

Ga、K 双掺杂 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料的制备及热电性能

段兴凯, 胡孔刚, 丁时锋, 满达虎, 张汪年, 马明亮

(九江学院, 江西 九江 332005)

摘要: 采用真空熔炼和热压方法制备了 Ga 和 K 双掺杂 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料。XRD 结果表明, $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 块体材料的 XRD 图谱与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 XRD 图谱对应一致, 但双掺杂样品的衍射峰略微向左偏移。热压块体材料中存在明显的(001)晶面择优取向。SEM 形貌表明材料组织致密且有层状结构特征。Ga 和 K 双掺杂可使 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 在室温附近的 Seebeck 系数有一定的提高, 而双掺杂样品的电导率均得到了不同程度的提高, 其中 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的电导率得到较明显的改善。在 300~500 K 测量温度范围内, 所有双掺杂样品的热导率高于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的热导率, 在 300 K 附近双掺杂样品的 ZT 值得到提高, 其中 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品在 300 K 时 ZT 值达到 1.5。

关键词: 双掺杂; 真空熔炼; 热压; 显微结构; 热电性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0759-04

半导体热电材料是一种实现热能与电能之间相互直接转换的功能材料, 它具有尺寸小、可靠性高、无传动部件、无噪音、无污染等优点, 在各种余热废热的回收利用以及空间特殊电源等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。热电转换效率取决于热电材料的无量纲因子 ZT 值的大小, $ZT=S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率。热电材料的能量转换要求材料具有很好的电子传输特性(即高的电导率和 Seebeck 系数)以及低的热导率。 Bi_2Te_3 基合金是室温附近最有效的、并且已商业化的热电材料。近年来, 利用热压^[3-10]、放电等离子烧结(SPS)^[11-15]、高压烧结(HPS)^[16]、热挤压^[17]以及纳米复合等方法^[18,19]已经成功地制备了性能较高的 Bi_2Te_3 基热电材料。

热电性能与材料的成分密切相关, 材料成分的改变会影响晶体结构和电子结构的变化。掺杂是调控材料成分、提高热电材料的电性能及降低其热导性能的重要方法之一。当满足量子限制条件时, 通过在势垒层中掺杂施主, 电子由势垒层的导带进入阱层的导带, 将电离施主留在势垒层中, 因此在阱层中运动的电子就不会受到电离施主的散射限制, 提高了载流子的迁移率, 从而提高了材料的电导率。当前, 基于掺杂提高 Bi_2Te_3 基合金热电性能的研究已取得了一定进

展^[20-23], 但基于碱金属及 IIIA 族元素双掺杂对 Bi_2Te_3 基合金热电性能的影响仍然不是很清楚, 本研究采用真空熔炼并结合热压烧结方法制备了 Ga 和 K 双掺杂 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体热电材料, 研究了 Ga、K 双掺杂对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电性能的影响。

1 实验

Bi (99.99%), Sb (99.99%), Te (99.99%), Ga (99.99%) 和 K (99.5%) 元素粉末分别依据 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的原子比混合, 依次装入石英管并真空封装, 在 1073 K 的温度下熔炼 8 h, 在熔炼过程中保持石英管均匀缓慢转动, 随炉冷却到室温, 将熔炼得到的合金用玛瑙研钵研磨, 用孔径 50 μm 的分样筛进行筛选。将筛选后的粉末装入石墨模具中进行热压, 热压温度 703 K、压力 60 MPa、热压时间 1 h、真空度为 10^{-3} Pa。热压后获得 $\Phi 19.4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的块体样品。

采用德国布鲁克 AXS 有限公司的 D8Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相结构。样品的形貌表征使用捷克 TESCAN 公司的 Vega II LSU 型扫描电子显微镜 (SEM)。样品的 Seebeck 系数 (S) 和电导率 (σ) 采用热电性能综合测试仪 (HGTE-II 型) 在 300~500 K 范围内进行测量, 样品电学性能的测量方

收稿日期: 2014-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51161009); 江西省教育厅科技资助项目 (GJJ13722)

作者简介: 段兴凯, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 九江学院机械与材料工程学院, 江西 九江 332005, 电话: 0792-8312861, E-mail: duanxingkai@163.com

向垂直于热压方向。分别采用 LFA457 激光导热系数测量仪测试热扩散系数 (λ)、差示扫描量热仪 (Q20-DSC) 测量材料的比热容 (C_p)、阿基米德原理测量样品的密度 (D)。并用实验所测的热扩散系数、比热容和密度数据, 根据公式 $\lambda = \kappa / (DC_p)$ 计算出材料的热导率, 测量温度范围从 300~500 K, 样品热学性能的测量方向平行于热压方向。

2 结果与讨论

2.1 微结构分析

图 1 为 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体材料的 XRD 图谱。由图可知, 热压块体材料中存在明显的(00 l)晶面择优取向, 即(006)、(009)、(0015)、(0018)和(0021)衍射峰。从(006)、(1010)和(0015)的比较中可以看出, 双掺杂样品的衍射峰与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 衍射峰相比较均略微向小角度方向偏移, 这表明晶格常数变大, 因为 Ga 和 K 的原子半径均大于 Sb 的原子半径, 则衍射峰会有一定程度地向左偏移。因此, Ga 和 K 元素已经完全固溶到 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 晶体结构中, 并占据 Sb 的位置, 形成了单相固溶体合金。

图 2 是 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 块体材料的断面垂直于热压方向的 SEM 照片。图 2a $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 SEM 形貌表明材料组织致密, 结晶较好。 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 的 SEM 形貌也表明材料组织致密, 结晶较好且具有层状结构特征, 4 种块体样品的 SEM 形貌无明显差别, 热压样品 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 的密度分别为 6.39, 6.14, 6.64 和 6.03 g/cm^3 。

2.2 热电性能

图 3 是 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 的电性能与温度的关系曲线。由图 3a 可知, Ga 和 K 部分

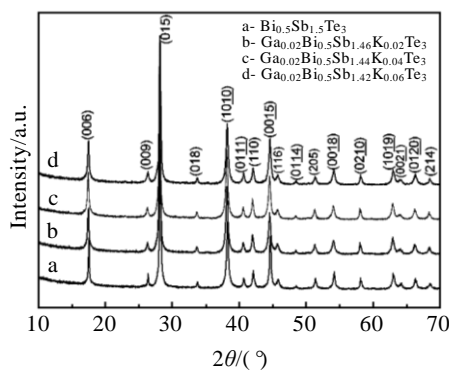


图 1 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 块体材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ bulk sample

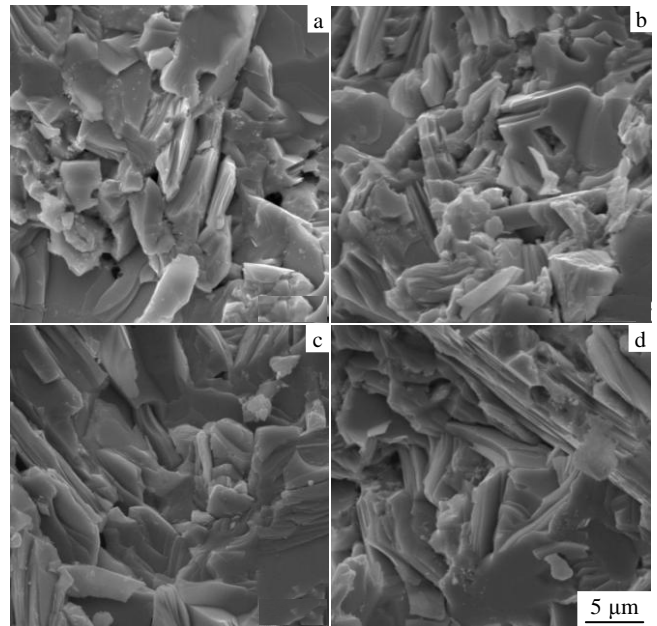


图 2 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 块体材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the bulk $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (a) and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$: (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$, and (d) $x=0.06$

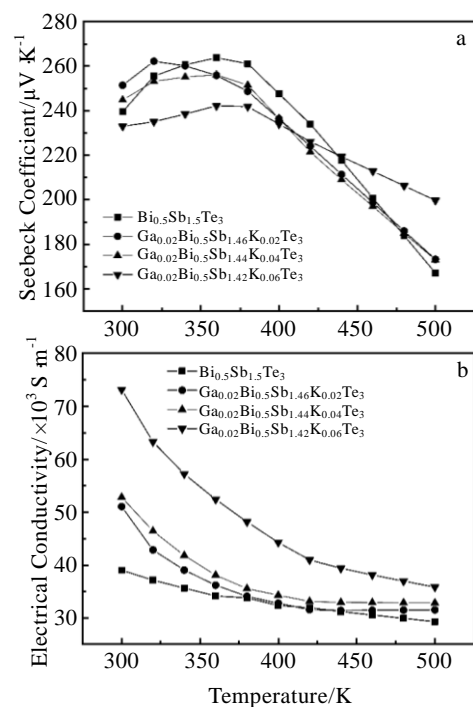


图 3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 的电学性能与温度的关系

Fig.3 Temperature dependence of electrical properties of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$: (a) seebeck coefficient and (b) electrical conductivity

替代 Sb 后, 双掺杂样品的 Seebeck 系数仍为正值, 所有的样品均表现出 P 型半导体传导特性。从整个测量温度来看, 双掺杂对提高 Seebeck 系数不是很明显, $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.46}\text{K}_{0.02}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.44}\text{K}_{0.04}\text{Te}_3$ 样品在 300 K 附近较 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 Seebeck 系数有一定的改善。另外, 双掺杂后样品的 Seebeck 系数在 500 K 附近均有所提高。由图 3b 可知, Ga 和 K 部分替代 Sb 后, 双掺杂样品的电导率均得到了不同程度的提高, 在 Ga 浓度为 0.02 不变的情况下, K 的掺杂浓度从 0.02 增加到 0.06, 在整个测量温度范围内, 电导率均逐渐增加, 其中 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的电导率得到较明显的改善, 这是因为 Ga 和 K 双掺杂优化了载流子浓度, 提高了载流子的迁移率, 从而使电导率增加。

图 4 是 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 的热导率及热电优值与温度的关系曲线。如图 4a 所示, 在整个测量温度范围内, 所有双掺杂样品的热导率均高于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的热导率, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 表现出最低的热导率数值, 除了与该样品内不规则地分布了一些微孔结构有关外, 还与双掺杂后材料的电导率增加相关联。在 Ga 掺杂浓度不变的情况下, 随着 K 掺杂浓度从 0.02 增加到 0.06, 热导率呈现出依次递增的现象。由图 4b 可知, 在 300 K 附近所有双掺杂样品的 ZT 值均得到提高, 在整个测量温度范围内, $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的

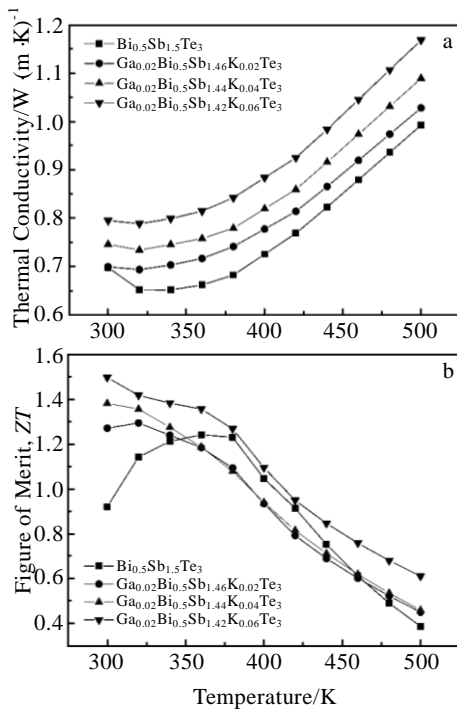


图 4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 的热导率及 ZT 值与温度的关系

Fig.4 Thermal conductivity (a) and ZT (b) dependence of temperature of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$

热电优值都高于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 ZT 值, 在 300 K 时 ZT 值达到 1.5 左右, 这主要是因为 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的电导率得到了明显地优化。考虑到样品热导率的测量方向是平行于热压方向, 已有研究表明 Bi_2Te_3 基热电材料的热导率在平行热压方向的测量值均低于垂直热压方向的测量值^[24], 当电学性能和热学性能的测量方向均垂直于热压方向时, 修正后的 ZT 值在现有的基础上都会有一定程度地减小。

3 结论

1) 采用真空熔炼结合热压方法制备了 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ 热电材料, Ga 和 K 双掺杂可使 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 在室温附近的 Seebeck 系数有一定的提高, 双掺杂样品的电导率均得到了不同程度的提高, 其中 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的电导率得到较明显的改善。

2) 在整个测量温度范围内, 所有双掺杂样品的热导率均高于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的热导率, 在 300 K 附近所有双掺杂样品的 ZT 值均得到提高。其中, $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ 样品的热电优值 ZT 高于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 ZT 值, 在 300 K 时 ZT 值达到 1.5。因此, Ga 和 K 双掺杂可以有效地提高 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料在室温附近的热电性能优值。

参考文献 References

- [1] DiSalvo F J. *Science*[J], 1999, 285(5428): 703
- [2] Bell L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457
- [3] Poudel B, Hao Q. *Science*[J], 2008, 320(5876): 634
- [4] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(143106): 1
- [5] Yang J Y, Aizawa T, Yamamoto A *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2001, 85(1): 34
- [6] Yang J Y, Chen R G, Fan X A *et al. Journal Alloys and Compounds*[J], 2006, 407(1-2): 330
- [7] Fan X A, Yang J Y, Chen R G *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2006, 39(4): 740
- [8] Li Y L, Jiang J, Xu G J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480 (2):954
- [9] Chen X Z, Liu L F, Dong Y *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(3): 201
- [10] Ma Xuyi(马旭颐), Zhang Xin(张忻), Lu Qingmei(路清梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1097
- [11] Xiu Weijie(修伟杰), Ying Pengzhan(应鹏展), Cui Jiaolin(崔教林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属

- 材料与工程[J], 2008, 37(2): 334
- [12] Chen H, Liu D W, Zhang B P *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2011, 40: 942
- [13] Jiang J, Chen L D, Bai S Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 390 (1-2): 208
- [14] Li D, Sun R R, Qin X Y. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(4): 336
- [15] Wang X L, Jiang H Y, Ren W. *Journal of Functional Materials*[J], 2009, 40(1): 40
- [16] Yu F R, Xu B, Zhang J J *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(6): 1432
- [17] André C, Vasilevskiy D, Turenne S *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(23): 235 401
- [18] Ajay S N, Zhao Y Y, Yu L G *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(3): 1203
- [19] Gothard N, Ji X, He J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(5): 054 314
- [20] Chen C, Zhang B P, Liu D W *et al.* *Intermetallics*[J], 2012, 25: 131
- [21] Cui J L, Xue H F, Xiu W J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460 (1-2): 426
- [22] Yelgel Ö C, Srivastava G P. *Physical Review B*[J], 2012, 85(12): 125 207
- [23] Duan X K, Yang J Y, Xiao C J *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2007, 40(19): 5971
- [24] Shen J J, Hu L P, Zhu T J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 124 102(99): 1
- [18] Ajay S N, Zhao Y Y, Yu L G *et al.* *Nano Letters*[J], 2012,

Preparation and Thermoelectric Properties of Ga and K Dual Doped P-Type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

Duan Xingkai, Hu Konggang, Ding Shifeng, Man Dahu, Zhang Wangnian, Ma Mingliang

(Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: Ga and K dual doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric materials were prepared by vacuum melting and hot pressing. XRD results indicate that all the characteristic peaks of the bulk $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.48-x}\text{K}_x\text{Te}_3$ can be indexed into $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, but the diffraction peaks of the dual doped samples slightly lean to the left. Hot-pressed bulk materials exhibit the (00 l) preferred orientation. SEM morphology shows that microstructure is dense and layered structure. The Seebeck coefficient of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ near the room temperature can be improved to some extent by Ga and K dual doping. The electrical conductivity of dual doped samples can be improved in different degrees, and electrical conductivity of $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ samples is improved obviously. In the whole measured temperature range of 300~500 K, the thermal conductivity of the dual doped samples is higher than that of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. ZT values of the dual doped samples are improved at near 300 K, and the ZT value of $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.42}\text{K}_{0.06}\text{Te}_3$ sample reaches 1.5 at 300 K.

Key words: dual doping; vacuum melting; hot pressing; microstructure; thermoelectric properties

Corresponding author: Duan Xingkai, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, P. R. China, Tel: 0086-792-8312861, E-mail: duanxingkai@163.com