文章编号：1000-5773(2012)02-0121-06

高压烧结对 n 型 PbTe 基材料热电性能的影响*

陈　波[1]，孙振亚[1]，黎明发[1]，王善禹[2]，范　端[1]

(1.武汉理工大学高温高压物理研究所，湖北武汉　430070；
2.武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室，湖北武汉　430070)

摘要：采用高压烧结技术制备了按偏离化学计量比配制的 PbTe 基热电材料($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)，重点研究了烧结压力对材料热电性能的影响。研究结果表明：高压烧结过程能有效降低材料中的晶格缺陷，从而显著改变样品中的载流子浓度及其迁移率。与未经烧结的常压熔融样品相比，高压烧结样品的 Seebeck 系数得到大幅提高，电导率略有降低，室温热导率降低了 50%，所以高压烧结样品的品质因子得到较大提高。当烧结压力为 2 GPa 时，所得样品在 700 K 时其品质因子达到 0.59，相比未经烧结的常压熔融样品提高了 150%。

关键词：高压烧结；偏离化学计量比；$Pb_{0.55}Te_{0.45}$；热电性能
中图分类号：O521.2；O472.7　　**文献标识码**：A

1　引　言

近年来，基于固态物理理论的热电技术受到了越来越广泛的关注，利用 Seebeck 效应可以直接将热能转化为电能，同时利用 Peltier 效应也可以实现热电制冷。与传统发电机和压缩制冷机相比，热电技术具有众多优点，诸如环境友好、无传动装置、性能稳定及易于控制等[1]。目前制约其广泛应用的主要因素是，现有材料的热电转换效率较低，使用成本高。热电器件的转换效率由材料的品质因子所决定，品质因子可定义为 $T\alpha^2\sigma/\kappa$，其中 T 是绝对温度，α 是材料的 Seebeck 系数(温差电动势)，σ 是材料的电导率，κ 是材料的热导率，$\alpha^2\sigma$ 又被称为功率因子[2]。因此，高性能的热电材料应该是在具有较高功率因子的同时表现出较低的热导率。然而决定品质因子值大小的物理量是相互关联的，因此提高材料的品质因子必须协同调控材料的电热传输特性[3]。

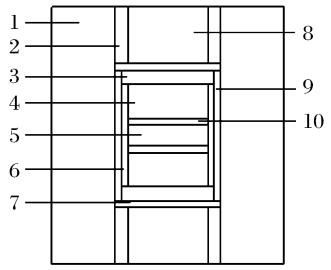
PbTe 是中温区(400～800 K)内热电性能最好的热电材料之一，广泛应用于传感器、激光和电子设备等领域[2]。有研究表明，在 2 GPa 的压力下对按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)进行原位测量，室温时其最大功率因子相比常压下提高了近 170 倍[4]。为此，Su 等人[5]直接将 Te 粉和 Pb 粉在高压高温(2 GPa，1 100 K)条件下直接合成按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)，但是材料的品质因子最大值在 690 K 时仅达到 0.36。主要原因是在高压条件下直接合成按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)时，引入了大量晶格缺陷，使合成材料具有较高的载流子浓度。所以 Seebeck 系数较低，同时热导率较高，致使样品的品质因子未得到大幅提高。DiSalvo 课题组[6-8]先在常压下合成母合金，再采用高压烧结方法制备 Br 掺杂 PbTe、$Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ 和 GeTe-$AgSbTe_2$ 热电材料。研究表明，高压烧结能有效降低样品中的晶格缺陷，使样品具有较高的 Seebeck 系数，同时热导率较低，从而大幅提

* **收稿日期**：2011-07-08；**修回日期**：2011-11-18
基金项目：国家自然科学基金(40672028)
作者简介：陈　波(1980—)，男，博士研究生，主要从事高温高压纳米材料合成研究. E-mail：hwllwg@163.com
通讯作者：孙振亚(1964—)，男，博士，教授，从事高温高压合成和纳米环境材料与矿物学研究.
E-mail：sunzyunisa0121@sina.com

高了样品的热电性能。本研究拟采用先在常压下合成母合金，再使用高压烧结的方法制备按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)，研究烧结压力对按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)材料载流子浓度及热电性能的影响规律，期望获得更高的品质因子值。

2 实 验

按偏离化学计量比(Pb：Te 为 0.55：0.45(原子比))配制 PbTe 基热电材料，将高纯 Pb(99.999%)粒和 Te(99.999%)块，称量后在真空度为 133.3 mPa 条件下进行密封，然后置入立式熔融炉内，以 2 K/min 的速度缓慢加热到 1 203 K(PbTe 的熔点为 1 197 K)，熔融 10 h 后将熔体在盐水中淬火得到母合金。未经烧结的常压熔融样品通过自然冷却至室温获得。将母合金研磨成粉，平均粒度为 100 μm，压成直径为 15.3 mm、高度为 2.5 mm 的圆柱体，图 1 为样品的组装示意图，将组装好的样品，在桂林冶金机械总厂制造的 CS-ⅢD 六面顶压机上高压烧结 7 min，自然冷却到室温。烧结压力分别设定为 2、4 和 6 GPa，烧结温度设定为 973 K[8-9]。利用差热法测量铜熔点以对工作压力进行标定，温度则由镍硅热电偶进行标定。高压烧结的工艺为先加压(加压速率为 4 GPa/min)，到达设定压力后升温(20 s升温至 973 K)；达到预定温度和压力后，保压保温 5 min，停止加热 2 min 后卸压，样品自然冷却到室温。



1. Pyrophylite; 2. Pyrophylite ring; 3. NaCl plate; 4. WC cemented carbide plate; 5. Sample; 6. NaCl tube; 7. Ti plate; 8. Conductive steel ring; 9. Graphite tube; 10. Graphite plate

图 1 高压烧结样品组装示意图

Fig. 1 Assembly for samples sintered at high pressure

将回收样品在常压下进行了以下分析表征。试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法(XRD，PANalytial X'Pert Pro X 射线仪)获得，所用的 X 射线为 Cu K_α 线($\lambda=0.154\,06$ nm)；电导率(σ)和 Seebeck系数(α)在 ZEM-1 型热电性能测试仪上测量得到；热导率(κ)通过热扩散系数(D)、热容(C_p)和密度(d)使用公式 $\kappa=DC_pd$ 得到，其中 D 采用激光热导仪(Netzsch LFA 457)测得，C_p 及样品的差示扫描量热法分析(DSC，Differential Scanning Calorimetry)曲线使用差示扫描量热仪(TA Instruments Q20)测得。测试的温度范围为 300～500 K，密度 d 利用 Archimedes 原理采用排水法测得，压力为 2、4 和 6 GPa 时烧结样品在室温时的密度分别为 8.185、8.278 和 8.307 g/cm^3，与 PbTe 相比，相对密度分别为 100.26%、101.39%和 101.75%。室温下霍尔系数(R_H)和电导率(σ)用 van der Pauw 方法在霍尔效应测量系统 Accent HL5500PC 上同时测量得到，所用的磁场强度为 0.513 T；对应样品的载流子浓度(n)和载流子迁移率(μ)可通过公式 $n=1/e|R_H|$ 和 $\mu_H=\sigma/ne$ 计算得到。

3 结果与讨论

3.1 压力对样品相结构的影响

图 2 为未经烧结的常压熔融样品(BS，Before Sintering)和高压烧结样品的 XRD 图谱，从图中可以看出，未经烧结的常压熔融样品和高压烧结样品的主相均为 NaCl 结构的 PbTe 相。未经烧结的常压熔融样品中明显存在第二相 Pb 的(111)和(220)峰，经高压烧结后 Pb 的(220)峰基本消失，且(111)峰经 2 GPa的压力烧结后也显著减弱，但是随烧结压力的增大逐渐加强。图 2 的 XRD 图谱表明，2 GPa 压力可以显著提高 Pb 在 PbTe 中的固溶极限，但是随压力的进一步升高 Pb 的固溶极限又逐渐减小，这可能是因为在更高的压力下 PbTe 的晶格常数减小，使较大的 Pb 原子占据晶格位置的数目减少，从而以第二相存在于基体材料中。为进一步确定样品中第二相 Pb 的存在，利用 TA Instruments Q20 对所有样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析，测试温度基本是连续的，从 253.062 21、253.061 66、253.061 64、

253.061 84、253.062 48、253.061 92 K 到 673 K 共 18 998 个温度点,DSC 升温曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,所有样品在 601 K 时均有一显著吸热峰,该温度与单质 Pb 的熔点一致,证明样品中存在第二相 Pb,这一结果与 XRD 结果吻合。

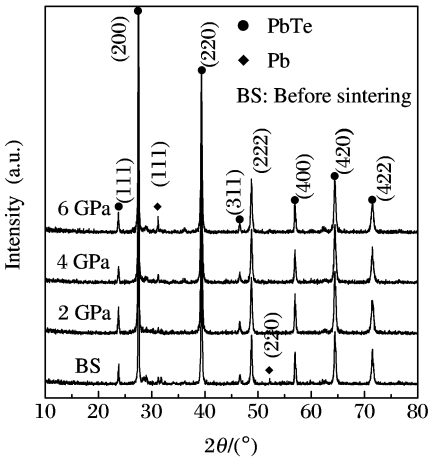


图 2 样品的粉末 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples

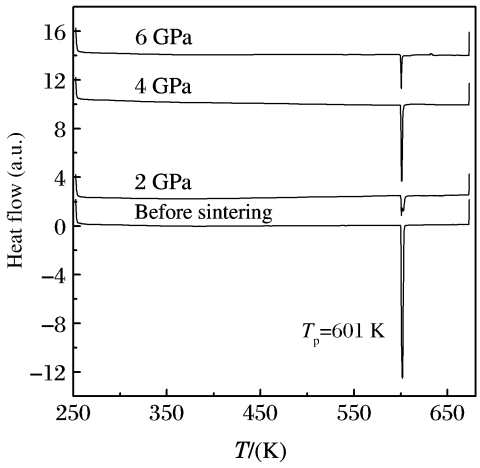


图 3 样品的 DSC 升温曲线

Fig. 3 DSC heating curve of samples

3.2 压力对样品电传输性能的影响

表 1 中给出了样品的室温 Hall 系数(R_H)、载流子浓度(n)、载流子迁移率(μ_H)和电阻率(ρ)。从表 1可以看出,高压烧结样品的载流子浓度(n)小于未经烧结的常压熔融样品,但随着压力的增加载流子浓度(n)又逐渐增加。样品中的缺陷数目可以由公式 $n = Ne^{-(\epsilon+pV_0)/k_BT}$ [6]表示,其中 N 为原子个数,p 为压力,V_0 为原子体积,k_B 为波尔兹曼常数,T 为温度。从公式可以看出,缺陷数目 n 远小于原子个数 N,当压力增加时,缺陷数目减少。在高压烧结样品的过程中,我们采用的是先降温后卸压的工艺,样品在高压下的特性可部分保留到常压,所以高压制备的样品其晶格缺陷减少,载流子浓度降低,与 McGuire 等人[9]报道的结果一致。高压制备样品的载流子浓度随着压力的增加而增加,可解释为在高压的作用下,样品 Fermi 面附近的电子结构发生了拓扑转变[10],从而减小样品的禁带宽度,PbTe 的禁带宽度随压力的增加而递减的规律为 $dE_g/dp \approx -(70\sim90)$ peV/Pa[11],这是在高压下原位测量的结果。本实验的样品是先降温后卸压所得,所以 PbTe 的禁带宽度随压力的变化可能没有原位测量结果明显,但是 PbTe 的禁带宽度随压力的变化趋势不会改变。所以高压烧结样品的载流子浓度受到两个因素的影响:(1) 晶格缺陷减少,致使载流子浓度降低;(2) 高压烧结样品的禁带宽度减小,更多的电子将会从施主能级激发到导带,使电子浓度增加,压力越大,这种效果愈显著,尤其是在 6 GPa 压力下制备

表 1 样品的制备工艺和样品的室温 Hall 系数(R_H)、载流子浓度(n)、载流子迁移率(μ_H)和电阻率(ρ)

Table 1 The sintering pressure and room temperature data that is hall coefficient (R_H), carrier concentration (n), carrier mobility (μ_H) and Resistivity (ρ) for nonstoichiometric PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)

Sintering pressure/(GPa)	R_H/(10^{-7} m^3/C)	n/(10^{18} cm^{-3})	μ_H/[cm^2/(V·s)]	$\rho^{(1)}$/(mΩ·cm)
BS(Before sintering)	−0.271	50.000	62	0.437
2	−18.620	3.543	959	1.862
4	−15.310	4.468	912	1.531
6	−4.896	12.750	488	1.003

(1) The electronic resistivity data in the table which is obtained in the Hall test system, the results existences certain deviation, compared with ZEM-1 test system.

样品的载流子浓度增加显著。故高压制备样品与未经烧结的常压熔融样品相比，晶格缺陷减少占主导，所有的高压烧结样品的载流子浓度均减小，这一结果与 McGuire 等人[9]报道的结果一致；而在不同烧结压力制备的样品之间相比，禁带宽度减小则占主导地位，所以随制备压力增加载流子浓度增加，这一结果和 Zhu 等人[12]报道的结果一致。载流子浓度大的样品其迁移率(μ_H)小，载流子浓度小的样品的迁移率(μ_H)大，这可能是因为载流子之间存在相互耦合作用，从而改变了载流子的弛豫时间。

重复测试了未经烧结的常压熔融样品和高压烧结样品的电性能，图 4 为样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系，图 4 中所示的误差范围是根据 5 个样品的重复测试结果确定的(其中一个为化学计量比 PbTe)。从图 4 中可以看出，实验测得的样品的 Seebeck 系数均为负值，表明所有样品均为 n 型传导，与 Hall 系数测试结果一致。相比未经烧结的常压熔融样品，高压烧结样品的 Seebeck 系数$|\alpha|$大幅提高，与文献[6]中报道的结果一致。但是随着压力的增大，Seebeck 系数$|\alpha|$又逐渐减小。在 n 型半导体热电材料体系中，Seebeck 系数可表示为$|\alpha|=k_B/e(r+C-\ln n)$，其中 k_B 为 Boltzmann 常数，e 是电子电量，r 是散射因子，C 是常数，n 是载流子浓度[13]。从 Hall 系数测试结果可知，样品的 Seebeck 系数$|\alpha|$的变化主要是由于载流子浓度变化所致。Seebeck 系数在 600 K 附近有一突变，这一现象与文献[5]中报道的结果一致。然而这一突变并不在 601 K 温度点，这一现象可解释为：Seebeck 系数是在 ZEM-1 上测试的，测试温度点分别为 303、373、473、573、623 和 673 K 6 个温度点，图 4 是根据实测结果在 300～700 K 之间插点(20 个)所得，而 DSC 分析是在 TA Instruments Q20 上进行的，测试温度基本是连续的；另一方面，不同的测试设备也存在一定的误差。Seebeck 系数在 600 K 附近有一突变可能与样品中存在 Pb 的第二相有关。为确认在 600 K 附近第二相 Pb 对 Seebeck 系数的影响，采用与制备按偏离化学计量比配制 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)材料时的工艺，高压烧结(2 GPa，973 K)制备了化学计量比 PbTe 材料，Seebeck 系数测试结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出，化学计量比 PbTe 材料，在 600 K 附近 Seebeck系数没有出现突变。所以按偏离化学计量比配制 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)材料中第二相 Pb 导致了其 Seebeck 系数在 600 K 附近发生突变。此外，利用本实验技术得到的样品的 Seebeck 系数在 700 K 时约为－295 μV/K，而在高压条件下直接合成按偏离化学计量比配制的 PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$)材料的 Seebeck系数约为－150 μV/K[5]，增幅高达 90%。

重复测试了未经烧结的常压熔融样品和高压烧结样品的电性能，图 5 所示为样品的电导率随温度变化关系，图中误差范围是根据 4 个样品重复测试结果确定的。在测试温度范围内，样品的电导率均随温度的升高而降低，表现为金属的传输特性。相比未经烧结的常压熔融样品，高压烧结样品的电导率较低，但随着压力的增大，样品电导率逐渐增大，从表 1 和公式 $\sigma=ne\mu_H$[14]可知，电导率的变化主要是由样品中的载流子浓度变化所致。

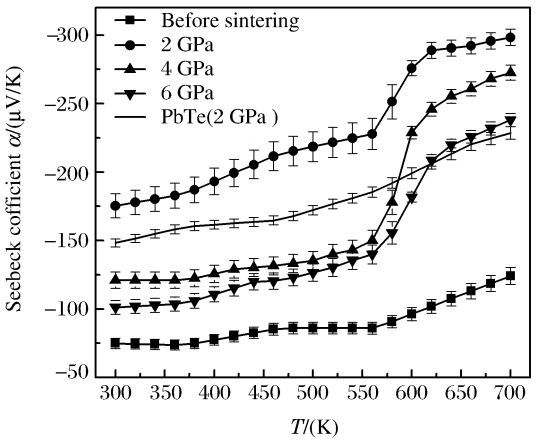


图 4 样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficient of samples

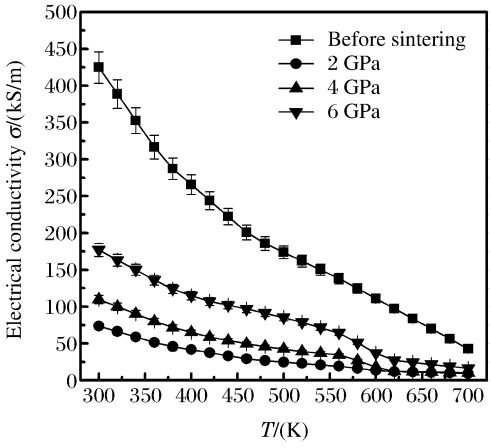


图 5 样品的电导率随温度变化关系

Fig. 5 Temperature dependence of the electric conductivity of samples

3.3　压力对样品热传输性能的影响

重复测试了未经烧结的常压熔融样品和高压烧结样品的热性能，图 6 为样品的热导率随温度变化的关系,图中误差范围是根据 4 个样品重复测试结果确定的。从图 6 中可以看出,高压烧结样品的热导率较低。压力为 2 GPa 时烧结样品的室温热导率(约 2.45 W/(m·K)),相比未经烧结的常压熔融样品室温热导率(约 4.93 W/(m·K)) 降低了 50%。这可能与高压下晶体成核率高、抑制了晶粒的长大有关,特别是在 2 GPa 附近晶粒可能更小。用晶体生长动力学理论可以解释压力对晶体尺寸的影响,根据晶体生长动力学唯象理论,晶体生长速率满足方程 $v = v_0 \exp[-(\Delta E^* + p\Delta V^*)/RT]$, 式中 v_0 为常数,ΔE^* 是活化能,ΔV^* 是活化体积。Mei 等人[15]通过计算,得到了当压力为 1.5～3.0 GPa 时,活化体积为负值,压力抑制晶粒尺寸的长大;压力为 3.0～6.0 GPa 时,活化体积为正值,压力促进晶粒尺寸的长大。有关这方面进一步的研究结果将另文讨论。

3.4　压力对样品品质因子值的影响

根据实测的电导率、Seebeck 系数和热导率数据,可计算样品的无量纲热电优值(品质因子),并由图 7 给出,图中所示的误差范围是根据电导率、Seebeck 系数和热导率的误差计算确定的。从图 7 中可以看出,高压烧结制备样品的品质因子最大值约为 0.59,未经烧结的常压熔融样品的品质因子最大值约为 0.23,提高了近 150%。在 600 K 附近样品的品质因子值有一突变,与样品中存在第二相 Pb 有关,尤其是 4 GPa 烧结样品在 600 K 时品质因子有一峰值,主要是 Seebeck 系数在 600 K 附近时增幅较大,而电导率递减幅度较小,导致了功率因子 $\alpha^2\sigma$ 的突变,从而使品质因子有一峰值。2 GPa 烧结的样品在测试温度范围内表现出最好的热电性能,在 700 K 时品质因子最大值可达到 0.59 左右。这个压力与 Ovsyannikov 等人[4]在高压下原位测量时获得最佳热电性能的压力基本一致,但也可以看出,所得样品的热电性能远低于高压原位测量所得结果,表明高压下优越的热电性能仅部分保留到了常压。

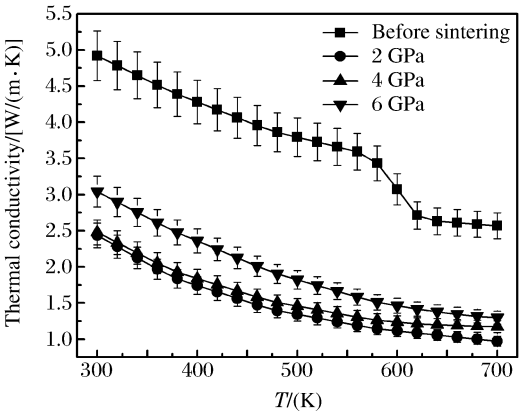


图 6　样品的热导率随温度变化关系

Fig. 6　Temperature dependence of the thermal conductivity of samples

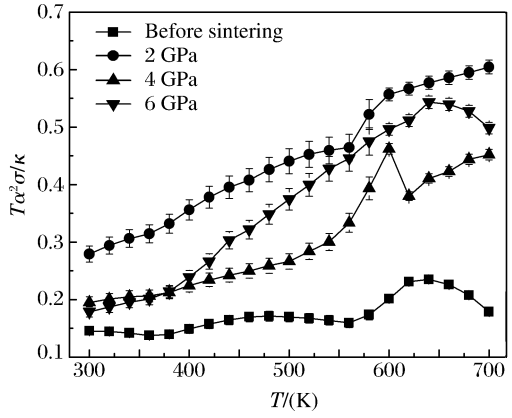


图 7　样品的品质因子($T\alpha^2\sigma/\kappa$)随温度变化关系

Fig. 7　Temperature dependence of the figure of merit ($T\alpha^2\sigma/\kappa$) of samples

4　结　论

采用高压烧结技术在不同压力下制备了按偏离化学计量比配制的 $PbTe(Pb_{0.55}Te_{0.45})$ 材料,研究了样品的热电传输性能。结果表明:压力显著改变了材料的载流子浓度及其迁移率,有效地调制了样品的电热传输性能,从而大幅提高了材料的热电优值。当制备压力为 2 GPa 时,所得样品在 700 K 时品质因子约为 0.59,相比未经烧结的常压熔融样品提高了近 150%。

本工作的热电性能测试是在武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室完成的,工作中得到了西南交通大学洪时明教授、武汉理工大学唐新峰教授和吉林大学朱品文教授的指导和帮助,在此深表感谢。

References:

[1] Disalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285(5428): 703-706.

[2] Bennett G L. CRC handbook of thermoelectrics [Z]. New York: CRC Press, 1995: 515-537.

[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] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V. Pressure-tuned colossal improvement of thermoelectric efficiency of PbTe [J]. Appl Phys Lett 2007, 90: 122103.

[5] Su T C, Jia X P, Ma H A, et al. Thermoelectric properties of nonstoichiometric PbTe prepared by HPHT [J]. J Alloy Compd, 2009, 468(1-2): 410-413.

[6] Dong Y, McGuire M A, Malik A S, et al. Transport properties of undoped and Br-doped PbTe sintered at high-temperature and pressure ≥4.0 GPa [J]. J Solid State Chem, 2009, 182(10): 2602-2607.

[7] Dong Y, Malik A, DiSalvo F J. Thermoelectric properties of HPHT sintered In-doped $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ [J]. J Solid State Chem, 2010, 183(8): 1817-1822.

[8] Dong Y, Malik A, DiSalvo F J. High power factor of HPHT-sintered GeTe-$AgSbTe_2$ alloys [J]. J Electron Mater, 2011, 40(1): 17-24.

[9] McGuire M A, Malik A, DiSalvo F J. Effects of high-pressure high-temperature treatment on the thermoelectric properties of PbTe [J]. J Alloy Compd, 2008, 460(1-2): 8-12.

[10] Godwal B K, Jayaraman A, Meenakshi S, et al. Electronic topological and structural transition in $AuIn_2$ under pressure [J]. Phys Rev B, 1998, 57(2): 773-776.

[11] Ravich Y I, Efimova B A, Smirnov I A. Semiconducting lead chalcogenides[Z]. New York: Plenum Press, 1970: 309-312.

[12] Zhu P W, Jia X, Chen H Y. Giant improved thermoelectric properties in PbTe by HPHT at room temperature [J]. Chem Phys Lett, 2002, 359(1-2): 89-94.

[13] Uemura K, Nishida I A. Thermoelectric semiconductors and their applications[Z]. Tokyo: Nikkan Kogyo Press, 1988: 145. (in Japanese).

[14] Su T C, Zhu P W, Ma H A, et al. Thermoelectric properties of N-PbTe doped with Sb_2Te_3 prepared by high-pressure and high-temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(1): 55-58. (in Chinese)
宿太超, 朱品文, 马红安, 等. 高温高压下掺杂 N 型 PbTe 的热电性能 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(1): 55-58.

[15] Mei C, Li Y, Li G D, et al. The effect of high-pressure sintering procession the microstructure and thermoelectric properties of $CoSb_3$ [J]. J Electron Mater, 2009, 38(7): 1194-1199.

Effect of High Pressure Sintering on the Thermoelectric Properties of n-Type PbTe

CHEN Bo[1], SUN Zhen-Ya[1], LI Ming-Fa[1], WANG Shan-Yu[2], FAN Duan[1]

(1. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: The n-type nonstoichiometric PbTe($Pb_{0.55}Te_{0.45}$) materials were prepared by the high pressure sintering process. The emphasis of the present study is on the influence of the pressure on the thermoelectric properties of the material. The experimental results show that the lattice defects are removed by high pressure sintering process, and it effectively adjusts the carrier concentration and its transport properties. Compared with the melting ingots, the Seebeck coefficient of the high pressure sintering sample obtains enhancement largely, the electric conductivity slightly reduces, simultaneously the thermal conductivity is low, and therefore the figure of merit ($T\alpha^2\sigma/\kappa$) of the high pressure sintering sample is greatly enhanced. Therefore, the maximum the figure of merit of the sample prepared by 2 GPa reaches 0.59 at 700 K, which is about 150% improvement in comparison with the melting ingot.

Key words: high pressure sintering; nonstoichiometric; $Pb_{0.55}Te_{0.45}$; thermoelectric properties