

兩次火花放電燒結製備高性能 n 型 Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} 熱電材料

林俊凱^{1*}、林羿孜²、葉建弦¹、林育立¹

J. K. Lin^{1*}, Y. C. Lin², C. H. Yeh¹, Y. L. Lin¹

¹工業技術研究院綠能與環境研究所 ²明志科技大學材料工程系

*連絡作者 e-mail: Chunkai@itri.org.tw

本研究為 n 型 BiTeSe 熱電合金利用 Bi₂Te₃ 與 Bi₂Se₃ 混合合金粉體經過球磨合金化後再經 SPS 快速燒結，探討利用兩道次燒結使材料晶粒排列具特殊方向性，以增加 n 型熱電材料的熱電性質。透過 XRD 實驗結果證實經過第二次快速熱壓燒結後，材料內部(00I)晶面比例增加。SEM 觀察顯示，材料內部晶粒呈現方向性排列。經由熱電性質量測結果顯示，晶粒具方向性排列的熱電材料其導電性提升 40%，由 500 S/cm 提升至 700 S/cm，而其 Seebeck 係數則可維持為 -200 μV/K 不受材料結構影響。於 325 K 測量溫度時，材料的功率因子可達 2.9 mW/m-K²，熱傳導率為 0.95 W/m-K，其 ZT 值可達 1.0。以高於目前市售 n 型 Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} 熱電材料的水準並接近世界水準。

一、前言：

近幾年世界能源存量以及溫室氣體排放之議題，使得許多國家逐漸重視節能減碳的政策，並投入大量的資金進行再生能源技術的開發，以期能夠降低能源使用量及減少溫室氣體排放。我國屬於高度倚賴進口能源的國家對於再生能源開發以及提高能源使用效率之技術開發更是重要。熱能回收再利用是一種可提高能源使用效率以及創造新能源之法。然而，回收成為熱能，其使用標的是相當有限的，多限於預熱或製造熱水、蒸汽等。若是將廢熱回收成為電力，在現代社會裡，其無庸置疑地是最有使用彈性的能源型態，價值大大地不同。“熱電材料”是一種能將熱能與電能互相轉換的材料，其應用可以分為熱能發電

與致冷兩大類。1823年德國人Seebeck首先觀察到發電現象，在相連接的兩個不同導體兩端存在一溫差時，則會有電壓差的生成，這種現象稱為Seebeck效應[1]；而致冷現象則是在1834年由法國錶匠Peltier發現[1]。而這種熱能與電能互相轉換的效率可以利用熱電優值(Z 值)表

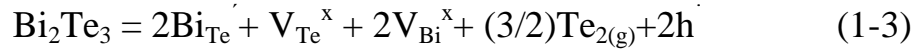
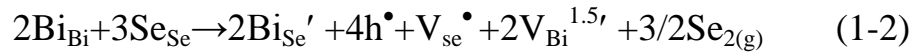
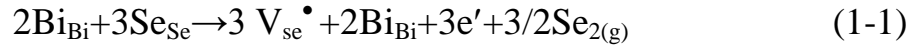
示： $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ ，式中 σ 為材料之導電率， S 則為材料之Seebeck係數， κ

為材料之熱傳導係數。 Z 值越大代表材料之熱電轉換效率越好；反之，則代表材料之熱電轉換效率越差。

碲化鉍(Bismuth telluride, Bi_2Te_3)材料是屬於低溫型熱電材料，材料的最佳操作溫度小於400 K。以 Bi_2Te_3 合金為基礎，常加入其他元素包括Sb、I、Ag、Se、Cu等[2-4]以提升其熱電性能以及控制其類型。當 Bi_2Te_3 添加Se時，Se原子會先取代 $\text{Te}^{(1)}$ 的位置，待Se完全佔滿 $\text{Te}^{(1)}$ 的位置之後，再進一步佔據中 $\text{Te}^{(2)}$ 的位置。根據文獻[1]提及 Bi_2Te_3 可與 Bi_2Se_3 在成份上形成二元或三元連續固溶體合金，儘管後者的熱電優值與 Bi_2Te_3 相比均較低，但它們與 Bi_2Te_3 形成適當的合金後，卻可以提升材料的Seebeck係數並改變能隙寬度，使材料的熱電性能可進一步的提高。

碲硒化鉍 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 合金為目前在室溫下常被使用的 n 型熱電材料。在 Bi_2Te_3 中添加 Se 元素，在熔煉合金時， $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 的凡得瓦耳力容易斷鍵，使得 Te 散失形成空缺，而 Se 原子會佔據 $\text{Te}^{(1)}$ 的空位。當 $\text{Te}^{(1)}$ 的空位完全被 Se 原子佔滿之後，Se 原子會進一步佔據 $\text{Te}^{(2)}$ 所遺留之空位。然而，當材料持續處於高能量的狀態下，Se 也會喪失，而留下 Se 的空位。根據公式(1-1)顯示，當 Se 空位產生時會同時釋放出電子。Bi 原子有可能會去佔據到這個 Se 原子空缺的位置，即會產生錯位缺陷(anti-site defects)，其生成錯位缺陷的機制如公式(1-2)所示[5]。當 Bi_{Se} 錯位缺陷產生時會伴隨產生電洞。另外，Bi 原子也有可能去佔據到 Te 原子空缺的位置，而形成另一種錯位缺陷(anti-site

defects)，其生成錯位缺陷的機制如公式(1-3)式所示[5]。當 Bi_{Te} 錯位缺陷產生時也會伴隨產生電洞。



根據導電率(σ)公式， $\sigma = ne\mu_0$ 。n 為載子濃度；e 是電子電量； μ_0 為載子遷移率。因此，增加合金內的載子濃度以及提高載子遷移率，有助於提升合金的導電性質。

另一方面，除了藉由提升導電性外，為了要增加其熱電性質亦需要設法降低合金的導熱率，因此增加合金內部組織的界面，使得因晶格振動而形成的聲子傳遞產生阻礙，增加聲子的散射，變成了一個主要研究的方向。目前已有許多研究積極利用機械球磨或者化學合成的方式製備出奈米級合金粉體，再利用真空熱壓法或火花電漿燒結法燒結出具有奈米結構的 Bi₂(Te_ySe_{1-y})₃ 合金[6-7]，以期能藉由奈米結構來增加聲子散射及降低晶格熱傳導率。陳剛教授等人[8]利用單原素金屬粉體經機械合金製備成 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 合金粉末，搭配多道次熱壓法(dc hot press)燒結製備出具有方向性晶粒結構的 n 型 BiTeSe 熱電合金，將其 power factor 高達 $35 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，進而熱電性能指標 ZT 值可以提升至~1.1。本研究利用兩道次燒結使材料在第二次燒結的過程中產生大量的塑性變形，塑性變形過程中材料內部晶粒亦受力產生變形而形成具特殊方向性排列之晶粒，以增加熱電材料之導電性，進而提升熱電性質。

二、實驗步驟：

製作 Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} 熱電合金粉是利用 Bi₂Te₃ 化合物粉體及 Bi₂Se₃ 化合物粉體互相混合後，再利用球磨機進行粉體合金化。最後再利用快速熱壓燒結進行兩次加壓燒結以製備出具方向性之 Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} 熱

電塊材。將 Bi_2Te_3 化合物粉體及 Bi_2Se_3 化合物粉體混合均勻之後，進行球磨機械合金，使 Bi_2Te_3 粉體與 Bi_2Se_3 粉體能藉由高能球磨提供的能量，充分形成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 三元合金。將 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉填充於直徑 15 mm 之石墨模具中，進行第一次快速熱壓燒結形成直徑為 15mm 之圓柱熱電塊材。再將此圓柱熱電塊材置入直徑為 20mm 之石墨模具中，進行第二次燒結形成直徑為 20mm 之圓餅狀熱電塊材。

經過火花電漿燒結後的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 熱電合金，利用 X 光繞射儀進行結晶結構分析，分析粉體經球磨後燒結之塊材的合金化程度，分析所使用的靶材為銅靶，X 光波長為 1.54056 \AA ，分析角度為 $10^\circ - 50^\circ$ 。合金的導電率及 Seebeck 係數則是利用 ULVAV-RIKO 公司型號為 ZEM-3 熱電量測機台進行量測，量測溫度範圍為 300 K 至 500 K，以得到樣品在 300 K-500 K 溫度間下之熱電性質表現。利用 ULVAV-RIKO 公司型號為 TC-9000 熱擴散係數量測機台，進行樣品的熱擴散係數量測，並搭配示差掃描熱分析儀(Different scanning calorimetry, DSC)量測的定壓熱容數據(C_p)及利用阿基米德法量測的密度，計算得到合金的導熱率。最後藉由所得知數據代入公式($Z=S^2\sigma/\kappa$)得出 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金之熱電優值。

三、結果與討論：

a. 燒結次數對材料結構之影響

圖 1 為 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金經一次快速熱壓燒結製成之熱電塊材的 XRD 繞射圖。經比對 JCPDS card (卡號：51-643)資料比對後可知，其繞射峰皆為 BiTeSe 合金相，並無 Bi_2Te_3 及 Bi_2Se_3 相的峰值被觀察到。由此可知，經過此機械球磨後粉體具有高合金化效果。圖 1 中顯示，平行施壓方向面與垂直施壓方向面的 XRD 繞射圖形相類似。由此可知，經一次快速熱壓燒結所得之熱電塊材結構均勻，無產生特殊方向排列之晶粒。圖 2 為兩次快速熱壓燒結熱電塊材的平行施壓方向與垂直施壓方向 XRD 繞射分析圖。比對圖 2 中兩組 XRD 可知，垂直施壓

方向面的 XRD 繞射圖於 18 度、39 度與 45 度的峰值明顯高於平行施壓方向面。結果顯示垂直施壓方向面與平行施壓方向面具有不同的晶體結構。經第二次燒結後材料內部的(006)、(10-10)與(00-15)晶面繞射強度變強，意謂材料內部這三組晶面數量變多以及晶粒呈現特殊的方向排列。

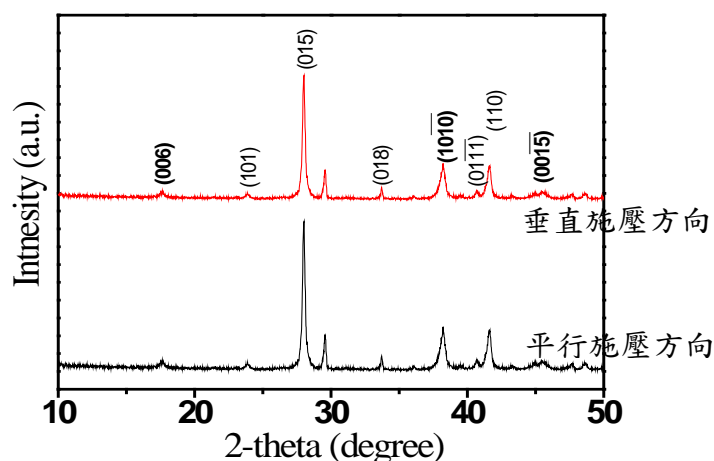


圖 1 XRD 分析經一次快速熱壓燒結後塊材的晶體結構

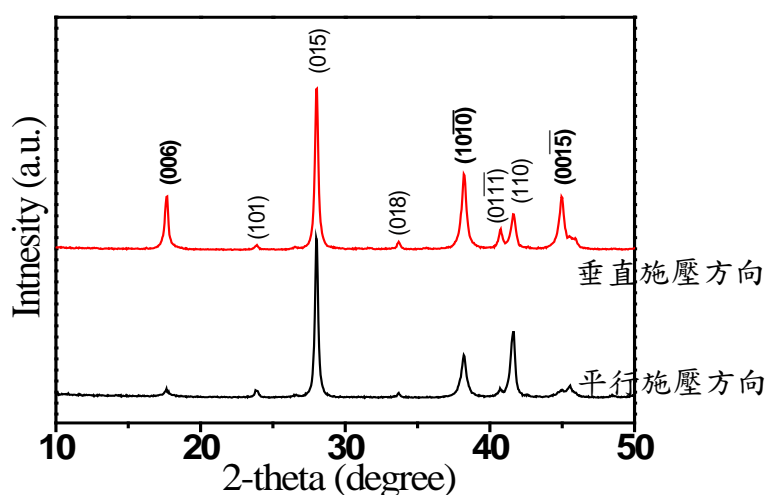


圖 2 XRD 分析經兩次快速熱壓燒結後塊材的晶體結構

使用電子顯微鏡(SEM)觀察一次快速熱壓燒結與兩次快速熱壓燒結材料的顯微結構，圖 3(a)與(b)分別為燒結一次熱電材料垂直施壓方向與平行施壓方向的破斷面，圖 4(a)與(b)分別為燒結二次熱電材料垂

直施壓方向與平行施壓方向的破斷面。圖 3(a)與(b)可知，經燒結一次材料兩方向的晶粒呈現類似的形貌，而由圖 1 的 XRD 結果也進一步說明圖 3(a)與圖 3(b)的顯微結構是相同。由圖 1、圖 3 可知利用一次快速熱壓燒結製備之材料，其內部是呈現均質結構。比較圖 3(a)與圖 4(a)顯示，經過第二次燒結之後，垂直施壓方向的晶粒明顯變大。而在平行施壓方向的晶粒呈現扁長型，如圖 4(b)所示。綜合圖 1、圖 2、圖 3 與圖 4 的結果，當熱電粉體經一次快速熱壓燒結為熱電塊材時，材料內部呈現均勻結構;當再進行一次快速熱壓燒結時，材料內部晶粒將變成寬扁狀且具特殊方向排列。特殊方向排列之晶粒有助於材料之導電性，可望提升材料之熱電性質。 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉體經 SPS 燒結所得塊材相對密度約為 97~98%(見表 1)。

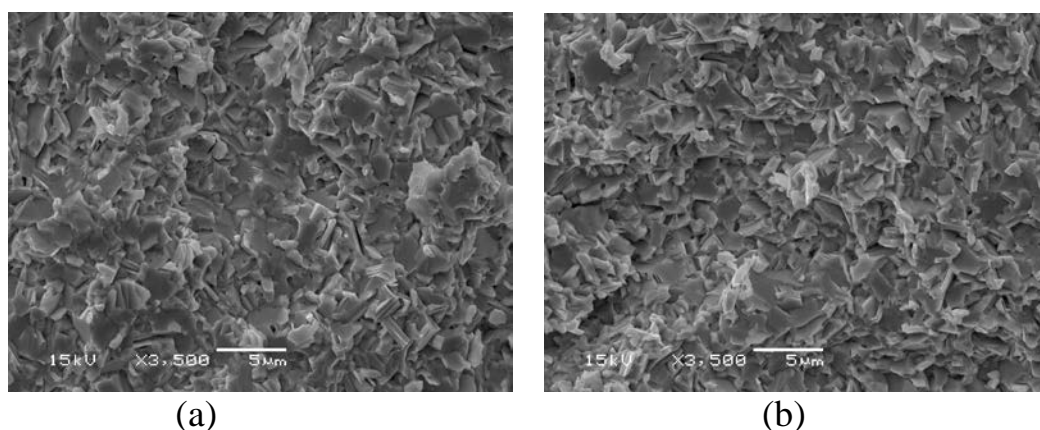


圖 3 利用 SEM 進行一次快速熱壓燒結後塊材的破斷面觀察: (a) 垂直施壓方向面; (b) 平行施壓方向面

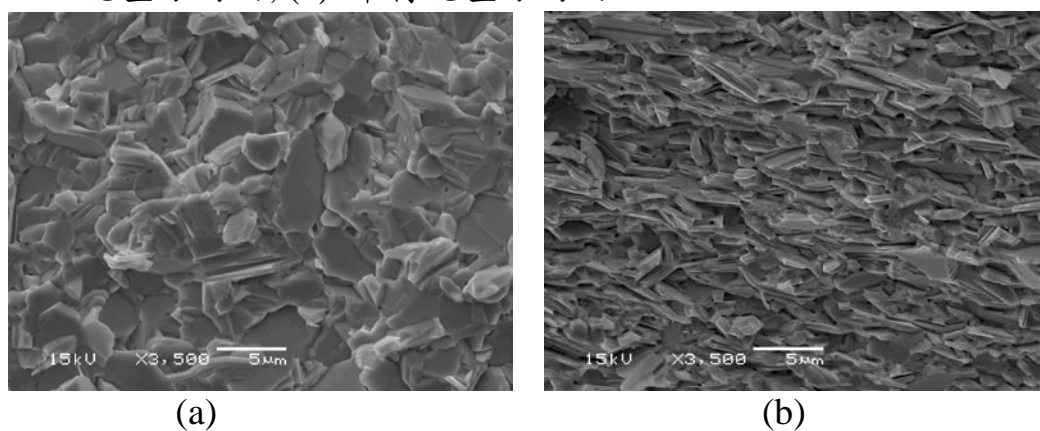


圖 4 利用 SEM 進行兩次快速熱壓燒結後塊材的破斷面觀察: (a); (b) 平行施壓方向面

表 1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 熱電材料之燒結密度(理論密度： 7.814 g/cm^3)

樣品	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
密度(g/cm^3)	7.66	7.65	7.64	7.66
相對密度(%)	98.0	97.9	97.8	98.0

b. 一次快速燒結與二次快速燒結 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉之熱電性質

圖 5 顯示經過一次快速熱壓燒結與兩次快速熱壓燒結熱電塊材的熱電性質量測結果。由圖 5(a) 導電性量測結果可知，經過一次快速熱壓燒結後，材料的室溫導電率為 500 S/cm ；而經過兩次快速熱壓燒結之熱電塊材導電率可增加至 700 S/cm 。圖 5 (b) 為 Seebeck 係數量測結果，一次快速熱壓燒結與兩次快速熱壓燒結所製備之熱電塊材的室溫 Seebeck 係數均為 $-200 \text{ } \mu\text{V/K}$ 。由導電率(圖 5 (a))與 Seebeck 係數(圖 5 (b))數據整合計算後的功率因子記錄於圖 5(c)。圖 5 (c)所示，一次快速熱壓燒結材料的室溫功率因子約為 $2.0 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ ；經過兩次快速熱壓燒結後，材料的室溫功率因子可被提升至 $2.7 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ ；當測量溫度為 350 K 時，其最佳功率因子約為 $\sim 2.9 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ 。

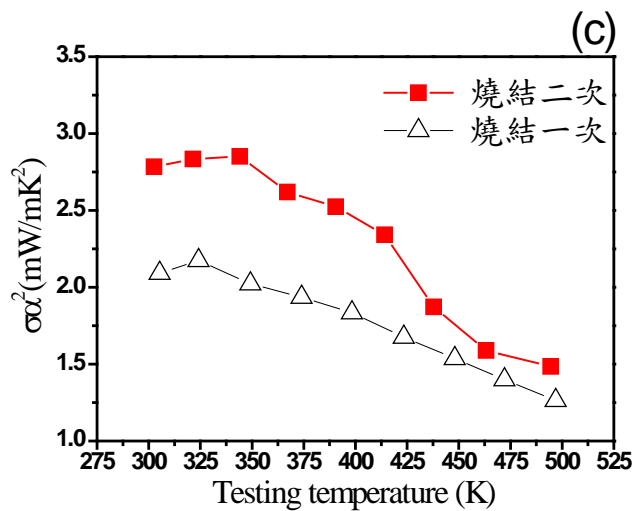
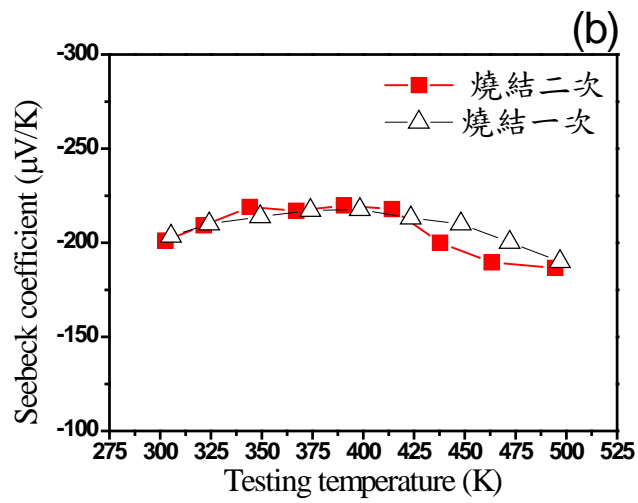
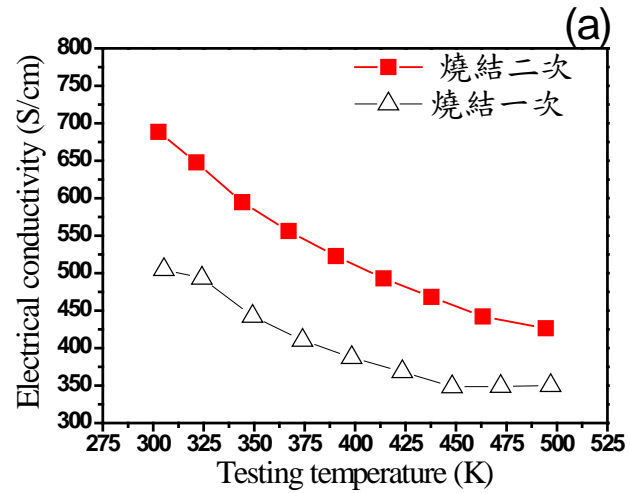


圖 5 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉經 SPS 燒結一次與燒結二次所得之熱電性質：

(a) 導電率; (b) Seebeck 係數; (c) 功率因子

c. 兩次快速熱壓燒結 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉之熱電性質重覆性測試

圖 6 顯示經過兩次快速熱壓燒結熱電塊材的熱電性質再現性分析結果。由圖 6 (a)功率因子量測結果可知，經過兩次快速熱壓燒結後，材料的室溫功率因子為 $2.4\sim 2.8 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ 。圖 6 (b)為兩次快速熱壓燒結熱電塊材的熱傳導率分析結果，結果顯示，其室溫的熱傳導率為 $0.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。將功率因子與熱傳導率數據計算後求得 ZT 值。如圖 6(c)所示，經過兩次快速熱壓燒結熱電塊材，其室溫 ZT 值約為 $0.85\sim 0.95$ ；最佳 ZT 值則出現在測量溫度為 325 K 時，其值為 $0.9\sim 1.0$ 。

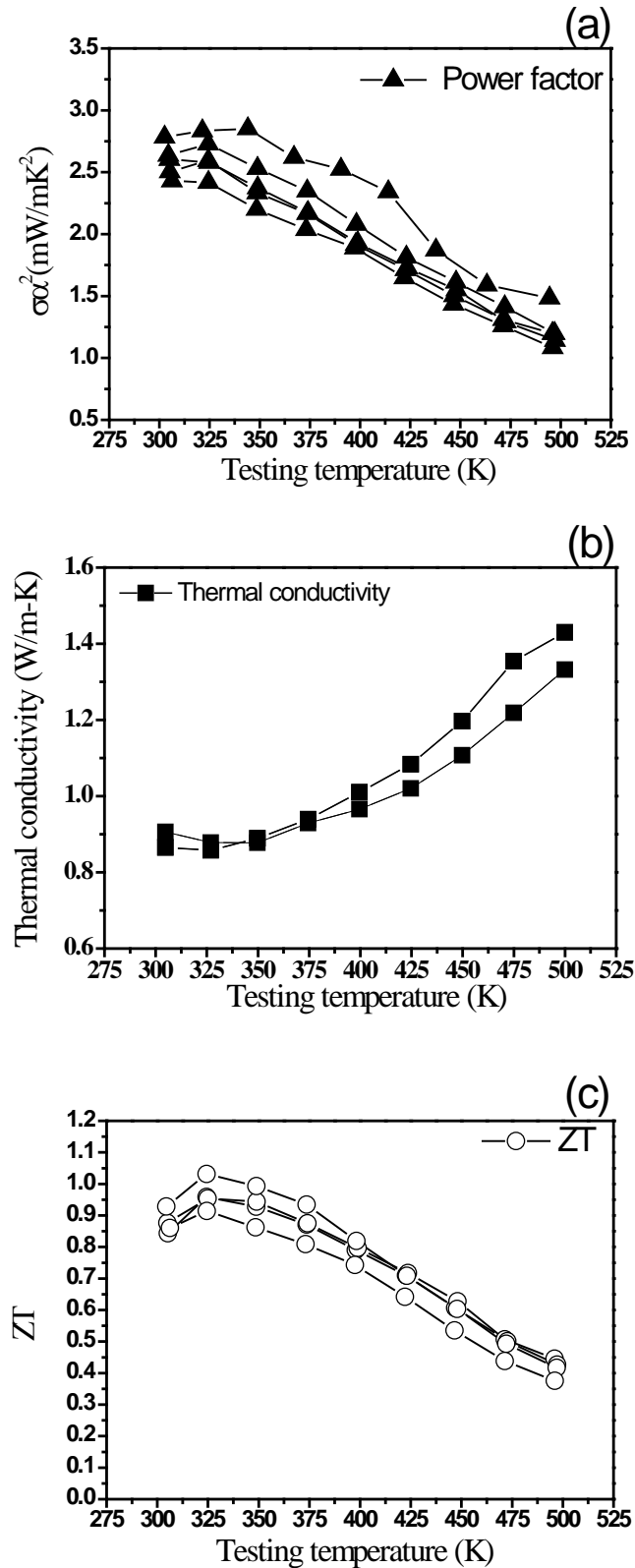


圖 6 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 合金粉經 SPS 燒結二次所得之熱電性質重覆性測試：
 (a) 功率因子; (b) 熱傳導率; (c) ZT 值

四、結論

1. Bi_2Te_3 及 Bi_2Se_3 粉體經球磨及兩次快速熱壓燒結可製備出晶粒具特殊方向排列 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 塊材，其材料內部的(006)、(10-10)與(00-15)晶面繞射強度變強，顯示材料內部這三組晶面數量變多以及晶粒呈現特殊的方向排列。
2. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ 熱電合金結構具方向性排列之晶粒有助於提升材料導電性，其導電性由 500 S/cm 大幅提升至 700 S/cm，而 Seebeck 係數可維持 $-200 \mu\text{V/K}$ ，因此材料的功率因子可增加至 $2.9 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ 。搭配低熱傳導率之結果，本製程製備 n 型熱電材料 ZT 可達 0.9~1.0。

五、致謝

感謝經濟部能源局經費支持，使得本研究得以順利完成

六、參考文獻

1. H. J. Goldsmid, D. M. Rowe, and B. Raton, in CRC Handbook of Thermo- electrics, Chap. 2 (1995).
2. S. Sugihara, S. Kawashima, I. Yonekura and H. Suzuki, 16th International Conference on Thermoelectric, (1997) 63-67.
3. M. Z. Tahar, S. A. Nemov, D. I. Popov and T. E. Svechnikova, J. Phy.: Conf. Ser., 150 022082 (2009) 1-4.]
4. M. K. Zhitinskaya, S. A. Nemov and T. E. Svechnikova, Mater. Sci. Semicond. Process, 6 (2003) 449-452.
5. T.S. Oh, D.B. Hyun, and N.V. Kolomoets, Scr. Mater., 42 (2000) 849-854.
6. S. Wang, W. Xie, H. Li and X. Tang, J. Phys. D: Appl. Phys., 43 (2010) 335404-335411
7. S.Y. Wang, W.J. Xie, H. Li, X.F. Tang and Q.J. Zhang, J. Electron. Mater., 40 (2011) 1150-1157.
8. X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W.S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen and Z.F. Ren, Nano Lett., 10 (2010) 3373-3378.