

# $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合热电材料的制备及特性研究

柳 婕, 李梦轲\*, 刘 阳, 李 旺, 刘 源, 刘 畅, 刘 俊

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2022年1月20日; 录用日期: 2022年2月17日; 发布日期: 2022年2月28日

## 摘 要

本文利用模具热压烧结法, 通过在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基体中掺杂少量的 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 制备出了 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 固溶体合金复合热电材料。利用XRD、SEM及热电特性实验分析设备, 对不同样品的晶体结构、表面形貌、组成成份及热电特性进行了比较分析。研究发现, 将一定量的Se元素引入 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 中, 可在 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合热电材料中产生大量弥散在晶体中的缺陷和晶界, 增加了对声子和低能电子的散射, 有效提升了复合材料的电导率, 降低了其热导率。实验结果表明, 在 $T = 316 \text{ K}$ 时, 当Se原子比例 $x = 0.06$ 时, 制备的 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ 复合热电材料样品的开路电压可达到 $7.87 \text{ mV}$ , Seebeck系数为 $-236.35 \mu\text{V/K}$ , 其 $ZT$ 值达到最大, 为 $1.24$ 。结果表明,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合材料的热电特性可通过调整材料中Se原子的百分比来调控。

## 关键词

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 复合材料, 热电特性

# Preparation and Properties of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ Composite Thermoelectric Materials

Jie Liu, Mengke Li\*, Yang Liu, Wang Li, Yuan Liu, Chang Liu, Jun Liu

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Jan. 20<sup>th</sup>, 2022; accepted: Feb. 17<sup>th</sup>, 2022; published: Feb. 28<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

By doping different atomic percentages  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  composite thermoelectric materials were synthesized with hot-pressing sintering method in the special mould. The crystal structure, surface morphology, and thermoelectric properties of the synthesized samples were analyzed by XRD, SEM, and the self-made thermoelectric performance testing equipment. It was found that doping a certain amount of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  into the lattice structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  can produce a

\*通讯作者。

文章引用: 柳婕, 李梦轲, 刘阳, 李旺, 刘源, 刘畅, 刘俊.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的制备及特性研究[J]. 材料科学, 2022, 12(2): 87-95. DOI: 10.12677/ms.2022.122009

large number of defects and grain boundaries in the crystal micro-structures of the synthesized composite thermoelectric material samples, which increases the scattering effect of phonons and low energy electrons of the lattice, effectively enhances the conductivity, and reduces its thermal conductivity of the composite material samples. As  $x = 0.06$ , the prepared  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  composite thermoelectric samples exhibited optimal thermoelectric performances at 316 K. Its open circuit thermal voltage can reach 7.87 mV, Seebeck coefficient is  $-236.35 \mu\text{V}/\text{K}$ , and the figure-of-merit  $ZT$  value is 1.24. It was demonstrated that the thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  composite thermoelectric materials can be improved by tuning the Se composition.

## Keywords

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Composite Materials, Thermoelectric Performance

Copyright © 2022 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

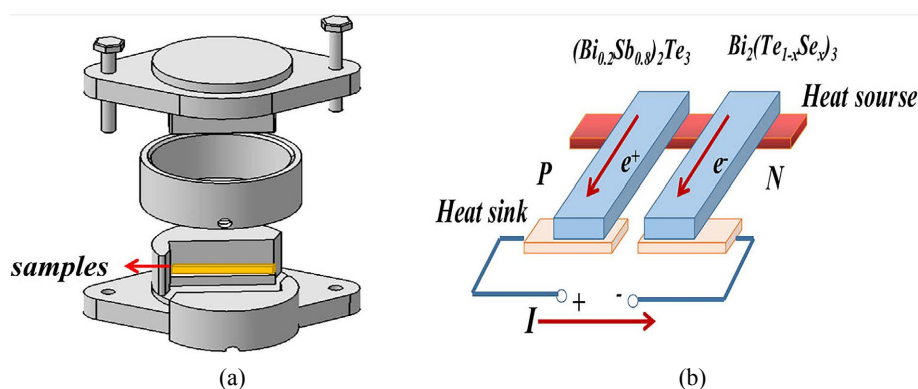
## 1. 引言

目前,以化石燃料为基础的能源材料在燃烧过程中大约有 60%~70%的余热被直接释放到环境中,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型能源材料与技术。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与开发更受到了研究者的普遍关注[1] [2] [3]。当前,最具有应用开发价值的无机热电材料主要有  $\text{PbTe}$ 、 $\text{GeTe}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  等。其中,因  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  是三维拓扑绝缘体材料,其存在的边缘态具有能够穿越能隙的类似狄拉克锥的特性,完全不同于传统意义上的金属和绝缘体,更是当前热电材料研究应用中的重点[4] [5]。目前,商业化的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料产品的热电优值  $ZT$  约为 0.5,其热电转换效率仍有待进一步提高。复合材料因其独特的界面结构,优异的物理化学性质已经被广泛应用于电子信息、生物医疗等新材料应用开发领域。研究发现,热电材料性能的改善与提升完全可通过复合材料制备工艺来实现[6] [7]。近年来,国内外一些研究组发现,可利用原子半径相对较小的 Se 作为掺杂元素,将一定比例的 Se 原子引入到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体材料中,形成  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶体合金,而 Se 掺杂原子的引入,可在固溶合金中引入更多的晶界和缺陷,增加对声子和低能电子的散射,有效降低固溶合金体的热导率。同时,Se 原子的引入,还可增加载流子浓度,提升其电导率,最终改善  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的热电特性。但以往的这些研究工作大多采用溶液法、水热合成法、真空镀膜法等,因其反应过程影响因素较多,Se 的最佳掺杂量与其热电参数的关系仍不明确。且这些研究方法的制备  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶体合金复合材料的工艺较复杂,成本较高,制备出的复合热电材料的热电转换效率仍有待进一步提升[6] [7] [8] [9]。

在前人研究成果的基础上,本文计划利用模具热压烧结法,通过在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体中掺杂少量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,制备出  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料,找到最佳的掺杂量,以此提升  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基复合热电材料的热电性能。研究的主要目标就是将一定量的 Se 元素引入  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中,使其能提升材料费米能级附近的载流子浓度,提升  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶体的电导率。并通过 Se 元素的掺杂,在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶体中引入一些弥散在集体中的晶界和缺陷,增加对声子和低能电子的散射,有效降低其热导率,最终使  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的热电优值  $ZT$  得到显著提升。同时,该制备工艺还具有方法简单、复合材料成分比例精确可控,具有更广阔的商业应用前景。

## 2. 实验

利用图 1(a)所示的自制压片模具, 以高纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末(纯度 99.99%, 中诺新材(北京)科技有限公司)、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末(纯度 99.99%, 中诺新材(北京)科技有限公司)为原料, 采用模具热压烧结法, 制备了不同  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  掺杂的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料。具体制备过程如下: 首先, 按照表达式  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  中的  $x$  的大小, 以摩尔比分别称取响应量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末, 其中  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ , 称量中, 使  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末的总质量保持为 20 g。实验中, 先称量好不同比例粉末, 后将其倒入球磨机中进行搅拌研磨 1 h, 使其颗粒细化并混合均匀; 随后, 将粉末倒入自制的模具中压实并拧紧紧固螺栓, 将模具放在压片机上, 在 40 MPa 的压力下加压并上紧模具的螺栓; 最后, 将带压模具放入箱式电阻炉, 在 673 K 温度及 Ar 气的保护下, 用热压烧结法烧结 1~2 h。关掉电炉电源, 待模具温度降到室温后, 取出制备好的热电材料样品。样品尺寸为  $60 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。



**Figure 1.** (a) Schematic of the self-made mould for pressing; (b) Diagram of the thermoelectric characteristic testing method

**图 1.** (a) 压片模具示意图; (b) 热电特性测试方法示意图

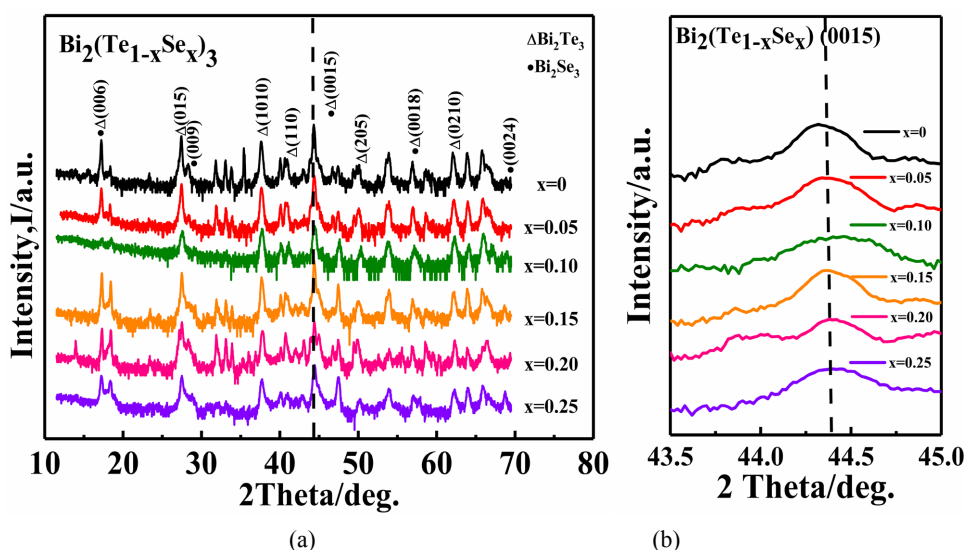
用 X 射线衍射分析仪(XRD, Empyrean, 荷兰帕纳科)分析了样品的成份及晶体结构; 用扫描电子显微镜(SEM, JSM 6360LV, 日本电子)分析了样品的表面形貌。用半导体特性测试仪(Fluke 8508A, 美国), 采用四探针范德堡法测试了不同样品的电导率; 利用自制的热电特性测试装置, 按照如图 1(b)的方法将样品与标准的 p 型热电材料  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  形成 pn 型热电材料对偶组合, 分别测试了不同样品的开路电压、Seeback 系数等热电参数, 最后通过实验测试数据计算得出了样品的功率因子及  $ZT$  值。自制的热电特性测试装置是将两根导热性能良好的尺寸为  $300 \times 10 \times 3 \text{ mm}$  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, 为高温热源。下部铜条保持室温, 为低温热源。热电特性测试中, 将图 1(b) 中的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。当被测热电薄片样品搭接在上下铜条之间并左右移动时, 就可改变样品上下之间的温度梯度差。测试时, 将其放置在上下铜条间的不同测试点上, 就可可在不同温度梯度下, 用美国吉时利 2010 型 7 位半数字万用表测出样品两端产生的开路电压、Seeback 系数等热电参数。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合热电材料的 XRD 分析

图 2 给出了制备的不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料样品的 XRD 图谱。其中, 图 2(a)为不同 Se 掺杂量的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ )样品的 XRD 图谱, 并分别对可能的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的特征峰进行了标定。可看出, 样品的主衍射峰分别位于  $17.45^\circ$ 、 $27.66^\circ$ 、 $37.83^\circ$ 、 $44.58^\circ$ 、 $54.13^\circ$ 、 $62.25^\circ$  及  $66.02^\circ$  附近处, 经与 X 射线 JCPDS 标准卡片 15-0863 对比, 与菱形钙钛矿结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶面结构特征一致, 空间群为 R3m。谱图中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  晶体的衍射峰特征表现并不明显。图 2(b) 给出了随 Se 掺杂量变化不同样品位于  $44.58^\circ$  附近的衍射峰位置的变化情况。从图 2(b) 可看出, 随着 Se 的掺杂量从  $x = 0.00$  增加到 0.25, 各样品的特征峰有向高角度移动的现象。衍射图谱测试发现, Se 的掺杂此过程中, 没有发现其它杂散衍射峰。说明, 因 Se 的原子半径小于 Te 的原子半径, 在 Se 少量添加的情况下, 过量的 Te 更倾向于占据 Bi 位形成反位缺陷, 而当 Se 含量逐渐增加的时候, Te 原子可能被 Se 原子取代, 导致形成的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  合金的晶胞体积将变小, 最终使制备样品的特征峰向高角度移动[4]。这也进一步说明, 在本实验中, 合成的不同 Se 掺杂量的热电材料样品是具有  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  结构类型的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶体合金。

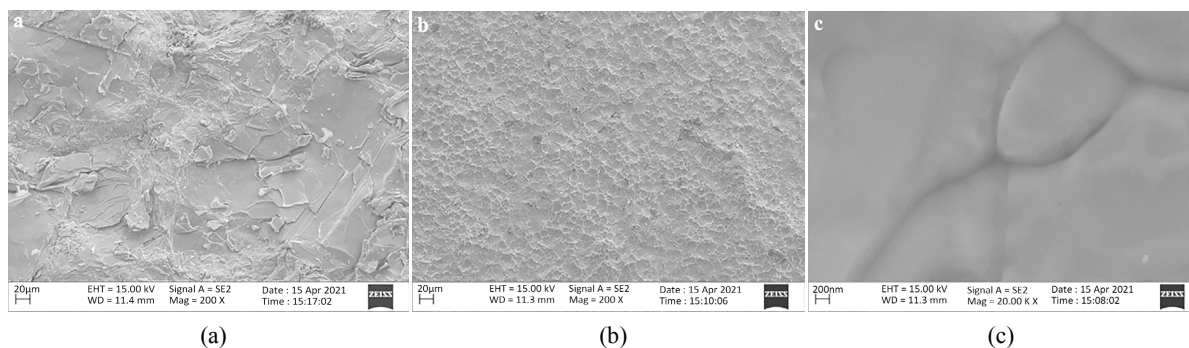


**Figure 2.** XRD patterns of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  thermoelectric material samples at various Se compositions ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) (a)  $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$ ; (b)  $2\theta: 43^\circ \sim 45^\circ$

**图 2.** 不同 Se 成份的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的 XRD 谱图( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) (a)  $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$ ; (b)  $2\theta: 43^\circ \sim 45^\circ$

### 3.2. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合材料的 SEM 照片

图 3 为  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合材料样品断面的扫描电镜(SEM)照片。其中, 图 3(a)为不添加 Se 成份的纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  样品的断面 SEM 照片, 观察可看出, 该样品断面晶格结构密实, 断面局域相对较光滑, 在热压烧结过程中, 直径较小的粉末颗粒经煅烧后形成了致密度较高且晶粒尺度较大的单晶体, 晶体中空位缺陷和晶错、晶界等生长缺陷较少。图 3(b)给出了添加 Se 成份为  $x = 0.25$  的样品断面 SEM 照片, 可看出, 随着 Se 原子数量的引入和比例的提升, 烧结形成的固溶合金的单晶颗粒间形成了大量相对分立的缺陷及晶界, 各晶界彼此形成了相对独立的区间, 每个区间的大小约为  $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。图 3(c)给出了  $x = 0.25$  的样品晶界的细部特征 SEM 照片。测试分析发现, 随着 Se 原子添加量的增加, 形成的相对分立的缺陷及晶界的数量也随之增加。根据晶体生长理论, 结晶过程是相互接触的同性晶粒按照一定方向进行结合长大的过程, 而外部杂质的引入, 将会使晶粒在生长中形成更多的缺陷和晶界, 这些缺陷和晶界在热电材料载流子的传输中可起到增加对各类声子和低能电子的散射, 可有效降低其热导率, 这对提高其热电性能是非常有利的。

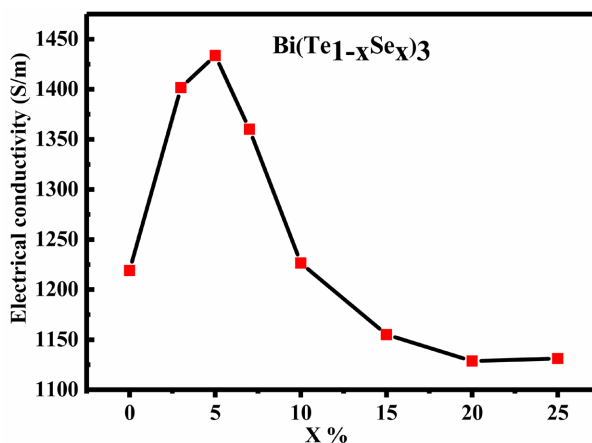


**Figure 3.** Cross section SEM images of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  samples: (a) the Se composition of  $x = 0.00$ ; (b) the Se composition of  $x = 0.25$ ; (c) SEM images of grain boundary on sample of  $x = 0.25$

**图 3.**  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  热电材料样品的断面 SEM 照片:(a) 不含 Se 成份的样品;(b) Se 成份为  $x = 0.25$  的样品;(c)  $x = 0.25$  的样品晶界的细部特征 SEM 照片

### 3.3. $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ 复合材料的电导率分析

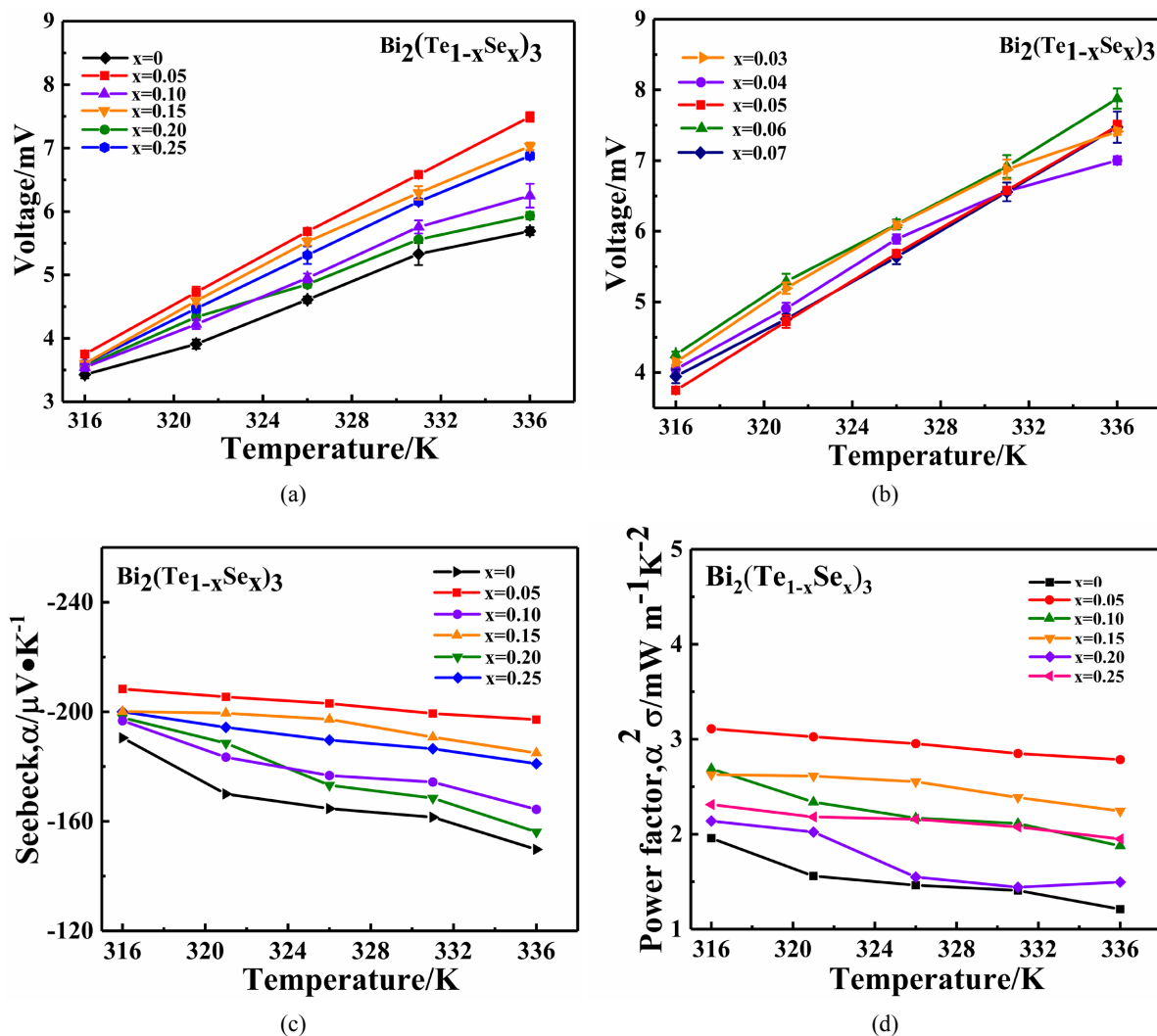
图 4 是室温下,制备的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ( $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 复合热电材料样品的电导率  $\sigma$  随掺杂量  $x$  的变化关系曲线。可看出,不添加 Se 原子的样品( $x = 0.000$ ),其电导率最小,约为 1219 S/m。而随着 Se 组分的增加,其电导率也逐渐增加,当  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的含量为  $x = 0.050$  时,样品的电导率为最大为 1433 S/m,当 Se 含量再增加时,其电导率却随之下降,当  $x = 0.250$  时,复合热电材料样品的电导率下降到 1131 S/m。



**Figure 4.** Electrical conductivity curve of the  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  thermoelectric material samples at various Se compositions

**图 4.**  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的电导率随 Se 掺杂百分比的变化曲线

我们认为,随 Se 组分的逐渐增加,制备的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的电导率呈现先增加后下降的趋势原因如下。少量 Se 原子的添加,可在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中形成 Te 和 Bi 的空位和反位缺陷,因  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的反位缺陷具有较低的形成能,导致 Te 原子更倾向于占据 Bi 位并形成较多的反位缺陷,使固溶体晶界处更容易形成一定量的 Te 悬挂键,这就等效为  $\text{Te}^{2+}$  空位提供了两个电子,晶格中出现较多的多余电子,导致其载流子浓度增大,电导率升高。而随着 Se 添加量的增大,将导致晶体出现大量缺陷和晶界,电子传输的散射效应也会增大,就会导致电导率下降。同时,过量的 Se 原子添加,也会改变  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合材料的结构类型、物化性质和电学特性。因此,Se 原子的添加不是越多越好,应该存在一个最佳值[4] [5]。

3.4.  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合材料的热电特性测试与分析

**Figure 5.** Curves of Open circuit voltage, Seebeck coefficient, and power factor versus temperature for  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  samples at various Se compositions, respectively. (a) Curves of Open circuit voltage versus temperature; (b) Seebeck coefficient versus temperature; (c) Power factor versus temperature

**图 5.** 制备的不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的开路电压、Seebeck 系数、功率因子与温度的关系曲线。(a) 开路电压与温度的关系曲线；(b) Seebeck 系数与温度的关系曲线；(c) 功率因子与温度的关系曲线

图 5 给出了不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的开路电压  $V$ 、Seebeck 系数  $\alpha$ 、功率因子  $\alpha^2\sigma$  与热源温度  $T$  的关系曲线。其中，图 5(a) 为  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 复合热电样品的开路电压与热源温度的关系曲线。5 个测试点的温度分别为 316 K、321 K、326 K、331 K、336 K，低温热源的温度恒定为 298 K。可看出，在与相同的 p 型热电材料  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  形成对偶后，随着高温热源温度的升高，所有  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电样品两端的差热电压也随之增大。当热源温度达到最高为 336 K 时，所有样品的差热电压都达到最大。但  $x = 0.05$  的样品，其差热电压在所有样品中为最大，为 7.49 mV。为了获取  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  基复合热电材料最佳热电性能的化学计量配比，我们又在  $x = 0.05$  的样品附近的配比情况进行了详细的对比研究，分别测试分析了 ( $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ ) 复合热电样品的开路电压与热源温度的关系，结果如图 5(b) 所示。发现当  $x = 0.06$  时， $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  复合热电材料样品的差热电压最大，

可达到 7.87 mV。

根据测得的开路电压和高低温热源温度差值, 依据公式 Seebeck 系数  $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ , 可计算出不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  热电样品的 Seebeck 系数。图 5(c)给出了  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 样品的 Seebeck 系数随高温热源温度的变化曲线。可看出, 引入  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末后, 复合样品的 Seebeck 系数比纯净的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的 Seebeck 系数有所提升。同时, 也可看到, 所有样品的 Seebeck 系数  $\alpha$  值都随温度的增大而逐渐降低。在测试温度区间中, 在最小高温热源温度 316 K 时, 所有样品的 Seebeck 系数都达到最大, 其中,  $x = 0.05$  的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的 Seebeck 系数最大, 为  $-208.33 \mu\text{V}/\text{K}$ 。所有样品的 Seebeck 系数都为负值, 说明制备的所有样品的载流子为电子, 材料呈现 n 型导电特性。这是因为少量 Se 原子的引入, 替代了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶格中的 Te 原子, 容易在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶界处形成大量的 Te 悬挂键, 这相当于形成了, 并提供了两个多余的电子, 最终就导致晶格中载流子电子的浓度增加并出现了电子过剩, 材料最终呈现 n 型导电特性。

少量掺杂 Se 原子后的复合热电材料之所以具有较大的差热电动势和 Seebeck 系数是因为差热电动势和 Seebeck 系数主要与载流子浓度及添加 Se 原子后形成的晶格结构类型有关, 少量 Se 原子的添加后, 经带压烧结形成固溶合金, 形成的大量 Te 和 Bi 的空位和反位缺陷都会影响载流子浓度的大小。文献研究发现[4] [9], 适量的 Se 原子添加, 可使 Te 原子更倾向于占据 Bi 位并形成较多的反位缺陷, 并导致晶界处更容易形成大量的  $\text{Te}^{2+}$  空位和 Te 悬挂键, 可为晶格中提供更多的电子, 导致晶格费米面附近的载流子浓度增大。同时, 带压烧结形成的固溶合金还具有较强的各向异性, 使得某些晶轴方向上的电导率升高。但当过量的 Se 原子的添加也将导致晶体出现  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$  相, 使其载流子浓度和电导率下降。同时, 过量的 Se 原子的添加也将使晶格中产生大量缺陷和晶界, 电子传输的散射效应也会增大, 使其电导率迅速下降。

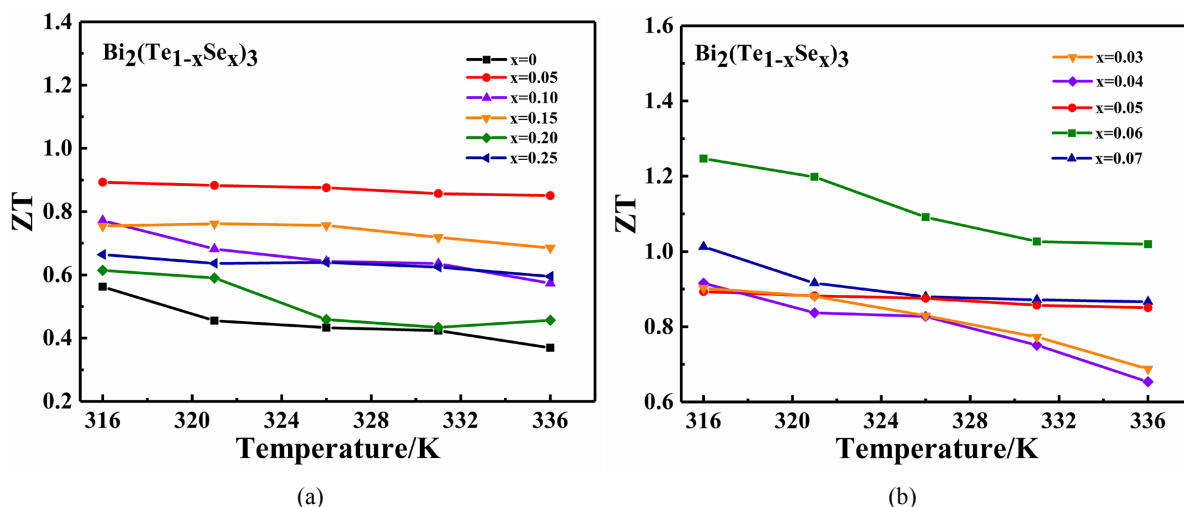
为了获取  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料最佳的化学计量配比, 我们在  $x = 0.05$  附近进行了更多的精细化配比的对比测试分析, 最终发现,  $x = 0.06$  的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  复合热电材料的 Seebeck 系数为最大, 可达  $-236.35 \mu\text{V}/\text{K}$ 。

依据上述测定的不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的电导率和 Seebeck 系数, 图 5(d)给出了不同  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的功率因子  $\alpha^2\sigma$  随热源温度的变化曲线。可看出,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的功率因子明显高于未掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  样品, 同时, 也可看到, 所有样品的功率因子都随高低温热源温度差的增大而逐渐降低, 并与样品中的 Se 成分含量变化有关, 其变化趋势与 Seebeck 系数随温度的变化关系相同。在  $T = 316 \text{ K}$  下,  $x = 0.00$  的纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶体的热电功率因子为  $1.95 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ , 而  $x = 0.05$  的复合热电材料的功率因子为  $3.17 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ , 而进一步的精细实验分析发现,  $x = 0.06$  的复合热电材料的功率因子为最大, 可达  $3.58 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ , 比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的功率因子有了较大的提升。说明在室温到中温区间, 通过少量的 Se 的添加, 制备的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热点材料具有较好的综合热电特性。

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,  $ZT = \sigma\alpha^2 T/\kappa$ , 其中  $T$  是绝对温度,  $\sigma$  是电导率,  $\alpha$  是塞贝克系数,  $\kappa$  是热导率。要得到热电材料的热电优值  $ZT$ , 就必须知道材料的热导率  $\kappa$ 。性能优异的热电材料必须具有较大的电导率和较小的热导率。但材料的热导率测量复杂, 很难通过实验得到较精确的测试结果。为评估样品的  $ZT$  值, 我们采用了未掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶体热导率的理论平均值  $\kappa = 1.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  为参照量, 进行分析计算。

根据实测的电阻率  $\sigma$ , 塞贝克系数  $\alpha$  和热导率  $\kappa$  的理论值, 我们得出了  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的  $ZT$  值随温度  $T$  以及  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  添加量的变化关系, 如图 6 所示。从图 6(a)可看出, 所有样品的  $ZT$  值与功率因子变化趋势相同, 随着温度的升高而变小, 但减小趋势较缓慢。所有样品的  $ZT$  值均在  $T = 316 \text{ K}$  时最大, 其中

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的  $ZT$  值明显高于未掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  样品。 $x = 0.05$  的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  复合热电材料的功率因子为 0.94。图 6(b) 给出的进一步的精细测试分析发现, 在  $x = 0.06$  时,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  材料样品的最高  $ZT$  值为 1.24。说明少量 Se 原子的引入, 可使  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的  $ZT$  值比传统商业化的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的热电优值  $ZT = 0.5$  有显著改善。



**Figure 6.** Curves of figure of merit  $ZT$  versus temperature for  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  samples at various Se compositions (a)  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ; (b)  $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$

**图 6.** 不同 Se 添加量的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  样品的  $ZT$  值随温度的变化关系。(a)  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ; (b)  $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$

因热电材料中的导热过程主要由各类声子主导, 其中的声学支声子携带了热量传输中的大部分能量。研究发现, 晶体的声子波长分布谱和平均自由程都对总热导率  $\kappa$  有显著影响。一般情况下, 晶体中的中短波声子容易被晶格中的各类点缺陷和晶界等散射消失, 但此时长波声子却基本不受影响, 仍然能够进行热量运输。为了散射从纳米到微米尺度波长的所有平均自由程的声子, 减小晶格的热导率  $\kappa$ , 材料中就需要存在多尺度层次的微观结构, 如各类零维、一维、二维和三维缺陷、纳米结构和晶界等, 这种多尺度复合微观结构才有可能将材料晶格的热导率降低到较小的理论极限。

通过在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中添加少量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 形成晶格结构相对有序的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料, 可在  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  固溶合金体中引入大量弥散在晶体中的零维、一维、二维和三维缺陷、纳米结构和晶界等, 就形成了各类波长声子和低能电子的散射中心。同时, 通过热压成型, 也导致了晶体的各向异性特性得到进一步增强, 这将会有效降低晶格的热导率并提升某些晶轴方向的电导率。通过用  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶格热导率的理论平均值对  $ZT$  值进行的计算分析, 发现在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中添加少量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 形成新的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料, 可显著提升复合热电材料的热电优值  $ZT$ 。因少量 Se 原子的添加, 或产生较强的晶格散射效应, 实际的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的热导率一定会比未掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的数值小, 这将使真实的最优 Se 原子添加形成的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料的  $ZT$  值得到进一步提升。

#### 4. 结论

采用模具热压烧结法, 通过在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  添加少量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 可制备出具有较高赛贝克系数(Seebeck)和较好热电特性的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料。因 Se 的原子半径小于 Te 的原子半径, 在 Se 少量添加的情况下, 形成的  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料是具有  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  结构类型的固溶体合金。同时, 一定量 Se 原子的引入, 可使  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  复合热电材料固溶体的单晶颗粒间形成大量弥散在晶体中的, 彼此相对独立的



缺陷和晶界, 大大增加了各类声子和低能电子的散射, 有效降低了其热导率。同时, 因范围缺陷的产生, 还可为晶格中提供大量的多余电子, 使其费米面附近参与导电的载流子浓度增大, 提升其电导率。测试计算发现, 在  $T = 316\text{ K}$  时, 当  $x = 0.06$  时,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$  复合热电材料样品的差热电动势最大可达到  $7.87\text{ mV}$ , Seebeck 系数为  $-236.35\text{ }\mu\text{V/K}$ , 其  $ZT$  值最高, 为 1.24。数值比传统商业化的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的热电优值  $ZT = 0.5$  有了显著提升, 研究结果对提升现有  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的热电特性有广泛的应用价值。

## 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] An, H., Karas, D., Kim, B.W., Trabia, S. and Moon, J. (2018) Flexible N-Type Thermoelectric Composite Films with Enhanced Performance through Interface Engineering and Post-Treatment. *Nanotechnology*, **29**, Article No. 275403. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aabeb6>
- [2] Scheele, M., Oeschler, N., Meier, K., Kornowski, A., Klinker, C. and Weller, H. (2009) Synthesis and Thermoelectric Characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) Single Crystals for Thermoelectric Applications. *Materials Science and Engineering: A*, **657**, 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.033>
- [4] Kimura, Y., Mori, R., Yonezawa, S., Yabuki, H., Namiki, H., Ota, Y. and Takashiri, M. (2020) Solvothermal Synthesis of N-Type  $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  Nanoplates for Highperformance Thermoelectric Thin Films on Flexible Substrates. *Scientific Reports*, **10**, 6315-6 323. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63374-0>
- [5] Yang, J.Y., Aizawa, T., Yamamoto, A. and Ohta, T. (2000) Thermoelectric Properties of N-Type  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  Prepared by Bulk Mechanical Alloying and Hot Pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, **312**, 326-330. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01159-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01159-2)
- [6] 乔吉祥. 碲化铋热电薄膜材料设计、制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学材料学专业, 2020.
- [7] 赵洋. 碳纳米管 - 碲化铋复合热电薄膜材料与器件的制备和性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学材料学专业, 2021.
- [8] Pan, Y., Wei, T.R., Wu, C.F. and Li, J.F. (2015) Electrical and Thermal Transport Properties of Spark Plasma Sintered N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  Alloys: The Combined Effect of Point Defect and Se Content. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 10583-10589. <https://doi.org/10.1039/C5TC02219C>
- [9] Matsuoka, K., Okuhata, M. and Takashiri, M. (2015) Dual-Bath Electrodeposition of N-Type Bi-Te/Bi-Se Multilayer Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **649**, 721-725. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.166>