

# 高压烧结制备 Tb 掺杂 n 型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能\*

邹平<sup>1)†</sup> 吕丹<sup>1)</sup> 徐桂英<sup>2)</sup>

1) (贵州民族大学材料科学与工程学院, 贵阳 550025)

2) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2019 年 10 月 14 日收到; 2019 年 12 月 19 日收到修改稿)

采用高压烧结技术制备了稀土元素 Tb 掺杂的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  基纳米晶块体热电材料. 将高压烧结成型的样品于 633 K 真空退火 36 h. 研究了 Tb 掺杂量对样品的晶体结构和热电性能的影响. 结果表明, 高压烧结制备的样品为纳米结构, Tb 掺杂使样品的晶胞体积变大, 功率因子增大, 热导率降低, 从而使  $ZT$  值提高. Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  是最优的掺杂量, 该掺杂量的高压烧结样品经退火处理后, 于 373 K 时  $ZT$  值达到最大为 0.99, 并且在 323—473 K 范围内,  $ZT$  值均大于 0.8, 这对于温差发电领域具有重要意义.

**关键词:** 高压烧结, Tb 掺杂, n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , 热电性能

**PACS:** 72.15.Jf, 81.20.Ev, 84.60.Rb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191561

## 1 引言

近年来, 由于环境污染和严重的能源危机, 热电材料受到了广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 其性能可由热电优值  $ZT$  来表征 ( $ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$ ,  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $T$  分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和绝对温度)<sup>[6]</sup>. 在众多的热电材料体系中,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金是室温附近性能最好的热电材料, 其  $ZT$  值在室温附近为 1 左右, 但随着温度升高,  $ZT$  值急剧降低, 因此限制了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金在发电领域的应用. 为了提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的热电性能, 使其能应用于发电领域, 科研工作者开展了很多有益的工作. Wang 等<sup>[7]</sup> 采用放电等离子烧结技术制备了 p 型的  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  材料, 其  $ZT_{\text{max}}$  为 1.1. Pan 等<sup>[8]</sup> 采用球磨结合放电等离子烧结技术制备了 p 型的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  材料, 在 323 K 时  $ZT_{\text{max}}$  为 0.96, 相

比于区熔材料的  $ZT$  值提高了 19%. Jiang 等<sup>[9]</sup> 采用放电等离子烧结技术制备了 p 型的  $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$  块体材料, 在 343 K 时  $ZT_{\text{max}}$  为 0.97, 并且从室温至 473 K 范围内材料均能保持很好的热稳定性, 这对热电发电来说是非常有利的. 尽管 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的热电性能有所提高, 但很长一段时间内 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的热电性能仍未获得突破. 众所周知, 高转换效率的热电器件必须同时具有高性能的 p 型和 n 型材料, 因此, 制备出高性能的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金就显得非常重要. 近年来, 一些新的制备技术被广泛用于制备 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金, 以期提高其热电优值. 王善禹等<sup>[10]</sup> 采用熔体旋甩结合放电等离子烧结技术合成了 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金, 结果表明样品在 360 K 时  $ZT$  值达到最大, 为 0.96, 并且在 320—500 K 的范围内均保持了较高的  $ZT$  值, 这为应用于发电领域提供了可能. Rong 等<sup>[11]</sup> 采用微波活化热压技术制备了 n 型

\* 贵州省自然科学基金 (批准号: 20191168) 和贵州省教育厅青年基金 (批准号: 2016157) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zouping0813@163.com

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金, 在 423 K 时  $ZT_{\max}$  为 0.73, 即  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金取得最大  $ZT$  值时的温度有所提高, 这对应用于发电领域是有利的. 此外, 高压烧结 (high pressure sintering, HPS) 技术也被应用于制备  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金 [12,13]. 相比于热压烧结和放电等离子烧结, 高压烧结具有烧结效率高, 烧结时间短, 纳米晶均匀, 压力变化连续可调, 在烧结及退火过程中可以抑制晶粒长大等优点.

除了通过新的制备技术来提高材料的热电性能外, 掺杂也是提高材料热电性能的有效途径. 稀土元素被认为是提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金热电性能的重要的掺杂元素 [14,15], 因此, 深入研究稀土元素掺杂对 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的晶体结构和热电性能的作用机制就显得非常重要. 但是, 目前关于采用高压烧结技术制备稀土元素掺杂的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的研究还鲜见报道. 本研究采用高压烧结技术制备了稀土元素 Tb 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  块体材料, 系统研究了 Tb 不同的掺杂量对  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的晶体结构及热电性能的影响, 以期通过 Tb 掺杂提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的  $ZT$  值及  $ZT_{\max}$  的发生温度, 从而制备出可用于发电领域的高性能的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料.

## 2 实验

以 Bi 粉 (99.99%), Te 粉 (99.99%), Se 粉 (99.99%), Tb 粉 (99.9%) 为起始原料, 按照化学计量比称量, 将称好的原料在玛瑙研钵中研磨均匀, 冷压成型后在真空炉中合成  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  ( $x = 0, 0.002, 0.004, 0.008$ ) 块体材料, 然后将块体材料破碎成粉末并装入叶腊石模具内, 采用国产六面顶油压机 (CS-IVY 型) 进行高压烧结成型. 高压烧结条件为: 烧结压力 6 GPa, 烧结温度 673 K, 恒温烧结 2 min, 恒温、恒压结束后在 1 min 内冷却至接近室温. 将高压烧结成型的材料按照  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的尺寸线切割成条状, 在真空条件下退火, 退火温度为 633 K, 保温 36 h, 保温结束后随炉冷却至室温.

采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, D/max 2500) 表征高压烧结样品的物相. 采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JSM-7001F) 对样品的显微组织形貌进行观察. 在氩气气氛保护下于热电性能测试仪上测量样品的 Seebeck 系数和电导率. 热导率  $\kappa$  根

据实测的热扩散系数  $\lambda$ , 定压比热容  $c_p$  及密度  $d$ , 根据公式  $k = \lambda c_p d$  计算得到. 其中  $\lambda$  由德国 NETZSCH 公司生产的 LFA427 型激光热导仪测量,  $c_p$  由美国 DuPont 公司生产的 1090 B 型热分析仪测得,  $d$  通过阿基米德排水法测得. 载流子浓度  $n$  根据公式  $n = 1/(R_H \cdot e)$  计算得到, 其中霍尔系数  $R_H$  由美国 QuantumDesign 公司生产的 PPMS-9 T 综合物性测量系统测得.

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的物相及显微形貌分析

图 1 是采用高压烧结技术制备的 Tb 不同掺杂量的 XRD 图谱. 通过与标准 PDF 卡片 (PDF#50-0954) 比对可知, 样品的衍射峰与  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  的标准衍射峰峰位吻合, 这表明高压烧结制备的样品其主晶相为  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , 且未发现 Tb 单质的衍射峰, 说明 Tb 已进入  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  的晶格, 实现了掺杂的目的. 此外, 从图 1 还可看到通过高压烧结制备的样品的衍射峰峰形明显宽化, 说明样品由很多细小的晶粒组成, 根据衍射峰的数据, 计算得到高压烧结样品的晶粒尺寸为 29.77 nm.

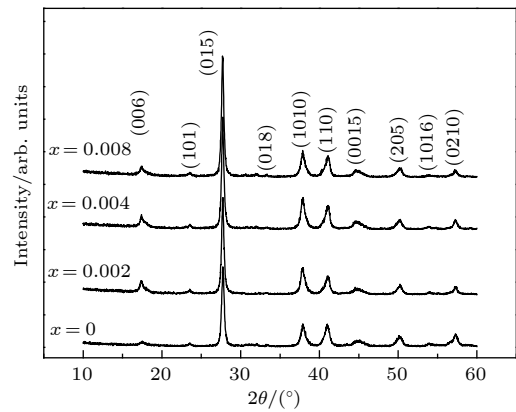


图 1 高压烧结样品  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  ( $x = 0, 0.002, 0.004, 0.008$ ) 的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  ( $x = 0, 0.002, 0.004, 0.008$ ) HPS samples.

根据衍射峰的数据, 计算了 Tb 不同掺杂量的高压烧结样品的晶格常数, 结果列于表 1. 从表 1 可以看出样品的晶格常数  $a$  和  $c$  随着 Tb 掺杂量的增加而增大, 从而导致样品的晶胞体积随着 Tb 掺杂量的增加而变大. 原因在于 Tb 原子半径

为 1.78 Å, 较 Bi (1.70 Å) 大, 另外由于超高压力的作用, 使样品晶格发生了畸变, 这说明了稀土元素 Tb 微量的掺杂和高压对 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 晶体结构的作用.

表 1 (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> (x = 0, 0.002, 0.004, 0.008) 样品的晶格常数

Table 1. Lattice constants of (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> (x = 0, 0.002, 0.004, 0.008).

Sample	x = 0	x = 0.002	x = 0.004	x = 0.008
a/Å	4.3748	4.38086	4.38205	4.38468
c/Å	30.3456	30.34931	30.35013	30.35389
V/Å <sup>3</sup>	502.96	504.41	504.70	505.37

图 2 给出了当 Tb 掺杂量为 x = 0.004 时高压烧结样品的高分辨微观形貌 (FE-SEM) 照片. 由图 2 可见, Tb 掺杂的高压烧结样品由众多细小晶粒团聚而成, 这与 XRD 衍射峰宽化的结果一致, 即采用高压烧结技术能制备出纳米晶块体材料. 高压烧结形成纳米晶的机理在我们以前的工作中已经进行了阐述<sup>[16]</sup>. 高压烧结技术在实现样品良好烧结并获得高致密度的同时, 可以有效地抑制晶粒长大. 致密的微结构有利于获得良好的电学性能, 而细小的晶粒可以使声子散射增强, 降低材料的晶格热导率, 从而提高材料的 ZT 值.

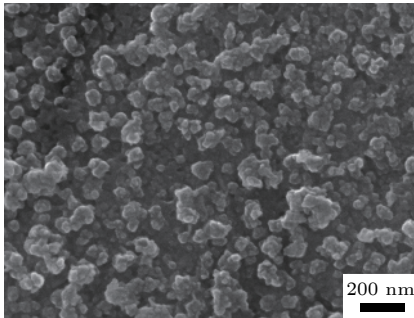


图 2 Tb 掺杂量为 x = 0.004 的高压烧结样品 (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> 的 FE-SEM 照片  
Fig. 2. FE-SEM of the (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> HPS sample (x = 0.004).

### 3.2 Tb 成分调控对热电性能的影响

图 3 给出了 Tb 不同掺杂量的高压烧结 (HPS) 样品的电导率随温度变化的关系. 从图 3 可见所有的 HPS 样品的电导率均随温度的升高而减小, 表现出简并半导体的导电行为. 未掺杂样品的电导率在室温下是 60.82 × 10<sup>3</sup> S/m, 随着 Tb 掺

杂量的增加, 样品的电导率呈现出增大的趋势. 当 Tb 掺杂量为 x = 0.008 时, 样品的电导率于 298 K 时取得最大值为 105.99 × 10<sup>3</sup> S/m. 相较于未掺杂的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 样品, 增幅达到约 74%.

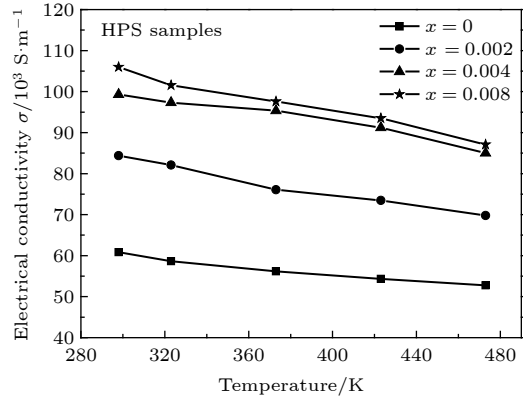


图 3 Tb 不同掺杂量的高压烧结样品的电导率随温度的变化  
Fig. 3. The temperature dependences of electrical conductivities for the HPS samples doped with different Tb contents.

为了进一步研究 Tb 掺杂量对样品电输运性能的影响, 测试并计算了 (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> 系列样品的载流子浓度和载流子迁移率, 列于表 2. 其中 n 为样品的载流子浓度, μ 为载流子迁移率.

表 2 (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> 样品的载流子浓度和迁移率  
Table 2. Carrier concentrations and mobility of (Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub> samples.

Samples	Carrier concentration n / 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	Carrier mobility μ / cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
x = 0 (HPS)	1.92	197.98
x = 0.002 (HPS)	3.95	133.53
x = 0.004 (HPS)	6.51	95.31
x = 0.008 (HPS)	7.17	92.39
x = 0.004 (Annealed)	1.36	599.34
x = 0.008 (Annealed)	1.77	491.17

由表 2 可见, 未掺杂 Tb 的 HPS 样品的载流子浓度为 1.92 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, 随着掺杂量的增加, 样品的载流子浓度也随之增大, 当掺杂量为 x = 0.008 时, 样品的载流子浓度达到最大为 7.17 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. 载流子浓度的升高, 是因为呈 +3 价的 Tb 掺杂 Bi 位后, 由于 Tb 占据了范德瓦耳斯层的间隙位置, 使 Tb 成为施主, 从而显著提高了样品

的载流子浓度. 材料的电导率与载流子浓度和载流子迁移率成正比. 载流子浓度及载流子迁移率的变化共同决定了材料电导率的大小. 稀土元素掺杂会使合金散射增强, 从而使载流子的迁移率降低<sup>[17]</sup>. 因此, HPS 样品的电导率随着 Tb 掺杂量的增加而增大可归因于呈+3 价的 Tb 掺杂 Bi 位后, 大幅提高了体系中载流子浓度, 如表 2 所列, 从而使电导率随着 Tb 掺杂量的增加而增大. 即在决定 HPS 样品电导率大小的因素中载流子浓度起决定作用. 因此, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 材料通过 Tb 掺杂可使样品的电导率大幅提高.

图 4 显示了 Tb 不同掺杂量的 HPS 样品的 Seebeck 系数随温度变化的关系. 可见, 所有 HPS 样品的 Seebeck 系数均为负值, 说明 HPS 样品是通过 n 型载流子传导来实现电运输的. 所有 HPS 样品的 Seebeck 系数的绝对值均随温度升高而增大. 值得注意的是, 掺杂样品的 Seebeck 系数的绝对值均小于未掺杂样品的 Seebeck 系数, 且随着 Tb 掺杂量的增加, HPS 样品的 Seebeck 系数的绝对值减小. 这与载流子浓度和电导率的变化趋势是一致的. 在所有 HPS 样品中, 未掺杂的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 的 Seebeck 系数的绝对值于 473 K 时达到最大值, 为 125.15  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Seebeck 系数可以表示为<sup>[18]</sup>

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[ (\gamma + 2) + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right], \quad (1)$$

其中  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $e$  是电子电量,  $\gamma$  是散射因子,  $m^*$  是载流子有效质量,  $h$  是普朗克常数,  $n$  是载流子浓度. 从 (1) 式可知, Seebeck 系数和散射因子  $\gamma$  成正比, 而与载流子浓度  $n$  成反比. 如表 2 所列, HPS 样品的载流子浓度随着 Tb 掺杂量的增加而增大, 因此对 HPS 样品来说, Seebeck 系数随着 Tb 掺杂量的增加而减小是因为载流子浓度随 Tb 掺杂量的增加而增大所导致的. 由此可见, 载流子浓度的变化在影响 Seebeck 系数大小的因素中占据了主导地位.

图 5 显示了 Tb 不同掺杂量的 HPS 样品的功率因子随温度变化的关系. 从图 5 可见, HPS 样品的功率因子随 Tb 掺杂量的增加而增大, 当 Tb 的掺杂量为  $x = 0.004$  时, 样品的功率因子在 473 K 时达到最大值为  $0.88 \text{ mW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$ . 当 Tb 的掺杂量增大到  $x = 0.008$  时样品的功率因子大幅降低, 在 473 K 时仅为  $0.56 \text{ mW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$ . 由此可知

Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  是最优的掺杂量, 在该掺杂量时样品可获得较好的电学性能.

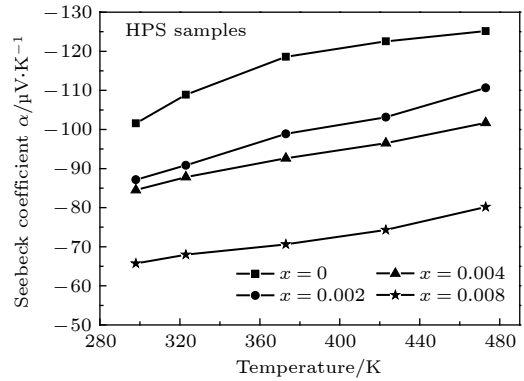


图 4 Tb 不同掺杂量的高压烧结样品的 Seebeck 系数随温度的变化

Fig. 4. The temperature dependence of Seebeck coefficient for the HPS samples doped with different Tb contents.

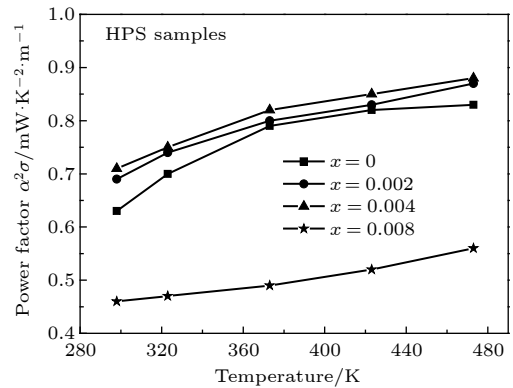


图 5 Tb 不同掺杂量的高压烧结样品的功率因子随温度的变化

Fig. 5. Temperature dependence of power factor for the HPS samples doped with different Tb contents.

热电材料的热导率可表示为  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} = \kappa_p + \kappa_{bip} + \kappa_{ph}$ <sup>[19]</sup>, 其中  $k_p$  是电导热导率,  $k_{bip}$  是双极扩散热导率,  $k_{ph}$  是晶格热导率.  $k_p$  可根据 Wiedemann-Franz 公式  $\kappa_p = L\sigma T$  ( $L$  是洛伦兹常数,  $L = 1.5 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ <sup>[20]</sup>,  $\sigma$  是电导率,  $T$  是绝对温度) 计算得到. 图 6 是未掺杂 Tb 及 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的 HPS 样品的热运输性能随温度变化的关系. 其中图 6(a) 是未掺杂样品的  $\kappa$ ,  $\kappa_p$ ,  $\kappa_{bip} + \kappa_{ph}$  随温度变化的关系图, 图 6(b) 是掺杂量为  $x = 0.004$  的样品的  $\kappa$ ,  $\kappa_p$ ,  $\kappa_{bip} + \kappa_{ph}$  随温度变化的关系图.

从图 6 可见当测试温度从室温升高到 373 K 时, 未掺杂 Tb 及 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的 HPS 样品的总热导率  $\kappa$  均随温度的升高而降低, 但是当

温度高于 373 K 时, 上述样品的总热导率  $\kappa$  均随温度的升高而增大. 这是因为当温度较低时, 随着温度升高, 晶格振动增强, 声子的传输受到晶格的散射加剧, 从而使热导率  $\kappa$  逐渐降低; 当温度高于 373 K 时, 由于本征激发的作用使载流子浓度增加, 双极扩散的影响加剧, 从而使热导率  $\kappa$  急剧升高. 从图 6(a) 还可见, 当温度为 373 K 时, 未掺杂样品的总热导率为  $1.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的样品的总热导率为  $1.17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 如图 6(b) 所示, 相比于未掺杂样品, 降低了约 25%. 这是因为在  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品中通过在 Bi 的位置掺杂稀土元素 Tb, 引入了点缺陷, 会对短波声子产生强烈的散射作用. 另外, 样品中大量的纳米晶 (如图 2 所示) 也会对短波声子产生强烈的散射作用, 从而使晶格热导率大幅降低, 最终导致总的热导率大幅降低. 这一结果说明通过 Tb 掺杂可以有效地降低样品的热导率.

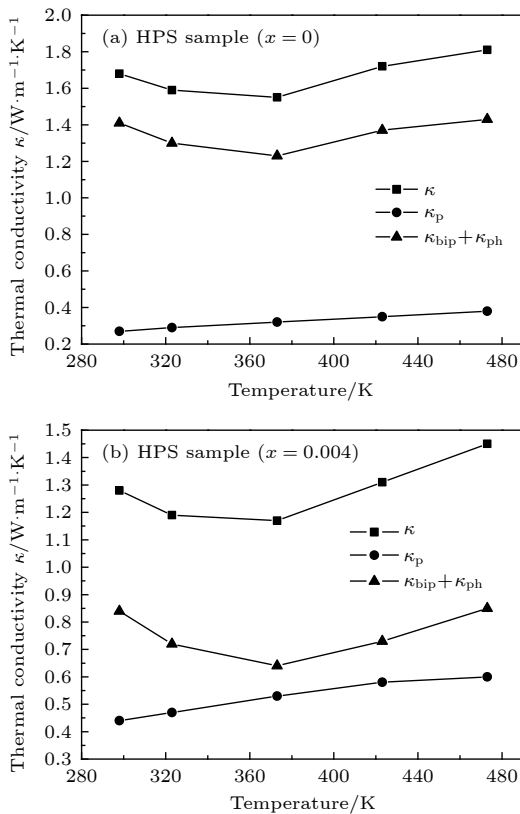


图 6 高压烧结样品的热导率随温度变化 (a) 未掺杂样品; (b) 掺杂量为  $x = 0.004$  的样品  
 Fig. 6. Temperature dependence of thermal conductivities for the HPS samples: (a) Tb-free sample ( $x = 0$ ); (b) Tb-doped sample ( $x = 0.004$ ).

未掺杂样品及 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的样品的  $ZT$  值随温度变化的关系由图 7 给出. 由图 7 可

见, HPS 样品的  $ZT$  值随温度升高而增大, 并且掺杂样品的  $ZT$  值比未掺杂样品的  $ZT$  值有所提高. Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的 HPS 样品的  $ZT$  值在 473 K 时达到最大为 0.29, 相较于未掺杂样品, 增幅达到约 32%. 即通过稀土元素 Tb 掺杂, 可以有效地提高样品的热电性能. 这是因为通过稀土元素 Tb 掺杂后, 材料的载流子浓度得到优化, 使得电学性能有所提高, 同时由于重原子散射使热导率大幅降低, 因此  $ZT$  值有所增大.

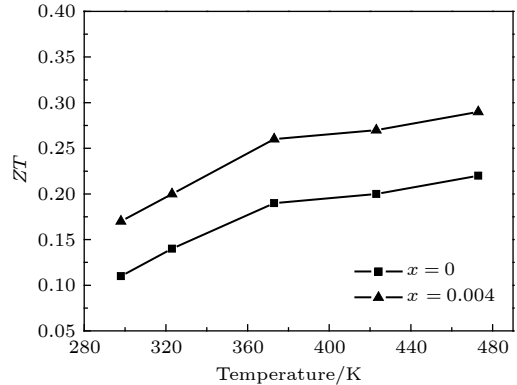


图 7 未掺杂及掺杂量为  $x = 0.004$  的样品的  $ZT$  值随温度变化的关系  
 Fig. 7. Temperature dependence of the figure of merit  $ZT$  for the Tb-free HPS sample and Tb-doped HPS sample with  $x = 0.004$ .

### 3.3 退火对样品热电性能的影响

图 8 给出了 Tb 不同掺杂量的 HPS 样品经退火处理后的电导率随温度变化的关系. 从图可见, 所有退火样品的电导率均远高于 HPS 样品的电导率. Tb 掺杂量为  $x = 0.008$  的 HPS 样品经退火处理后, 电导率于 298 K 时取得最大值为  $139.1 \times 10^3 \text{ S/m}$ . 如表 2 所示, 掺杂量  $x = 0.004$  和  $x = 0.008$  的 HPS 样品经过退火处理后, 其载流子的迁移率分别从退火前的  $95.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和  $92.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  提高到  $599.34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和  $491.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . 载流子迁移率的大幅提升是因为样品经退火处理后, 缺陷减少, 晶格完美度提高, 缺陷对载流子的散射减少. 因此, 载流子迁移率较退火前有所提高成为必然. 对退火样品来说, 载流子浓度较退火前大幅降低, 而迁移率却大幅提高, 如表 2 所列. 因此退火样品电导率的大幅提高是由于载流子的迁移率较退火前有明显地提高所导致的, 从而可知载流子的迁移率在决定退火样品电导率大小的因素中起主要作用.

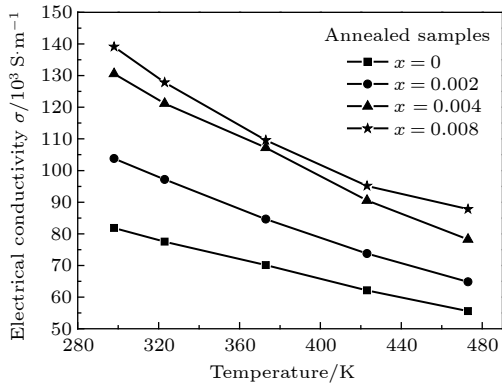


图 8 Tb 不同掺杂量的退火样品的电导率随温度的变化  
Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for the annealed samples doped with different Tb contents.

Tb 不同掺杂量的 HPS 样品经退火处理后的 Seebeck 系数随温度变化的关系如图 9 所示. 从图 9 可见, 所有退火样品的 Seebeck 系数的绝对值均明显大于 HPS 样品的 Seebeck 系数的绝对值. 如表 2 所列, 退火样品的载流子浓度相比于 HPS 样品的载流子浓度大幅降低, 根据 (1) 式可知, Seebeck 系数与载流子浓度成反比例关系, 因此退火样品的 Seebeck 系数相较于 HPS 样品的 Seebeck 系数有了大幅提高. 此外, 退火样品的 Seebeck 系数的绝对值仍然是随 Tb 掺杂量的增加而减小, 未掺杂样品的 Seebeck 系数的绝对值在所有样品中最大. 退火样品  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  的 Seebeck 系数的绝对值于 473 K 时达到最大值, 为  $181.15 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ .

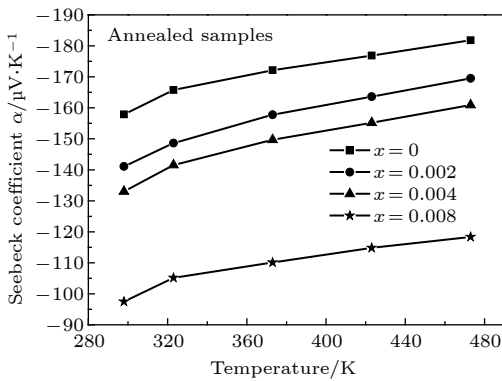


图 9 Tb 不同掺杂量的退火样品的 Seebeck 系数随温度的变化  
Fig. 9. Temperature dependence of Seebeck coefficient for the annealed samples doped with different Tb contents.

图 10 给出了 Tb 不同掺杂量的 HPS 样品经退火处理后的功率因子随温度变化的关系. 如图 10 所示, 退火样品的功率因子远高于 HPS 样品的功率因子. HPS 样品经过退火处理后, 电导率和

Seebeck 系数较退火前均明显增大, 因此其功率因子也大幅提高. 掺杂量为  $x = 0.004$  的退火样品的功率因子在 323 K 时取得最大值为  $2.43 \text{ mW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$ .

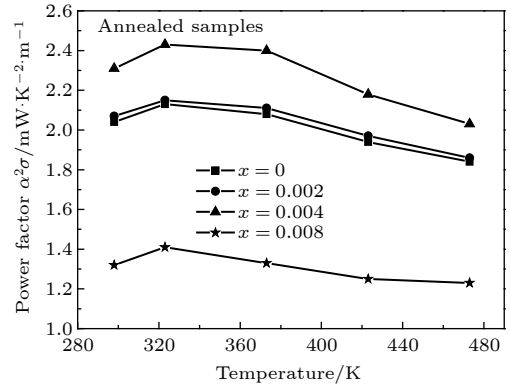


图 10 Tb 不同掺杂量的退火样品的功率因子随温度的变化  
Fig. 10. Temperature dependence of power factor for the annealed samples doped with different Tb contents.

图 11 给出了 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的 HPS 样品经退火处理后的热导率随温度变化的关系. 从图 11 可见, 退火样品的总热导率的变化趋势与 HPS 样品的总热导率的变化趋势一致, 均是随温度升高, 样品的热导率  $\kappa$  先降低, 在 373 K 时热导率最低, 为  $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 当温度高于 373 K 时, 热导率  $\kappa$  又开始增大. 从图 11 还可见, 对于退火样品来说, 从室温至 473 K 范围内电子热导的贡献大于双极扩散热导和晶格热导之和. 这是因为 HPS 样品经退火处理后, 样品的电导率有大幅提高. 值得注意的是退火样品的总热导率  $\kappa$  相较于 HPS 样品的总热导率明显降低. 例如, HPS 样品的

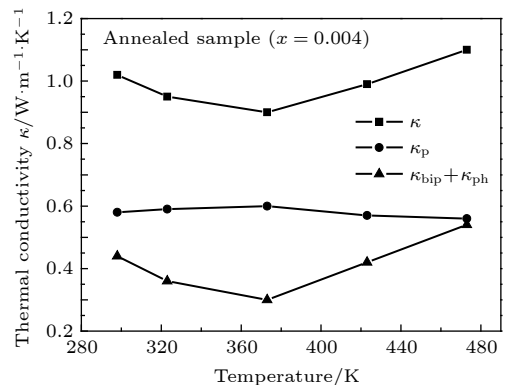


图 11 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的退火样品的热导率随温度变化的关系  
Fig. 11. Temperature dependence of thermal conductivity for the annealed sample with  $x = 0.004$ .

热导率  $\kappa$  在 373 K 时为  $1.17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而退火样品的热导率  $\kappa$  在 373 K 时为  $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 与 HPS 样品相比降低了约 23%. 样品经真空长时间退火处理后, 反位缺陷等缺陷数目减少, 即带隙中杂质能级减少, 从而导致退火样品载流子浓度降低, 双极扩散受到抑制, 因此  $\kappa_{\text{bip}}$  降低. 另一方面, 在退火过程中由于应力释放及有微量的元素挥发产生了少量的气孔 (高压烧结样品的相对密度为 99.16%, 而样品经退火处理后相对密度减小为 97.68%), 这些气孔能有效地散射声子, 从而使晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  降低. 以上两个因素最终使退火样品的  $\kappa_{\text{bip}} + \kappa_{\text{ph}}$  大幅降低, 从而使退火样品的总热导率  $\kappa$  大幅降低.

图 12 给出了未掺杂及 Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  的 HPS 样品经退火处理后的  $ZT$  值随温度变化的关系. 从图 12 可见, 退火样品的  $ZT$  值随温度升高先增大后减小. 此外, 退火样品的  $ZT$  值远大于 HPS 样品的  $ZT$  值. 这是因为 HPS 样品经退火处理后, 功率因子提高, 而热导率降低, 因此其  $ZT$  值大于 HPS 样品的  $ZT$  值. 掺杂量为  $x = 0.004$  的退火样品的  $ZT$  值在 373 K 时达到最大为 0.99, 相比于 Ce 掺杂的  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  的最大  $ZT$  值 0.85<sup>[21]</sup>, 提高了 16%. 更为重要的是, 当温度高于 323 K 时, 退火样品的  $ZT$  值均大于 0.8, 为应用于发电领域创造了条件.

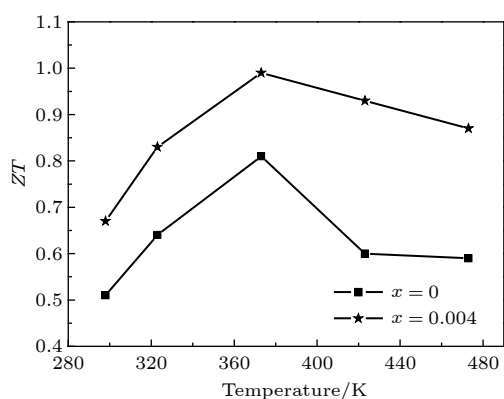


图 12 未掺杂及掺杂量为  $x = 0.004$  的退火样品的  $ZT$  值随温度变化的关系

Fig. 12. Temperature dependence of the figure of merit  $ZT$  for the Tb-free annealed sample and Tb-doped annealed sample with  $x = 0.004$ .

## 4 结 论

采用高压烧结技术制备了稀土元素 Tb 掺杂

的  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  基纳米晶块体热电材料, 并对高压烧结样品进行了真空退火处理. 通过对样品的物相, 微观组织和热电性能分析可知, 高压烧结技术能制备具有纳米结构的块体材料, Tb 掺杂使  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  基样品的晶胞体积增大. 此外, 通过 Tb 掺杂能使样品的功率因子提高, 热导率降低, 从而使材料的  $ZT$  值提高. Tb 掺杂量为  $x = 0.004$  是最佳的掺杂量, 该掺杂量的高压样品经 633 K 退火 36 h 后, 在 373 K 时热导率降低至  $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 其  $ZT$  值达到最大为 0.99, 即提高了  $ZT_{\text{max}}$  的发生温度, 并且在 323—473 K 范围内,  $ZT$  值均大于 0.8, 为应用于温差发电领域创造了条件.

## 参考文献

- [1] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [2] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [3] Wu D, Zhao L D, Hao S Q, Jiang Q K, Zheng F S, Doak J W, Wu H J, Chi H, Gelbstein Y, Uher C, Wolverton C, Kanatzidis M, He J Q 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11412
- [4] Zhou Y M, Zhao L D 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702676
- [5] Chang C, Wu M H, He D S, Pei Y L, Wu C F, Wu X F, Yu H L, Zhu F Y, Wang K D, Chen Y, Wang K D, Huang L, Li J F, He J Q, Zhao L D 2018 *Science* **360** 778
- [6] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [7] Wang Z L, Akao T, Onda T, Chen Z C 2017 *Scripta Mater.* **136** 111
- [8] Pan Y, Wei T R, Cao Q, Li J F 2015 *Mater. Sci. Eng. B* **197** 75
- [9] Jiang C P, Fan X A, Feng B, Hu J, Xiang Q S, Li G Q, Li Y W, He Z 2017 *J. Alloys Compd.* **692** 885
- [10] Wang S Y, Xie W J, Li H, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8927 (in Chinese) [王善禹, 谢文杰, 李涵, 唐新峰 2010 物理学报 **59** 8927]
- [11] Rong Z Z, Fan X A, Yang F, Cai X Z, Han X W, Li G Q 2016 *Mater. Res. Bull.* **83** 122
- [12] Xu G Y, Niu S T, Wu X F 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073708
- [13] Yu F R, Xu B, Zhang J J, Yu D L, He J L, Liu Z Y, Tian Y J 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1432
- [14] May A F, Singh D J, Snyder G J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 153101
- [15] Zhang Y H, Zhu T J, Tu J P, Zhao X B 2007 *Mater. Chem. Phys.* **103** 484
- [16] Xu G Y, Zou P, Wang S, Zhang Y H 2015 *Rare Metal Mat. Eng.* **44** 950 (in Chinese) [徐桂英, 邹平, 王松, 张艳华 2015 稀有金属材料与工程 **44** 950]
- [17] Sharp J W, Poon S J, Goldsmid H J 2001 *Phys. Status Solidi A* **187** 507
- [18] Kim D H, Mitani T 2005 *J. Alloys Compd.* **399** 14
- [19] Slack G A, Hussain M A 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2694
- [20] Wang S Y, Xie W J, Li H, Tang X F 2011 *Intermetallics* **19** 1024
- [21] Wu F, Song H Z, Jia J F, Gao F, Zhang Y J, Hu X 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 1183

# Microstructure and thermoelectric property of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ fabricated by high pressure sintering technique\*

Zou Ping<sup>1)†</sup> Lü Dan<sup>1)</sup> Xu Gui-Ying<sup>2)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 14 October 2019; revised manuscript received 19 December 2019 )

## Abstract

Nanocrystalline bulk materials n-type  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  ( $x = 0, 0.002, 0.004, 0.008$ ) are fabricated by high pressure sintering (HPS) technique. The HPS samples are then annealed for 36 h in a vacuum at 633 K. The phase compositions and crystal structure of HPS sample are analyzed by X-ray diffraction. The microscopic morphology of HPS sample is observed by field-emission scanning electron microscopy. The electric conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity of the HPS sample and annealed sample are measured in a temperature range from room temperature to 473 K. The effects of Tb content on crystal structure and thermoelectric properties of the sample are systematically studied. The results show that HPS sample consists of nanoparticles. With the increase of content of Tb, the cell volume increases. Besides, the power factor increases but thermal conductivity decreases through doping Tb, thus the optimal figure of merit ( $ZT$ ) value increases. The Tb doping amount of  $x = 0.004$  is an optimal doping amount. At this doping amount, the maximum  $ZT$  of 0.29 is achieved, which is enhanced by 32% compared with the  $ZT$  value of undoped sample. The thermoelectric performance can be improved significantly by annealing. The thermal conductivity of the annealed sample with  $x = 0.004$  is  $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at 373 K, decreased by 23% compared with the thermal conductivity of HPS sample. Consequently, the  $ZT$  value of annealed sample is significantly higher than that of HPS sample. The maximum thermoelectric  $ZT$  of 0.99 is achieved for annealed sample with  $x = 0.004$  at 373 K. Furthermore, it is worthwhile to note that this annealed sample possesses a  $ZT$  value larger than 0.8 when the temperature is higher than 323 K.

**Keywords:** high pressure sintering, Tb-doped, n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , thermoelectric properties

**PACS:** 72.15.Jf, 81.20.Ev, 84.60.Rb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191561

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. 20191168) and the Young Research Foundation of Education Bureau of Guizhou Province, China (Grant No. 2016157).

† Corresponding author. E-mail: [zouping0813@163.com](mailto:zouping0813@163.com)