

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0028 - 05

溶剂热合成 Bi_2Te_3 基合金的结构与电学性能^①

吉晓华^{1, 2}, 赵新兵¹, 倪华良¹, 刘晓虎¹

(1. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027;

2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 用溶剂热法合成了二元 Bi_2Te_3 和三元 $\text{Bi}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}_3$ 合金纳米粉末, 并采用热压技术制备了块状热电材料。XRD 分析结果表明: Bi-Sn-Te 三元固溶体合金可以直接通过溶剂热合成获得单相产物, 而非掺杂 Bi_2Te_3 合金需要通过热压等后热处理来实现产物的单一化; 热压过程有助于促进反应的完全和晶型的完整, 但会导致晶粒的长大。对试样电导率 σ 和 Seebeck 系数 α 的测量结果显示, Bi-Sn-Te 三元固溶体合金比二元 Bi-Te 合金具有更好的电学性能。

关键词: 热压; 溶剂热合成; Bi_2Te_3 基合金; 热电材料; 电学性能

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Structures and electric properties of Bi_2Te_3 based alloys prepared by solvothermal synthesis

Ji Xiaohua^{1, 2}, ZHAO Xinbing¹, NI Hualiang¹, LIU Xiaohu¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Binary Bi_2Te_3 and ternary $\text{Bi}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}_3$ thermoelectric samples were prepared by hot pressing from the solvothermally synthesized nanopowders. The XRD analyses show that a single-phased ternary Bi-Sn-Te alloy can be obtained directly by solvothermal synthesis. Hot pressing can facilitate the integrality of reaction and the crystalline structure, but will induce the grain growth. The measured results of electric conductivity (σ) and Seebeck coefficients (α) of the samples indicate that the ternary Bi-Sn-Te alloy has better electric properties than the binary Bi-Te alloy does.

Key words: hot pressing; solvothermal synthesis; Bi_2Te_3 based alloys; thermoelectric materials; electric properties

热电材料是将热能和电能直接相互转化的一类功能材料^[1-3], 其性能用无量纲的热电优值 $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ 来表征, 其中 α 是温差电势系数 (Seebeck 系数); σ 和 κ 分别为材料的电导率和热导率; $\alpha^2 \sigma$ 为功率因子; T 是试样的平均绝对温度。显然材料要获得高的热电优值, 除了需要具备较大的功

率因子 $\alpha^2 \sigma$ 外, 低的热导率 κ 也是非常必要的。细化晶粒是降低材料热导率, 从而提高材料热电性能的有效途径^[4, 5]。

Bi_2Te_3 化合物及其固溶体合金是研究最早也是最为成熟的热电材料之一, 其室温下最佳热电优值 $ZT \geq 1$ 。目前大多数的热电制冷元件均采用这类材

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171064); 国家 863 计划资助项目(2002AA302406)

收稿日期: 2003 - 03 - 31; 修订日期: 2003 - 06 - 02

作者简介: 吉晓华(1977 -), 女, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 赵新兵, 教授; 电话: 0571 - 87951451; E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

料^[6, 7]。 Bi_2Te_3 基热电材料的传统制备工艺是高温熔融法^[8], 但该法制备的合金晶粒粗大, 对进一步降低材料的热导率不利; 同时, 该法制备的 Bi_2Te_3 块材很容易沿解理面破化, 后续加工性能较差。机械合金化法也是制备 Bi_2Te_3 基热电材料的有效方法, 即通过反复的高能球磨导致固相反应而形成化合物或合金^[9, 10]。但该法所需周期较长, 对原材料的要求很高。因此, 开发温度低、能量低、周期短、产率高的新型制备方法是 Bi_2Te_3 基热电材料研究的目标之一。

溶剂热法是由钱逸泰等^[11, 12]在水热法的基础上发展起来的。该法由于所需反应温度低、时间短、产率高, 生成产物的纯度高、结晶度高、粒度小(常为纳米级)等优点而成为近年来无机化学与材料化学领域中的有效合成方法之一。已有研究者采用溶剂热法合成 Bi_2Te_3 基热电材料^[13, 14], 发现合成产物未生成单一的 Bi_2Te_3 化合物, 仍含有 Bi、Te 的单质相^[13]。文献[14]所制备的 Pb-Bi-Te 三元合金在烧结处理前也是 PbTe 和 Bi_2Te_3 的混合物。

本文作者研究了 Bi_2Te_3 二元及 Bi-Sn-Te 三元合金热电材料的溶剂热合成/热压处理制备技术, 以及对产物成分及晶型、晶粒大小的影响, 并对其电学性能进行了测试。

1 实验

1.1 Bi_2Te_3 二元合金(样品 1)的溶剂热合成

按摩尔比 2:3 准确称取 BiCl_3 (分析纯) 和 Te 粉(纯度 99.999%), 混合溶解于 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 并在溶液中加入适量的还原剂。将配制好的溶液搅拌后装入内衬为聚四氟乙烯的反应釜中(装填度为 80%), 并将反应釜在 180 °C 的恒温箱中保温 24h 进行合成反应。然后冷却到室温, 收集釜底的暗灰色粉末, 依次用去离子水、无水乙醇和丙酮反复清洗数次, 并将该粉末在 100 °C 下真空干燥 6h, 获得样品 1。

1.2 Bi-Sn-Te 三元合金(样品 2)的溶剂热合成

按摩尔比 1:2:4 分别称取 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯), BiCl_3 (分析纯) 和 Te 粉(纯度 99.999%), 其中过量的 Bi 和 Sn 作为 P 型重掺杂成分。混合溶解于 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 并在溶液中加入适量的还原剂。将配制好的溶液搅拌后装入内衬为聚四氟乙烯的反应釜中(装填度为 80%), 反应工艺条件同前述。收集反应生成的暗灰色粉末, 反复清洗

并干燥后, 获得样品 2。

1.3 热压处理

将溶剂热合成反应产物粉末在 HT-150 型真空热压烧结炉中进行热压烧结处理。先将炉腔抽真空至 1Pa 后充入纯度为 99.9% 的氮气至 0.2MPa 作为热压保护气氛。将炉内温度缓慢升至 400 °C, 将石墨模具内的试样在 50MPa 压力下热压 1h, 然后随炉降温。将直径 16mm, 厚约 4mm 的圆盘状热压样品切割成为 16mm × 4mm × 3mm 的矩形条状试样以进行电学性能的测试。

1.4 分析与测试

用 Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射仪($\text{CuK}_{\alpha 1}$ 射线, 波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 对溶剂热合成产物粉末和热压试样进行结构分析, 并利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸。

Seebeck 系数和电导率采用自行设计的热电材料电学性能测试装置测量。其中测量 Seebeck 系数时样品两端通过辅助加热器产生 2~5 °C 温差, 电导率采用直流四探针法测得。测量温度范围为室温至 200 °C。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 Scherrer 公式计算结果及分析

样品 1 和样品 2 热压前后的 XRD 谱分别如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可以看出, 样品 1 在溶剂热合成过程中生成了 Bi_2Te_3 , 其峰形规整尖锐, 说明结晶程度较

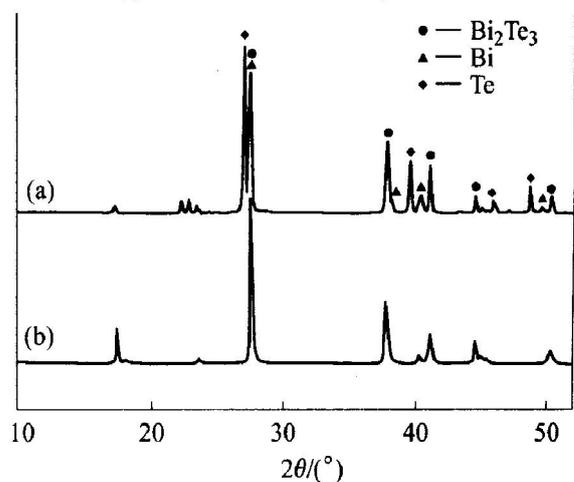


图 1 样品 1(Bi_2Te_3) 热压前后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of sample 1 (Bi_2Te_3) before and after hot pressing

(a) —Before hot pressing;

(b) —After hot pressing

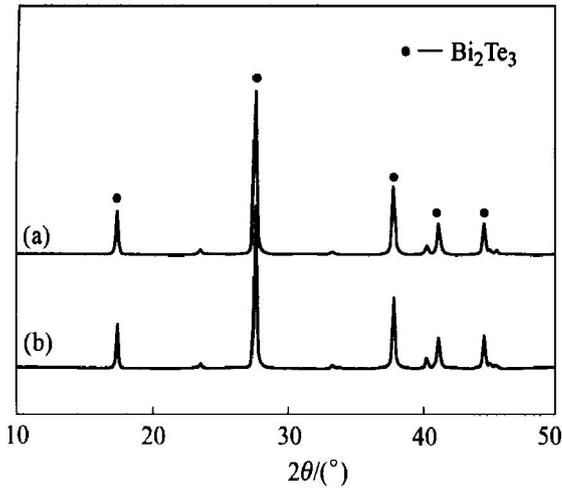


图2 样品2(Bi_xSn_{2-x}Te₃)热压前后的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of sample 2(Bi_xSn_{2-x}Te₃) before and after hot pressing

(a) —Before hot pressing;
(b) —After hot pressing

高。根据 Scherrer 公式

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中 L 为物质的平均粒径; λ 为 X 射线的波长, $\lambda = 0.154056\text{nm}$; θ 为衍射峰的 Bragg 角; β 为半峰宽; K 为 Scherrer 常数 (β 采用半高宽时, $K = 0.9$)。

选取样品的 XRD 谱中 Bi₂Te₃ 相的三强峰, 分别计算其粒径大小并取平均值, 计算出样品 1 的平均粒径约为 30nm。另外, XRD 谱中也有 Bi 和 Te 的峰存在, 表明合成产物粉末中有少量 Bi 和 Te 的单质相存在, 这与文献[13]的实验结果相似, 说明溶剂热合成 Bi₂Te₃ 的反应很难得到单一的 Bi₂Te₃ 相。由于溶剂热合成产物为粉末, 需要经过热压或冷压烧结而成块状, 这也相当于对溶剂热合成产物又进行了一次后热处理。相比无压烧结来说, 热压具有烧结温度低、时间短等优点, 可以大大提高生产效率。XRD 分析表明, 样品 1 在热压后的 XRD 谱中只存在单一的 Bi₂Te₃ 相, 且峰形更加平滑规整, 通过计算晶格参数 ($a = 0.438599\text{nm}$, $c = 3.049.884\text{nm}$) 与标准的 Bi₂Te₃ 晶格常数 ($a = 0.4385\text{nm}$, $c = 3.0483\text{nm}$) 非常接近。由此可见, 在溶剂热合成过程中, 反应进行得不够完全, 但在随后的热压过程中, 剩余的 Bi 和 Te 单质进一步反应生成 Bi₂Te₃, 而且使晶型更加完整。但经计算, 热压后颗粒平均粒径为 42nm, 比热压前增大约 1/3, 即热压过程会导致颗粒一定程度的长大。

由图 2 可以看出, 样品 2 在溶剂热合成过程中就已经生成了单一组分的 Bi₂Te₃ 晶体, 由 Scherrer

公式估算其平均粒径约为 30nm。图 2 中热压前后的 XRD 谱线非常相似, 且均符合 Bi₂Te₃ 的标准卡片, 纯度和结晶度均较高, 在衍射谱中没有出现 Sn 的单质或 SnTe 化合物等含 Sn 物质谱, 而只有单一的 Bi₂Te₃ 衍射峰。通过计算晶格参数 ($a = 0.438578\text{nm}$, $c = 3.05018\text{nm}$) 与标准的 Bi₂Te₃ 晶格常数也非常接近。但热压后计算其平均粒径约为 39nm, 表明热压亦使样品 2 颗粒长大约 1/3。由于 Sn 的性质与 Bi 较为接近, 原子半径也相差不大 ($r_{\text{Sn}} = 0.162\text{nm}$, $r_{\text{Bi}} = 0.170\text{nm}$), 故 Sn 原子很容易取代 Bi 原子的位置, 从而结合成为 Bi_{2-x}Sn_xTe₃ 形式的三元固溶体合金。根据 XRD 分析结果, 该固溶体合金具有与 Bi₂Te₃ 相同的晶体结构, 并且具有几乎相同的晶格常数。根据原子数量比计算, 形成 Bi_{1.3}Sn_{0.7}Te₃ 的固溶体合金。

2.2 样品电学性能测试结果及分析

样品 1 和样品 2 热压试样的 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 随温度变化的关系分别如图 3 和图 4 所示, 图 5 所示为两个样品的功率因子随温度变化关系。图中 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 的数值是由本文作者自行设计的计算机辅助自动测量装置实时测量和传输数据后, 经过插值计算, 又在每 10 °C 范围内求平均而来的。功率因子则为实时传输数据 Seebeck 系数 α 的平方与电导率 σ 的乘积 $\alpha^2 \sigma$, 并且在每 10 °C 范围内求得平均值。

由图 3 可以看出, 样品 1 (Bi₂Te₃) 呈 N 型, 而样品 2 (Bi_{1.3}Sn_{0.7}Te₃) 则呈 P 型。虽然非掺杂

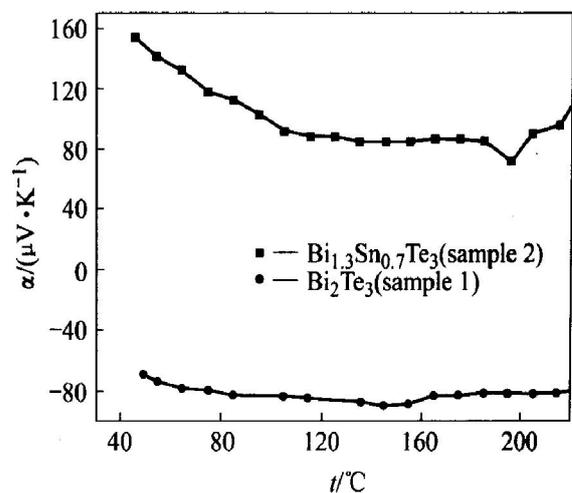


图3 样品1与样品2的 Seebeck 系数随温度变化关系

Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient for sample 1 and sample 2

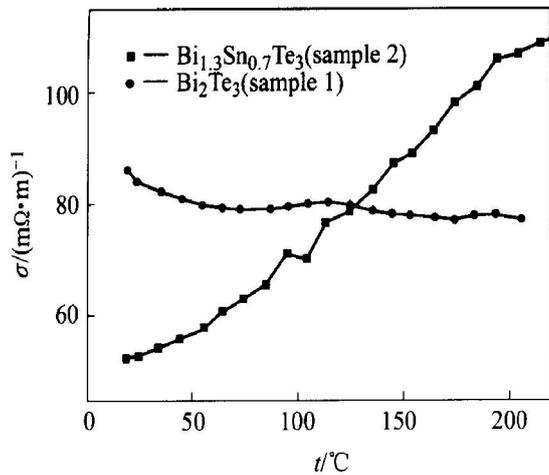


图 4 样品 1 与样品 2 的电导率随温度变化关系

Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity for sample 1 and sample 2

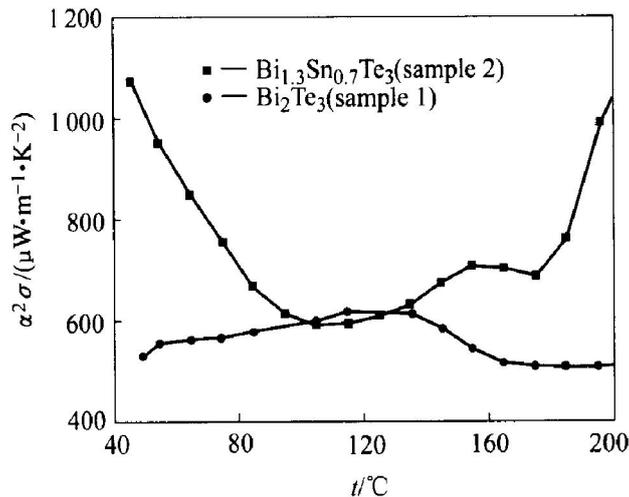


图 5 样品 1 和样品 2 的功率因子随温度变化关系

Fig. 5 Temperature dependence of power factor for sample 1 and sample 2

Bi_2Te_3 是按照化学计量比来配制的, 但由于在热压过程中, 部分 Bi 挥发而富 Te, 使样品呈现 N 型。对于样品 2, Sn 本身属于受主杂质, 同时在整个组分中 Bi 和 Sn 又略为过量, 所以样品 2 呈现 P 型特征。样品 1 的 Seebeck 系数最大值出现在 150 °C 附近, 约为 $-90\mu\text{V}/\text{K}$ (N 型)。而样品 2 的 Seebeck 系数则是先降低后升高, 最大值出现在室温附近, 约为 $160\mu\text{V}/\text{K}$ 。值得注意的是, 样品 1 的 Seebeck 系数虽然随着温度的升高略有上升和下降, 但变化幅度不大, 整体上基本持平, 说明样品 1 在较宽的温度范围内有着比较稳定的温差电势性能。这与文献 [8] 所述 Bi_2Te_3 样品 Seebeck 系数随温度升高先增大后减小的抛物线关系略有不同, 这可能是由于溶剂热合成产物颗粒较小 (纳米级) 而致使散射作用和本征激发作用都不明显的原因所致。样品 2 的 See-

beck 系数在 200 °C 以上又呈现出随温度升高趋势, 这被认为是因为三元合金比纯 Bi_2Te_3 具有更大的禁带宽度^[15], 从而使其在较高温区的热电性能得到改善。从整体上来看, $\text{Bi}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}_3$ 固溶体合金的 Seebeck 系数均比 Bi_2Te_3 的要大, 说明该三元固溶体合金较非掺杂 Bi_2Te_3 的温差电动势性能要好。

由图 4 可以看出, 从室温到 200 °C 的温度范围内, 样品 1 的电导率变化不很明显, 在室温附近数值较高, 为 $9 \times 10^4 / (\Omega \cdot \text{m})$, 随着温度的升高电导率缓慢下降。但样品 2 的电导率却随着温度的升高明显增加, 基本呈现线性增长, 在 220 °C 附近电导率达到 $1.1 \times 10^5 / (\Omega \cdot \text{m})$, 并且仍有继续升高的趋势。本文作者认为对于样品 1 来说, 作为 N 型 Bi_2Te_3 二元半导体, 在室温附近时主要靠过剩 Te 的离化杂质离子进行导电。当温度升高到杂质全部电离而本征激发还不显著时, 晶格振动对载流子的散射作用逐渐增强, 载流子迁移率随温度升高而降低, 使其导电性能下降。对于样品 2, 其为 P 型半导体, 受主杂质 Bi 和 Sn 浓度较高, 空穴浓度随着温度升高而增加, 迁移率也增大, 所以电导率也随之增大。

由于 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 的协同作用, 使得功率因子 $\alpha^2\sigma$ 随温度变化关系如图 5 所示。由图 5 可见, 样品 1 和样品 2 的功率因子分别表现为开口向下和开口向上的抛物线, 且样品 1 的功率因子在这个测量温度范围内变化不大, 电学性能较为稳定。总体来讲, $\text{Bi}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}_3$ 的功率因子高于 Bi_2Te_3 , 所以掺杂固溶体合金比非掺杂 Bi_2Te_3 具有更高的功率因子, 而且在室温附近及较高温度时表现更加明显。样品 1 (Bi_2Te_3) 的功率因子在 120 °C 附近达到最高值约为 $620\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, 而样品 2 ($\text{Bi}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}_3$) 恰好在此温度附近出现最低值约为 $590\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, 这可以用于制备适用于宽温区的叠层热电材料, 从而使材料的功率因子优化。

3 结论

1) 溶剂热合成是制备 Bi_2Te_3 基固溶体合金以及其它热电材料的有效方法。重掺杂 Bi-Sn-Te 三元固溶体合金可以直接通过溶剂热合成获得单一产物, 而非掺杂 Bi_2Te_3 需要通过热压等后热处理来实现产物的单一化。

2) 热压过程有助于促进溶剂热反应的完全和产物晶型的完整, 但会导致晶粒一定程度的长大。

3) Bi-Sr-Te 三元固溶体合金具有比 Bi-Te 合金更好的电学性能, 并可以考虑利用二者的优势互补制备较宽温区适用的叠层热电材料。

REFERENCES

- [1] Gerald M, Brian S, Jeff S. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem [J]. *Physics Today*, 1997(3): 42 - 47.
- [2] Francis J, Disalvo. Thermoelectric cooling and power generation [J]. *Science*, 1999, 285: 703 - 706.
- [3] Tritt T M. Holey and unholey semiconductors [J]. *Science*, 1999, 283(5): 804 - 805.
- [4] Rowe D M, Shukla U S, Savvides N. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine grained silicon germanium alloys [J]. *Nature*, 1981, 290: 765 - 766.
- [5] Joraide A A. Thermoelectric properties of fine grained sintered $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$ p-type solid solution [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 744 - 748.
- [6] Hvuon D B, Wang H, You B C, et al. Thermoelectric properties of the n-type 85% Bi_2Te_3 -15% Bi_2Se_3 alloys doped with SbI_3 and CuBr [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 5595 - 5600.
- [7] Melnyk G, Bauer E, Rogl P, et al. Thermoelectric properties of ternary transition metal antimonies [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 296(1): 235 - 242.
- [8] 高敏, 张景韶, Rowe D M. 温差电转换及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996.
GAO Min, ZHANG Jing-shao, Rowe D M. *The Thermoelectric Conversion and Its Applications* [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1996.
- [9] Zhao X B, Hu S H, Zhao M J, et al. Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ / polyaniline hybrids prepared by mechanical blending [J]. *Materials Letters*, 2002, 52(3): 147 - 149.
- [10] 胡淑红, 赵新兵, 朱铁军. 机械合金化法制备的 $\text{Mn}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$ 和 $\text{La}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$ 热电材料 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(4): 287 - 290.
HU Shu-hong, ZHAO Xin-bing, ZHU Tie-jun. $\text{Mn}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$ and $\text{La}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$ thermoelectric materials by mechanical alloying [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(4): 287 - 290.
- [11] 钱逸泰, 谢毅, 唐凯斌. 非氧化物纳米材料的溶剂热合成 [J]. *中国科学院院刊*, 2001(1): 26 - 28.
QIAN Yi-tai, XIE Kai, TANG Kai-bin. Solvothermal synthesis of non-oxide nanoscale materials [J]. *Journal of CAS*, 2001(1): 26 - 28.
- [12] 谢毅, 王文中, 钱逸泰, 等. 非水体系水热法制备纳米磷化铟 [J]. *科学通报*, 1996, 41(11): 997 - 1000.
XIE Yi, WANG Wen-zhong, QIAN Yi-tai, et al. Solvothermal synthesis of nanoscale InP [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(11): 997 - 1000.
- [13] Deng Y, Zhou X S, Wei G D, et al. Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi_2Te_3 powder with different morphology [J]. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 2002, 63: 2119 - 2121.
- [14] Deng Y, Zhou X S, Wei G D, et al. Low temperature preparation and transport properties of ternary Pb-Bi-Te alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 350: 271 - 274.
- [15] Kuznetsova L A, Kuznetsov V L, Rowe D M. Thermoelectric properties and crystal structure of ternary compounds in the $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ systems [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, 61(8): 1269 - 1274.

(编辑 杨幼平)