te}^{(1)}$ 之间以共价键和离子键相结合， $\text{Bi-Te}^{(2)}$ 之间为共价

键，而 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(2)}$ 之间则以范德华力结合^[60-63]。离子键与共价键的键能大于范德华力结合能，键能越大，化学键越稳定，越不易断裂。因此 Te-Te 键在受到外界能量作用时发生断裂的概率大于 Bi-Te 键，所以实验得到的产物中 Te 元素的相对质量要高于原始含量。

表5-1. 惰性气体蒸发-冷凝法制备粉末中各元素相对质量分数比

Table.5-1 relatively quality of powder that prepared by inert-gas condensation

元素质量比 (wt%)	原始材料	取样1	取样2	取样3
Te	56.34	80.2	79.0	82
Sb	27.13	10.8	11.6	9.4
Bi	15.45	7.8	8.3	7.4
Se	1.08	1.1	1.1	1.2

表5-2. 各元素熔沸点

Table.5-2 melting and boiling point of the element

元素	熔点(°C)	沸点(°C)	相差(°C)
Bi	271.3	1560	1288.7
Te	449.5	989.8	540.3
Sb	630.0	1750	1120

由于制得的粉末各元素相对质量分数较原始材料有较大变化，因此从XRD图5-1可以看出其主要物相发生了变化，由 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{2.9}$ 转变为 Bi_2SeTe_2 。粉末经过SPS390°C，400°C和470°C烧结后其物相并未发生改变。由于制得的粉末粒度在纳米尺度范围，因此其烧结温度较微米尺度粉末有所变化，当微米尺度粉末经过470°C烧结时，烧结体可以完全致密化并且反应完全，但当纳米尺度粉末在470°C烧结时，烧结过程中产生了过熔的现象，粉末从模具中有熔融溢出现象。但从烧结产物XRD图5-1(d)中可以看出，其物相并未发生很大改变，这也一定程度上说明，通过惰性气体蒸发-冷凝法制得的粉末本身以化合物的形式存在，烧结过程只是致密化与结晶更加完善的过程。

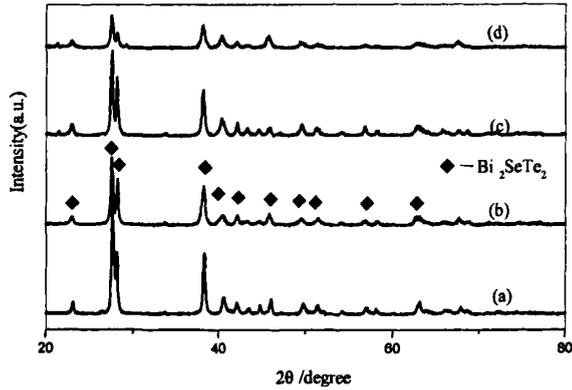


图5-1. 惰性气体蒸发-冷凝法制备纳米合金粉末和SPS烧结后块体XRD图谱

(a) 蒸发冷凝粉末, (b) SPS烧结390℃, (c) SPS烧结400℃, (d) SPS烧结470℃

Fig.5-1 XRD pattern of powder prepared by inert-gas condensation
and materials fabricated by SPS

(a) powder (b) SPS sintering at 390℃ (c) SPS sintering at 400℃ (d) SPS sintering at 470℃

将制备的纳米粉末用丙酮溶液浸泡, 利用超声波振荡使粉末均匀地分散到丙酮溶液中, 然后采用透射电镜来观察。图 5-2(a)给出了惰性气体蒸发-冷凝法制备的 Bi_2Te_3 粉末 TEM 透射照片, 从图中可以看出制得的粉末形貌主要呈现出球状, 单个颗粒之间的分散较好, 粒径分布在 10~80nm。从其 SPS 烧结后块体的断口组织形貌看, 如图 5-2(b)所示, 主要呈现出层状薄片组织结构。薄片的厚度从 SEM 图中看出在 30nm 左右。这与 Bi_2Te_3 基晶体的结构特征是一致的。 Bi_2Te_3 化合物为六面体层状结构, 因此在 SPS 烧结过程中使球状的纳米颗粒转变为纳米片状结构。 Bi_2Te_3 基晶体的结构特征使其在合成过程中倾向于沿晶体基面生长, 形成薄片状晶形^[64]。在薄片之间存在着一一些团聚的球状颗粒, 以及部分条状晶粒, 如图 5-2(c)(d)所示。对于纳米尺度的粉末, 在颗粒密排状态下多个接触部位的热量集中会迅速传递到颗粒中心, 当颗粒的尺寸达到一个临界尺寸后, 可造成整个纳米颗粒的熔化, 且几个熔融状态的颗粒可融合成一个较大的熔融液滴。这种液滴在一定尺寸下因外加烧结压力并未破坏液体表面张力, 在张力作用下会保持球状如图 5-2(c)中的球状聚集体

[65]。同时，在球形液滴的周围因局部高温可能存在汽化相。由于烧结材料本身具有很高的热传导性，在烧结过程中熔化区域可发生快速凝固。因此，在一定压力和烧结温度的条件下形成的熔融液滴会保持球状而其周围的气相则导致材料的孔洞。

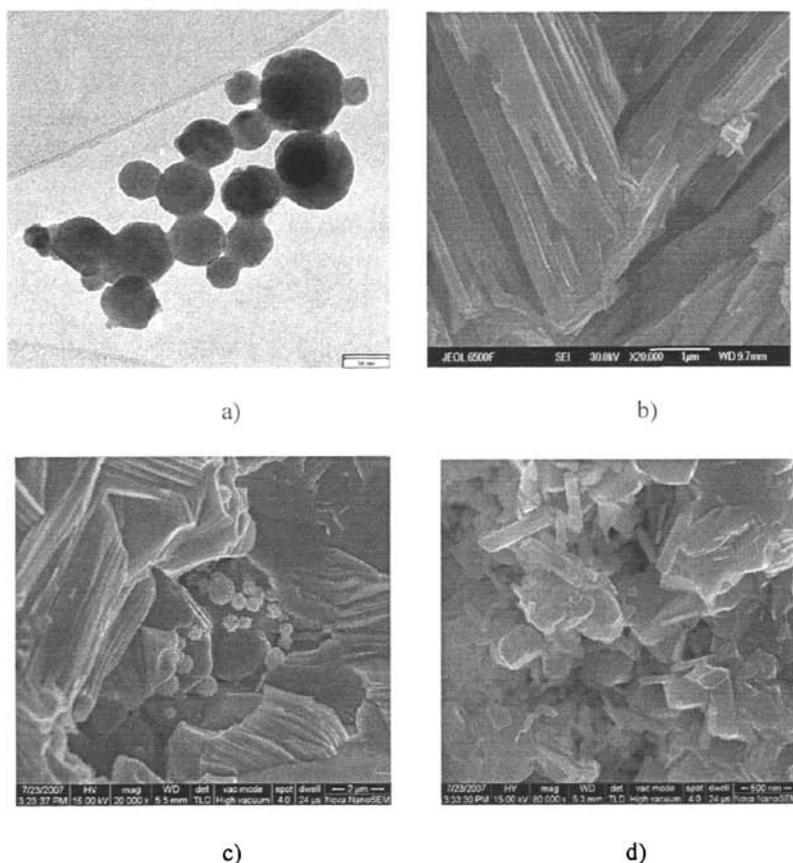


图 5-2. 惰性气体蒸发-冷凝法制备纳米粉末形貌(TEM 照片)
与 SPS 烧结后块体形貌(SEM 高分辨扫描照片)
(a)粉末 (b), (c), (d)SPS 烧结块体

Fig.5-2 TEM morphologies of powder prepared by inert-gas condensation and HSEM
morphologies of compounds fabricated by SPS
(a) powder (b), (c), (d) compounds fabricated by SPS

SPS 技术制备导电材料时具有依靠粉末颗粒自身均匀发热快速实现致密

化的特点。SPS 过程中直流脉冲电流对粉末颗粒间颈部形成及长大的作用。在 SPS 过程中烧结颈部形成的根本原因是在脉冲电流通过时, 颗粒间接触部位出现瞬时局部高温, 此区域的瞬时温度可以达到材料的熔点甚至沸点, 因此导致颗粒间接触部位熔化甚至汽化, 在压力的作用下形成粘接。另一方面, 对于大尺寸(如微米级)粉末颗粒, 从颗粒间接触表面到颗粒中心存在一个显著的温度梯度, 造成颗粒间接触区域的热量迅速传递, 熔化区域发生快速凝固而形成烧结颈组织。

与微米以上大尺寸颗粒的性质不同, 纳米颗粒的熔点随粉末粒径减小而明显降低, 与大尺寸颗粒在 SPS 过程中颗粒间接触部位发生局部熔化而形成烧结颈部的结果不同, 在一定的压力和烧结温度的条件下, 纳米颗粒可发生全部熔化, 在随后的快速冷却过程中形成致密的具有完全非晶态显微结构的纳米块体材料。

5.1.2.2 纳米合金粉末生成过程分析 当加载直流电源后, 两电极之间形成稳定的电弧, 电弧之间的温度明显升高。将固态的金属材料加热使之部分变成熔融的液态金属, 在较高的温度下, 熔融的液态金属开始气化变为金属蒸气。此时化合物中 $\text{Bi-Te}^{(1)}$ 之间的共价键和离子键, $\text{Bi-Te}^{(2)}$ 之间的共价键和 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(2)}$ 之间范德华力将断裂。由上小结所述金属蒸气中 Te 离子的比例将高于原始配比, 因此金属蒸气中 Te 离子的含量也相对增加, 如图 5-3(b)所示。金属蒸气与对流的惰性气体中的原子发生碰撞, 逐渐丧失动能, 高的过饱和蒸气由此而产生, 这就导致了金属粒子的均质形核—单分散核析出。金属粒子的均质形核的区域在熔融的液态金属(蒸发源)的上方。单分散核析出后, 核子与核子发生碰撞, 同样由于两个 Te 离子之间以范德华力相结合, 所需能量较少因此易形成富 Te 化合物, 如图 5-3(c)位置 1 所示, 而相对较少的 Te 原子则与 Bi 原子相结合形成 Bi_2Te_3 相, 成金属纳米合金粒子。这也造成最终的纳米粉末其物相与原始配比相差较大。而新形成的金属化纳米合金粒子与核子发生碰撞, 将发生进一步的长大, 最终沉积成为纳米粉末。

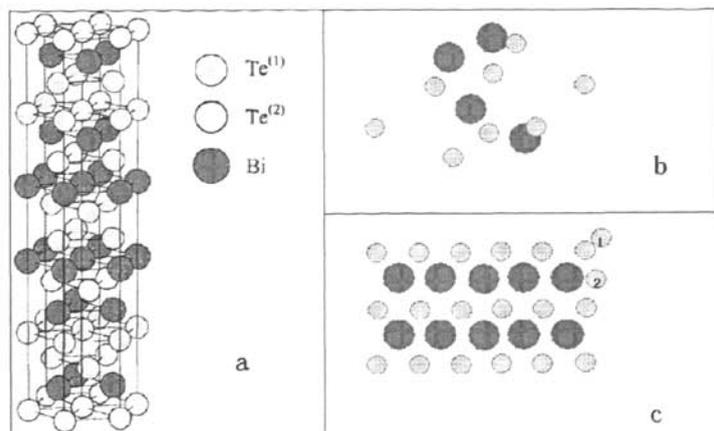


图 5-3. 惰性气体蒸发-冷凝法制备纳米粉末过程

(a)原始块体晶体结构 (b)蒸发过程中原子相对分布 (c)Te 原子结合示意图

Fig.5-3 the preparation process of nano-powder fabricated by inert-gas condensation

(a) the schematic of the Bi_2Te_3 structure (b) atom distribution in vaporization process

(c) the schematic of combine Te element

5.2 起始原料配比对制备 Bi_2Te_3 基热电材料影响

由上节所述，由于 Bi 与 Te 两元素出粉率相差较大，因此由名义成分为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{2.9}$ 为起始原料蒸发-冷凝得到的粉末各元素成份与起始成份相差较大。烧结后的块体材料也很难回到原始配比。这使得其性能难以达到应用的要求，因此我们将起始原料中 Te 的相对质量减少，而使起始原料中蒸发-冷凝难度大的元素 Bi 比例增加，得到如表 5-3 所示两种起始原料。将得到的起始原料分别放入制粉设备中，研究不同起始含量的块体对蒸发-冷凝制备纳米粉末物相组成的影响。

表 5-3. 起始原料中各元素质量比

Table.5-3 relatively quality of raw material

试样名称	Bi含量(wt.%)	Te含量(wt.%)
A	58.7	41.3
B	60.5	39.5

5.2.1 物相成分分析

图 5-4 给出了试样 A 与 B 蒸发冷凝得到粉末的 XRD 图谱。其中, 试样 A 的 XRD 衍射峰可以标定为 Bi_2Te_3 相(PDF 42-0540), 其中含有一部份单质 Te 相(PDF 36-1452), 而试样 B 的主要物相为 Bi_2Te_3 (PDF 08-0027)也含有一定的 Te 相。

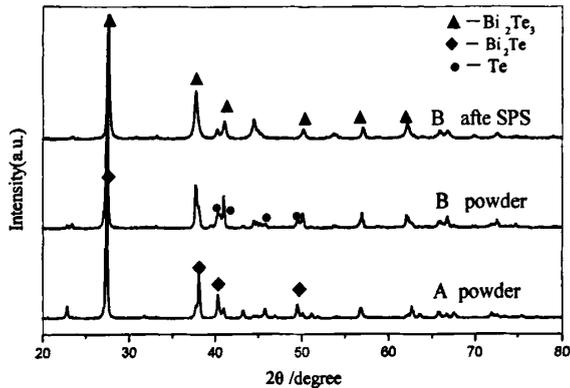


图 5-4. 试样 A 与 B 蒸发冷凝得到粉体及试样 B 烧结后块体的 XRD 图谱

Fig.5-4 XRD pattern of powder prepared by inert-gas condensation for sample A and B and materials fabricated by SPS for sample B

从试样的 X 射线荧光能谱分析也可以看出, 试样 B 经过 SPS 烧结后一部分未合成的单质粉末之间继续发生反应, 形成单一 Bi_2Te_3 。

表 5-4. 试样 A, B 蒸发冷凝得到粉体中各元素质量比

Table.5-4 relatively quality of powder prepared by inert-gas condensation

For sample A,B		
试样名称	Bi含量(wt.%)	Te含量(wt.%)
A	80	20
B	52	48

因此可以看出, 通过改变起始原料中各元素的配比, 增大出粉率小的元素含量, 使其在蒸发-冷凝过程中受到外界能量作用几率增加, 从而增加产

物中其含量。是得到理想配比产物的一条途径。

5.2.2 热电性能分析

图 5-5(a)给出试样 B 经过 SPS 烧结后试样电导率和 Seebeck 系数随温度的变化。从图中可以看出, 烧结试样的电导率在 300K~423K 温度范围内, 随温度的升高而降低, 表现出金属导电特性。可以看出采用惰性气体蒸发-冷凝法制备 Bi_2Te_3 化合物其电性能与机械合金化法有一定差别, 在相对高温区域表现出导电快速下降的特性。存在键的断裂与原子间重新结合成核并长大等一系列复杂的反应, 使其表现出与传统方法制备的块体材料性能相异。试样 Seebeck 系数 α 在测试温度范围内均为负值, 表现为 n 型传导类型。其值随温度的升高而呈现出升高的趋势。

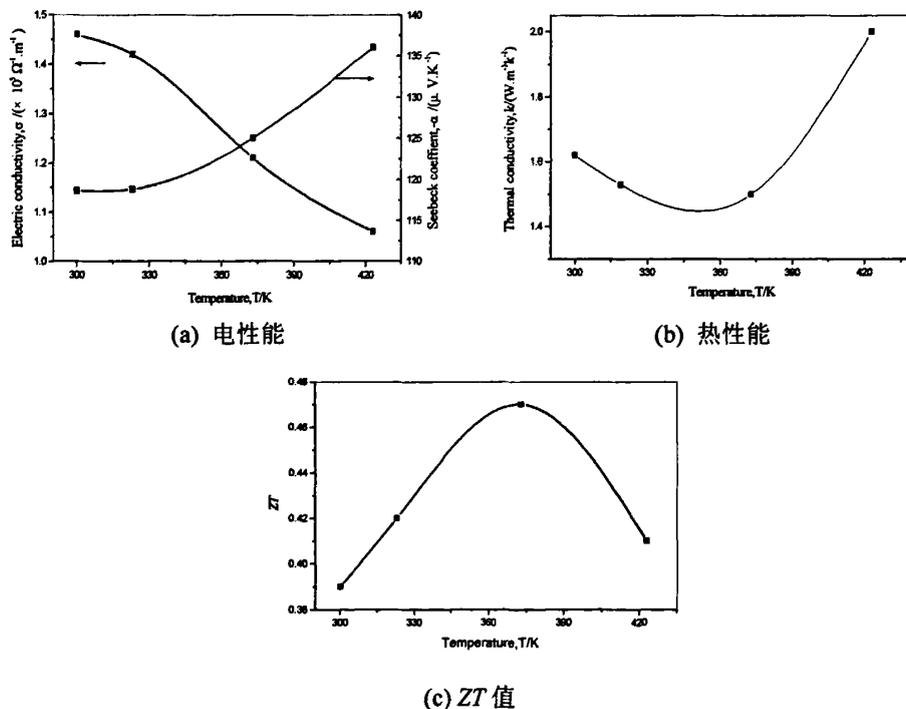


图 5-5. 试样 B 经过 SPS 烧结后热电性能

Fig.5-5 temperature dependence on thermol electric property for sample B

图 5-5(b)所示为试样 B 经过 SPS 烧结后块体热导率随温度的变化, 从图中可以看出试样热导率并未因结构纳米化而表现出很低的水平。在 373K 时达到

$1.50\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。这与惰性气体蒸发冷凝法制备纳米粉末过程中化合物生成配比难以控制，并且其键能结合不稳定有很大联系，由于生成产物中 Bi_2Te_3 粉末与传统方法制备产物键能的结合及原子位置有很大的变化，所以造成其烧结体中产生了柱状体及球状体晶型。这与 Bi_2Te_3 化合物传统层状晶体结构有一定的差异，造成其热导率要高于层状结构化合物，在一定程度上抵消了因其结构纳米化使热导率降低的部分。因此从图 5-5(c)试样 B 的 ZT 值变化中可以看出，试样 B 经过 SPS 烧结后块体 ZT 值在 373K 达到 0.47。

5.3 本章小结

通过惰性气体蒸发—冷凝法制备出 Bi_2Te_3 纳米合金粉末，结合 SPS 烧结技术制备了 Bi_2Te_3 基纳米层状结构热电材料。通过测试分析试样的物相组成、显微结构和热电性能得到主要结论：

(1) 通过惰性气体蒸发—冷凝法制备出 Bi-Te 纳米合金粉体，制得粉末的形貌主要呈现出球状。粒度分布在 10nm~80nm 之间。从其 SPS 烧结后块体的组织形貌看主要呈现出层状薄片组织结构。薄片的厚度在 30nm 左右。由于生成产物中 Bi-Te 粉末与传统方法制备产物键能的结合及原子位置有很大的变化，所以造成其烧结体中产生了柱状体及球状体晶型。

(2) 由于化合物中各元素熔沸点相差较大，因此制得的粉末各元素质量比与原始配比相差较大，通过改变起始原料中 Bi 与 Te 元素质量比，经 SPS 烧结后块体 ZT 值在 373K 达到 0.47。

(3) 通过初步探索惰性气体蒸发—冷凝法结合 SPS 工艺制备纳米层片组织结构 Bi_2Te_3 ，目前存在制备工艺稳定性差，烧结试样热电性能低等缺点，期望经过进一步探索优化制备工艺，发挥该工艺的优点，得到性能优异的器件。

结 论

本文采用多种制粉方法制备 Bi_2Te_3 基粉末, 结合放电等离子烧结技术合成了 Bi_2Te_3 基热电材料。并借助 X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线荧光能谱分析、Seebeck 系数和电导率测试仪、激光热导仪等测试手段, 系统研究了球磨时间、掺杂元素及制粉工艺对 Bi_2Te_3 基热电材料组织结构和热电性能影响规律, 得到如下结论:

(1) 通过 MM/MA-SPS 制备 Bi_2Te_3 基热电材料试样的抗弯强度达到 80MPa 左右, 并且试样可加工性也高于传统制备方法。首先将区熔法制得的棒材经不同时间机械球磨(1, 5, 10, 20, 30h)粉碎后, 没有形成其它杂相。MM 后的粉末再经过 SPS 烧结后, 块体试样的物相组成也为单相 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 。当 MM 粉体细化到一定程度, 随着球磨时间延长, 其粒度也难以进一步降低。在 300K—423K 的温度范围内测试了试样的电导率、Seebeck 系数和热导率。球磨 10h 的试样在室温时具有最低的热导率, 因此其 ZT 值高于其他样品, 在室温时达到最大值 0.995; 同时采用机械合金化(MA)方法与 SPS 相结合制备了 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金块体。球磨 2h 的试样具有最低的热导率及较高的电性能, 其 ZT 值在 323K 时为 1.16, 在 373K 达到最大值 1.23。

(2) 通过 MA-SPS 工艺制备了 n 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se,Te})_3$ 合金块体, 研究表明: 当球磨时间增加后, 合金的层片状组织明显增加, 层片的厚度减小。并且晶体生长更具有方向性。由于 Ag 元素的掺杂改变了化合物晶格缺陷能使合金电导率和热导率较未掺杂 Ag 合金大幅下降。而且研究表明 Ag 元素的掺杂对热导率的主要影响是降低了合金的载流子热导率。 $x=0.02$ 合金球磨 5h 烧结体 ZT 值在 323K 时达到 0.55。在此基础上研究了 Ag 置换分数($x=0\sim 0.05$)对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x)_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金热电性能的影响, 其中 $x=0.04$ 烧结块体试样 ZT 值在 323K 达到 0.66。对 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})_2(\text{Se}_{0.04}\text{Te}_{0.96})_3$ 合金制备工艺进一步改善以提高其热电性能, 其中干磨 5h 后再湿磨 10h 的烧结试样其 ZT 值在 323K 时为 0.69, 在 373K 时达到 0.74。

(3) 通过惰性气体蒸发-冷凝法制备 Bi_2Te_3 纳米合金粉末, 结合放电等离子烧结技术快速烧结的特点, 得到纳米层片状组织。采用名义成分为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{2.9}$ 的区熔法制备块体为原始棒材, 制得纳米粉末呈球形分布, 粒度分布在 $10\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 之间。SPS 烧结后块体的组织形貌主要呈现出层状薄片组织结构, 层片厚度在 30nm 左右。但由于化合物中各元素出粉率相差较大, 因此得到的粉末元素质量比和起始比相差较大。通过改变起始原料中元素配比, 增加出粉率低的元素相对质量含量, 得到了物相为 Bi_2Te_3 的纳米粉末。粉末经过 SPS 烧结后块体 ZT 值在 373K 达到 0.47 。

参考文献

- 1 B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams. Filled Skutterudite Antimonides: a New Class of Thermoelectric Materials. *Science*. 1996,272(5):1325-1328
- 2 F. J. Disalvo. Thermoelectric and Power Generation. *Science*. 1999,285:703-706
- 3 Y. Gene, S. Heike, D. C. Johnson. Calorimetric Study of the Nucleation of $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Prepared from Modulated Elemental Reactants. *Thermochemica Acta B*. 2002,933:1-8
- 4 S. M. Toprak, S. Christian, P. Dieter. The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb_3 . *Advanced Functional Materials*. 2004, 14(12): 1189-1196.
- 5 M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir. Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *Journal of Applied Physics*. 2005, 97(8): 044317-1-7.
- 6 田蔚. 材料物理性能. 北京航空航天大学出版社, 2001:28
- 7 沈强, 涂溶, 张联盟. 热电材料的研究进展. *硅酸盐通报*. 1998,4:23-27
- 8 J. B. Cadoff, E. Miller. *Thermoelectric Materials and Device*. Reinhold Publ Corp. 1961:36
- 9 Heikens and Ure, *thermoelectricity: science an engineering*, Interscience Publishers, New York-London,(1961):105-110.
- 10 D. -J. Yao, C. -J. Kim, G. Chen. MEMS Thermoelectric microcooler. in: *Proc. of 20th International Conference on Thermoelectrics*. IEEE, 2001:401-404
- 11 G. Chen. A. Narayanaswamy, C. Dames. Engineering nanoscale phonon and photon transport for direct energy conversion. *Superlattices and Microstructures*. 2004, 35:161-172
- 12 A. Majumdar. Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. *Science*. 2004, 303(6):777-778
- 13 C. Uher. Skutterudites: Prospective Novel Thermoelectrics. *Semicond. Semimet.* 2001,

69:139

- 14 X. C. Xuan. On the optimal design of multistage thermoelectric coolers. *Semicond Sci Technol.* 2002,17: 625-629
- 15 T. M. Tritt, G S Nolas, G A Slack, J S Cohn. Low-temperature transport properties of the filled and unfilled IrSb₃ skutterudite system, *J.Appl.Phys*, 1996 (11):8412-8415
- 16 Rowe D M, Ed. *CRC Handbook of Thermoelectric*, Boca Raton, (1995), CRC Press.
- 17 T M Tritt, G S Nolas, G A Slack, J S Cohn. Low-temperature transport properties of the filled and unfilled IrSb₃ skutterudite system, *J.Appl.Phys*, 1996 (11): 8412~8415.
- 18 D T Morelli, T Caillat, J P Fleurial. Low-temperature transport properties of p-type CoSb₃, *Physical Review B*:1995, 51(15): 9622-9627.
- 19 D.Perin, M.Chitroub, S.Scherrer, Study on the n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} doped with bromine impurity, *J.Phys. chem. Solids*, (2000)61:1687-1691
- 20 Y.Noda, M.Orihashi, I.A.Nishida, Thermoelectric properties of p-type lead telluride doped with silver or potassium, *Mater. Trans, JIM*, 39:602-605.
- 21 D.M.Rowe, V.S.Shuka, Nsavvides, Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-crystal silicon-germanium alloys, *Nature*, (1981)290:765-766
- 22 Sales B C, Mandrus D and Williams R K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science*, 1996,272,1325-1328
- 23 张忻. 填充式 CoSb₃ 基化合物的准备与热电性能研究[J], 北京工业大学工学博士学位论文, 2005
- 24 S. W. Li, R. Funahashi, I. Matsubara. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics Ca_{3-x}Sr_xCo₃O₉(x=0-1). *Ceramics International*. 2001,27:321-324
- 25 张艳峰. 放电等离子烧(SPS)制备层状钴基氧化物热电材料[J]. 北京工业大学博士学位论文, 2005,4: 2-3
- 26 I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi. Thermoelectric properties of spark plasma sintered Ca_{2.75}Ga_{0.25}Co₄O₉. *J.Appl.Phys*. 2001,90(1):462-465
- 27 张庆云. Ca₃Co₄O₉ 基热电氧化物的制备与性能研究. 北京工业大学硕士学位论文[J]. 2006,6: 41-66
- 28 W S Cho, H Lee, S W Lee. The effect of anisotropy in Co₆₆Fe₄Ni₁B₁₄Si₁₅ ribbon on the transverse incremental permeability and magnetoimpedance, *IEEE Transactions on Magnetism*, 2000, 36(5): 3442-3444.
- 29 崔教林, 赵新兵. p-型 FeSi₂/Bi₂Te₃ 梯度热电材料的优值推证与界面温度优化, 稀有金属材料与工程. 2002,31(2): 118-121.
- 30 李伟文, 赵新兵, 朱铁军. Fe-Sm-Si 热电合金的电学特性, 33(1): 51-54.
- 31 周芸, 周兆, 沈容. 机械合金化制备 β -FeSi₂ 热电材料的研究. 粉末冶金技术, 2004,22(4): 228-231.

- 32 W S Cho, K Park, Y S Yoon. Thermoelectric properties of thermoelectric modules consisted of porous FeSi₂ based compounds fabricated by pressureless sintering, *Materials Science & Engineering B*, 2000, B76(3): 200-205.
- 33 Seo J, Park K, Lee D, Lee C; 1997 *Mater. Sci. Eng. B* 49 247
- 34 Seo J, Lee C, Park K; 1998 *Mater. Sci. Eng. B* 54 135
- 35 Miura S, Sato Y, Fukuda K, Nishimura K, Ikeda K 2000; *Mater. Sci. Eng. A* 277 244
- 36 Hyun D B, Oh T S, Hwang J S, Shim J D, Kolomoets N V 1999 *Sripta Mater.* 40 49
- 37 N. Gerovac, G.J.Snyder, T.Caillat; Thermo electric Properties of n-type Polycrystalline Bi_xSb_{1-x}Te₃ Alloys, Proc. 21th International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, Californie, USA, August 2002, PP. 31-34
- 38 J: M. Simard, D. Vasilevskiy, S. Turenne; Influence of Composition and Texture on the Thermoelectric and Mechanical Properties of Extruded (Bi_xSb_{1-x})₂(Te_ySe_{1-y})₃; Proc. 22th International Conference on Thermoelectrics, PP13-18
- 39 胡建民, 信江波, 吕强, 王月媛, 荣剑英. (Sb₂Te₃)_{0.175(1-x)}(Bi₂Te₃)_{0.125(1-x)}(Sb₂Se₃)_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; 2006,9: 55(9)
- 40 Jun Jiang, Lidong Chen, Shengqiang Bai, Qin Yao, Qun Wang; Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type Bi₂(Te,Se)₃ by spark plasma sintering; *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 334-338
- 41 Hicks L D, Dresselhaus MS. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B* 1993,47,1663
- 42 Venkatasubramanian R, Siivola E and Copitts T. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001,597,597-602
- 43 Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, et al. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2005,86,06211
- 44 樊希安, 杨君友, 陈柔刚, 朱文, 鲍思前. 块体 Bi₂Te₃ 基热电材料性能优化及最新进展. *功能材料*. 2005, 36(8):1162-1169
- 45 S.Eskandarany, M.Mumoru, K.Sumiyama, et al. Plasma Activated Sintering for

- Consolidation of Mechanically Reacted TiN Powder, 粉体および粉末冶金, 1997,44(6):547~553
- 46 张东明, 傅正义. 等离子烧结(SPS)技术特点和应用, 武汉工业大学学报. 1999, 12:15-17
- 47 Wyckoff R W G. Crystal Structure [M]. Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1964.
- 48 余柏林, 祁琼, 唐新峰, 张清杰. 晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物热电性能的影响. 2005, 12: 54(12)。
- 49 S.J. Hong, B.S. Chun, Mater. Res. Bull. 38 (4) (2003) 599 - 608.
- 50 S.J. Hong, S.H. Lee, B.S. Chun, Mater. Sci. Eng. B 98 (3) (2003)232 - 238.
- 51 M. Carle, P. Pierret, C. Lahalle-gravier, S. Scherrer, H. Scherrer, J Phys. Chem. Solids 56 (2) (1995) 201 - 209.
- 52 A. Saji, S. Ampili, S.H. Yang, K.J. Ku, M. Elizabeth, J Phys. Condens. Matter 17 (19) (2005) 2873 - 2888.
- 53 Shelimova L E et al. Inorg Mater[J], 2002, 38: 790
- 54 Perrin D , Chitroub M. Scherrer Chem. Solid. 61 1687
- 55 高敏, 张景韶. D.M. ROWE. 温差电转换及其应用. 第1版, 北京: 兵器工业出版社, 1996: 1-22
- 56 T. Plecha' c' ek, J. Navra' til, J. Hora' k, J Solid State Chem. 165 (2002)35-41.
- 57 D T Morelli, T Caillat, J P Fleurial, et al. Low-temperature transport properties of p-type CoSb₃, Physical Review B:1995, 51(15): 9622-9627.
- 58 Venkatasubramanian R ,Siivola E , Colpitts T ,et al .Thin2filmthermoelectric devices with high room2temperature figures of merit [J]. Nature , 2001 , 413(6856) : 597.
- 59 卢年端, 宋晓燕, 张久兴. 惰性气体蒸发-冷凝法制备尺寸可控的纯稀土纳米粉末. 粉末冶金技术, 2007,06:007
- 60 D L Greenaway, G Harbeke. [J]. Journal of Physicsand Chemistry of Solids, 26 (10),1965 ,158521604.
- 61 D L Greenaway, G Harbeke. [J]. Solid Sta Communi2 cations, 3 (8) ,1965.
- 62 S Nakajima, et al. [J]. Journal of Physics and Chemis2 t ry of Solids, 24

- (3),1963 :4792485.
- 63 W R Bekebrede, O J Guent. [J] . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23 (7),1962 :102321025.
- 64 Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H. Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder [J]. Appl. Phys. A, 2005, 80(7): 1567.
- 65 李尔东, 宋晓艳, 张久兴. 晶态与非晶态双相结构的纯稀土纳米块体材料及其制备机制. 科学通报, 2006,20:019

攻读学位期间发表的学术论文

- 1 李佳, 张久兴, 路青梅, 张忻. 球磨时间对 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料性能的影响. 功能材料 2007 年增刊
- 2 李佳, 张久兴, 路青梅, 张忻. MA-SPS 法制备高热电性能 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 合金块体. 功能材料.(已接受)
- 3 张忻, 李佳, 路清梅, 张久兴. $(\text{Bi}_{1-y}\text{Ag}_y)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 粉体的机械合金化制备及其放电等离子烧结体的热电输运特性. 物理学报.(已接受)
- 4 卫群, 刘丹敏, 张忻, 张久兴, 李佳. 原料粒度对 CoSb_3 化合物的合成与热电性能的影响. 2006 北京国际材料周论文集:56-6

致 谢

三年的硕士生活转眼间已经过去。从三年前那个懵懂的少年进入实验室的第一刻起，我就深深的爱上了陪伴我三年的热电实验室。三年前我险些失去攻读硕士的机会，因此我要比别人更加努力完成试验，更加热爱我的实验室。

三年间，张久兴导师在学业、生活等各方面都给予了我关怀和帮助，使我顺利地完成硕士学位论文。张久兴老师对学术执着的精神以及对科研严谨的态度是我学习过程中的榜样，也对我将来的工作和生活中起到了指明灯的作用。

特别感谢路清梅老师和张忻老师，三年的共事让我感到二位不仅是我学习中的指导老师，更是在远离家乡时的兄弟姐妹，对我的生活给予了很大的帮助。使我在实验室中感到温暖。

另外功能实验室的所有老师及同学在我实验过程中都给予了我无私的帮助，尤其是李尔东、卢年端、以及已经毕业的卫群师兄，和张飞鹏、刘洪沛、张冰心同学。和你们共度的三年愉快生活是我最美好的回忆。

最后，再次向所有关心我帮助我的老师和同学表示诚挚的谢意！

李 佳

2008.4