

Ga、K双掺杂对N型Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}材料 热电性能的影响

段兴凯, 胡孔刚, 丁时锋, 满达虎, 林伟明, 金海霞

(九江学院, 江西 九江 332005)

摘要: 采用真空熔炼及热压方法制备了Ga和K双掺杂N型Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}热电材料。XRD分析结果表明, Ga和K已经完全固溶到Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}晶体结构中, 形成了单相固溶体合金。SEM分析表明, 材料组织致密且有层状结构特征。通过Ga和K部分替代Bi, 在300~500 K的大部分温度范围内, Ga和K双掺杂对提高Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}的Seebeck系数产生了积极的作用, 同时双掺杂样品的电导率也得到明显的提高。Ga和K双掺杂样品的热导率都大于未掺杂的Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}, Ga_{0.02}Bi_{1.94}K_{0.04}Te_{2.7}Se_{0.3}合金在500 K获得ZT最大值为1.05。

关键词: 双掺杂; 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)01-0236-04

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。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高的Seebeck系数和电导率, 以及低的热导率。Bi₂Te₃系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, 利用热压烧结^[1-5], 放电等离子烧结(SPS)^[6-9], 高压烧结(HPS)^[10], 热挤压^[11]以及纳米复合^[12-14]等方法制备了较高性能的Bi₂Te₃系热电材料。

热电性能与材料的成分密切相关, 材料成分的改变会影响到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传导性能的重要方法之一。当前, 通过掺杂提高Bi₂Te₃系合金热电性能的研究已取得了一定的进展^[15-18]。众所周知, 掺杂可以在一定程度上改善材料的热电性能, 利用3个价电子数的Ga代替5个价电子数的Bi, 有利于载流子浓度的优化, 从而使电导率得到进一步提高。已有的研究表明, 通过碱金属Na掺杂AgSbTe₂, 用Na替代部分Ag对材料的能带结构产生较大的影响, 可有效提高Seebeck系数^[19]。Androulakis等人研究了K以及K-Na共掺杂对PbTe的影响, K掺杂引起晶格膨胀、

Na掺杂调整费米能, 从而使态密度得到较大的提高, 对热电功率因子产生积极的影响^[20]。因此通过Ga和K双掺杂Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}材料, 有望使材料的热电性能得到优化。本实验通过Ga和K部分替代Bi, 采用真空熔炼及热压烧结方法制备了Ga和K双掺杂Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}热电材料, 研究了Ga、K双掺杂对Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}合金热电性能的影响。

1 实验

将Bi(99.99%), Te(99.99%), Se(99.99%), Ga(99.99%)和K(99.5%)元素粉末分别依据Ga_{0.02}Bi_{1.98-x}K_xTe_{2.7}Se_{0.3}(x=0.02, 0.04, 0.06)和Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}的原子百分比称重, 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, 采用孔径50 μm 的分样筛筛选。将筛选后的粉末装入石墨模具中进行热压, 热压温度673 K、压力60 MPa、热压时间1 h、真空度为10⁻³ Pa。热压后获得 $\Phi 19.4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的圆柱体样品。

采用德国布鲁克AXS有限公司的D8 Advance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)进行。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: 2014-01-19

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。采用 LFA457 激光导热系数测量仪测试热扩散系数(λ), 用差示扫描量热仪(Q20-DSC)测量材料的比热容(C_p), 用阿基米德原理测量样品的密度(D)。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。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 显微结构分析

图 1 为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体材料的 XRD 图谱。双掺杂样品的衍射峰(006), (015), (1010), (0015)特征峰与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的特征峰基本吻合, 但双掺杂样品的衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 衍射峰相比较, 均略微向左偏移。这表明 Ga 和 K 元素已经完全固溶到 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 晶体结构中, 晶格常数发生了变化, 衍射峰有一定程度的偏移, 从而形成了单相固溶体合金。图 1 中 a 谱线的衍射峰位与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 衍射峰(JCPDS 50-0954)也完全对应。

图 2 是 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体材料平行于热压方向的 SEM 照片。如图所示, 所有样品的 SEM 形貌都表明材料组织较致密, 具有明显的层状结构特征, 且层片厚度较均匀一致。

2.2 热电性能

图 3 是 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的电性能与温度的关系曲线。由图 3a 可知, Ga 和 K 部分替代 Bi 后, Seebeck 系数仍为负值, 双掺杂样品均表现出 N 型半导体传导特性。双掺杂样品的 Seebeck 系数随温度的变化起伏波动较大。在 300~500 K 的大部分温度范围内, 双掺杂对提高 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的 Seebeck 系数产生了积极的作用。这主要是因为 Ga 和 K 双掺杂后引起了载流子浓度的改变, 载流子浓度的优化使得 Seebeck 系数得到提高。由图 3b 可知, 与 Seebeck 系数变化规律不同的是, 随着温度升高, 电导率逐渐

降低。Ga 和 K 部分替代 Bi 后, 与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 相比较, 在这个测量温度范围内双掺杂样品的电导率均得到明显的提高。因为 3 个价电子数的 Ga 代替 5 个价电子数的 Bi, 优化了载流子浓度, 从而使电导率得到优化。K 的原子半径大于 Bi 的原子半径, 这样一来, K 掺杂会引起晶格膨胀, 并调整费米能, 从而使态密度得到较大的提高, 对 Seebeck 系数和电导率会产生积极的作用。在 Ga 的掺杂浓度不变的情况下, 进一步增加 K 的掺杂浓度, 当 K 浓度为 0.06 时与 K 浓度为 0.02 和 0.04 时相比较, 电导率有一定程度的降低。这是因为 K 的价电子数少于 Bi 的价电子数, 随着 K 掺杂浓度的增加, 会使 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 材料中的电子浓度减少, 从而导致电导率降低。

图 4 是 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的热导率和热电优值与温度的关系曲线。图 4a 表明了在整个测量温度范围内, 所有双掺杂样品热导率的变化规律与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 完全相同。但双掺杂样品的热导率都大于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, 在 Ga 的掺杂浓度不变的情况下, 进一步增加 K 的掺杂浓度, 热导率有明显的增加。

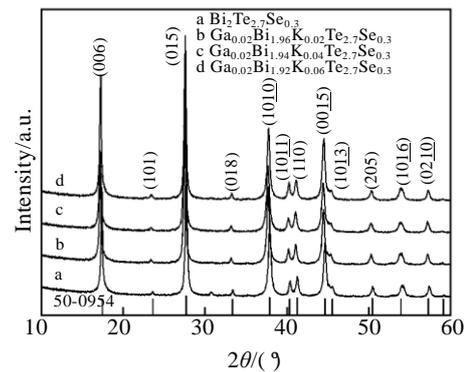


图 1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 块体材料的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sample and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ samples

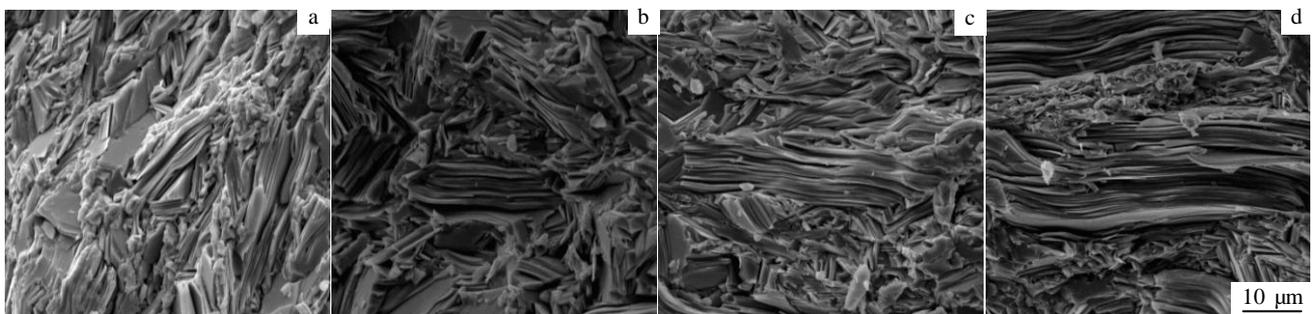


图 2 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 和 $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$)块体材料的SEM照片

Fig.2 SEM images of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (a) and $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.98-x}\text{K}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ samples: (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$, and (d) $x=0.06$

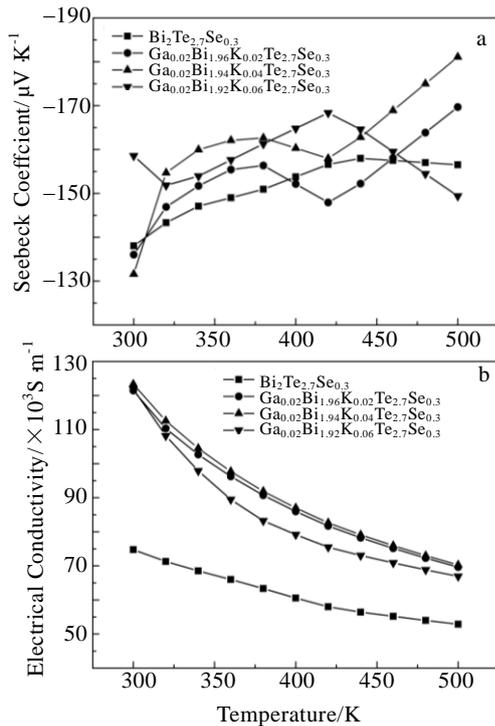


图 3 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 和 Ga_{0.02}Bi_{1.98-x}K_xTe_{2.7}Se_{0.3} 的电性能与温度的关系
Fig.3 Temperature dependence of electrical properties of Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} and Ga_{0.02}Bi_{1.98-x}K_xTe_{2.7}Se_{0.3}: (a) seebeck coefficient and (b) electric conductivity

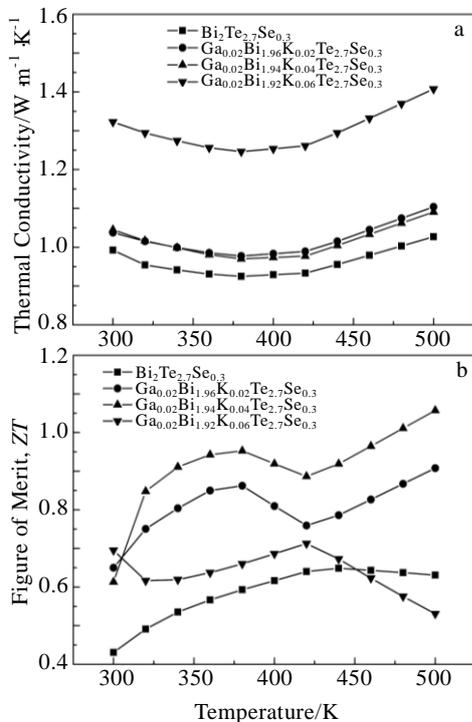


图 4 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 和 Ga_{0.02}Bi_{1.98-x}K_xTe_{2.7}Se_{0.3} 的热导率及 ZT 值与温度的关系
Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity (a) and ZT (b) for Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} and Ga_{0.02}Bi_{1.98-x}K_xTe_{2.7}Se_{0.3}

由图 4b 可以看出, 在整个测量温度范围内, Ga_{0.02}Bi_{1.96}K_{0.02}Te_{2.7}Se_{0.3} 和 Ga_{0.02}Bi_{1.94}K_{0.04}Te_{2.7}Se_{0.3} 样品的热电优值较 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 有较大幅度的提高。这是由于双掺杂后电导率和 Seebeck 系数得到优化, 而热导率增加不大。对于双掺杂样品 Ga_{0.02}Bi_{1.92}K_{0.06}Te_{2.7}Se_{0.3}, 除 500 K 附近的高温区之外, ZT 值也有所优化。双掺杂后的最大热电优值在 500 K 附近获得, 其值为 1.05, 比 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 合金提高 0.42。这主要是因为随着温度升高, Ga_{0.02}Bi_{1.94}K_{0.04}Te_{2.7}Se_{0.3} 样品的载流子浓度增加, 从而使最大热电优值向高温区移动。

3 结论

1) Ga, K 双掺杂样品的 Seebeck 系数随温度的变化起伏波动较大。在 300~500 K 的大部分温度范围内, 双掺杂样品对提高 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 的 Seebeck 系数产生了积极的作用。在整个测量温度范围内, Ga 和 K 双掺杂使电导率也得到了明显的提高。

2) Ga 和 K 部分替代 Bi 后, 双掺杂样品的热导率都大于未掺杂的 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}。Ga_{0.02}Bi_{1.96}K_{0.02}Te_{2.7}Se_{0.3} 和 Ga_{0.02}Bi_{1.94}K_{0.04}Te_{2.7}Se_{0.3} 在整个测量温度范围内的热电优值都得到提高。在 500 K 时, Ga_{0.02}Bi_{1.94}K_{0.04}Te_{2.7}Se_{0.3} 合金出现 ZT 最大值为 1.05, 比 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 合金的 ZT 值高 0.42。Ga 和 K 双掺杂能够有效提高 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 合金的热电性能。

参考文献 References

[1] Poudel B, Hao Q. *Science*[J], 2008, 320 (5876): 634
 [2] Fan X A, Yang J Y, Chen R G *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2006, 39(4): 740
 [3] Li Y L, Jiang J, Xu G J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 954
 [4] Chen X Z, Liu L F, Dong Y *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(3): 201
 [5] Xie W J, Tang X F, Yan Y G *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(10): 1
 [6] Chen H, Liu D W, Zhang B P. *J Electronic Materials*[J], 2011, 40: 942
 [7] Li D, Sun R R, Qin X Y. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(4): 336
 [8] 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
 [9] 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

- [10] Yu F R, Xu B, Zhang J J *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(6): 1432
- [11] Andr c, Vasilevskiy D, Turenne S *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(23): 235 401
- [12] Ajay S, Zhao Y Y, Yu L G *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(3): 1203
- [13] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(143106): 1
- [14] Gothard N, Ji X, He J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(5): 54 314
- [15] Chen C, Zhang B P, Liu D W. *Intermetallics*[J], 2012, 25: 131
- [16] Cui J L, Xue H F, Xiu W J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460(1-2): 426
- [17] Yelgel   C, Srivastava, G P. *Physical Review B*[J], 2012, 85(12): 125 207
- [18] Duan X K, Yang J Y, Xiao C J *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2007, 40(19): 5971
- [19] Du B L, Li H, Tang X F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 2039
- [20] John Androulakis, Iliya Todorov, Duck-Young Chung *et al.* *Phys Rev B*[J], 2010, 82(115209): 1

Effects of Ga and K Dual Doping on Thermoelectric Properties of N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Duan Xingkai, Hu Konggang, Ding Shifeng, Man Dahu, Lin Weiming, Jin Haixia

(Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: N-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thermoelectric materials with Ga and K dual doping were synthesized by vacuum melting and hot pressing. XRD results indicate that Ga and K elements have been completely dissolved into the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. The single-phase solid solution alloy has been formed. SEM results show that the bulk samples are compact with the laminated structure. Ga and K dual doping increases the Seebeck coefficient of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ through Ga and K partial substitution of Bi in the most range of 300~500 K, while the electrical conductivity of the dual doped samples is improved. The thermal conductivity of the dual doped samples is higher than that of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. The maximum ZT value reaches 1.05 at 500 K for $\text{Ga}_{0.02}\text{Bi}_{1.94}\text{K}_{0.04}\text{Te}_3\text{Se}_{0.3}$ sample.

Key words: dual doping; 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