文章编号：1000-5773(2013)04-0495-05

高温高压制备的 PbSe 的电学性能*

宿太超[1]，许安涛[2]，李洪涛[3]，李尚升[1]，樊浩天[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，环境友好型无机材料河南省高校(河南省)重点实验室培育基地，河南焦作 454003；
2. 焦作师范高等专科学校数学学院，河南焦作 454000；
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：PbSe 与热电材料 PbTe 同属于Ⅳ-Ⅵ族半导体材料，且晶体结构相同，但是 PbSe 作为热电材料的研究较少。鉴于高温高压合成能够有效提高 PbTe 的热电性能，利用高压熔融淬火方法制备了 PbSe，并通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜表征了 PbSe 的物相组成及微观结构，研究了合成压力及温度对 PbSe 电学性能的影响。结果表明，高温高压制备的 PbSe 具有较低的电阻率和较高的功率因子，是较好的温差发电用热电材料。

关键词：热电材料；高压；PbSe；电阻率；功率因子
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

随着以石油为代表的石化能源的日益短缺和环境的不断恶化，环境友好型新能源材料备受关注。热电材料是一种能够将热能和电能直接转换的功能材料，可以用于制作温差发电机、电制冷装置等。基于热电材料的热电器件具有结构简单、体积小、无运动部件、寿命长、无污染等优点[1]。目前，热电材料已成功应用于众多具有特殊限制的专业领域，如地球外部深层空间探测器供电、便携式电制冷等。此外，热电材料还初步成功应用在工业余热、废热以及汽车尾气等回收热源的温差发电方面，具有潜在的巨大商用价值。

热电器件的性能主要由热电材料的品质因子 Z 表征，$Z=\sigma S^2/\kappa$，其中 σ 为材料的电导率，S 为 Seebeck 系数，κ 为热导率。σS^2 或 S^2/ρ(ρ 为电阻率)被称为功率因子。高性能热电材料具有较高的功率因子和较低的热导率。目前，PbTe 是应用较为广泛的适合在中温区进行温差发电的热电材料[2]。

PbSe 和 PbTe 同属于Ⅳ-Ⅵ族半导体，具有 NaCl 结构，空间群 $Fm3m$。PbSe 常被用于制作光敏电阻和红外检测器，而作为热电材料的研究相对较少[3-5]。俄罗斯 Ovsyannikov 等人[3]原位测量 PbSe 的电学性能时发现，高压有助于提高其功率因子，但 Ovsyannikov 等人的研究是在室温下进行的，并且 PbSe 样品的电学性质随压力的变化是可逆的。Zhu 等人[6]的研究结果表明，高温高压方法能够有效地将 PbTe 在高压下的热电性能保存到常压下，而且高温高压方法具有制备材料快速、致密度高等优点。本研究采用高温高压方法制备 PbSe，研究合成压力及温度对 PbSe 电学性能的影响。

* **收稿日期**：2012-03-02；**修回日期**：2012-05-23
基金项目：国家自然科学基金(51001042，51171074，51171070)；河南省高校科技创新团队支持计划(2012IRTSTHN007)；国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2012IK049)；牡丹江师范学院超硬材料重点实验室开放课题(201304)；河南理工大学博士基金(B2010-55)
作者简介：宿太超(1980－)，男，博士，讲师，主要从事热电材料研究. 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

2 实 验

以质量分数为 99.999%的 PbSe(四川鑫炬公司生产)为原料,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(6×1200)上高温高压处理 30 min,然后淬冷至室温,压力(p)设定为 3.0～5.0 GPa,温度为 1373 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和切割后,在常温下进行结构分析及电学性能测试。X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)采用日本真空理学 D/MAX-RA 衍射仪(Cu 靶)测试,样品的微观形貌采用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)观测。室温条件下的电导率测试采用直流四探针技术[7],进行多次测量取平均值。室温条件下 Seebeck 系数测试在自制的 Seebeck 测试装置上进行:将样品两端保持 3～5 K 的温差,K 型热电偶同时测量样品两端的温度和电势差,其中电动势及温度测试由计算机辅助完成。高温条件下样品的电阻率和 Seebeck 系数采用 ZEM-3 仪器同时测得。

3 结果与讨论

图 1 为高温高压下制备的 PbSe 样品的 XRD 图谱。可见,在本研究的合成压力范围内 PbSe 没有发生结构相变,样品仍然为面心立方结构,无明显的其它杂质相存在。图 2 为 4.0 GPa 压力下制备的 PbSe 样品断裂面 SEM 照片(其它压力下制备的样品结果与此基本相同)。由图 2 可见:高压烧结样品的晶粒直径在微米量级,而且较为致密,较高的致密度将有助于降低样品的电阻率;晶体局部出现碎裂,结合能谱分析结果,发现样品的晶界及晶粒表面出现微量第二相 Pb,Pb 杂质的出现也有助于降低样品的电阻率。

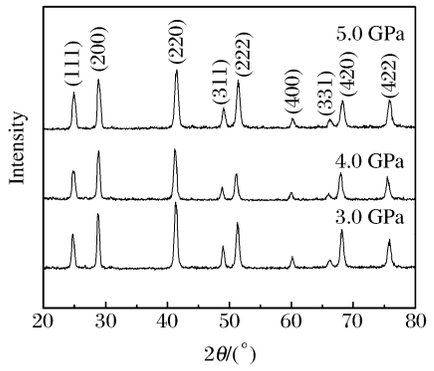


图 1 高温高压制备的 PbSe 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of PbSe samples prepared by high pressure and high temperature

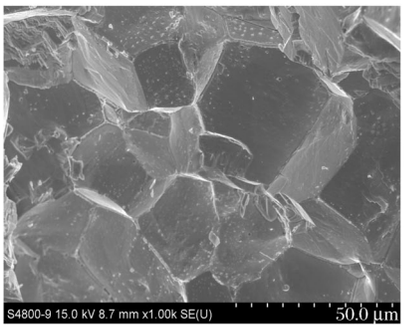


图 2 高温高压制备的 PbSe 样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of PbSe sample prepared by high pressure and high temperature

表 1 列出了不同压力下制备的 PbSe 的电学性质。可以看出,当合成压力为 3.0～4.5 GPa 时,PbSe 的电阻率随合成压力的升高而降低,与已报道的高温高压合成 PbTe 及 $AgSbTe_2$ 的结果[6,8]相似。当合成压力超过 4.5 GPa 时,PbSe 的电阻率反而增大,与 Ovsyannikov 等人[3]的原位测试结果一致,这是因为 PbSe 在高压下会发生 NaCl 结构到 GeS 结构的相变,相变过程中的中间态使电阻率大幅升高。由图 1 可见,虽然本研究制备的 PbSe 在 3.0～5.0 GPa 压力范围内未发生结构相变,但是制备的 PbSe 在高压下的电阻率依然被部分保留到常压条件下。值得注意的是,高温高压制备的 PbSe 的电阻率远低于常压合成样品,例如:5.0 GPa 压力下制备的 PbSe 的电阻率最大,约为 15 μΩ·m,而 Jovovic 等人[4]利用 Bridgman 方法制备的 PbSe 单晶样品的电阻率高达 25.7 μΩ·m。这与 Zhu 等

人[6]报道的高温高压合成 PbTe 的结果类似,较低的电阻率将有助于提高 PbSe 的热电性能。

由表 1 可见,PbSe 的 Seebeck 系数均为负数,说明高压制备的 PbSe 样品的多数载流子为电子。随着合成压力的增大,PbSe 的 Seebeck 系数的绝对值缓慢增加,在合成压力为 4.0 GPa 时达到最大,约为 −139.2 μV/K。Godwal 将这种在半导体中出现的由压力诱导的 Seebeck 系数的非连续变化解释为电子拓扑效应。在压力作用下,物质态密度发生 Van Hove 奇异性质转变,使物质的能带极值越过费米能级,导致费米面发生拓扑转变,同时伴随着电子拓扑转变。

表 1　室温下 PbSe 的电学性质

Table 1　Electrical properties of PbSe at room temperature

p/(GPa)	ρ/(μΩ·m)	S/(μV/K)	σS^2/[μW/(cm·K²)]
3.0	9.1	−113.8	14.23
3.5	7.0	−122.0	21.26
4.0	6.6	−139.2	29.36
4.5	5.9	−126.7	27.21
4.8	15.0	−122.2	9.96
5.0	10.6	−110.3	11.48

由测得的电阻率及 Seebeck 系数,计算得到 PbSe 的功率因子。由于 PbSe 样品的电阻率较低,3.5～4.5 GPa 条件下制备的 PbSe 的功率因子超过 20 μW/(cm·K²),与已经实用化的中温区发电用热电材料 PbTe 接近[2]。

选择功率因子较高的 3 个样品(合成压力为 3.5、4.0 和 4.5 GPa),进行高温条件下电阻率及 Seebeck 系数测试。图 3 为高温高压制备的 PbSe 样品电阻率及 Seebeck 系数与测试温度的关系。可见,在测试温度范围内,PbSe 表现出金属导电特性,即电阻率随着温度的升高而增大。对于 4.5 GPa 压力下合成的 PbSe,当测试温度为 536.3 K 时,电阻率达到最大值,约为 26.9 μΩ·m。与电阻率结果相似,Seebeck 系数的绝对值随温度的升高而增大。在相同测试温度条件下,4.0 GPa 压力下制备的 PbSe 样品的 Seebeck 系数绝对值最大。

利用测得的电阻率及 Seebeck 系数,计算得到 PbSe 的功率因子,如图 4 所示。3.5、4.0 及 4.5 GPa 压力下合成的样品最大功率因子分别为 27.0 μW/(cm·K²)(342.2 K)、29.7 μW/(cm·K²)(304.5 K)和 27.3 μW/(cm·K²)(300.6 K),远高于 Jovovic 等人[4]制备的 PbSe 单晶样品的功率因子(17.5 μW/(cm·K²)),与 Wang 等人[9]利用放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering,SPS)得到的

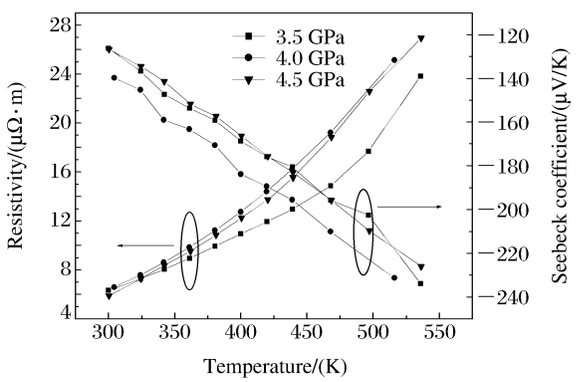


图 3　PbSe 的电阻率及 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 3　Variations of the resistivity and Seebeck coefficient of PbSe with temperature

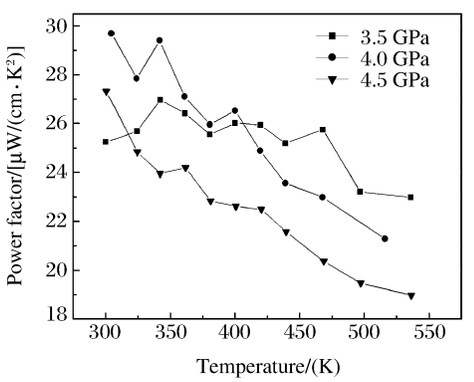


图 4　PbSe 的功率因子与温度的关系

Fig. 4　Variation of the power factor of PbSe with temperature

PbSe 多晶样品的功率因子(24 μW/(cm·K^2))相近。对于本征 PbSe,其功率因子随温度的升高而迅速下降。虽然高压制备的 PbSe 样品的功率因子随温度的升高有所降低,但是在测试温度范围内,PbSe 的功率因子基本高于 20 μW/(cm·K^2),与 Androulakis 等人[10]报道的重掺杂 PbSe 的结果接近。对于高温高压制备的 PbSe,其较高的功率因子可归因于较高的载流子浓度。Ovsyannikov 等人[3]的研究表明,高压下 PbSe 的带隙减小,发生金属化转变。另外,能谱分析表明,高压制备的 PbSe 样品存在少量的 Pb 相,Pb 可作为施主杂质[10],增加样品的载流子浓度。

4 结 论

利用高压熔融淬火方法,制备了热电材料 PbSe;采用 XRD、SEM 研究了 PbSe 的物相组成及微观结构,并对其电学性质进行了研究。XRD 和 SEM 测试发现,高温高压制备的 PbSe 样品为 NaCl 结构,致密度较高。电学测试结果表明:通过改变压力可以有效调制 PbSe 的电导率和 Seebeck 系数,在 3.5~4.5 GPa 压力下制备的 PbSe 样品的功率因子达到 20 μW/(cm·K^2)以上,与 PbTe 的结果相当。实验结果表明,高压条件下制备的 PbSe 适合制作温差发电用热电材料。

References:

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

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

[3] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V. Pressure-tuned colossal improvement of thermoelectric efficiency of PbTe [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(12): 122103.

[4] Jovovic V, Thiagarajan S J, West J, et al. Transport and magnetic properties of dilute rare-earth-PbSe alloys [J]. J Appl Phys, 2007, 102(4): 043707.

[5] Wang H, Pei Y, LaLonde A D, et al. Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance: An alternative for PbTe [J]. Adv Mater, 2011, 23(11): 1366-1370.

[6] Zhu P, Imai Y, Isoda Y, et al. Electrical transport and thermoelectric properties of PbTe prepared by HPHT [J]. Mater Trans, 2004, 45(11): 3102-3105.

[7] Liu X F, Du Z P, Li W M. Principles and Applications of Semiconductor Testing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 26. (in Chinese)
刘新福,杜占平,李为民. 半导体测试技术原理与应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,2007:26.

[8] Su T C, Zhang S G, Li X L, et al. Thermoelectric properties of $AgSbTe_2$-Sb_2Te_3 prepared by high pressure synthesis [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2011, 25(4): 317-320. (in Chinese)
宿太超,张曙光,李小雷,等. 高压合成 $AgSbTe_2$-Sb_2Te_3 的热电性能研究 [J]. 高压物理学报,2011,25(4):317-320.

[9] Wang S, Zheng G, Luo T, et al. Exploring the doping effects of Ag in p-type PbSe compounds with enhanced thermoelectric performance [J]. J Phys D, 2011, 44(47): 475304.

[10] Androulakis J, Lee Y, Todorov I, et al. High-temperature thermoelectric properties of n-type PbSe doped with Ga, In, and Pb [J]. Phys Rev B, 2011, 83: 195209.

Electrical Transport Properties of PbSe Prepared by High Pressure and High Temperature

SU Tai-Chao[1], XU An-Tao[2], LI Hong-Tao[3], LI Shang-Sheng[1], FAN Hao-Tian[1], MA Hong-An[4], JIA Xiao-Peng[1,4]

(1. *Institute of Materials Science and Engineering, Cultivating Base for Key Laboratory of Environment-Friendly Inorganic Materials in University of Henan Province, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*;
2. *Department of Mathematics, Jiaozuo Teachers College, Jiaozuo* 454000, *China*;
3. *Shanghai Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Shanghai* 200135, *China*;
4. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Consistent with the state of art thermoelectric material PbTe, PbSe belongs to group Ⅳ-Ⅵ semiconductor. And PbSe has the same crystal structure as PbTe. But there are few reports about PbSe as thermoelectric material. A large number of studies show that the thermoelectric performance of PbTe is improved effectively under high pressure. In this paper, PbSe was synthesized by high pressure and high temperature method. The phase compositions and microstructures of PbSe were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The electrical properties measurement results show that PbSe sample synthesized under high pressure has low electrical resistivity and high power factor, and therefore it is a promising thermoelectric material applicable to thermoelectric power generation.

Key words: thermoelectric material; high pressure; PbSe; electrical resistivity; power factor