文章编号：1000-5773(2011)03-0247-04

热电材料 $PbTe_{1-x}Se_x$ 的高压制备及电学性能研究*

宿太超[1]，朱红玉[2]，李洪涛[3]，李尚升[1]，李小雷[1]，马红安[4]，贾晓鹏[1,4]

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院，河南焦作 454003；
2. 河南理工大学物理化学学院，河南焦作 454003；
3. 上海出入境检验检疫局，上海 200135；
4. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用高温高压技术，制备了热电材料 PbTe 和 PbSe 的固溶体合金 $PbTe_{1-x}Se_x$，在室温下对其结构及电学性质进行了研究。X 射线衍射(XRD)测试结果表明：$PbTe_{1-x}Se_x$ 具有 NaCl 结构；晶格常数随着 Se 含量(x)的增加而减小；$PbTe_{1-x}Se_x$ 的电阻率和 Seebeck 系数的绝对值随 x 的增大而减小；功率因子随 x 的增大先增大而后减小，当 $x=0.1$ 时功率因子最高，达到 21.7 $\mu W/(cm \cdot K^2)$，比相同条件下制备的 PbTe 高 20%。

关键词：高压；热电材料；$PbTe_{1-x}Se_x$

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

热电材料的性能由其品质因子 Z 决定[1]

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \tag{1}$$

式中：S 为材料的 Seebeck 系数，ρ 为材料的电阻率，κ 为材料的热导率。S^2/ρ 被称为功率因子，可以通过调制材料的载流子浓度进行优化。由(1)式可知，高性能的热电材料具有较高的功率因子和较小的热导率。

PbTe 是目前在中温区(400～800 K)应用较为广泛的一种热电材料。它具有热电性能高、各向同性、化学性质稳定、载流子浓度容易控制等诸多优点，现已成功地应用于空间飞行器电源等领域[2]。由于非掺杂 PbTe 的载流子浓度较低，功率因子和品质因子较小，因此一般需要通过掺杂 PbI_2 等化合物来提高 PbTe 的载流子浓度，进而优化其功率因子[3]。大量的研究结果表明，PbTe 与 SnTe 形成固溶体合金能有效地调制 PbTe 的载流子浓度，增加声子散射，降低热导率，提高品质因子[1,4-5]。此外，PbSe 也可以与 PbTe 形成固溶体合金，但对这方面的研究报道较少[6]。

本研究利用高压方法制备三元固溶体合金 $PbTe_{1-x}Se_x$，并在室温下对其电学输运性质进行研究。

2 实 验

将纯度为 99.9%的 Pb 粉、99.999%的 Te 粉及 99.95%的 Se 粉按一定的化学配比($PbTe_{1-x}Se_x$，

* 收稿日期：2010-03-13；修回日期：2010-04-19
基金项目：国家自然科学基金重点项目(50731006)；国家自然科学基金青年科学基金项目(51001042，50801030)；河南理工大学博士基金(B2010-55)；吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题(201005)
作者简介：宿太超(1980－)，男，博士，讲师，主要从事热电材料的高压合成研究. E-mail：stc@hpu.edu.cn
通讯作者：贾晓鹏(1962－)，男，博士，教授，主要从事超硬多功能材料的高压合成研究. E-mail：jiaxp@jlu.edu.cn

$x=0\sim0.75$)充分混合后,粉压成∅10 mm×4 mm 的圆柱体。组装完成后,在国产六面顶液压机 SPD(6×1 200)上高温高压处理 30 min,淬冷到室温,压力和温度分别设定为 2.0 GPa 和 1 200～1 300 K。合成压力的标定由 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,在常温下进行结构分析及热电性能测试。采用日本真空理学 D/MAX-RA衍射仪(Cu 靶),对样品进行 X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)分析。电导率测量则采用直流四探针技术。Seebeck 系数测试是在自制的 Seebeck 测试装置上进行的:将样品两端保持 3～5 K的温差,由 K 型热电偶同时测量样品两端的温差及电势差,其中电动势的测试由计算机辅助完成。

3 结果与讨论

图 1 为用高温高压法制备的 $PbTe_{1-x}Se_x$ 样品的 XRD 图谱。由图 1 可见,所有样品的主相均为 NaCl 结构,只有部分样品存在微弱的 Pb 衍射峰(位于(200)和(220)衍射峰之间),这可能是因为在混料过程中损失了少量 Te 和 Se,致使样品中的 Pb 过量。随着 Se 含量(x)的增大,所有衍射主峰均向高角度方向移动。计算得到的晶格常数如图 2 所示。从图 2 中可以看出,晶格常数(d)随 x 增大线性减小,且 $d=0.6465-0.0329x$,说明原子半径较小的 Se 部分替代了 Te。

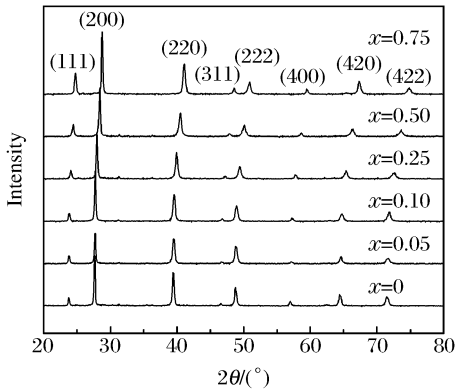


图 1 高温高压法制备的 $PbTe_{1-x}Se_x$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $PbTe_{1-x}Se_x$ prepared by high-pressure and high-temperature method

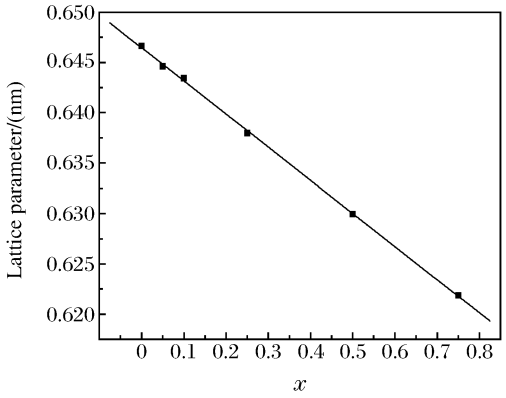


图 2 $PbTe_{1-x}Se_x$ 的晶格常数随 Se 组分 x 的变化关系

Fig. 2 The variations of the lattice parameter of $PbTe_{1-x}Se_x$ with Se content x

图 3 为 $PbTe_{1-x}Se_x$ 样品的 Seebeck 系数与 Se 组分 x 的关系曲线。由图 3 可知,所有样品的 Seebeck系数均为负数,说明用高温高压法制备的 $PbTe_{1-x}Se_x$ 样品为 n 型半导体材料。PbTe 样品的 Seebeck系数约为−213.2 μV/K,远小于常压烧结的 PbTe 样品,与 Zhu 等人[7]报道的结果一致。随着 x 的增大,$PbTe_{1-x}Se_x$ 的 Seebeck 系数绝对值逐渐减小,这可归因于置换 Te 的 Se 改变了 PbTe 的电子结构。根据 Boltzmann 理论[8],固体材料的 Seebeck 系数可表示为

$$S=\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\frac{\mathrm{d}\ln\sigma(E)}{\mathrm{d}E} \tag{2}$$

式中:k_B 为 Boltzmann 常数;T 为绝对温度;e 为电子电荷;$E\approx E_F$,E_F 为 Fermi 能级;在忽略电子散射与能量关系的情况下,$\sigma(E)$仅与态密度有关。如图 2 所示,高压下 Se 置换 Te 后,$PbTe_{1-x}Se_x$ 的晶格常数变小,说明 Se 的引入使 PbTe 的晶格发生畸变,改变了 PbTe 的电子状态。电子状态的改变影响了电子态密度,从而改变了 Seebeck 系数。

图 4 为 $PbTe_{1-x}Se_x$ 样品的电阻率 ρ 与 Se 组分 x 的变化关系。从图 4 可以看出:随着 x 的增大,$PbTe_{1-x}Se_x$ 的电阻率不断下降;当 $x\leqslant0.1$ 时,电阻率 ρ 随 x 下降得更快。结合 Seebeck 系数的测量结果可知,这可能有助于提高 PbTe 的功率因子。电阻率 ρ 随 Se 置换量的变化关系与 PbTe 掺杂 PbI_2 的结果相似[3],说明 Se 置换 Te 后有效地增大了 PbTe 的载流子浓度。与掺杂 PbI_2 结果不同,Se 与 Te 具有相同的最外层电子数,而 Se 的引入可以减小 PbTe 的禁带宽度[6],使得电子更容易由价带跃迁至导带,从而增加载流子浓度。

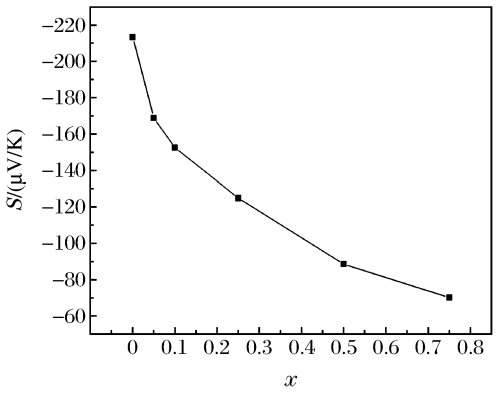


图 3　$PbTe_{1-x}Se_x$ 的 Seebeck 系数 S 与 x 的关系

Fig. 3　The relationship between Seebeck coefficient and x for $PbTe_{1-x}Se_x$

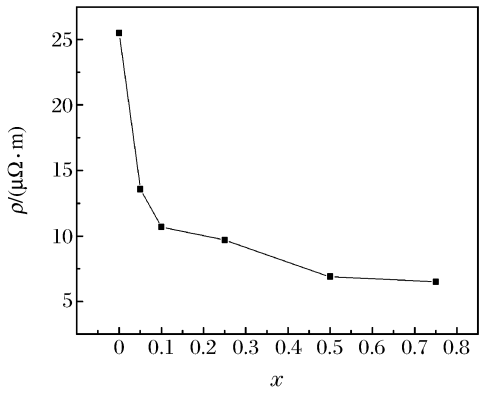


图 4　$PbTe_{1-x}Se_x$ 的电阻率 ρ 与 x 的关系

Fig. 4　The relationship between resistivity and x for $PbTe_{1-x}Se_x$

根据室温下测得的电阻率和 Seebeck 系数，可以计算出 $PbTe_{1-x}Se_x$ 的功率因子，如图 5 所示。用高温高压法制备的 $PbTe_{1-x}Se_x$ 样品的功率因子约为 17.8 $\mu W/(cm \cdot K^2)$，远高于常压下制备的 PbTe，与重掺杂 PbTe 的结果相当[3]。随着 x 的增大，$PbTe_{1-x}Se_x$ 的功率因子先升高后下降；当 $x=0.1$ 时，功率因子达到最大，约为 21.7 $\mu W/(cm \cdot K^2)$，比未置换 Se 的 PbTe 高 20%。

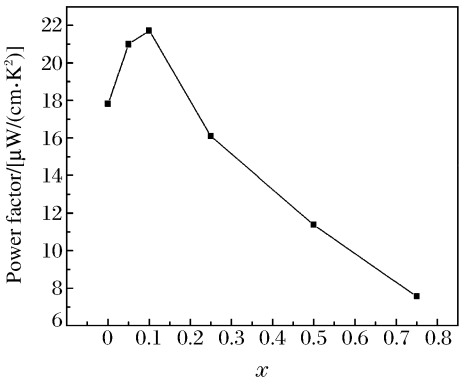


图 5　$PbTe_{1-x}Se_x$ 的功率因子与 x 的关系

Fig. 5　The relationship between power factor and x for $PbTe_{1-x}Se_x$

众所周知，热导率由声子热导率 κ_p 和载流子热导率 κ_e 组成。对于 PbTe 材料，$\kappa_p \gg \kappa_e$[3,5]，Se 与 Te 的原子质量差异较大，Se 替代 Te 形成固溶体合金会引起晶格的严重畸变，增强对声子散射的作用，降低了 PbTe 的晶格热导率[6]。考虑到 Se 置换 Te 后其功率因子将显著增加，可以推断 $PbTe_{1-x}Se_x$ 的品质因子将大于 PbTe。

4　结　论

利用国产六面顶高温高压设备，制备了 PbTe 和 PbSe 的固溶体合金 $PbTe_{1-x}Se_x$。XRD 测试结果表明，采用高温高压法制备的 $PbTe_{1-x}Se_x$ 材料的主相为单相 NaCl 结构，Se 替代了部分 Te。电学测量结果表明：Se 替代 Te 可降低 PbTe 的电阻率和 Seebeck 系数，提高功率因子；测量得到的 $PbTe_{0.9}Se_{0.1}$ 的功率因子最高达到 21.7 $\mu W/(cm \cdot K^2)$，比未置换 Se 的 PbTe 高 20%。

References：

[1]　Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States [J]. Science, 2008, 321(5888): 554-557.

[2]　Gao M, Zhang J S, Rowe D M. Thermoelectric Conversion and Its Application [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1996: 180. (in Chinese)
高　敏，张景韶，Rowe D M. 温差电转换及其应用 [M]. 北京：兵器工业出版社，1996：180.

[3]　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.

[4] Cui J L, Qian X, Zhao X B. Mechanical and Transport Properties of Pseudo-Binary Alloys $(PbTe)_{1-x}$-$(SnTe)_x$ by Pressureless Sintering [J]. J Alloys Comp, 2003, 358: 228-234.

[5] Orihashi M, Noda Y, Chen L D, et al. Effect of Tin Content on Thermoelectric Properties of p-Type Lead Tin Telluride [J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61(6): 919-923.

[6] Pierre F P P, Jonathan D, Huijun K, et al. Nanostructures versus Solid Solutions: Low Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Figure of Merit in $Pb_{9.6}Sb_{0.2}Te_{10-x}Se_x$ Bulk Materials [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(44): 14347-14355.

[7] 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.

[8] Barnard R D. Thermoelectricity in Metals and Alloys [M]. London: Taylor & Francis, 1972.

Electrical Properties of Thermoelectric Material of $PbTe_{1-x}Se_x$ Prepared by High Pressure Synthesis

SU Tai-Chao[1], ZHU Hong-Yu[2], LI Hong-Tao[3], LI Shang-Sheng[1], LI Xiao-Lei[1], MA Hong-An[4], JIA Xiao-Peng[1,4]

(1. *Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*;
2. *Institute of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*;
3. *Shanghai Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Shanghai* 200135, *China*;
4. *National Laboratory of Superhard Materials, Jinlin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The n-type thermoelectric materials of PbTe alloyed with PbSe ($PbTe_{1-x}Se_x$) were prepared by high-pressure and high-temperature method. The structure and electrical properties of $PbTe_{1-x}Se_x$ were studied at room temperature. X-ray diffraction results indicated that the $PbTe_{1-x}Se_x$ sample exhibited the NaCl crystal structure. As the increasing of Se content x, the lattice parameter, Seebeck coefficient and resistivity for $PbTe_{1-x}Se_x$ all decrease, and the power factor increases first and then decreases. The maximum power factor of 21.7 $\mu W/(cm \cdot K^2)$ was obtained at the $x=0.1$, which is about 20% higher than that of PbTe.

Key words: high pressure; thermoelectric material; $PbTe_{1-x}Se_x$