

Ag、Cu掺杂的Bi₂Te₃热电材料的制备及特性研究

韩月, 李梦轲*, 张哲, 姜珊, 柳婕, 刘阳, 李旺, 刘俊

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连
Email: *limk@dlut.edu.cn

收稿日期: 2021年3月13日; 录用日期: 2021年4月8日; 发布日期: 2021年4月16日

摘要

采用粉末热压烧结工艺制备了纯Bi₂Te₃及少量Ag、Cu元素掺杂的Bi₂Te₃片状热电材料。利用XRD、SEM、EDS及热电特性实验分析设备, 对不同热电样品的晶体结构、表面形貌、组成成份及热电特性进行了比较分析。研究发现, 适量的Ag、Cu元素掺杂确实可提升Bi₂Te₃材料的热电特性, 相比Cu元素掺杂, Ag掺杂的Bi₂Te₃样品热电特性改善最大。在样品高温端温度为356 K条件下, 掺杂Ag为0.1 wt%的样品Seebeck系数最大, 约为-193.26 μV/K, ZT值也最大, 约为1.04。

关键词

Bi₂Te₃, 掺杂, 热电

Preparation and Properties of Ag, Cu Doped Bi₂Te₃ Thermoelectric Material

Yue Han, Mengke Li*, Zhe Zhang, Shan Jiang, Jie Liu, Yang Liu, Wang Li, Jun Liu

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning
Email: *limk@dlut.edu.cn

Received: Mar. 13th, 2021; accepted: Apr. 8th, 2021; published: Apr. 16th, 2021

Abstract

Pure Bi₂Te₃ and the Ag and Cu doped Bi₂Te₃ sheet thermoelectric material samples with different mass percentage were prepared by powder hot-pressing sintering method. The crystal structure,

*通讯作者。

surface morphology, composition and thermoelectric properties of the synthesized samples were analyzed by XRD, SEM, EDS and the self-made thermoelectric characteristic testing equipment. It is found that the appropriate amount of Ag and Cu element doping into Bi_2Te_3 thermoelectric material can indeed improve its thermoelectric properties. Compared with the sample doped with Cu element, the Ag doped Bi_2Te_3 sample showed the best improvement in the thermoelectric properties. Under the condition that the testing temperature is 356 K, the Seebeck coefficient of Bi_2Te_3 sample doped Ag element with 0.1 wt% is the largest, which is about $-193.26 \mu\text{V/K}$, and its Zt value is also the largest, which is about 1.04.

Keywords

Bi_2Te_3 , Doped, Thermoelectric

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 以化石燃料为基础的能源在燃烧过程中大约有 60%~70% 的余热释放到环境中, 因此, 为节能环保, 世界各国都在积极探索开发各种绿色环保的新能源材料与技术。其中, 可利用环境余热及周围环境温差发电的高性能热电材料的研究及开发受到了研究者的普遍关注[1] [2] [3]。利用塞贝克效应原理, 热电材料可将余热直接转化为电能。通常, 可用无量纲量热电优值(ZT)表示热电材料的热电转换特性, $ZT = \sigma S^2 T/k$, 其中 T 是绝对温度, σ 是电导率, S 是塞贝克系数, k 是导热系数。

目前, 人们应用较多的热电材料是窄带半导体热电材料碲化铋(Bi_2Te_3)及其固溶体合金材料。 Bi_2Te_3 的带隙约为 0.15 eV, 属于菱方晶系, 具有层状结构, 该类热电材料已被广泛应用于芯片冷却、热电转换及红外传感等方面。但在室温范围内, Bi_2Te_3 的理论热电优值 ZT 不到 1, 热电转换效率还有待提高。目前, 世界各国研究团队都在重点研究如何在不增加制备成本的基础上, 进一步提升 Bi_2Te_3 合金固溶体、新型复合材料等 Bi_2Te_3 基热电材料的 ZT 值。

有国外学者研究发现[4], 在 Bi_2Te_3 中掺杂 Ag 可显著提升该体系的电子浓度, 改善其热电特性, 但具体的 Ag 掺杂百分比及掺杂后的热电特性的影响效果的研究仍不充分。还有学者研究发现[5], 在 Bi_2Te_3 层状结构中插入游离的 Cu 原子可有效提高其塞贝克系数, 提升其热电特性。但掺杂 Cu 元素后, Bi_2Te_3 材料热电特性是如何改善的, 掺杂比例为多少最佳等问题, 仍需进一步验证。基于此, 本文利用热压烧结工艺, 通过在高纯 Bi_2Te_3 粉末中分别添加少量的 Ag 和 Cu 金属杂质原子, 增大 Bi_2Te_3 费米能级附近的态密度, 提高其载流子浓度和电导率。同时, 利用 Bi_2Te_3 热电材料的层状结构特点, 通过 Ag 和 Cu 杂质原子的填隙和替位, 增加声子散射效应, 降低材料的热导率, 从而优化提升材料的热电性能[6]。论文研究结果对新型 Bi_2Te_3 系热电材料的制备以及应用开发都有一定的实用价值。

2. Bi_2Te_3 热电材料的制备与分析

分别以化学纯的 Bi_2Te_3 、Ag 和 Cu 粉末(纯度: 99.99%, 北京百灵威科技有限公司)为原材料, 采用模具热压烧结工艺制备了纯的及掺杂不同比例 Ag 和 Cu 金属杂质的 Bi_2Te_3 热电材料。典型的的不同热电样品编号、掺杂类型及掺杂质量百分比如表 1 和表 2 所示。

Table 1. Preparation parameters of Ag doped Bi_2Te_3 thin slice sample**表 1.** Ag 掺杂 Bi_2Te_3 热电样品的制备参数

样品编号	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Ag 质量百分比(wt%)	0.00	0.05	0.1	0.5	2.5	5

Table 2. Preparation parameters of Cu doped Bi_2Te_3 thin slice sample**表 2.** Cu 掺杂 Bi_2Te_3 样品的制备参数

样品编号	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
Cu 质量百分比(wt%)	0.00	0.2	0.5	1	2.5

首先, 用感量为 0.001 g 的电子天平, 分别称量 20.00 g 的 Bi_2Te_3 粉末和对应质量百分比的 Ag 和 Cu 粉末, 倒入干净的玛瑙研磨皿中, 进行 30 min 研磨搅拌; 后将研磨好的粉末倒入样品尺寸为 $60 \times 20 \times 2$ mm 的模具中, 摊平压实粉末, 压上模具封盖, 在台式粉末压片机上加压到 40 MPa, 保持 10 min 后, 拧紧模具的紧固螺钉; 随后, 将拧紧的模具放入高温箱式电阻炉内, 在 N_2 的保护下, 从室温开始, 升温到为 400°C , 保持此温度并烧结 2 h; 烧结结束后, 关掉电源, 待模具温度降到室温后, 取出制备好的热电样品, 以备测试。为了测试样品的热电特性, 用导电银胶将直径 0.1 mm 的纯铜导线固定在样品两端, 随后放入 100°C 的烘箱中烘烤 30 min, 待银胶干透后即可进行测量。

用 X 射线衍射分析仪(Empyrean, 荷兰帕纳科)分析了制备样品的晶体结构; 用扫描电子显微镜及其上的 EDS 分析仪(SU8010, 日本电子)分析了不同样品的表面形貌及成分; 用半导体特性测试仪(Keithley4200-SCS, 美国吉时利)及自己研制的热电特性测试装置测试了热电样品的电导率、开路电压、Seebeck 系数等热电参数。

3. 结果与讨论

3.1. 不同 Bi_2Te_3 样品的晶相对比分析

图 1 给出了不同样品的 XRD 衍射谱。其中, 图 1(a)为纯 Bi_2Te_3 样品的 XRD 衍射图谱。可看出, 纯 Bi_2Te_3 样品的主衍射峰分别位于 17.45° 、 27.66° 、 37.83° 、 44.58° 、 54.13° 、 62.25° 及 66.02° 处, 经与 X 射线 JCPDS 标准卡片 15-0863 对比, 分别对应 Bi_2Te_3 的(006)、(015)、(1010)、(0015)、(0018)、(1115)、(0120) 晶面, 空间群为 $R3m$ 。这表明, 通过热压烧结工艺, 制备出的样品是纯净的 Bi_2Te_3 单晶体。

图 1(b)给出了掺杂不同质量百分比的 Ag 制备的 Bi_2Te_3 热电样品的 XRD 对比图谱。经与纯 Bi_2Te_3 样品的 XRD 图谱对比, 可看出, 当 Ag 的掺杂量小于 2.5 wt% 时, 掺杂样品的 XRD 图谱与纯 Bi_2Te_3 样品的图谱完全一样, 且谱峰强度及位置没有变化。说明少量 Ag 原子掺杂时, Bi_2Te_3 晶格中的 Ag 原子主要以替位及层间间隙原子的形式存在, 不影响 Bi_2Te_3 的晶格结构。而当 Ag 的掺杂量大于 2.5 wt% 时, 样品图谱中的主要特征峰出现了明显位移, 且在 64.53° 、 76.03° 处, 还出现了两个新的衍射峰。经与 Ag 的 JCPDS 标准图谱 41-1402 对比, 发现这两个新谱峰分别对应 Ag 的(110)、(008)晶面。这说明, 当 Ag 掺杂质量百分比比较大时, 除了形成了 Bi_2Te_3 和 Ag 单晶, 还生成了二者构成的固溶体合金, 晶格结构出现了一定的变化。这说明通过掺杂改性法制备 Bi_2Te_3 基新型 Bi_2Te_3 热电材料时, 要想保持原有 Bi_2Te_3 热电材料热电特性及晶格结构特征, 外部引入杂质的掺杂量不宜过多。

图 1(c)为掺杂不同质量百分比 Cu 原子后的 Bi_2Te_3 样品的 XRD 对比图谱。可看到, 少量的 Cu 掺杂也不影响掺杂后的 Bi_2Te_3 样品的谱峰特征, 但掺杂 Cu 原子的质量百分比等于并超过 2.5 wt% 后, 除了原来纯 Bi_2Te_3 晶体的典型特征峰外, 在 26.83° 、 45.40° 处还出现了新的衍射峰, 经与 JCPDS 标准图谱 27-0195

对比, 其分别对应 Cu 的(111)、(200)晶面。同时, 原纯净样品的特征峰的位置也出现了一定的移位现象, 我们认为, 当 Cu 原子掺杂量较大时, 除了形成的 Bi_2Te_3 和 Cu 的单晶, 还生成了两相的固溶体合金, 掺杂后样品的微结构与晶格常数都出现了一定的改变。

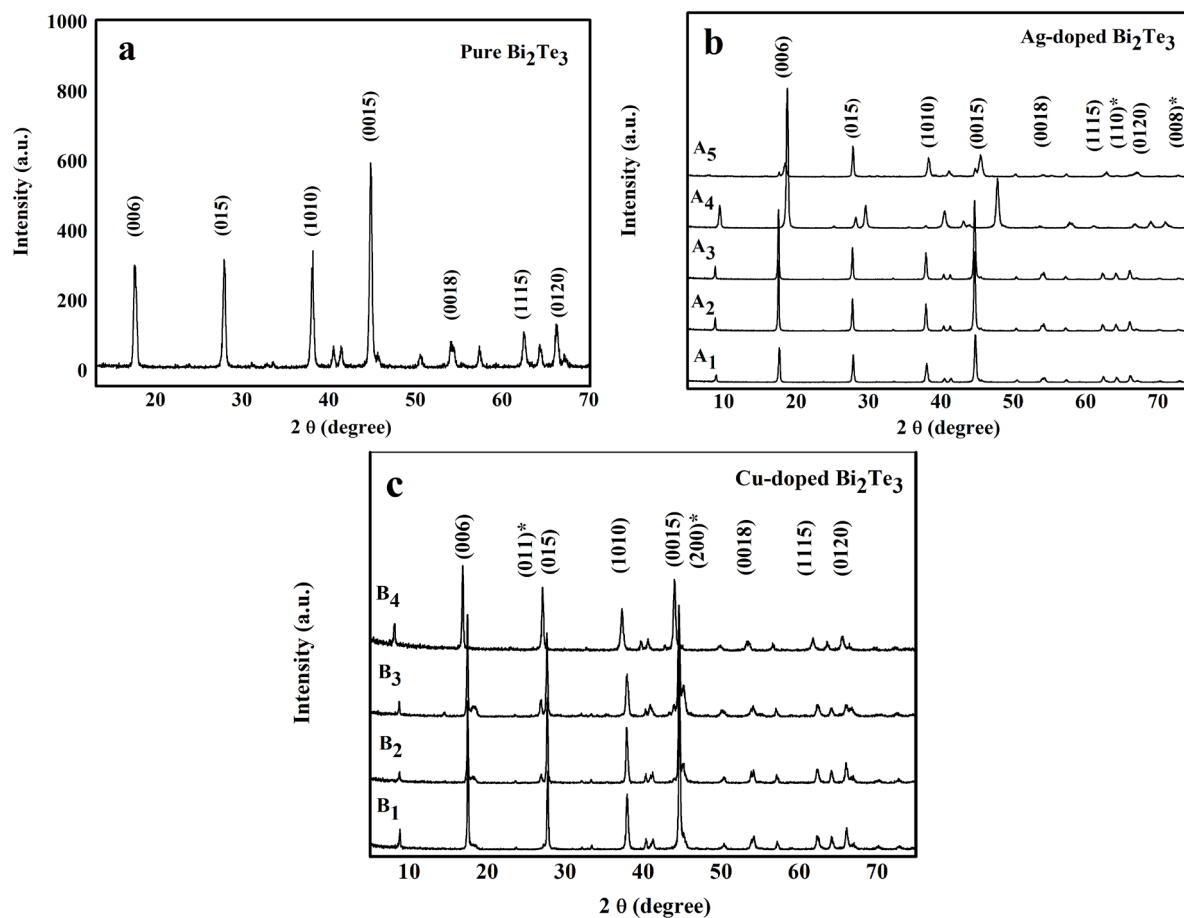


Figure 1. XRD patterns of the different thermoelectric material samples. (a) Pure Bi_2Te_3 sample; (b) Ag-doped Bi_2Te_3 samples; (c) Cu-doped Bi_2Te_3 samples

图 1. 制备的不同热电样品的 XRD 图谱: (a) 纯 Bi_2Te_3 样品; (b) Ag 掺杂的不同热电样品; (c) Cu 掺杂的不同热电样品

3.2. 不同热电材料样品的 EDS 分析

为了深入研究制备的不同掺杂样品的成份及元素组成, 我们对不同样品进行了 EDS 测试分析。图 2 为掺杂 Ag、Cu 金属前后样品的 EDS 谱图。可看到, 图 2(a)给出的纯 Bi_2Te_3 样品 EDS 谱图中只出现了 Bi 与 Te 的元素峰, 测量得出 Bi 与 Te 元素的原子摩尔比都近似为 2:3, 说明采用粉末热压烧结法制备的样品确为纯 Bi_2Te_3 样品。图 2(b)、图 2(c)分别为掺杂 0.1、0.5 wt% 的 Ag 金属后的 EDS 谱图, 可看到, 其 EDS 谱图中除了 Bi 和 Te 的元素峰, 还出现了明显的 Ag 峰, 测量得到样品中 Ag 的质量百分比分别为 0.12 和 0.55 wt%, 其结果与实验样品中的 Ag 掺杂量数据基本一致。图 2(d)为掺杂 0.5 wt% 的 Cu 元素后的 EDS 谱图。可看到, 除了 Bi 与 Te 元素峰外, 也出现了明显的 Cu 元素峰, 测试得到样品中 Cu 的质量百分比约为 0.51 wt%, 也与真实数据 0.50 wt% 吻合较好, 说明制备的样品确为纯的及 Ag、Cu 掺杂改性的 Bi_2Te_3 基热电材料。

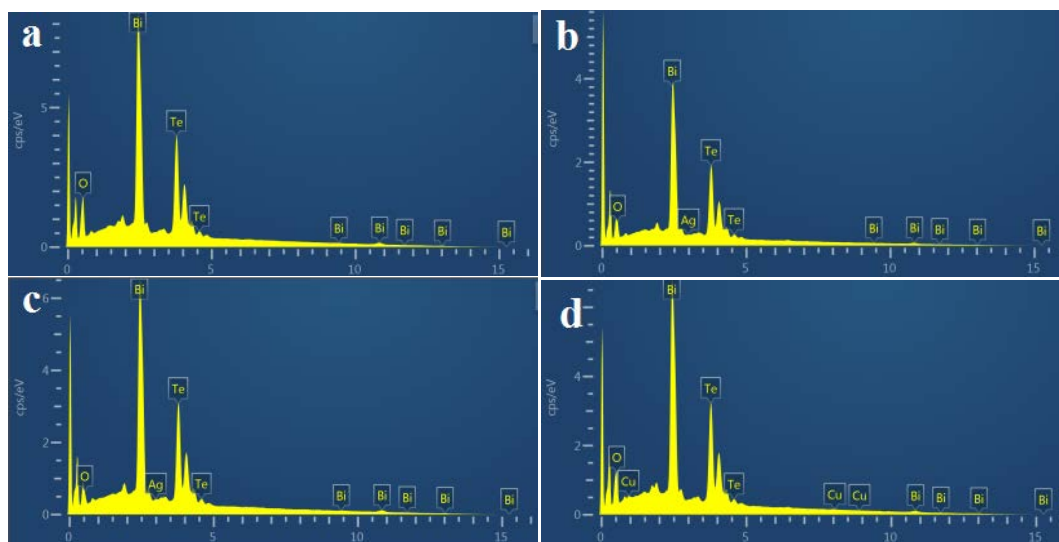


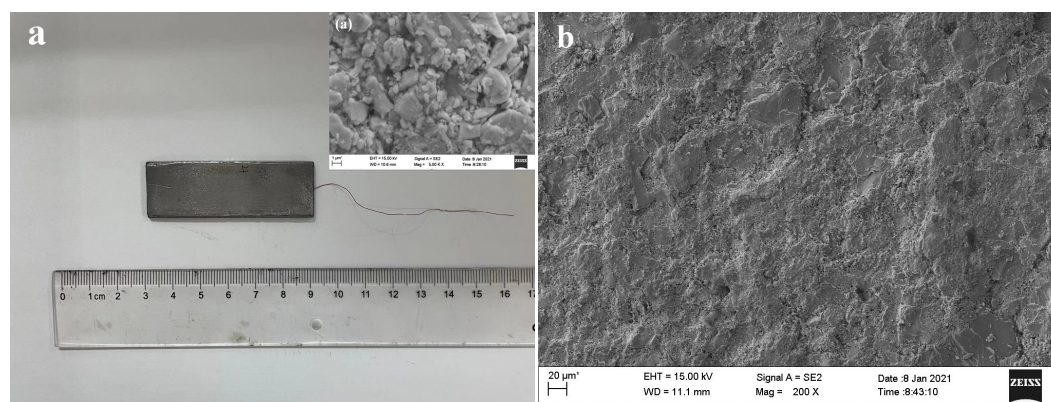
Figure 2. EDS patterns of the different thermoelectric material samples. (a) Pure Bi_2Te_3 sample; (b) 0.1 wt% Ag-doped Bi_2Te_3 sample; (c) 0.5 wt% Ag-doped Bi_2Te_3 sample; (d) 0.5 wt% Cu-doped Bi_2Te_3 sample

图 3. 不同热电材料的 EDS 谱图。(a) 纯 Bi_2Te_3 薄片的 EDS 能谱图；(b) 掺杂 0.1 wt% Ag 元素的 Bi_2Te_3 样品；(c) 掺杂 0.5 wt% Ag 元素的 Bi_2Te_3 样品；(d) 掺杂 0.5 wt% Cu 元素的 Bi_2Te_3 样品

3.3. 形貌分析

为了观察分析不同样品的表面形貌和微观结构，我们还对样品进行了电镜分析。图 3(a)为模具热压烧结工艺制备的纯 Bi_2Te_3 样品的一般光学照片。可看出，样品表面平整，厚度均匀，结构致密，长度适中、表面颜色为银白色，观感类似钢锭，力学性能稳定。从图 3(a)内插的样品高倍放大 SEM 照片可看出，纯 Bi_2Te_3 样品表面微观结构是由大量几个纳米到几个微米的不规则多面体晶粒集聚构成，这些多面体晶粒相对独立，界面相互融合，单晶生长特征明显，其细部结构中呈现了明显的 Bi_2Te_3 独有的层状结构。

图 3(b)和图 3(c)分别为掺杂 0.5 wt% 的 Ag 和 Cu 元素后样品的 SEM 图片。可看出，制备的掺杂 Ag 和 Cu 元素的热电材料样品表面均匀平整，结构致密，不同部位间存在微小的高度起伏变化。经与纯 Bi_2Te_3 热电样品 SEM 照片对比，发现掺杂后，样品表面出现一些直径为 0.5~2 μm 的孔隙，且随着掺杂元素质量百分比的增加，这些空隙的数量也会增大。图 3(d)和图 3(e)分别是掺杂 0.5 wt% 的 Ag 和 Cu 元素后，样品的 EDS-mapping 图像。可看出，掺杂 Ag 和 Cu 元素后，样品结构中由不同颜色代表的 Ag、Cu 及 Bi、Te 元素成份分布均匀，但样品表面也存在一些微小的孔隙缺陷，后续我们打算在模具热压烧结工艺中，进一步增加样品的成型压力，并适当增加烧结温度加以改进。



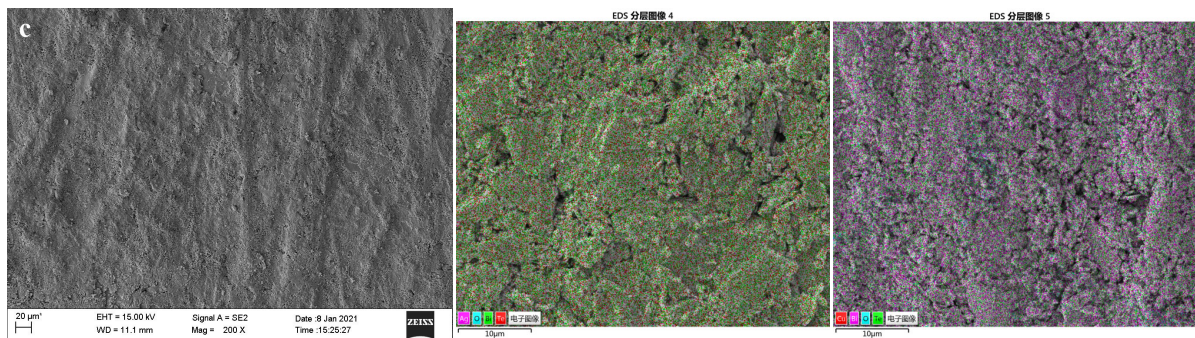


Figure 3. SEM images of the synthesized Bi_2Te_3 thermoelectric material. (a) Image of the pure Bi_2Te_3 sample (the inset is the morphological SEM image on the surface of the Bi_2Te_3 sample); (b) (c) SEM images of the Bi_2Te_3 samples doped with 0.5 wt% Ag and Cu, respectively; (d) (e) EDS mapping images of the Bi_2Te_3 samples doped with 0.5 wt% Ag and Cu, respectively

图 3. 制备的 Bi_2Te_3 热电材料样品的 SEM 照片。(a) 纯 Bi_2Te_3 样品的照片(内插图为样品表面的细部特征 SEM 照片); (b)、(c)分别为掺杂 0.5 wt% 的 Ag 和 Cu 元素后样品的 SEM 照片; (d)、(e)分别为掺杂 0.5 wt% 的 Ag 和 Cu 元素后, 电镜的 EDS-mapping 图像

3.4. 热电特性测试与分析

利用自制的热电特性测试装置对制备的不同样品的热电特性进行了测试。图 4 为我们自制的热电特性测试装置照片。该装置将两根导热性能良好的尺度为 $300 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ 的纯铜条上下平行固定在底板上, 将上部铜条的一端连接加热控温装置, 下部铜条保持室温。热电特性测试中, 将热电样品搭接在上下两根铜条间, 打开上部铜条的加热控温装置, 加热一段时间后, 系统与空气间达到热平衡, 上部铜条从加热端到另一端, 温度依次下降, 其上每点的温度都将保持恒定。将被测热电薄片样品搭接在上下铜条之间, 通过左右移动, 就可改变样品上下之间的温度梯度差。测试时, 我们在上部铜条上标定出 5 个测试点, 利用热电偶测出这些测试点处及室温的温度, 并将被测样品两端用银胶连接好测量导线, 将其放置在上下铜条间的不同测试点上, 用 7 位半数字万用表就可在不同温度梯度下, 测出待测样品两端产生的开路差热电动势。

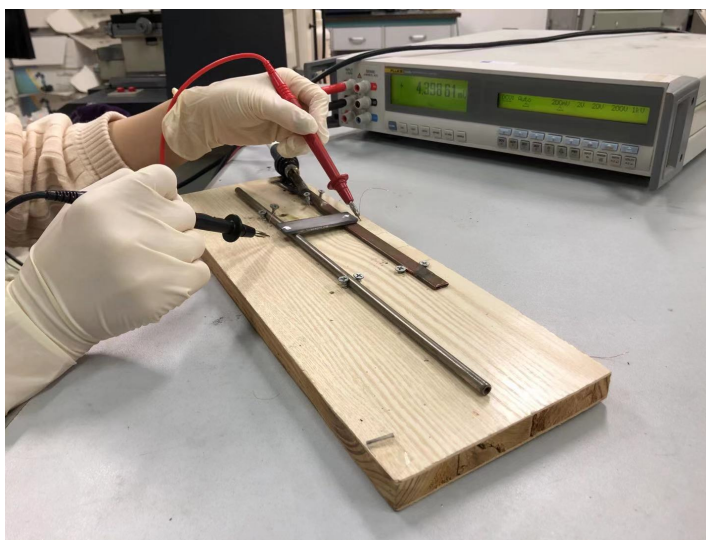


Figure 4. Diagram of the self-made thermoelectric characteristic testing device

图 4. 自制的热电特性测试装置图

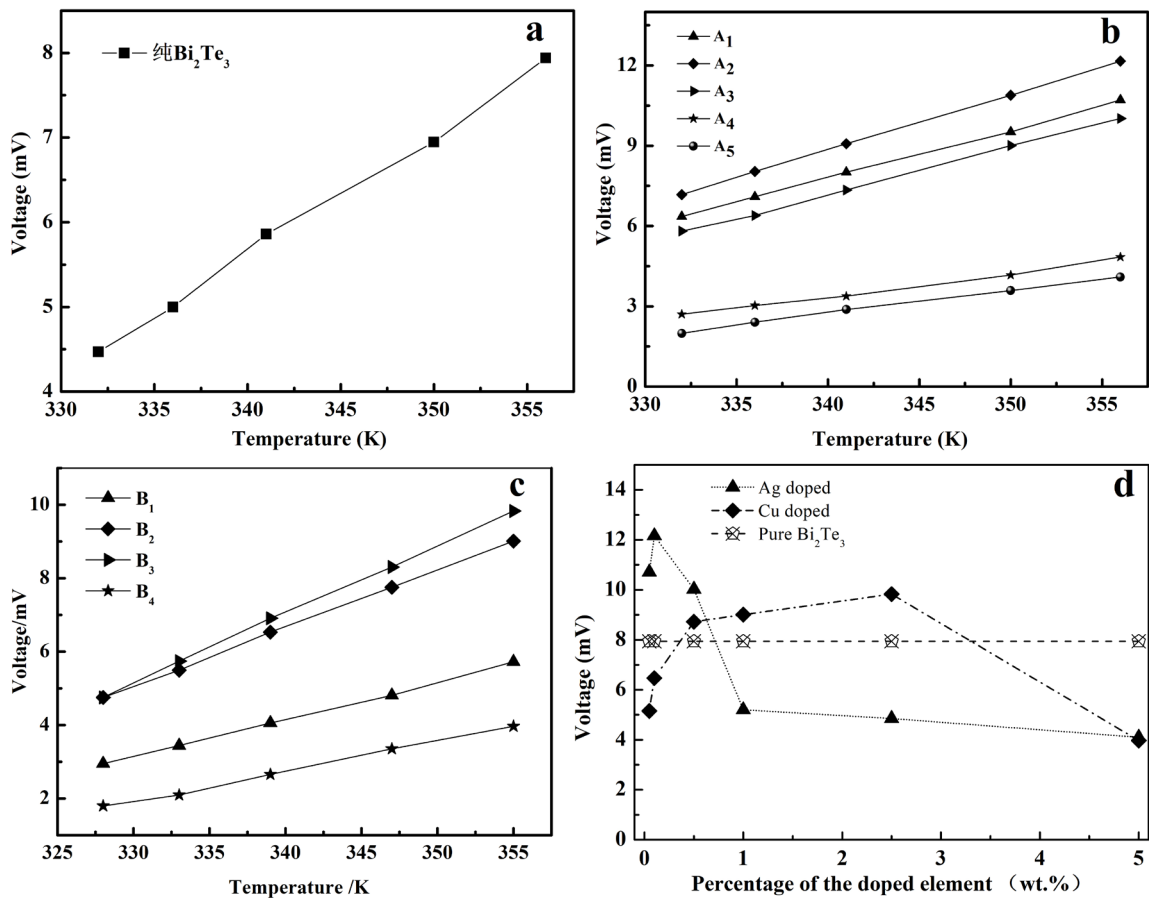


Figure 5. (a) V - T curve of pure Bi_2Te_3 sample; (b) V - T curves of Bi_2Te_3 samples doped with Ag; (c) V - T curves of Cu-doped Bi_2Te_3 sample; (d) Open-circuit voltage Comparison of pure Bi_2Te_3 and the samples doped with different Ag and Cu concentrations

图 5. (a) 纯 Bi_2Te_3 样品的 V - T 曲线; (b) Ag 掺杂的 Bi_2Te_3 样品的 V - T 曲线; (c) Cu 掺杂的 Bi_2Te_3 样品的 V - T 曲线; (d) 纯 Bi_2Te_3 样品和不同 Ag、Cu 掺杂浓度样品的开路电压变化图

图 5 给出了不同样品的开路电压与样品高温端温度(V - T)对应曲线图。其中, 图 5(a)为纯 Bi_2Te_3 样品的 V - T 曲线, 图 5(b)和图 5(c)分别为掺杂不同 Ag 及 Cu 元素后, 改性 Bi_2Te_3 样品的 V - T 曲线。测试时, 室温温度为 293 K, 分别用热电偶测得 5 个测量点的温度后, 将样品放在对应测量点的高温端并测出样品的开路电压。比较图 5(a)、图 5(b)及图 5(c)的 V - T 曲线, 可看出, 制备的所有热电样品的开路差热电动势都随着样品两端温度梯度的升高而增大。

图 5(d)为当样品高温端温度为 355 K, 低温端为室温时, 掺杂不同浓度 Ag、Cu 后样品的开路电压变化图, 为进行比较, 图中还给出了纯 Bi_2Te_3 样品的开路电压值的参考线(中间虚线)。少量掺杂 Ag 元素后, 样品的开路电压迅速增大, 当掺杂量为 0.1 wt%时, 样品开路电压最大, 约为 12.16 mV。随后, 随着 Ag 掺杂量的增加, 样品的开路电压逐渐下降。当 Ag 掺杂量超过 1.0 wt%后, 样品的开路电压逐渐小于纯 Bi_2Te_3 样品的对应值。而在少量 Cu 掺杂的样品中, 开始掺杂后, 样品的开路电压比纯 Bi_2Te_3 样品的开路电压值要小, 随着 Cu 掺杂量的增加, 样品的开路电压缓慢增加, 当 Cu 掺杂量提升到 1.0 wt%时, 样品开路电压达到最大, 约为 9.83 mV。随后, 随着 Cu 掺杂量的增加, 开路电压又逐渐下降。当 Cu 掺杂量超过 3.5 wt%后, 样品的开路电压逐渐小于纯 Bi_2Te_3 样品的对应值。可看出, 相对于纯 Bi_2Te_3 和 Cu 掺杂样品, Ag 掺杂样品的开路电压提升最大, 热电特性最好。

我们认为, 掺入 Bi_2Te_3 晶体中的 Ag、Cu 原子, 即可为施主杂质, 也可为受主杂质。少量的 Ag 原子掺杂主要以间隙原子形式存在, 且为 n 型施主杂质, 这有利于其费米能力附近载流子密度的增大, 提升样品的电导率; 但随着样品中 Ag 原子掺杂量的进一步增加, 间隙原子数将达到饱和, 部分 Ag 原子将取代晶格中的 Bi 原子位, 变为 p 型受主杂质, 并抵消部分间隙原子的施主作用, 减少载流子数目。因此, 样品的电导率反而会下降。同样, 当 Cu 原子掺入 Bi_2Te_3 中时, 少量的 Cu 原子将以 p 型替位受主杂质形式存在于体相中, 减小并抑制 Bi_2Te_3 费米面附近电子密度的提高。因此, 微量 Cu 掺杂的 Bi_2Te_3 样品的电导率就比纯的 Bi_2Te_3 样品的电导率小, 而当更多化学计量比的 Cu 原子掺入到 Bi_2Te_3 样品中时, 它们将在晶格层间作为 n 型施主杂质存在, 使得掺杂样品的导电特性得到增强[4] [5] [7]。由此可得, 适量的 Ag、Cu 掺杂确实可提高 Bi_2Te_3 样品的热电特性。这个研究结果也与国外其它研究组的理论和实验研究结果一致[4] [5] [7]。

依据实验得到的差热电动势及高低温热源温度的平均值, 由公式 $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ 可计算出不同样品的

Seebeck 系数。图 6 给出了不同掺杂样品的 Seebeck 系数与温度 T 的变化曲线。可看出, 因掺杂后 Bi_2Te_3 样品的多数载流子为电子, 样品的 Seebeck 系数均为负值。图 6(a) 为纯 Bi_2Te_3 及不同浓度 Ag 掺杂条件下样品的 Seebeck 系数对比曲线。可看出, 在高温端温度为 356 K 时, A₁、A₂ 号样品的 Seebeck 系数明显大于 A₀ 号纯 Bi_2Te_3 热电样品的对应值。A₀ 号纯 Bi_2Te_3 样品的 Seebeck 系数约为 $-126.25 \mu\text{V}/\text{K}$, A₂ 号样品的 Seebeck 系数最大, 约为 $-193.26 \mu\text{V}/\text{K}$ 。可见, Ag 掺杂对提升样品的 Seebeck 系数起到了很好的促进作用。图 6(b) 为纯 Bi_2Te_3 样品及不同浓度 Cu 掺杂下样品的 Seebeck 系数对比曲线。可发现, B₂、B₃ 号样品的 Seebeck 系数明显高于 B₀ 号纯 Bi_2Te_3 热电样品。在高温端温度为 355 K 时, B₂ 号样品 Seebeck 系数达到了 $-156 \mu\text{V}/\text{K}$, 明显高于纯 Bi_2Te_3 样品的对应值。说明适量 Ag 和 Cu 元素的引入确可增加 Bi_2Te_3 热电材料的 Seebeck 系数。

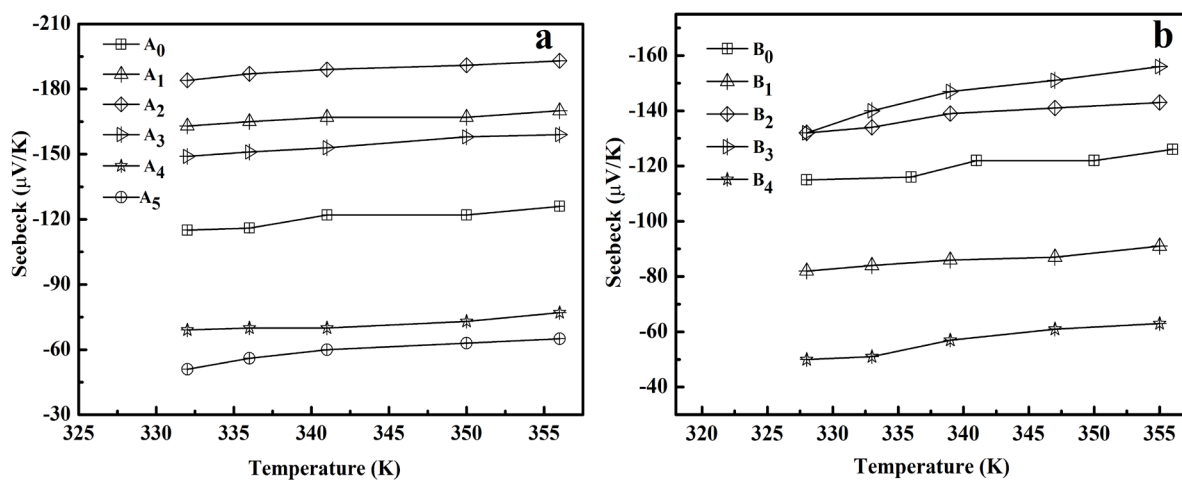


Figure 6. Seebeck coefficient curves of the different synthesized samples. (a) Seebeck coefficient curves of pure Bi_2Te_3 and Ag-doped Bi_2Te_3 samples; (b) Seebeck coefficient curves of pure Bi_2Te_3 and Cu-doped Bi_2Te_3 samples

图 6. 制备的不同热电样品的 Seebeck 系数曲线。(a) 纯 Bi_2Te_3 样品和掺杂 Ag 元素样品的 Seebeck 系数曲线; (b) 纯 Bi_2Te_3 样品及掺杂 Cu 元素样品的 Seebeck 系数曲线

为计算不同样品的热电优值(ZT), 我们采用四探针法测试了不同样品的电导率, 如表 3 和表 4 所示。纯 Bi_2Te_3 样品的电导率约为 $0.53 \times 10^5 \text{ S}/\text{m}$, 而掺杂 Ag 后的 A₁-A₅ 样品的电导率在 0.36×10^5 到 $0.96 \times 10^5 \text{ S}/\text{m}$ 间变化。掺杂 Cu 后 B₁-B₄ 样品的电导率先减小, 后增大, 在 0.45×10^5 到 $0.65 \times 10^5 \text{ S}/\text{m}$ 之间变化。

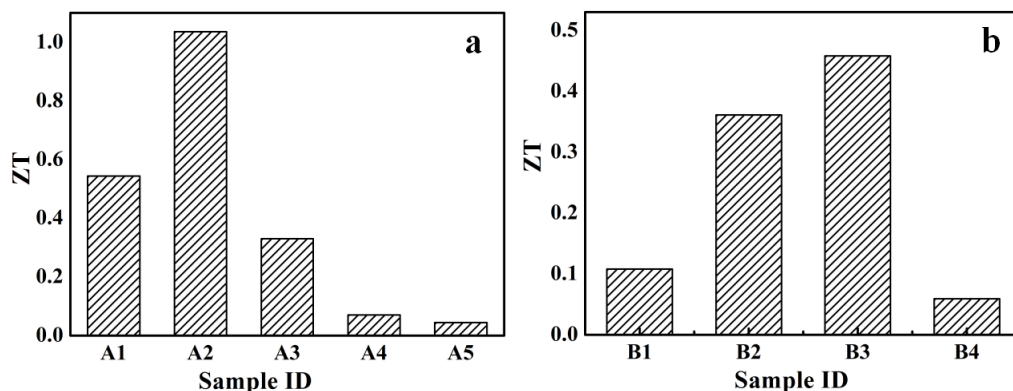
Table 3. Conductivity of Ag doped Bi₂Te₃ thin slice sample**表 3.** Ag 掺杂 Bi₂Te₃ 热电样品的电导率

样品编号	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
电导率(10 ⁵ S/m)	0.53	0.65	0.96	0.45	0.41	0.36

Table 4. Conductivity of Cu doped Bi₂Te₃ thin slice sample**表 4.** Cu 掺杂 Bi₂Te₃ 样品的电导率

样品编号	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
电导率(10 ⁵ S/m)	0.53	0.45	0.61	0.65	0.51

依照公式： $ZT = \frac{\sigma TS^2}{\kappa}$ ，为计算 ZT 值，我们以 355 K 时纯 Bi₂Te₃ 的热导率 1.12 W/m·K 作为所有样品的热导率[8] [9]。 ZT 值的计算结果如图 7 所示，可看出，纯 Bi₂Te₃ 样品的 ZT 值约为 0.24。Ag 掺杂的样品中，随着掺杂浓度的提升，样品的 ZT 值比纯 Bi₂Te₃ 样品有了明显提升，掺杂浓度为 0.1 wt% 时得到最大 ZT 值，约为 1.04。而掺杂浓度增大到 2.5 以上时， ZT 值反而下降。Cu 掺杂的样品中，Cu 掺杂浓度为 0.2、0.5 wt% 时，样品 ZT 值逐渐增大，而当 Cu 掺杂浓度增加到 1.0 wt% 时， ZT 值最大，约为 0.46。当 Cu 掺杂浓度进一步提升时， ZT 值反而减小。

**Figure 7.** ZT value of the different Bi₂Te₃ samples. (a) ZT value of Ag doped Bi₂Te₃ sample; (b) ZT value of Cu doped Bi₂Te₃ sample**图 7.** 制备的不同 Bi₂Te₃ 样品的 ZT 值。(a) 不同的 Ag 掺杂 Bi₂Te₃ 样品的 ZT 值比较；(b) 不同的 Cu 掺杂样品的 ZT 值比较

4. 结论

采用粉末模具热压烧结工艺，分别制备了纯的及掺杂不同质量百分比的 Ag 和 Cu 元素的 Bi₂Te₃ 片状热电材料，研究发现，并不是掺杂质量百分比越大，样品的热电特性越好，热电特性测试及 ZT 值计算发现，适量的 Ag 和 Cu 掺杂元素的引入，一方面有利于 Bi₂Te₃ 样品费米能级附近载流子密度的增大，提升样品的电导率；另一方面，掺杂的 Ag 和 Cu 团聚颗粒的引入，也会在 Bi₂Te₃ 晶体中形成大量的晶界和声子散射中心，阻挡低动能载流子，减小热导率。从而改善并提升了样品的热电特性。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(61076104, 11847303)，大连市科技创新基金重点资助项目(2019J12GX036)对本研究工作提供了资金支持。

参考文献

- [1] Jagadish, P., Khalid, M. and Amin, N. (2019) Recycled Carbon Fibre/ Bi_2Te_3 and Bi_2S_3 Hybrid Composite Doped with MWCNTs for Thermoelectric Applications. *Composites, Part B*, **175**, 107085-107097. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107085>
- [2] Scheele, M., Oeschler, N., Meier, K., Kornowski, A., Klinke, C. and Weller, H. (2009) Synthesis and Thermoelectric Characterization of Bi_2Te_3 Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **19**, 3476-3483. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901261>
- [3] Krishna, A., Vijayan, N., Singh, B., Thukral, K. and Maurya, K. (2016) Crystalline Perfection and Mechanical Investigations on Vertical Bridgman Grown Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) Single Crystals for Thermoelectric Applications. *Materials Science and Engineering A*, **657**, 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.033>
- [4] Navratil, J., Klichova, I., Karamazov, S., Sramkova, J. and Horak, J. (1998) Behavior of Ag Admixtures in Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 Single Crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, **140**, 29-37. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7818>
- [5] Liu, W.S., Zhang, Q., Lan, Y., Chen, S., Yan, X., Zhang, Q., Wang, H., Wang, D.Z., Chen, G. and Ren, Z.F. (2011) Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-Type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2-7}\text{Se}_{0.3}$ Nanocomposites. *Advanced Energy Materials*, **1**, 577-587. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100149>
- [6] Zhang, Q.H., Ai, X., Wang, W.J., Wang, L.J., Chang, Y.X., Luo, W., Jiang, W. and Chen, L.D. (2015) Improved Thermoelectric Performance of Silver Nanoparticles-Dispersed Bi_2Te_3 Composites Deriving from Hierarchical Two-Phased Heterostructure. *Advanced Functional Materials*, **25**, 966-976. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402663>
- [7] Yang, J., Chen, R., Fan, X., Bao, S. and Zhu, W. (2006) Thermoelectric Properties of Silver-Doped n-Type Bi_2Te_3 -Based Material Prepared by Mechanical Alloying and Subsequent Hot Pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, **407**, 330-333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.041>
- [8] Chen, S., Logothetis, N., Ye, L. and Liu, J. (2015) A High Performance Ag Alloyed Nano-Scale n-Type Bi_2Te_3 Based Thermoelectric Material. *Materials Today: Proceedings*, **2**, 610-619. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.083>
- [9] Lu, X.F., Zheng, Q., Gu, S.J., Guo, R., Su, L., Wang, J.C., Zhou, Z.X., Fan, Y.C., Jiang, W. and Wang, L.J. (2020) Enhanced TE Properties of $\text{Cu@Ag/Bi}_2\text{Te}_3$ Nanocomposites by Decoupling Electrical and Thermal Properties. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 880-884. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.07.034>