

文章编号: 1000-5773(2011)03-0247-04

# 热电材料 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 的高压制备及电学性能研究\*

宿太超<sup>1</sup>, 朱红玉<sup>2</sup>, 李洪涛<sup>3</sup>, 李尚升<sup>1</sup>, 李小雷<sup>1</sup>, 马红安<sup>4</sup>, 贾晓鹏<sup>1,4</sup>

(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  $\text{PbTe}$  和  $\text{PbSe}$  的固溶体合金  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , 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:  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  具有  $\text{NaCl}$  结构; 晶格常数随着  $\text{Se}$  含量( $x$ )的增加而减小;  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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  $21.7 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ , 比相同条件下制备的  $\text{PbTe}$  高 20%。

**关键词:** 高压; 热电材料;  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$

**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<sup>[1]</sup>

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (1)$$

式中:  $S$  为材料的 Seebeck 系数,  $\rho$  为材料的电阻率,  $\kappa$  为材料的热导率。  $S^2/\rho$  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。

$\text{PbTe}$  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<sup>[2]</sup>。由于非掺杂  $\text{PbTe}$  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  $\text{PbI}_2$  等化合物来提高  $\text{PbTe}$  的载流子浓度, 进而优化其功率因子<sup>[3]</sup>。大量的研究表明,  $\text{PbTe}$  与  $\text{SnTe}$  形成固溶体合金能有效地调制  $\text{PbTe}$  的载流子浓度, 增加声子散射, 降低热导率, 提高品质因子<sup>[1,4-5]</sup>。此外,  $\text{PbSe}$  也可以与  $\text{PbTe}$  形成固溶体合金, 但对这方面的研究报道较少<sup>[6]</sup>。

本研究利用高压方法制备三元固溶体合金  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , 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  $\text{Pb}$  粉、99.999% 的  $\text{Te}$  粉及 99.95% 的  $\text{Se}$  粉按一定的化学配比( $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ,

\* 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: jiexp@jlu.edu.cn

$x=0\sim 0.75$ )充分混合后, 粉压成 $\varnothing 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的圆柱体。组装完成后, 在国产六面顶液压机 SPD ( $6\times 1200$ )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 1200~1300 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  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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。

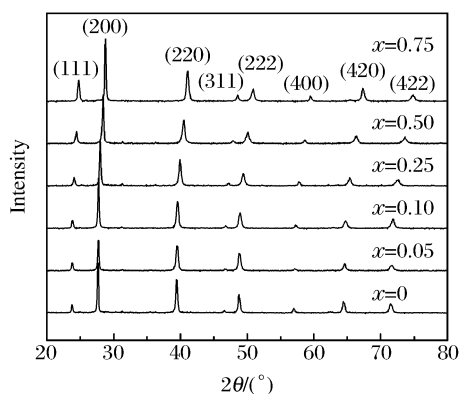


图 1 高温高压法制备的  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  prepared by high-pressure and high-temperature method

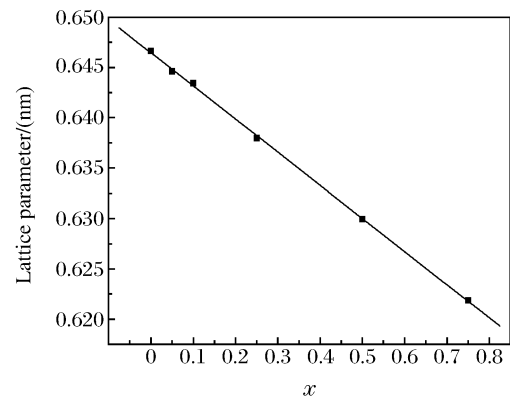


图 2  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的晶格常数随 Se 组分  $x$  的变化关系  
Fig. 2 The variations of the lattice parameter of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  with Se content  $x$

图 3 为  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  样品为 n 型半导体材料。PbTe 样品的 Seebeck 系数约为  $-213.2\ \mu\text{V}/\text{K}$ , 远小于常压烧结的 PbTe 样品, 与 Zhu 等人<sup>[7]</sup>报道的结果一致。随着  $x$  的增大,  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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<sup>[8]</sup>, 固体材料的 Seebeck 系数可表示为

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

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,  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  样品的电阻率  $\rho$  与 Se 组分  $x$  的变化关系。从图 4 可以看出: 随着  $x$  的增大,  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的电阻率不断下降; 当  $x \leq 0.1$  时, 电阻率  $\rho$  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  $\rho$  随 Se 置换量的变化关系与 PbTe 掺杂  $\text{PbI}_2$  的结果相似<sup>[3]</sup>, 说明 Se 置换 Te 后有效地增大了 PbTe 的载流子浓度。与掺杂  $\text{PbI}_2$  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<sup>[6]</sup>, 使得电子更容易由价带跃迁至导带, 从而增加载流子浓度。

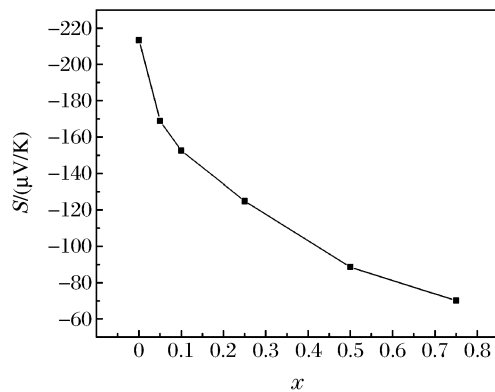
图3  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的 Seebeck 系数  $S$  与  $x$  的关系

Fig. 3 The relationship between Seebeck coefficient and  $x$  for  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$

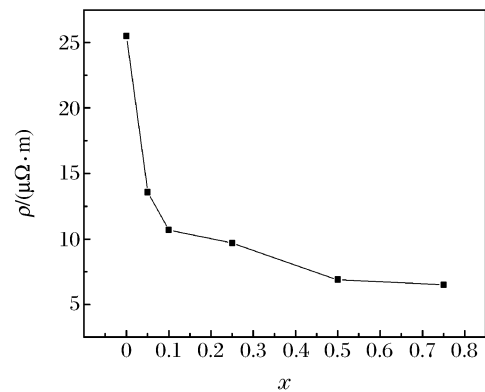
图4  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的电阻率  $\rho$  与  $x$  的关系

Fig. 4 The relationship between resistivity and  $x$  for  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$

根据室温下测得的电阻率和 Seebeck 系数,可以计算出  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的功率因子,如图 5 所示。用高温高压法制备的  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  样品的功率因子约为  $17.8 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ ,远高于常压下制备的  $\text{PbTe}$ ,与重掺杂  $\text{PbTe}$  的结果相当<sup>[3]</sup>。随着  $x$  的增大, $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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  $21.7 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ ,比未置换 Se 的  $\text{PbTe}$  高 20%。

众所周知,热导率由声子热导率  $\kappa_p$  和载流子热导率  $\kappa_e$  组成。对于  $\text{PbTe}$  材料, $\kappa_p \gg \kappa_e$ <sup>[3,5]</sup>,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  $\text{PbTe}$  的晶格热导率<sup>[6]</sup>。考虑到 Se 置换 Te 后其功率因子将显著增加,可以推断  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的品质因子将大于  $\text{PbTe}$ 。

## 4 结 论

利用国产六面顶高温高压设备,制备了  $\text{PbTe}$  和  $\text{PbSe}$  的固溶体合金  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 。XRD 测试结果表明,采用高温高压法制备的  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  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  $\text{PbTe}$  的电阻率和 Seebeck 系数,提高功率因子;测量得到的  $\text{PbTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$  的功率因子最高达到  $21.7 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ ,比未置换 Se 的  $\text{PbTe}$  高 20%。

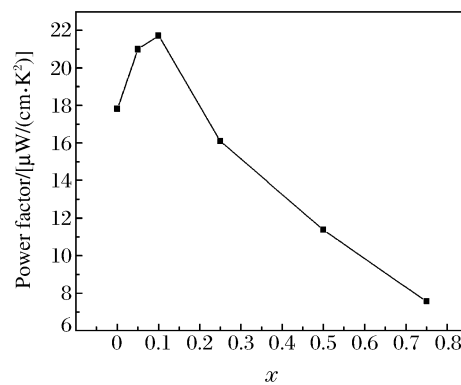
图5  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  的功率因子与  $x$  的关系

Fig. 5 The relationship between power factor and  $x$  for  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$

## References:

- [1] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{PbTe}$  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 Proper-

- ties 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  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$  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  $\text{Pb}_{9.6}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{10-x}\text{Se}_x$  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 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ Prepared by High Pressure Synthesis

SU Tai-Chao<sup>1</sup>, ZHU Hong-Yu<sup>2</sup>, LI Hong-Tao<sup>3</sup>, LI Shang-Sheng<sup>1</sup>,  
LI Xiao-Lei<sup>1</sup>, MA Hong-An<sup>4</sup>, JIA Xiao-Peng<sup>1,4</sup>

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

**Key words:** high pressure; thermoelectric material;  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$