

块体 Bi_2Te_3 基热电材料的制备及其研究进展

万小娟 孙依妮 骆毅 孙杜 郑云*

(江汉大学光电材料与技术学院 武汉 430056 中国)

摘要: Bi_2Te_3 基化合物是目前商业化最成熟的一类热电材料, 块体热电材料制备对热电器件组装和生产至关重要。本文介绍了块体 Bi_2Te_3 基材料的主要制备方法及其研究进展, 并对其未来应用进行展望。

关键词: Bi_2Te_3 ; 热电材料; 块体制备; 研究进展

Recent Advances in the Preparation of Bulk Bi_2Te_3 -based Thermoelectric Materials

Xiaojuan Wan, Yini Sun, Yi Luo, Du Sun, Yun Zheng

School of Optoelectronic Materials and Technology, Jianghan University, Wuhan 430056, China

Abstract: Bi_2Te_3 -based compounds are among the most mature thermoelectric materials for commercial applications. The fabrication of Bi_2Te_3 -based bulk materials is of great significance to the assembly of commercial devices. In this work, we introduced the common methods for the consolidation of Bi_2Te_3 -based pellets and summarized their recent advances. The future perspective of these methods is also involved in the end.

Keywords: Bi_2Te_3 , thermoelectric materials, bulk preparation, recent advances

1. 前言

Bi_2Te_3 基化合物在室温附近具有优异的热电性能, 是目前发展最成熟一类热电材料, 已广泛用于热电制冷和热电发电。 Bi_2Te_3 晶体为层状结构, 沿结晶学 c 轴方向按 $-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$ 五原子层重复排列而成。其中 Bi 原子和 Te 原子以极性共价键结合, 而 Te^1-Te^1 原子层以较弱的范德瓦尔斯键结合, 因此容易发生层间解理。工业上主要采用区熔法制备 p 型和 n 型 Bi_2Te_3 基块体材料, Bi_2Te_3 基区熔材料的力学性能和机械加工性能较差, 导致其在加工和实际应用中容易形成各类缺陷, 如表面微裂纹、层间解理、凹坑、边角破损等。这些加工缺陷直接影响热电器件在服役时的机械稳定性和可靠性, 制约商业化热电器件的使用寿命。

为使块体 Bi_2Te_3 基材料的热电性能和力学性能获得同时提高, 近年来人们通过引入粉末多晶化工艺, 如机械合金化、热变形、熔体旋甩、放电等离子烧结、热压法等, 可大幅缩短 Bi_2Te_3 基块体材料的制备周期, 相比取向显著的区熔材料, 多晶块体材料表现出近乎各向同性的热电性能。经过系统调控制备工艺和成分, 块体 Bi_2Te_3 基材料的最佳 ZT 值可达到 $1.2-1.4^{1-5}$, 这为其商业应用奠定了良好基础。因此, 本文将重点介绍块体 Bi_2Te_3 基材料的制备方法及其研究进展, 并对其未来应用进行展望。

2. 块体 Bi_2Te_3 基材料的制备

2.1 区熔法

区熔法是工业领域制备 Bi_2Te_3 基块体单晶材料的主要方法, 其主要工艺流程为: 首先按照 Bi_2Te_3 基化合物的化学计量比称取单质原料, 真空密闭于石英管中; 后将石英管放入高温炉, 熔融反应一段时间后将石英管冷却; 再将完全冷却的石英管放入区熔炉, 设置梯度温度和石英管提拉速度, 使锭体在一定生长速率下熔融-结晶; 最

后将锭体材料在合适温度退火, 消除材料内部的热应力。区熔法制备的碲化铋基材料的晶体粗大, 具有显著择优取向, 导致材料容易沿层面方向产生解理, 进而影响热电器件加工效率和成品率。此外, Bi_2Te_3 基化合物中的点缺陷种类和浓度直接影响块体材料的热电输运性能, 因此调节 Bi_2Te_3 基材料的成分, 如 Bi/Sb 、 Te/Se 相对含量以及 Te 过量情况, 可以获得优化的 p 型或 n 型材料; 在此基础上引入纳米第二相, 增强对声子的散射作用, 还可进一步提高其热电性能。2013 年王善禹等人⁶ 使用区熔法生长了 Cu/Zn 掺杂 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 单晶材料, 优化了其载流子浓度以及提高了对声子的散射作用, 最高 ZT 值可达到 1.15。张婷等人⁷ 在 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 区熔锭体中掺入 0.09% 石墨烯粉末。石墨烯的优异导电能力可大幅提高基体材料的空穴浓度, 同时诱导基体材料内原位析出大量碲单质纳米第二相, 导致材料晶格热导率下降约 25%, 石墨烯复合 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 区熔材料在 425 K 时获得最高 ZT 值 1.05。

2.2 热压法

如前所述, Bi_2Te_3 基区熔材料容易沿层间发生解理断裂, 导致其机械强度低, 力学性能差。研究者使用热压法 (Hot press, 简称 HP) 制备了多晶 Bi_2Te_3 基块体材料, 不仅可以增强材料的力学强度, 而且能提高其热电性能。HP 一般利用液压机施加压力, 同时结合电阻加热或高频感应加热, 使粉末样品完成致密化。为抑制粉末氧化, 热压烧结一般在真空或氩气保护下进行。陈媛媛等人⁸ 将区熔材料破碎过筛后在真空下进行热压烧结, 所得 HP 块体相比区熔锭体具有更高机械强度。蔡新志等人⁹ 以 p 型 $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 熔融锭体为初始材料, 连续进行两次热压烧结, 以降低熔融合金载流子浓度并获得细化晶粒, 增强了声子散射作用, 导致晶格热导率下降, 材料的热电优值 (Z) 最大为 $2.64 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。此外, 基于热压法

发展而来的热变形法在制备具有织构化和优异热电性能的 Bi_2Te_3 基块体材料也表现出极大应用潜力¹⁰。

2.3 放电等离子烧结法

放电等离子烧结法 (Spark plasma sintering, 简称 SPS) 结合了热压烧结、等离子活化和电阻加热等多种技术, 可以在较低温度、较短时间内完成粉末样品的快速致密化。其主要优势在于烧结压力和烧结氛围可控、升温降温速度快、所得块体致密度高且成分均匀, 可抑制晶粒长大。SPS 工艺流程为将装有粉末样品的石墨模具放入 SPS 设备中, 在真空或 Ar 保护下给模具加压, 设定所需温度程序(包括升温速率、保温时间和降温速率等)。在脉冲电流作用下粉末间可能产生等离子体和放电现象, 并伴随高温产生, 这可以有效去除颗粒表面吸附气体, 促进粉末烧结, 逐渐成型为块体。SPS 主要用于实验室制备 Bi_2Te_3 基块体材料, 如 Jiang 等人¹¹以不同粒径 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金粉末为初始原料, 系统研究了三种不同粒径粉末 (96 ■ 120 ■ m、120 ■ 180 ■ m 和 180 ■ 380 ■ m) 在 SPS 烧结 (693 K、5min、60MPa) 后的热电性能。结果表明: 120 ■ 180 ■ m 粉末在 SPS 烧结后具有最大 ZT 值 1.15 (@350 K)。Zhao 等人¹²利用 SPS 制备了直径 15mm 的 n 型 Bi_2Te_3 块体材料, 随后再次结合 SPS 将 15mm 直径圆柱热锻成 20mm 直径块体, 热锻温度为 733K 时材料的最大 ZT 值在 423K 达 1.18, 弯曲强度较热锻前提高近一倍。这是因为 SPS 热锻增强了块体材料的择优取向, 导致其功率因子大幅提高。近年来, 研究者还结合循环 SPS 工艺, 即 673 K 保持 5 min, 723 K 保持 15 min, 743 K 保持 15 min 以及 763 K 保持 15 min, 制备了 p 型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{3.2}$ 块体材料, $x=0.4$ 样品在 SPS 循环 4 次具有最大 ZT 值 1.46 (@348 K)。由此可见, SPS 是快速制备热电性能和力学性能优异的 Bi_2Te_3 基块体材料的有效方法。

2.4 微波烧结法

微波烧结法 (Microwave sintering, 简称 MS) 是利用微波加热原理, 给粉末样品施加一定压力整体均匀加热至一定温度而实现致密化烧结。它的优势在于升温快、加热均匀、能量消耗少、易于控制晶粒尺寸和形貌等。微波烧结法制备 Bi_2Te_3 基热电材料的研究相对较少, 目前还未实现工业化应用。Kim-Hak 等学者首先将 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末冷压成型后放到 SiC 坩埚中, 在多模腔体中微波烧结成块体, 其室温下其功率因子最高可达 $2.9 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。Delaizir 等研究者采用微波烧结法制备 p 型 $\text{Bi}_{0.49}\text{Sb}_{1.51}\text{Te}_3$ 块体, 结果表明: 微波烧结块体的相对密度较低, 但由于材料内部存在 Sb_2O_3 纳米析出物, 所以其热导率较低, 最高热电优值可达 0.74。

2.5 低温液相烧结法

低温液相烧结法 (Low-temperature liquid phase sintering, 简称 LPS) 是通过控制轴向压力和溶剂在低温 (< 200℃) 挥发, 促进固体颗粒重新排列以及颗粒表面

的溶解-沉淀传质过程, 实现粉末材料的快速致密化¹³。与传统烧结 (或热压) 工艺相比, 低温液相烧结法具有以下优势: (1) 烧结温度低, 能耗小; (2) 材料组分和微结构易于精确调控; (3) 可制备具有高度取向的细晶块体材料; (4) 对设备要求较低, 适合工业化应用。低温液相烧结的致密化过程主要包括两个阶段: 晶粒重排、晶粒表面溶解-沉淀过程。随着温度进一步升高水溶液逐渐开始挥发, 粉末间隙处产生毛细管力, 在毛细管力作用下, 溶于液体的离子或原子团簇通过溶液扩散并产生沉淀。在保温阶段, 粉末颗粒间的孔隙率逐渐降低, 最终得到致密化块体材料。冷烧结法的优势在于可以在超低的温度下烧结, 有利于节约能源, 适用于低成本商业化生产¹⁴。Zhu 等人¹⁵探索 LPS 制备致密 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体材料, 系统研究了烧结温度对其热电性能的影响规律。他们发现: 粉末材料在 130℃ 下保温 20 min 以及 240 MPa 压力下, 所得块体材料的相对密度即可达 98% 以上, ZT 值达到最高 0.56。通过引入后续退火处理, p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 块体的 ZT 值有望进一步提高。

3. 总结和展望

目前, 块体 Bi_2Te_3 热电材料制备方法主要包括区熔法、热压法、放电等离子烧结法等。区熔法已直接用于工业制备 Bi_2Te_3 基块体材料, 需在高温和真空条件下长时间生长晶体, 能源消耗高, 且制备所得区熔材料晶粒粗大、取向显著、容易产生解理, 不利于制备微型热电器件。热压法和放电等离子烧结法广泛用于制备 Bi_2Te_3 基多晶块体材料, 但需要特殊设备, 工业化应用存在局限。低温液相烧结可在比常规烧结 (400-550℃) 更低的温度下完成粉末材料的致密化, 有利于精确控制材料的成分, 同时抑制晶粒长大, 可大幅材料晶格热导率和提高材料力学性能。因此, 低温液相烧结法成本低, 如进一步优化材料性能, 则有望推广至工业应用。此外, Bi_2Te_3 基热电材料在服役过程中需承受循环热应力、振动应力、热冲击或长期高温环境的作用, Bi_2Te_3 基材料的力学性能、抗疲劳特性及热稳定性研究是未来重要研究方向。

参考文献:

- [1] Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A.; Yu, B.; Yan, X.; Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z., High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* 2008, 320 (5876), 634.
- [2] Hu, L.; Zhang, Y.; Wu, H.; Liu, Y.; Li, J.; He, J.; Ao, W.; Liu, F.; Pennycook Stephen, J.; Zeng, X., Synergistic Compositional - Mechanical - Thermal Effects Leading to a Record High zT in n-Type V2VI3 Alloys Through Progressive Hot Deformation. *Advanced Functional Materials* 2018, 28 (0), 1803617.

- [3]Xu, Z. J.; Hu, L. P.; Ying, P. J.; Zhao, X. B.; Zhu, T. J., Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type (Bi,Sb)₂Te₃ thermoelectric materials by hot deformation. *Acta Mater.* 2015,84 (0), 385–392.
- [4]Deng, R.; Su, X.; Zheng, Z.; Liu, W.; Yan, Y.; Zhang, Q.; Dravid, V. P.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G.; Tang, X., Thermal conductivity in Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3+x} and the role of dense dislocation arrays at grain boundaries. *Sci. Adv.* 2018,4 (6), eaar5606.
- [5]Pan, Y.; Qiu, Y.; Witting, I.; Zhang, L.; Fu, C.; Li, J.-W.; Huang, Y.; Sun, F.-H.; He, J.; Snyder, G. J.; Felser, C.; Li, J.-F., Synergistic modulation of mobility and thermal conductivity in (Bi,Sb)₂Te₃ towards high thermoelectric performance. *Energy Environ. Sci.* 2019,12 (2), 624–630.
- [6]Wang, S.; Li, H.; Lu, R.; Zheng, G.; Tang, X., Metal nanoparticle decorated n-type Bi₂Te₃-based materials with enhanced thermoelectric performances. *Nanotechnology* 2013,24 (28), 285702.
- [7]Zhang, T.; Jiang, J.; Xiao, Y.; Zhai, Y.; Yang, S.; Xu, G., In situ precipitation of Te nanoparticles in p-type BiSbTe and the effect on thermoelectric performance. *ACS Appl Mater Inter* 2013,5 (8), 3071–3074.
- [8]陈媛媛; 齐雅青; 刘佳林; 刘锐, 热压法制备 BiTe 基温差电材料研究. *电源技术* 2016,40 (8), 1636–1639.
- [9]蔡新志; 朱刘, 热压 P 型 Bi₂Te₃ 基合金的结构演化和热电性能. *热加工工艺* 2018,47 (13), 79–83.
- [10]Xiong, C.; Shi, F.; Wang, H.; Cai, J.; Zhao, S.; Tan, X.; Hu, H.; Liu, G.; Noudem, J. G.; Jiang, J., Achieving High Thermoelectric Performance of n-Type Bi₂Te_{2.79}Se_{0.21} Sintered Materials by Hot-Stacked Deformation. *ACS Appl Mater Inter* 2021,13 (13), 15429–15436.
- [11]Jiang, J.; Chen, L.; Bai, S.; Yao, Q., Thermoelectric performance of p-type Bi-Sb-Te materials prepared by spark plasma sintering. *Journal of alloys and compounds* 2005,390 (1), 208–211.
- [12]Zhao, L. D.; Zhang, B. P.; Li, J. F.; Zhang, H. L.; Liu, W. S., Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi₂Te₃ prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sci.* 2008,10 (5), 651–658.
- [13]Guo, J.; Floyd, R.; Lowum, S.; Maria, J.-P.; Herisson de Beauvoir, T.; Seo, J.-H.; Randall, C. A., Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2019,49 (1), 275–295.
- [14]Lu, X.; Lu, W.; Gao, J.; Liu, Y.; Huang, J.; Yan, P.; Fan, Y.; Jiang, W., Processing High-Performance Thermoelectric Materials in a Green Way: A Proof of Concept in Cold Sintered PbTe_{0.94}Se_{0.06}. *ACS Appl Mater Inter* 2022,14 (33), 37937–37946.
- [15]Zhu, B.; Su, X.; Shu, S.; Luo, Y.; Tan, X. Y.; Sun, J.; Sun, D.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Suwardi, A.; Zheng, Y., Cold-Sintered Bi₂Te₃-Based Materials for Engineering Nanograined Thermoelectrics. *ACS Applied Energy Materials* 2022,5 (2), 2002–2010.