

# 退火对高压烧结 Gd 掺杂 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 纳米晶 热电性能的影响

徐桂英<sup>1</sup>, 邹平<sup>1</sup>, 王松<sup>1</sup>, 张艳华<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 中国人民解放军装备指挥学院, 北京 102249)

**摘要:** 以 Bi 粉、Te 粉、Se 粉、 $\text{SbI}_3$  粉、Gd 粉为原料, 用高压烧结法制备了 Gd 掺杂的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料, 对制备的样品分别在 573、603、633 K 真空退火 36 h。用粉末 XRD 和 FE-SEM 研究了样品的物相及显微形貌; 在 298~473 K 范围内测定了样品的热电性能。建立了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的禁带宽度与压力和体积的近似关系式, 利用此关系式较好解释了高压烧结样品在退火前后热电性能的变化特性。研究结果表明制备的样品在退火前后均为纳米结构。高压烧结和 Gd 掺杂使样品晶胞尺寸变大, 禁带宽度减小。退火使高压烧结样品的电导率提高, 塞贝克系数增大, 热导率降低。样品于 633 K 退火 36 h 后具有较好的热电性能, 在 423 K 时其 ZT 达到最大值为 0.74。

**关键词:** n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料; 高压烧结; 退火; 热电性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0950-06

热电材料, 又称温差电材料, 是一种利用热电效应来实现热能和电能间直接转换的功能材料。材料的热电性能由无量纲指数 ZT 进行表征 ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $T$  分别是 Seebeck 系数, 电导率, 热导率, 绝对温度)<sup>[1]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金是室温下性能最好的热电材料, 其 ZT 值可达 1 左右, 现已广泛用于制冷领域<sup>[2]</sup>。由于各向异性, 通常采用 Bridgman 法和区熔法制备单晶或取向晶体<sup>[3,4]</sup>。由于相邻的 Te 原子层间以较弱的范德华力结合, 而容易沿垂直 c 轴的面发生解离, 从而给器件的制造带来不便, 造成极高的废品率。因此开发新的制备工艺, 使材料同时具有良好的热电性能和力学性能对于微型热电器件的开发和应用具有重要意义。

近年来, 采用新的方法制备  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料取得了一定的进展。例如采用高能球磨结合放电等离子体烧结 (MA+SPS) 法<sup>[5]</sup>, 熔融甩带结合放电等离子体烧结 (MS+SPS) 法<sup>[6]</sup>, 热压 (HP) 法<sup>[7,8]</sup>。上述方法制备的具有纳米结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基粉末经高温烧结或热处理后都会长大, 最后纳米结构消失, 即所报道的纳米结构都不具备高温稳定性。另外采用粉末冶金法制备热电材料的目的是用于温差发电, 其工作温度在 423~523 K 间。之前报道的研究结果其  $ZT_{\max}$  的发生温度均在室温附近, 当温度升高到 423~523 K 时, 其 ZT 值急剧下降, 仅为 0.45 左右, 因此对用于温差发

电有致命不足。目前, 采用高压烧结法制备 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的报道仅限于对经过机械合金化合成的纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米粉的研究<sup>[9]</sup>, 对其它方法制备的原料或该系列其它组成材料的研究还鲜见报道。所谓高压烧结就是对材料施加所需的高压和高温, 并持续烧结所需的时间, 从而达到将物料烧结的目的。本实验采用真空合成制备稀土 Gd 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  粉末, 采用高压烧结法制备块体样品。系统研究了不同的退火温度对材料的显微结构和热电性能的影响, 以期提高材料  $ZT_{\max}$  的发生温度, 从而制备出可用于温差发电的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料。

## 1 实验

以 Bi(99.99%), Te(99.99%), Se(99.99%),  $\text{SbI}_3$ (99.99%), Gd(99.9%) 为起始原料 (均为粉末), 按照  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + 0.12\% \text{SbI}_3 + 0.12\% \text{Gd}$  (质量分数) 称量, 将称好的原料在玛瑙研钵中混合均匀, 在真空下合成块体材料, 然后将其破碎成粉末并装入叶腊石模具, 采用国产六面顶油压机进行高压烧结成型。高压烧结条件: 烧结温度 673 K, 压力 6 GPa, 恒温烧结 1 min, 恒温、恒压结束后在 1 min 内冷却至接近室温。将制备好的块体按 3 mm × 3 mm × 15 mm 线切割成条状, 在真空下退火。退火温度分别设为 573、603、633 K,

收稿日期: 2014-04-21

作者简介: 徐桂英, 女, 1962 年生, 博士, 教授, 北京科技大学材料学院核能与新能源系统材料研究所, 北京市新能源材料重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62333516, E-mail: xugy@mater.ustb.edu.cn

保温 36 h，保温结束后随炉冷却至室温。为方便起见，将真空合成、高压烧结和上述 3 个退火后的样品分别简记为 BTS-0、BTS-1、BTS-2、BTS-3 和 BTS-4。

采用(D/max 2500)粉末 X 射线衍射分析仪(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ )对样品的物相进行标定,用硅标样校准后计算样品的晶格常数。采用(JSM-7001F)场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的显微组织形貌。电导率  $\sigma$  用标准四探针法在氩气保护气氛下测定。在温差  $\Delta T$  为 1~4  $^{\circ}\text{C}$  下,测定试样的温差热电动势  $\Delta E$ ,根据  $\Delta E$ - $\Delta T$  关系曲线的斜率确定 Seebeck 系数  $\alpha$ 。热导率  $\kappa$  根据实测的比热容  $c_p$ 、热扩散系数  $\lambda$  及密度  $d$ ,根据  $\kappa=c_p\lambda d$  计算。 $\lambda$  用 Netzsch LFA-427 型激光热导仪测得, $c_p$  用 DSC-404 型微分扫描量热仪测得,密度  $d$  用阿基米德原理采用排水法测得。室温霍尔系数  $R_H$ ,载流子浓度  $n$ ,载流子迁移率  $\mu$  在 PPMS-9T 系统上测量得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相与形貌分析

图 1 是 BTS-0、BTS-1、BTS-2、BTS-3 和 BTS-4 样品的粉末 XRD 图谱。与标准卡片(PDF#50-0954)比对发现,样品的衍射峰与 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 的标准衍射峰峰位吻合,略微向高角度方向偏移,说明制备的样品的主晶相就是 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>,并且未发现 Gd 的衍射峰,说明 Gd 已进入基体的晶格,实现了掺杂的目的。此外,从图 1 还可看到,高压烧结前样品的衍射峰尖锐,而高压烧结及退火后所有样品的各衍射峰明显宽化。根据(015)和(1010)衍射峰的数据,计算了高压烧结及退火后样品的晶格常数,结果列于表 1,其中还列出了标准 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 的参数。从表 1 可知采用高压烧结法制备样品的晶格常数  $a$  减小,而  $c$  有所增大,并导致其晶胞尺寸略有增大,说明高压烧结产生了晶格畸变。退火后,随着退火温度升高, $a$  基本不变,而  $c$  明显减小,并导致晶胞尺寸较退火前明显变小。

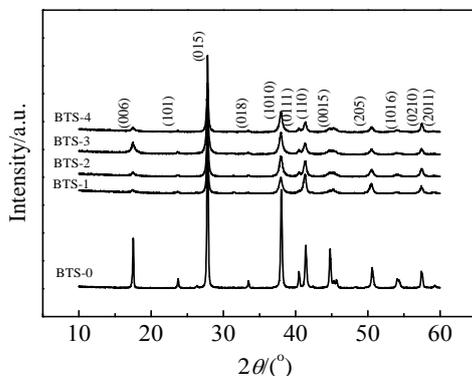


图 1 样品 BTS-0、BTS-1、BTS-2、BTS-3、BTS-4 的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of BTS-0, BTS-1, BTS-2, BTS-3, and BTS-4

表 1 各组样品的晶格常数

Table 1 Lattice constants of samples

Sample	$a=b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	Volume/ $\text{nm}^3$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.7</sub> Se <sub>0.3</sub>	0.4374	3.0424	0.5040
BTS-1	0.4368	3.0599	0.5056
BTS-2	0.4352	3.0412	0.4988
BTS-3	0.4355	3.0432	0.4998
BTS-4	0.4349	3.0513	0.4997

原因在于 Gd<sup>3+</sup>的离子半径为 0.094 nm,较 Bi<sup>3+</sup>(0.096 nm)小,因此在常压下掺杂 Gd 后样品的晶胞尺寸应该是减小的,但经过高压烧结后,由于超高压力的作用,较小离子半径的 Gd<sup>3+</sup>成为晶格畸变的发源地,进一步诱导了晶格畸变的产生和长大,从而导致了高压烧结样品晶胞尺寸变大,这恰恰说明了微量的 Gd 掺杂和高压对 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 晶体结构的作用。而退火后其晶胞尺寸减小,也恰恰说明 Gd<sup>3+</sup>确实进入了 Bi<sup>3+</sup>的晶格位(Te<sup>2-</sup>的离子半径为 0.221 nm)。

图 2a 是样品 BTS-0 的 FE-SEM 照片,图 2b 是其局部放大照片。从图中可看到采用真空合成的粉末为层片状结构,晶粒尺寸 1~5  $\mu\text{m}$ 。图 2c 和 2d 分别是样品 BTS-1 和 BTS-4 的 FE-SEM 照片。从图中可看到采用高压烧结法制备的样品由 50 nm 以下的细小晶粒组成。当样品于 633 K 退火后晶粒虽然长大,但晶粒尺寸仍然小于 100 nm,这与 XRD 衍射峰宽化的结果相一致。即采用高压烧结法能制备出具有纳米结构的样品,且经长时间高温退火后仍保持纳米结构,说明高压烧结所形成的纳米晶具有高温稳定性。纳米晶形成的机理是:高压烧结的冷却速率很高(>600 k/min),因此过冷度很大。过冷度越大,晶体的临界形核半径越

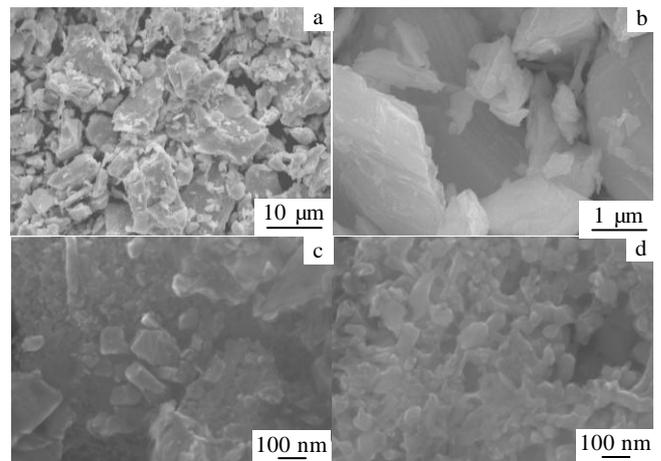


图 2 样品的 FE-SEM 照片

Fig.2 FE-SEM of samples: (a, b) BTS-0, (c) BTS-1, and (d) BTS-4

小，形核速率越大，其结果就是在短时间内促使大量细小的纳米晶核在部分熔化区域形成，同时持续的高压抑制了离子或原子的迁移，限制了晶核的临界形核半径，也使晶粒的生长速率大为降低<sup>[10]</sup>，最后得到纳米晶。

## 2.2 样品热电性能分析

### 2.2.1 电输运特性

图 3 是退火前后样品的电导率  $\sigma$  随温度 ( $T$ ) 变化的曲线图。首先可见高压烧结样品及退火样品的电导率均随温度升高而逐渐减小，表现为金属的传输特性。其次，高压烧结制备的样品的电导率比文献[11]报道的采用热压烧结制备的同组分样品的电导率低，其室温电导率随退火温度升高而呈增大趋势，并经 633 K 退火 36 h 后电导率最高。根据电导率公式：

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

其中， $\sigma$  是电导率， $n$  是载流子浓度， $e$  和  $\mu$  分别是电子电量和载流子迁移率。可知， $\sigma$  与  $n$  和  $\mu$  的乘积成正比。

表 2 给出了高压烧结样品退火前后室温载流子浓度和迁移率的变化。可见高压样品的载流子浓度比热压样品<sup>[11]</sup>和退火后样品高很多，为  $2.80 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，而其载流子的迁移率则低很多，为  $22.69 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 。

主要原因分析如下：首先，根据  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  禁带宽度与温度的关系式<sup>[1]</sup>：

$$E_g = 0.13 - 0.95 \times 10^{-5}(T - 293) \quad (2)$$

由式 (2) 可知  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的禁带宽度随温度的升高而下降。假设理想气体状态方程：

$$PV = nRT \quad (3)$$

其中， $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $R$ 、 $T$  分别代表压力、体积、摩尔数、气体常数和温度，仍然适用于固体，并将其代入方程 (2)，则得到禁带宽度与压力、体积和摩尔数的关系式：

$$E_g = 0.13 - 0.95 \times 10^{-5} \left( \frac{PV}{nR} - 293 \right) \quad (4)$$

从式 (4) 可见  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的禁带宽度同时受其压力、体积和摩尔数的影响。假设加压和退火过程中材料的摩尔数保持恒定，并对式 (4) 两边求导得到：

$$dE_g = - \frac{0.95 \times 10^{-5}}{nR} (dP + dV) \quad (5)$$

对于退火过程，由于是在等压下进行，即  $dP=0$ ，将其代入上式，得到：

$$dE_g = - \frac{0.95 \times 10^{-5}}{nR} dV \quad (6)$$

即其禁带宽度只与体积有关，二者成反比关系。根据载流子浓度与禁带宽度关系式<sup>[12]</sup>：

$$np = 4(2\pi kT/h^2)^{3/2} (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/kT} \quad (7)$$

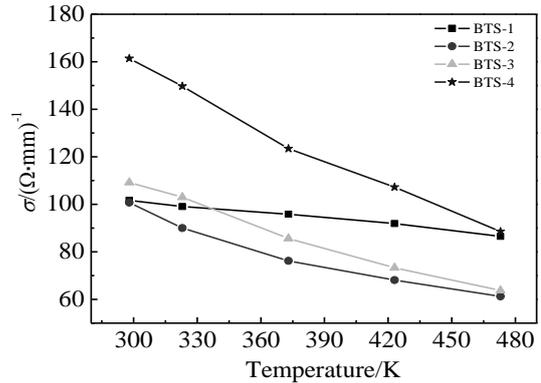


图 3 退火前后样品电导率随温度的变化

Fig.3 Temperature dependence of electric conductivity in samples before and after annealing

表 2 退火前后样品的载流子浓度和迁移率

Table 2 Carrier concentration and carrier mobility of samples before and after annealing

Sample	Hall coefficient / $\text{cm}^3 \text{ C}^{-1}$	Carrier concentration / $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	Carrier mobility / $\text{cm}^2 (\text{V.s})^{-1}$
BTS-1	-0.22	2.80	22.69
BTS-4	-0.53	1.19	84.72

其中， $n$  为电子浓度， $p$  为空穴浓度， $k$  为波尔兹曼常数， $\hbar = h/2\pi$ ， $h$  为普朗克常数， $T$  为热力学温度， $m_e$  为电子质量， $m_h$  为空穴质量， $E_g$  为禁带宽度。可知载流子浓度与其禁带宽度成反比。据表 1，高压样品随压力增加 ( $dP > 0$ ) 其晶胞尺寸增大，即  $dV > 0$ ，因此根据公式 (6) 其禁带宽度变窄，进而根据公式 (7) 其载流子浓度增加，与表 2 一致。其次，由于稀土 Gd 的电负性为 1.11，而 Bi 和 Te 分别为 2.02 和 2.01，因此纯净的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  应该接近于共价化合物，但 Gd 的电负性远小于 Te，因此 Gd 的替位掺杂使其从原来的共价键结构变为具有一定离子成分的共价键，也促使其经高压烧结后禁带宽度变窄，载流子浓度增大，而引起强烈的载流子散射，最终使其迁移率大大下降。第三，高压烧结是在极短的时间内完成，晶粒尺寸为纳米级，因此晶界散射较强<sup>[13]</sup>，同时由于存在大量的残余应力也增强了对载流子的散射，因此载流子的迁移率较低。以上 3 因素综合作用的结果使高压烧结样品的电导率表现出类似于金属的传导特征，即其电导率对随温度升高而增强的本征激发不敏感，并没有表现出常规半导体的电导率随温度升高本征激发增加而引起电导率升高的变化规律。与之相反，一直由较低的

载流子迁移率所左右，而造成其电导率随温度上升而下降的变化规律。

对于退火后样品，首先，据表 1 由于其晶胞尺寸变小，根据式 (6) 其禁带宽度变宽，这与 Gd 掺杂、引起共价键中离子键成分增加而导致禁带宽度增加（常压下）一致，因此其载流子浓度降低。其次退火样品由于有较长的保温时间，晶粒发育充分，样品中气孔及缺陷减少，从而对载流子的散射也减少，因此，载流子迁移率有所提高成为必然。从图 3 还可看到，样品在 573 和 603 K 退火 36 h 后电导率在较高温度下均低于未退火的样品。据表 1，经 573 K 退火后样品的晶胞尺寸最小，即禁带宽度最大，因此其载流子浓度相对较低；经 603 K 退火后虽然其晶胞尺寸与经 633 K 退火后样品的晶胞尺寸接近，但由于退火温度较低，退火后样品的晶粒尺寸相对较小，即晶界散射仍然较强，因此可以认为经这 2 个温度退火后样品载流子的迁移率较低，或者说随退火温度提高，晶粒尺寸增大，对载流子的散射降低，即其迁移率有所提高，这 2 种因素综合作用的最后结果使退火样品的电导率随退火温度的提高而上升，并大大超过退火前样品的电导率。

图 4 给出了退火前后样品的 Seebeck 系数 ( $\alpha$ ) 随温度 ( $T$ ) 的变化。从图中可知，首先 BTS-1、BTS-2、BTS-3 和 BTS-4 的塞贝克系数均为负值，说明制备的样品为 n 型半导体。其次，所有样品的室温塞贝克系数的绝对值最小。除样品 BTS-2 外（其塞贝克系数的绝对值先随温度升高而后缓慢下降），其它样品塞贝克系数的绝对值呈现随温度的升高而逐渐增大的趋势，并且在 298~373 K 范围内均可近似看做随温度呈线性变化的规律。

根据公式<sup>[14]</sup>：

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2}{e \cdot E_F} T \tag{8}$$

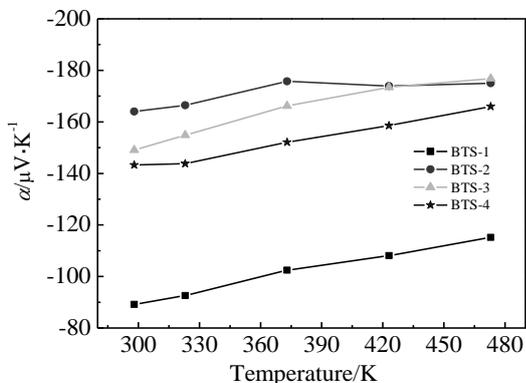


图 4 退火前后样品塞贝克系数随温度的变化

Fig.4 Temperature dependence of seebeck coefficient in samples before and after annealing

可求出低温段各样品的费米能，分别为：0.59、0.63、0.51 和 0.70 eV。即随退火温度提高样品的费米能级大致呈升高的趋势，这与其禁带宽度增大的变化规律是一致的。其三，退火样品的塞贝克系数的绝对值均高于未退火样品的塞贝克系数的绝对值。其原因在于由于禁带宽度增大导致其载流子浓度降低，根据公式<sup>[15]</sup>：

$$\alpha_{\pm} = \pm \frac{k_B}{e} \left[ s_{\pm} + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m_{\pm}^* k_B T)^{3/2}}{n_{\pm} h^3} \right] \tag{9}$$

即材料的塞贝克系数与散射因子  $s$  成正比，与载流子浓度成反比，因此退火大大提高了样品的塞贝克系数。此外，样品的塞贝克系数随着退火温度的升高而减小，这可能是因为随着退火温度升高，样品的晶粒略有长大，晶界散射、缺陷散射减小所致。最后，样品在 593 K 退火 36 h 后其塞贝克系数在 473 K 取得最大值为 175  $\mu\text{V/K}$ 。

通过公式  $p=\alpha^2\sigma$  计算了样品的功率因子如图 5 所示。从图 5 可以看出采用高压烧结制备的样品其功率因子随温度升高而增大，在 473 K 时取得最大值为 1.15  $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ 。样品于 603 K 退火 36 h 后功率因子随温度升高先增大然后减小，在 323 K 时取得最大值为 2.47  $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ ，而样品于 573 K 和 633 K 退火 36 h 后功率因子均随温度升高而减小。样品于 633 K 退火 36 h 后在室温下取得最大值为 3.31  $\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$ 。由此可知采用高压烧结制备的 n 型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料于 633 K 退火 36 h 后可获得较好的电输运性能。

### 2.2.2 热传导特性

热电材料的热导率主要由电子热导率( $\kappa_e$ )和晶格热导率( $\kappa_{ph}$ )组成，其中电子热导率又由电导热导率( $\kappa_p$ )和双极扩散热导率( $\kappa_{bip}$ )两部分组成，即  $\kappa=\kappa_e+\kappa_{ph}=\kappa_p+\kappa_{bip}+\kappa_{ph}$ 。电导热导率  $\kappa_p$  可根据 Wiedemann-Franz 理论由公式  $\kappa_p=L\sigma T$  计算得到。 $L$  为洛伦兹常数，对于半导

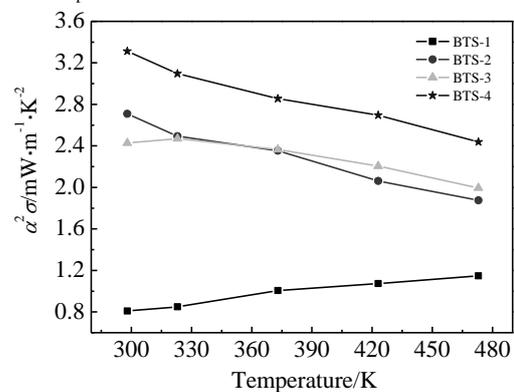


图 5 退火前后样品功率因子随温度的变化

Fig.5 Temperature dependence of power factor in samples before and after annealing

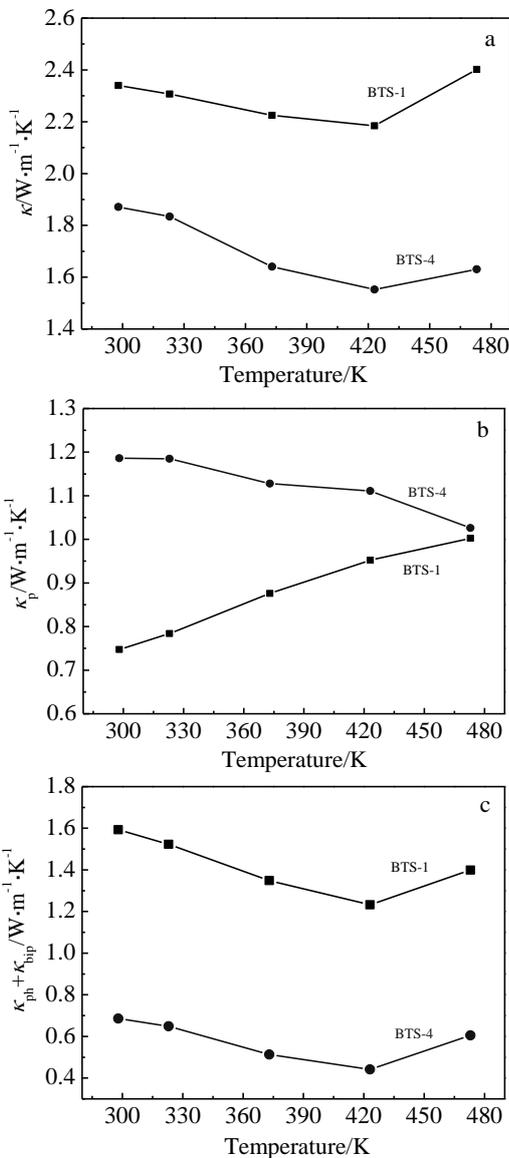


图 6 BTS-1 和 BTS-4 的热导率随 T 变化图

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity in BTS-1 and BTS-4: (a)  $\kappa$ , (b)  $\kappa_{ph}$ , and (c)  $\kappa_{ph}+\kappa_{bip}$

体材料,  $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ,  $\sigma$  是电导率,  $T$  是绝对温度。图 6 是样品 BTS-1 和 BTS-4 的  $\kappa$ 、 $\kappa_{ph}$ 、 $\kappa_{ph}+\kappa_{bip}$  随温度  $T$  变化的曲线图。从图 6a 中可以看出, 随温度升高, 样品 BTS-1 和 BTS-4 的  $\kappa$  先降低, 在 423 K 时最小, 分别为 2.18 和 1.55 W/m K。当温度高于 423 K 时, 热导率又开始升高。这是因为当温度较低时随着温度升高, 晶格振动加剧, 声子散射增强, 因此晶格热导率  $\kappa_{ph}$  降低, 样品的总热导率  $\kappa$  随之降低。当温度高于 423 K 时, 在本征激发的作用下载流子浓度增加,

双极扩散的影响加剧,  $\kappa_{ph}$  增大, 因此热导率  $\kappa$  又开始增大。从图 6b 中可以看出, 高压制备的样品的  $\kappa_{ph}$  随温度升高而增大, 样品在 633 K 退火 36 h 后  $\kappa_{ph}$  随温度升高而减小, 473 K 时达到最小值, 为 1.02 W/m K。这主要是由于退火前样品的禁带宽度窄, 载流子浓度非常高, 使各类散射对载流子热导的作用都相对较小, 即表现为随温度升高而升高; 退火后样品的禁带宽度增大, 载流子浓度大大下降, 迁移率较高, 而随温度升高各类散射对迁移率的作用越来越大, 最终使其随温度升高而缓慢下降。从图 6c 中可以看出, 退火前后样品的  $\kappa_{ph}+\kappa_{bip}$  随温度升高先降低, 在 423 K 时最小, 分别为 1.23 和 0.60 W/m K。当温度高于 423 K 时,  $\kappa_{ph}+\kappa_{bip}$  随温度升高而增大, 并且退火后样品的双极扩散热导远低于高压样品。原因是当温度高于 423K 时, 本征激发使载流子浓度增大,  $\kappa_{bip}$  随温度升高而增大; 而且由于高压烧结产生了大量的晶格缺陷, 使得所产生的反位缺陷也增多, 即其本身所携带的空穴数量也远大于退火后样品, 所以其双极扩散热导较高。同时由于退火后禁带宽度增大的结果使双极扩散大大降低, 说明较大的禁带宽度有利于降低材料的  $\kappa_{bip}$ 。最后综合作用的结果是退火后样品的热导率  $\kappa$  大大降低。

2.2.3 热电优值 ZT

图 7 为样品 BTS-1 和 BTS-4 的 ZT 值随温度变化的曲线图。从图中可看出采用高压烧结法制备的样品的 ZT 值随温度升高而增大, 在 473 K 时达到最大值, 为 0.23; 样品在 633 K 退火 36 h 后的 ZT 值随温度升高先增大后减小, 在 423 K 时达到最大值, 为 0.74, 较目前已报道的该系列热电材料在相同温度的 ZT 值大大提高。

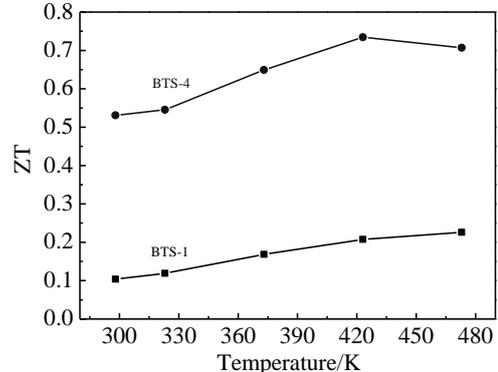


图 7 BTS-1 和 BTS-4 的 ZT 随 T 变化图

Fig.7 Temperature dependence of ZT in BTS-1 and BTS-4

3 结 论

1) 采用真空合成和高压烧结能得到具有高温稳定性的 Gd 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米晶热电材料。

2) 建立了其禁带宽度与体积和压力的近似关系式, 利用该关系式很好地解释了退火前后高压烧结样品热电性能的变化特性。

3) 高压烧结使样品的晶胞体积增大, 进而使其禁带宽度减小, 载流子浓度增大。

4) 退火能使高压烧结样品的电导率, 塞贝克系数和功率因子都大大提高。同时由于退火后禁带宽度增大, 其本征激发难度加大使其双极扩散热导率大大下降, 从而使其综合热导率大大下降, 最终使其 ZT 值大大提高, 即经过 633 K 退火 36 h 后样品在 423 K 时其  $ZT_{\max}$  达到 0.74, 即提高了  $ZT_{\max}$  发生的温度, 使其高温 ZT 值大大提高, 为应用于高温温差发电创造了条件。

#### 参考文献 References

- [1] Rowe D M. Translated by Gao Ming(高敏) *et al.* *Conversion and Application of Thermoelectric Material*(温差电转换及其应用)[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1996
- [2] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 63(23): 3230
- [3] Ferhat M, Brun G, Tedenac J C *et al.* *J Cryst Growth*[J], 1996, 167(1-2): 122
- [4] Jiang Jun(蒋俊), Li Yali(李亚丽), Xu Gaojie(许高杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 404
- [5] Zhao L D, Zhang B P, Li J F *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2008, 10(5): 651
- [6] Tang X F, Xie W J, Li H *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2007, 90(1): 012 102
- [7] Ge Qingyan(葛庆艳), Ren Pan(任攀), Li Xing(李兴) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 327
- [8] Ren Pan(任攀), Ge Qingyan(葛庆艳), Xu Guiying(徐桂英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 322
- [9] Yu F R, Xu B, Zhang J J *et al.* *Mater Res Bull*[J], 2012, 47(6): 1432
- [10] Xu G Y, Niu S T, Wu X F. *J Appl Phys*[J], 2012, 112(7): 073
- [11] Ren Pan(任攀), Wu Ronggui(吴荣归), Zhang Yanhua(张艳华) *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2010, 28(2): 279
- [12] Dugdale J S. Translated by Zhu Daokang(朱道康) *et al.* *The Electrical Properties of Metals and Alloys*(金属和合金的电学性质)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988
- [13] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y *et al.* *Adv Mater*[J], 2007, 19(8): 1043
- [14] Qiu B, Ruan X. *Phys Rev B*[J], 2009, 80(16): 165 203
- [15] Kim D H, Mitani T. *J Alloy Compd*[J], 2005, 399(1-2): 14

## Effects of Annealing Temperature on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Doped with Gd Fabricated by High Pressure Sintering

Xu Guiying<sup>1</sup>, Zou Ping<sup>1</sup>, Wang Song<sup>1</sup>, Zhang Yanhua<sup>2</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Academy of Equipment Command and Technology, Beijing 102249, China)

**Abstract:** With pure metal Bi, Te, Se,  $\text{SbI}_3$  and Gd powder as raw materials, n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  doped with Gd were fabricated by a high pressure sintering method and then annealed for 36 h in a vacuum atmosphere at 573, 603 and 633 K for 36 h. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The electric conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity were measured from 298 to 473 K. The formulas about the relationships among energy gap, volume and pressure have been established. The results show that the samples are consisted of nanocrystal grains before and after annealing. For the HPS sample with Gd doping, the cell size is bigger, and the band gap width is narrower. The electrical conductivity and Seebeck coefficient increase but thermal conductivity decrease after annealing. The maximum ZT value is 0.74 at 423 K, after the sample is annealed at 633 K for 36 h.

**Key words:** n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ; high pressure sintering; annealing; thermoelectric properties

---

Materials of Beijing, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333516, E-mail: xugy@mater.usfb.edu.cn