文章编号：1000-5773(2007)01-0055-04

高温高压下掺杂 N 型 PbTe 的热电性能*

宿太超[1]，朱品文[1,2]，马红安[1]，任国仲[3]，郭建刚[1]，今井义雄[2]，贾晓鹏[1,4]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 日本国立材料研究所环境材料研究中心，日本筑波 3050047；
3. 中国科学院长春精密机械与物理研究所，吉林长春 130033；
4. 河南理工大学，河南焦作 454000)

摘要：以 Sb_2Te_3 作为掺杂剂，利用高温高压技术，成功合成出 N 型 PbTe。在常温下对其热电性能的测试结果表明：掺杂微量的 Sb_2Te_3 后，PbTe 的赛贝克系数绝对值和电阻率大幅度下降，热导率随掺杂浓度的增加缓慢升高。掺杂后 PbTe 的品质因子先大幅度增加，后逐渐降低，最高达到 8.7×10^{-4} K^{-1}，它比常压合成的 PbTe 掺杂 PbI_2 高一倍以上。结果表明，将高温高压方法与掺杂相结合，能有效地改善 PbTe 的热电性能。

关键词：PbTe；Sb_2Te_3；高温高压；热电材料
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

高性能的热电材料应具有较高的赛贝克系数和电导率，较低的热导率。其中大的赛贝克系数保证热电材料具有较高的温差电效应，高的电导率和低的热导率是为了使热量保持在热电器件的接头附近，并且减少热损失。热电材料的性能主要由其品质因子(ZT)决定[1]，其中 T 为绝对温度；

$$Z=S^2\sigma/\kappa \tag{1}$$

式中：S 为赛贝克系数，σ 为电导率，κ 为热导率；$S^2\sigma$ 或 S^2/ρ(ρ 为电阻率)又称为功率因子，它可以通过控制材料的载流子浓度而得到优化。热导率包括载流子热导率和声子热导率两部分。

PbTe 是目前在 400～800 K 温度范围内应用最为广泛的一种热电材料。它除了具有较高的品质因子外，还有较高的熔点、化学性质稳定、可控的载流子浓度、各向同性等优点。为了提高 PbTe 的热电性能，近年来各国研究人员采用各种方法对 PbTe 进行了掺杂，以优化其载流子浓度，其中包括真空烧结和二次热压缩技术等。但利用高温高压技术合成掺杂的 PbTe 材料还没有报道。我们前期的工作表明，通过高温高压方法制备的非掺杂 PbTe，比常压制备的 PbTe 热电性能高得多[2]。

一般而言，目前适用于 PbTe 的掺杂剂有 PbI_2、I 等。由于 Sb 既可以作为施主原子，也可作为受主原子，对 PbTe 进行掺杂优化载流子浓度的效果并不十分明显。本工作中，利用高压技术，考察 Sb_2Te_3 作为 PbTe 掺杂剂，成功地制备出 N 型的 PbTe。通过室温下对其热电性能的测试，结果表明：采用高温高压方法，利用 Sb_2Te_3 掺杂的 PbTe 样品的热电性能得到了大幅度的提高。

2 实 验

将纯度为 99.9999%的 Pb、Te、Sb 粉按 PbTe 和 Sb_2Te_3 化学配比在氩气保护下充分混合后，粉压

* **收稿日期**：2006-03-02；**修回日期**：2006-06-16
基金项目：国家自然科学基金(50572032)
作者简介：宿太超(1980—)，男，硕士. E-mail：sutaichao@126.com
通讯作者：贾晓鹏，男，教授，博士生导师，主要从事材料高压合成研究. E-mail：jiaxp@jlu.edu.cn

成∅10 mm×4 mm 的圆柱体。组装(组装图参见文献[3])完成后,在国产六面顶液压机 DS029B 上,高温高压处理 30 min 后,淬冷到室温,压力和温度分别设定为 3 GPa、1 200 K。合成压力标定由 Bi、Ba、Tl 的压致相变点校正曲线获得,温度由 B 型热电偶测得。

合成后的样品经表面抛光后,在常温下进行热电性能测试。电导率的测试采用四探针技术[4],进行多次测量并取平均值。热导率测量采用静态比较法测试,以 SiO_2 作为标准比较样品(常温下其热导率为 1.37 W/(K·m))[4]。在赛贝克系数测试中,将样品两端保持 2～3 ℃的温差,同时测量其温差电动势,从而计算出赛贝克系数。赛贝克系数和热导率的测量误差不超过 5%。

3 结果与讨论

图 1 所示为高压下制备得到的 PbTe 样品的赛贝克系数和电阻率随着 Sb_2Te_3 掺入剂量的变化。如图 1 所示:高压合成的所有样品的赛贝克系数均为负值,由此可见,高温高压下制备的 PbTe 及其掺杂样品均为 N 型半导体。当 Sb_2Te_3 掺杂量小于 0.03%(物质的量分数)时,PbTe 的赛贝克系数绝对值随着掺杂量的增加大幅度下降。当仅掺杂 0.03%时,PbTe 的赛贝克系数为 140 μV/K,大约为掺杂前(267 μV/K)的 50%。由此可见高压下微量的 Sb_2Te_3 掺杂,对 PbTe 的赛贝克系数影响非常大。此时对 PbTe 而言,Sb_2Te_3 具有其他掺杂剂不同的特性。即高温高压作用改变了 Sb_2Te_3 的掺杂特性。当 Sb_2Te_3 掺杂量大于 0.06%时,赛贝克系数随着 Sb_2Te_3 掺杂量的增加缓慢降低。但与常压下掺杂 PbTe 材料相比,在掺杂 0.05%的 Sb_2Te_3 时出现了赛贝克系数不连续的现象。这一结果可能是高压和 Sb_2Te_3 的掺入使得 PbTe 的电子结构发生了拓扑转变(ETT)造成的[5]。

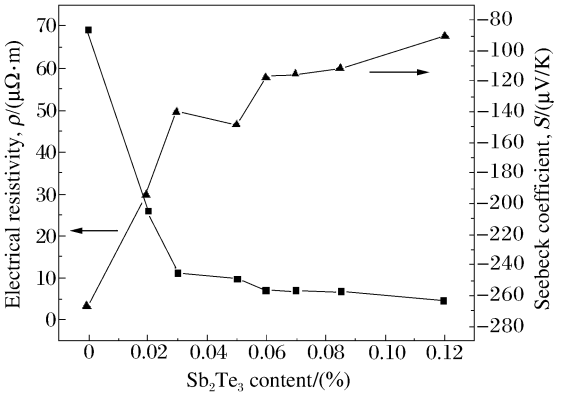


图 1 掺入 Sb_2Te_3 量与 PbTe 的电阻率和赛贝克系数的关系

Fig. 1 Relationship among the electrical resistivity, Seebeck coefficient and Sb_2Te_3 content for PbTe

高压下制备 Sb_2Te_3 掺杂的 PbTe 样品电阻率的变化规律与赛贝克系数相似。当 Sb_2Te_3 掺杂量小于 0.03%时,随着掺杂剂量的增加,PbTe 的电阻率大幅下降。而后随着掺杂量的增大缓慢下降。众所周知,电阻率主要与载流子浓度(n)和载流子迁移率(u)有关:$\rho=1/neu$。用高压方法合成的 PbTe 掺杂微量的 Sb_2Te_3 就能大大降低其电阻率,这可能是高压的作用使得 PbTe 的能带间隙变小,微量的掺杂后便能大大增加其载流子的浓度所致。而进一步掺杂增加载流子之间的散射,减小散射时间,因而降低了载流子的迁移率,所以在进一步掺杂过程中电阻率变化趋于平缓。

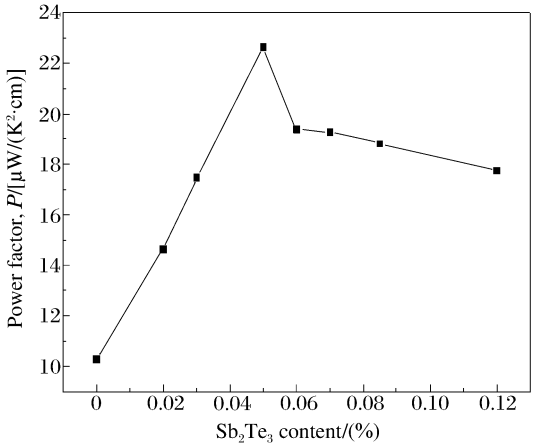


图 2 PbTe 的功率因子与掺杂 Sb_2Te_3 之间的关系

Fig. 2 Variation of the power factor with Sb_2Te_3 content for PbTe

由测得的电阻率和赛贝克系数计算了所得高温高压下制备的 PbTe 及其掺杂样品在常温下的功率因子,如图 2 所示。从图中可以看到:高压下掺杂微量的 Sb_2Te_3 后,PbTe 的功率因子迅速上升,而当 Sb_2Te_3 掺杂量大于 0.05%后,PbTe 的功率因子逐渐下降。其中在掺杂 0.05% Sb_2Te_3 时最大,达到 22.6 μW/(K²·cm),它较掺杂前的(10.3 μW/(K²·cm))提高了一倍以上。这一结果与水热法生长的纳米级 Bi_2Te_3 相当(23.5 μW/(K²·cm))[6],而且 Bi_2Te_3 是目前室温附近性能最好的热电材料。此外,这一结果也远大于 $Ag_{1-x}Pb_{10}Sb(Bi)Te_{12}$ 在室温处的功率因子(17.0 μW/(K²·cm)),在这一体系中,$AgPb_{18}SbTe_{20}$ 是目前在 400～900 K 温度范围内性能最好的热电

材料[7]。如此大的功率因子主要是由于高压效应和掺杂 Sb_2Te_3 的共同作用使得 PbTe 的电阻率大大降低(呈几何级数下降),同时轻微降低赛贝克系数(同一数量级内)导致的。根据热电材料品质因子的定义(1)式可知:高压下掺杂 PbTe 样品具有大的功率因子,如果同时具有较低的热导率,那么它将具有较好的热电性能。

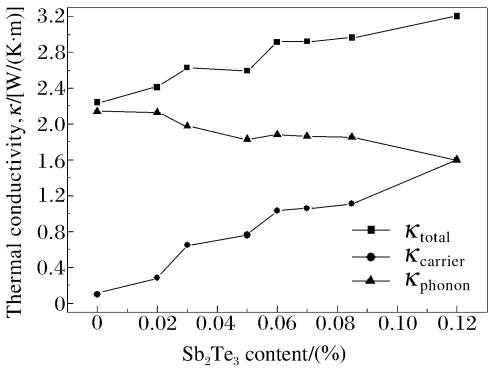


图 3　PbTe 的热导率与掺杂 Sb_2Te_3 之间的关系

Fig. 3　Dependence of the thermal conductivity on Sb_2Te_3 content for PbTe

如前文所述,热导率包括声子热导率和载流子热导率两部分。而室温下热电材料的热导率主要取决于声子热导率。载流子热导率可根据 Wiedemann-Franz 定律由方程 $\kappa_e = L\sigma T$ 计算得出。其中 L 为 Lorenz 常数,T 为绝对温度,σ 为电导率。对于 PbTe 而言,随着温度和载流子浓度的变化而变化。根据不同的理论模型计算出的 L 值不同。一般而言,常温时 $L=2.45\times10^{-8}$ W·Ω·K^{-2}被研究者广泛接受[8]。高温高压下制备的 PbTe 样品的热导率随 Sb_2Te_3 掺杂量的变化,如图 3 所示。PbTe 的热导率随着 Sb_2Te_3 掺杂量的增加而增大;载流子部分的热导率随着 Sb_2Te_3 掺杂量的增加而迅速增大;而声子部分的热导率随着掺杂浓度的增大而不断减小。当加入 0.12% 的 Sb_2Te_3时,PbTe 的声子热导率与其载流子热导率相当(1.6 W/(K·m))。这一结果远低于利用热压缩技术制备的细晶粒重掺杂 PbTe 的晶格热导率(约 2.0 W/(K·m))。尽管高压下制备的 PbTe 掺杂样品的热导率随着掺杂剂量的增加而升高,但是仍远低于常压下利用其它掺杂剂得到的 PbTe 样品的热导率。如载流子浓度为 1.2×10^{25} m^{-3}时,高压制备的 Sb_2Te_3 掺杂 PbTe 样品的热导率仅为 3 W/(K·m),而 PbI_2 掺杂 PbTe 样品的热导率已高达 3.5 W/(K·m)。这一结果主要是由于高压下制备的 Sb_2Te_3 掺杂 PbTe 样品的晶格热导率随掺杂剂量的增加而降低所导致的。声子部分的热导率随掺杂剂量的增加而下降,可能是来源于 Sb_2Te_3 的特性。Sb 作为重金属元素具有较大的原子质量。它的引入有效地降低了原子的振动频率,从而降低了声子热导率。同时我们前期报道过:高温高压淬冷合成的 PbTe 具有大量的晶界,也能够有效地降低其热导率[3]。

由功率因子与测得的热导率计算出品质因子,如图 4 所示。从图中可以看出:高温高压掺杂 Sb_2Te_3 的 PbTe 样品的品质因子先随掺杂量的增加迅速上升,而后逐渐下降。在掺杂 0.05%Sb_2Te_3 时,其品质因子达到最大,约 8.7×10^{-4} K^{-1}。这一结果较掺杂前 PbTe 的结果(4.6×10^{-4} K^{-1})增大了近一倍,同时也远大于常压下利用热压缩技术制备的 PbI_2 掺杂 PbTe 样品(4.0×10^{-4} K^{-1})[9]。这一结果主要归因于高温高压和 Sb_2Te_3 的共同效应。在 PbTe 样品中,电阻率大幅度的降低而得到较大的功率因子,同时高压下掺杂 Sb_2Te_3,使得 PbTe 的声子热导率降低,而使其具有较低的热导率。

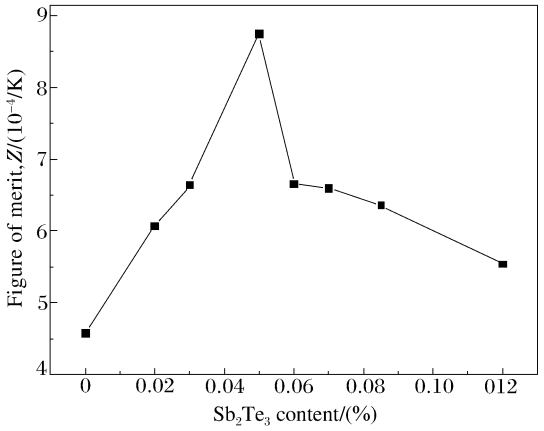


图 4　Sb_2Te_3 掺入对 PbTe 品质因子的影响

Fig. 4　Figure-of-merit, Z, for PbTe as a function of Sb_2Te_3 content

4　结　论

利用高温高压技术,以 Sb_2Te_3 作为掺杂剂对 PbTe 进行掺杂。结果表明,高温高压方法能够迅速合成 N 型 PbTe 掺杂材料。高温高压下制备的 Sb_2Te_3 掺杂 PbTe 样品的电学性质(赛贝克系数、电阻

率)对掺杂量非常敏感,当掺杂0.05%(物质的量分数)的Sb_2Te_3时,能够将PbTe的功率因子提高一倍以上;同时微量的Sb_2Te_3掺杂并未导致热导率明显升高。其品质因子随着掺杂剂量的增加大幅度增加后逐渐降低,并得到最大值约8.7×10^{-4} K^{-1}。这一结果比常压下合成掺杂PbI_2的PbTe样品高了一倍以上。结果表明:高温高压方法与掺杂相结合,可有效提高材料的热电性能。

References:

[1] Bennett G L. CRC Handbook of Thermoelectrics [Z]. New York:CRC Press,1995:515-537.

[2] Zhu P W,Imai Y,Isoda Y,et al. Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Prepared by HPHT [J]. Mater Trans,2004,45(11):3102-3105.

[3] Zhu P W,Jia X P,Chen H Y,et al. PbTe Syntheses by High-Pressure and High-Temperature Approach [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(3):183-187. (in Chinese)
朱品文,贾晓鹏,陈海勇,等. PbTe的高温高压合成 [J]. 高压物理学报,2002,16(3):183-187.

[4] Uemura K,Nishida I A. Thermoelectric Semiconductors and Their Applications [M]. Tokyo:Nikkan-Kogyo,1988:180-197. (in Japanese)

[5] Godwal B K,Jayarmnan A,Meenakashi S,et al. Electronic Topological and Structural Transition in $AuIn_2$ under Pressure [J]. Phys Rev B,1998,57(2):773-776.

[6] Ni H L,Zhu T J,Zhao X B. Thermoelectric Properties of Hydrothermally Synthesized and Hot Pressed n-Type Bi_2Te_3 Alloys with Different Contents of Te [J]. Mater Sci Eng B,2005,117:119-122.

[7] Hsu K F,Loo S,Guo F,et al. Cubic $AgPb_mSbTe_{m+2}$:Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit [J]. Science,2004,303:818-821.

[8] Orihashi M,Noda Y,Kaibe H T,et al. Evaluation of Thermoelectric Properties of Impurity-Doped PbTe [J]. Mater Trans,JIM,1998,39:672-678.

[9] Kishimoto K,Yamamoto K,Koyanagi T. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n-Type PbTe with a Small Grain Size [J]. Jpn J Appl Phys,2003,42:501-508.

Thermoelectric Properties of N-PbTe Doped with Sb_2Te_3 Prepared by High-Pressure and High-Temperature

SU Tai-Chao[1],ZHU Pin-Wen[1,2],MA Hong-An[1],REN Guo-Zhong[3],
GUO Jian-Gang[1],IMAI Yoshio[2],JIA Xiao-Peng[1,4]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,ChangChun* 130012,*China*;
2. *Eco-Material Research Center,National Institute for Materials Science,Tsukuba* 3050047,*Japan*;
3. *Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics,Chinese Academy of Sciences,Changchun* 130033,*China*;
4. *Henan University of Technology,Jiaozuo* 454000,*China*)

Abstract:N-type PbTe compounds doped with Sb_2Te_3 have been prepared at high-pressure and high-temperature (HPHT). The thermoelectric properties of all the samples have been measured at room temperature. The Seebeck coefficients in absolute value and the electrical resistivities decrease with an increase of Sb_2Te_3 content dramatically first and then slowly. The thermal conductivity slight increases with an increase of the content of doping. The figure of merit,Z,increases first and then decreases and the maximum value reaches 8.7×10^{-4} K^{-1} which is much higher than that PbTe doped with PbI_2 prepared at normal pressure. This result indicates that enhanced thermoelectric properties of PbTe can be obtained by the HPHT method with suitable dopant.

Key words:PbTe;Sb_2Te_3;high-pressure and high-temperature;thermoelectric materials