

Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 熱電複合材料塊材之製備與特性研究

李丕耀^{1*}，郝振衣¹，趙子元²，黃菁儀³，謝慧霖³

Pee-Yew Lee¹, Joey Hao¹, Tz-Yuan Chao², Jing-Yi Huang³, Huey-Lin
Hsieh³

¹國立臺灣海洋大學材料工程研究所，²矽品精密工業股份有限公司，

³中國鋼鐵公司新材料研究發展處

摘要

本研究先將鉍銻碲純元素混合粉末經高能量球磨機處理後形成具奈米結構之 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 粉末，接著再將其與利用長晶法製造之微米級 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 晶棒粉末，復利用高能量球磨機作震動混合處理配製成具奈米/微米結構之 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 熱電複合材料粉末，最後利用真空熱壓成型技術將此熱電複合材料粉末製備成塊材，所製備之 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 熱電複合材料塊材中，當具奈米結構之 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 粉末的重量比為 40 % 時，其於 368-399 K 區間的熱電優值可達 1.19。

關鍵字：Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃、機械合金化、真空熱壓、奈米/微米結構

Abstract

Highly dense p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ thermoelectric materials were fabricated by a combination of mechanical alloying and vacuum hot pressing technique. The nanostructured Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ particles was prepared by mechanical alloying of Bi, Sb, and Te elemental powder mixtures. The micro scale Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ particles were formed by crushing the zone-melting Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ ingot into granular powders and sieved into particles about 106~250 μ m with 60~140 mesh stainless sieve. Their mixtures at different ratios were consolidated by vacuum hot pressing to produce nano-/microstructured composites with the same chemical compositions. From the measurements of Seebeck coefficient, electrical resistivity and thermal conductivity, the calculated ZT value up to 1.19 was achieved at 100 $^{\circ}$ C for the sample containing 40% nanostructured Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ powders. The achieved higher ZT value is attributed to the

unique micro/nanostructures which reduce the thermal conductivity effectively. The as-prepared micro/nanostructured p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ alloy can serve as a high performance thermoelectric material.

Keywords : $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, Mechanical Alloying, Vacuum Hot Pressing, Micro/nanostructured

1. 前言

熱電效應為一可直接在熱能與電能間轉換之反應，其可成為發電及致冷的另一種替代路線，過去十年，對於熱電材料的研究不管是在學術角度亦或是工業應用上都備受關注⁽¹⁻⁴⁾，最近利用過濾效應思維來合成具奈米/微米結構的熱電複合材料已經成為熱電材料的重要研究方向。在奈米/微米結構的熱電複合材料中，由於奈米相粒子散佈的目的是為了幫助聲子的散射，而微米級顆粒則形成電子傳輸的網絡，因此根據過濾效應所形成的奈米/微米結構在一定程度上可改變熱電複合材料中熱和電傳導的互動關係，進而提高熱電材料性能。據此Zhao⁽⁵⁾將兩種顆粒尺寸差異極大的 Bi_2Te_3 粉體（粗的約為1 μm ；細的約為100 nm），以不同比率混合後再結合機械合金化法及火花電漿燒結法製備成型，結果顯示在323K下當細粉體顆粒的體積比由0%增加到60%時，可將ZT值由0.53(0%)提升到0.66(60%)。參考其結果本實驗亦利用機械合金法與真空熱壓成型技術進行具奈米/微米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電複合材料塊材的製備，同時並探討 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 顆粒尺寸大小與粉末型態對熱電性能之影響。

2. 實驗步驟

本研究是利用機械合金法(Mechanical Alloying, MA)合成具奈米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末，機械合金化處理是選用鈹(99.5%，< 200 mesh)、銻(99.5%，< 100 mesh)和碲(99.999%，< 60 mesh)純元素粉末來製備 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金。首先以8 at.% Bi、32 at.% Sb 和60 at.% Te為基準，依照設定組成在天秤上秤取總重為4g之混合粉末，並將裝有此混合粉末與鋼球之球磨罐置入配置有純化系統之手套箱中封罐，鋼球與粉末之配比為5:1，並在其內利用SPEX 8000D mixer mill型高能量震動式球磨機進行球磨2小時製備 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金粉末。接著將長晶法製造之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒(p-type晶棒)敲碎，秤取總重為10g之碎塊進行15分鐘震動球磨處理，其後將所得之球磨粉末過篩，選取介於以60~140 mesh (106~250 μm)篩網之粉末，再與前述利用純元素混合粉末經高能量球磨機處理後形成之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末，依Table 1顯示的重量比以高能量球磨機作震動混合處理配製成 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電複合材料粉末，最後利用真空熱壓成型技術將此熱電複合材料粉末製備成料塊材，熱壓後之合金塊材再分別進行X-Ray繞射分析、掃描式電子顯微鏡(SEM)以及熱電性質等相關檢測。X-ray分析儀器為PANalytical X'PERT PTO 繞射儀，以 $\text{CuK}\alpha$ 射線放射，使用電壓及電流分別為40KV、30mA。球磨粉末金相橫截面是利用HitachiS-4800型掃描式電子顯微鏡進行觀察，熱電性質檢測係以ULVAC公司的Zem-3系統進行席貝克係數與導電率量測，而熱傳導率則

利用ULVAC TC9000雷射熱常數量測分析儀進行。

Table 1 Sample designations and parameters of vacuum hot pressing for $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ thermoelectric composite powders.

組成	p-type 晶棒	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ Powder	球磨時間	熱壓應力	熱壓溫度	熱壓時間
p-type 晶棒 / 10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	90%	10%	2h	0.7GPa	300°C	1h
p-type 晶棒 / 10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	90%	10%	2h	0.7GPa	400°C	1h
p-type 晶棒 / 40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	60%	40%	2h	0.7GPa	300°C	1h
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	-	100%	2h	0.5GPa	300°C	1h

*p-type-ingot ($\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3+\sigma}$ ($\sigma = 0.14$))

3. 結果與討論

Fig. 1為由不同方式製備之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金的XRD 圖，由圖中可看出：(1)鉍碲銻純元素混合粉末經機械合金化的高能量球磨處理1小時，(2)以長晶法製造之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒，渠等之繞射圖均出現以 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 為主的結晶相，既此兩種方式均可成功製備出具 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 結晶相的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 合金；又此兩種粉末依Table 1組成所示而製造的p-type 晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 與p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末之XRD圖亦顯示於Fig. 1，由繞射圖可知混合之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末亦出現 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 結晶相。接著再依Table 1所示的真空熱壓成型條件將此等粉末成型為直徑17mm、厚度>10mm的塊材，Fig. 2的繞射圖顯示p-type晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 與p-type晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材結構亦為 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 結晶相。

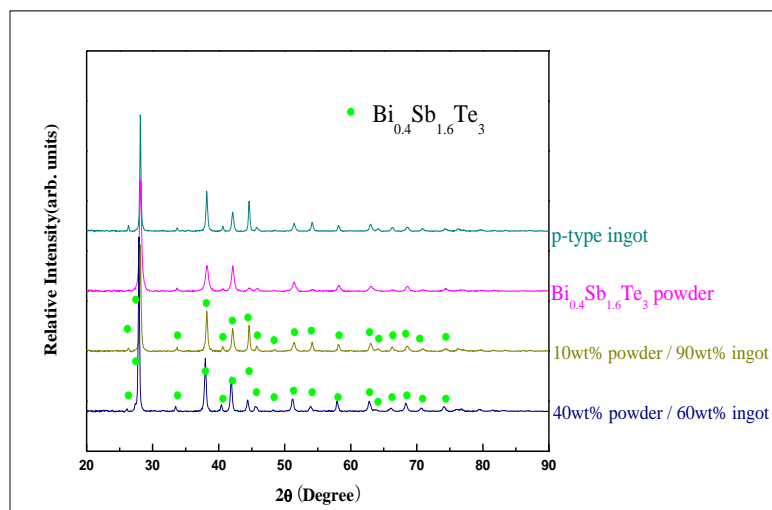


Fig. 1 XRD patterns of mechanically alloyed $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ powder fabricated from different starting materials.

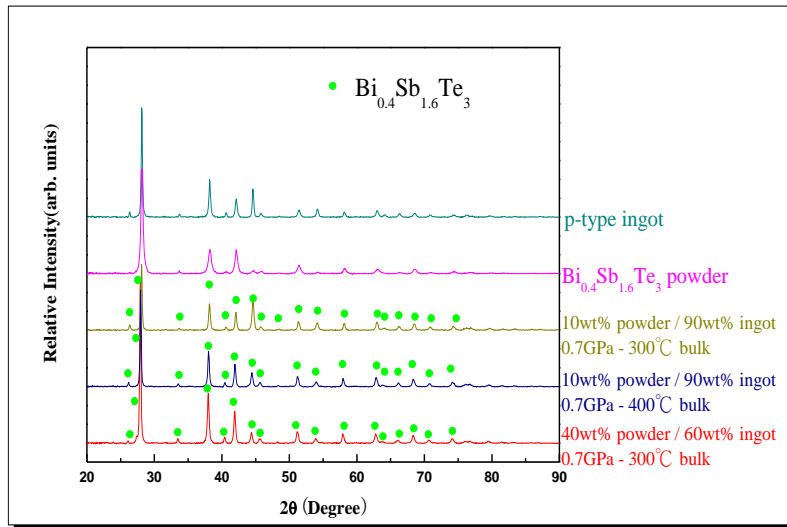


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens consolidated with different vacuum hot pressing conditions.

Fig. 3 為在 300°C 下熱壓 1 小時成型之 p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材之橫截面金相組織，由圖中可發現成型後之塊材在 5000 倍率下並無觀察到明顯孔洞存在。Fig. 4 為 p-type 晶棒 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末之 SEM 圖，Fig. 5 則是在此塊材破斷面的 SEM 圖，由圖中可知塊材內部具大小不同尺寸之粉末顆粒分佈，大顆粒尺寸粉末約為 $200\mu\text{m}$ ，而根據 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒粉末是選自經 60~140 mesh ($106\sim 250\mu\text{m}$) 篩網過篩之粉末，再由此粉末之破斷面型態亦類似於 Fig. 4 顯示之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒粉末破斷面，故此微米級粉末應是 p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒粉末，而其周遭之粉末則是以鉍碲銻純元素混合粉末經高能量球磨處理合成之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末，又多數粉末之顆粒尺寸雖小於 $1\mu\text{m}$ ，然其晶粒經 Scherrer formula 計算約為 20 nm，故綜合 Fig. 2~ Fig. 5 之 XRD 與 SEM 結果可知結合機械合金與真空熱壓方式可成功配製具奈米/微米結構之 p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電複合材料塊材。類似之結果亦出現於在 300°C 與在 400°C 下熱壓 1 小時成型之 p-type 晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材(Fig. 6~ Fig. 7)。

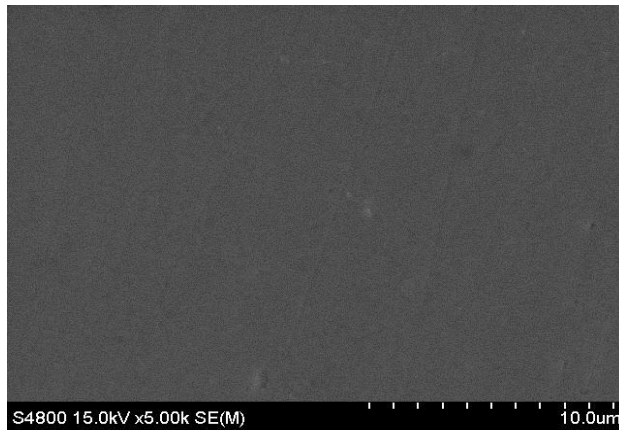


Fig. 3 SEM image of 60% ingot / 40 % powder $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens consolidated by vacuum hot pressing at 300°C under 0.7 GPa for 1h.

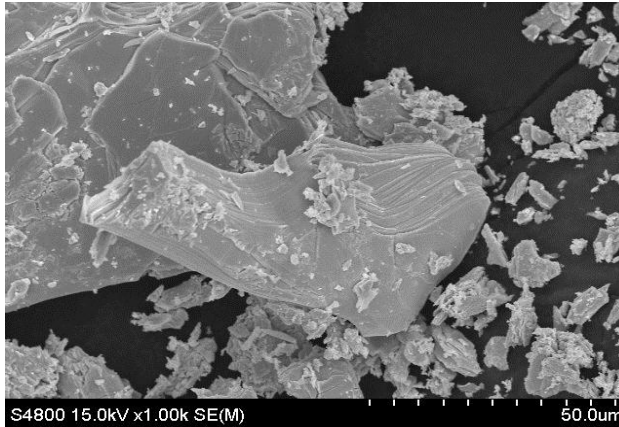


Fig. 4 SEM image of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ particles formed by crushing the zone-melting $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ ingot.

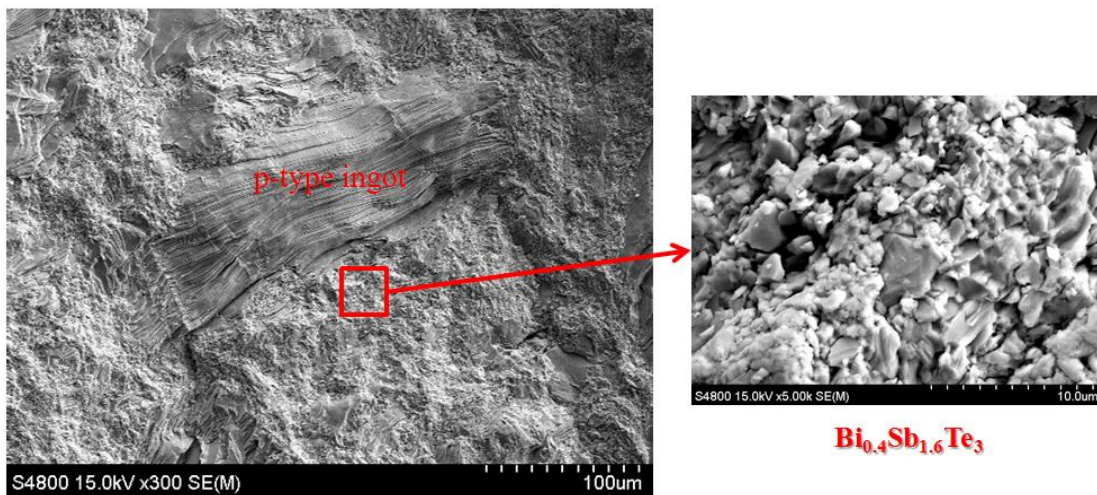


Fig. 5 SEM fractography of 60% ingot / 40 % powder $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens consolidated by vacuum hot pressing at 300°C under 0.7 GPa for 1h.

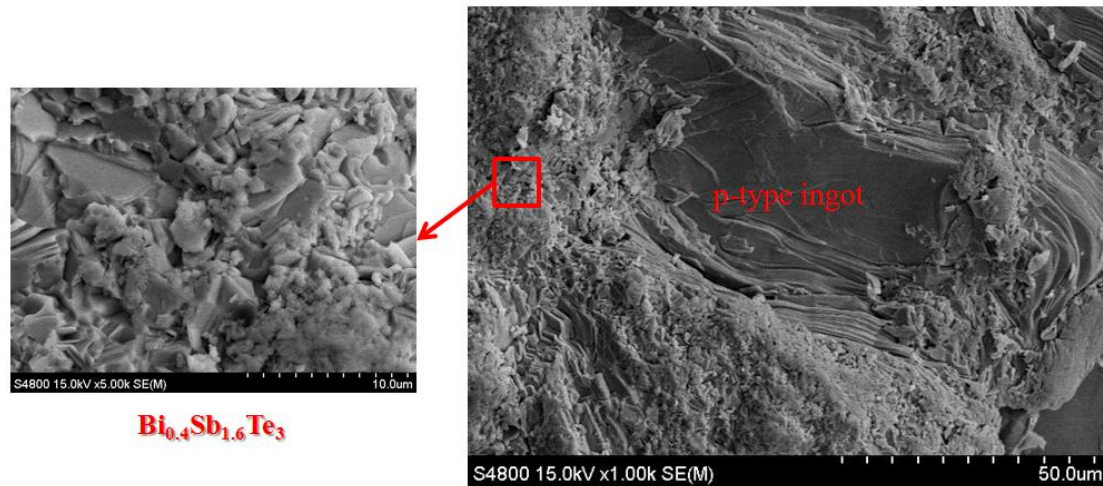


Fig. 6 SEM fractography of 90% ingot / 10% powder $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens consolidated by vacuum hot pressing at 400°C under 0.7 GPa for 1h.

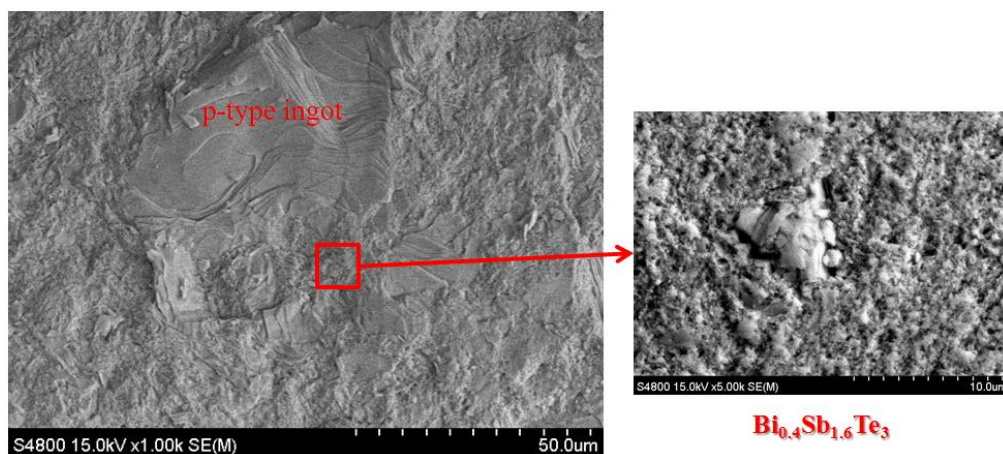


Fig. 7 SEM fractography of 90% ingot / 10% powder $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens consolidated by vacuum hot pressing at 300°C under 0.7 GPa for 1h.

p-type 晶棒 / $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 之熱壓塊材的相關熱電性質顯示於 Fig. 8 中，由席貝克係數與溫度的關係圖中可看到席貝克係數皆為正值，表示其為 P 型傳導，其值隨溫度增加呈先增後減現象，最大值出現在 400°C 下熱壓 1 小時成型之 p-type 晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材於 396K 的 $226\mu\text{V/K}$ 。依據過濾效應思維可知。在具奈米/微米結構的熱電複合材料中，奈米相粒子散佈的目的是為了幫助聲子的散射以降低導熱率，而微米級顆粒則形成電子傳輸的網絡故可提升導電率，因此對根據過濾效應所形成之具奈米/微米結構的 p-type 晶棒 / $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱壓塊材而言，以 300°C 下熱壓 1 小時成型之 p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材，因 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 奈米相粒子之重量比為 40%，其餘 60% 為微米級的 p-type 晶棒顆粒，故此塊材預期具有最高的導電率與最低的導熱率，檢視 Fig. 8 可發現最高的導電率與最低的導熱率確實出現於 p-type 晶棒/40 wt.%

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材中，又由圖中也可得知此塊材亦具最佳的功率因子，而由於其具最佳的功率因子及最低的導熱率，故此塊材預期應具有令人滿意的熱電優值(ZT)出現，Fig. 9 為重量比不同之 p-type ingot / $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱壓塊材之 ZT 值，由圖中可明顯看到 p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的最低 ZT 值甚至大於 p-type 晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的極大值，此塊材的最高 ZT 值則出現在 368-399 K 區間的 1.19 又在 Fig. 9 中也顯示 Li 之研究團隊於 2009 年製造之具奈米/微米結構的 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的相關熱電性質⁽⁶⁾，相較之下，Li 研究團隊製造的塊材除在 450 K 以下有出現較高之席貝克係數外，其在導電率/導熱率/功率因子/ZT 值等熱電性能之表現則遠遜於本研究製備之 p-type 晶棒/40 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材。

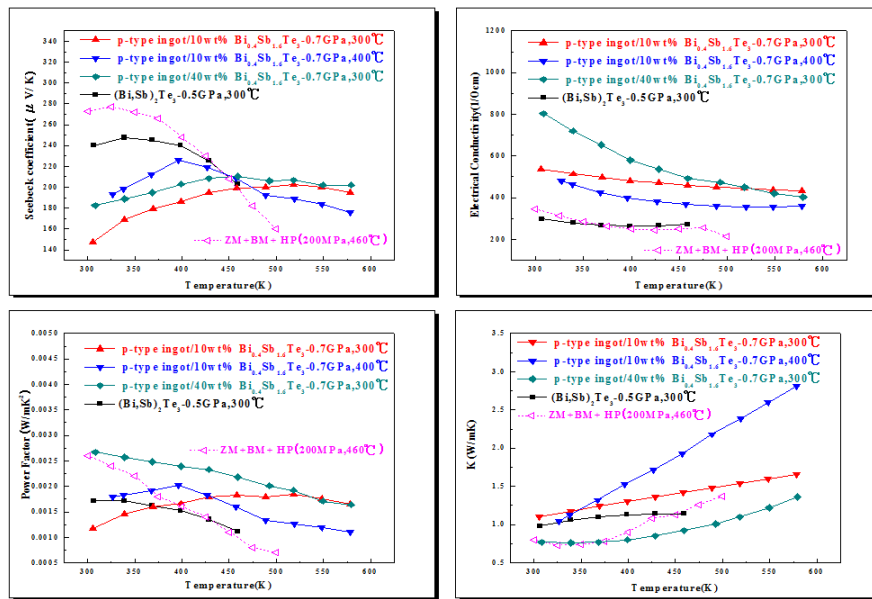


Fig. 8 Temperature dependence of the thermoelectric properties for the $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens with different ingot/powder ratios.

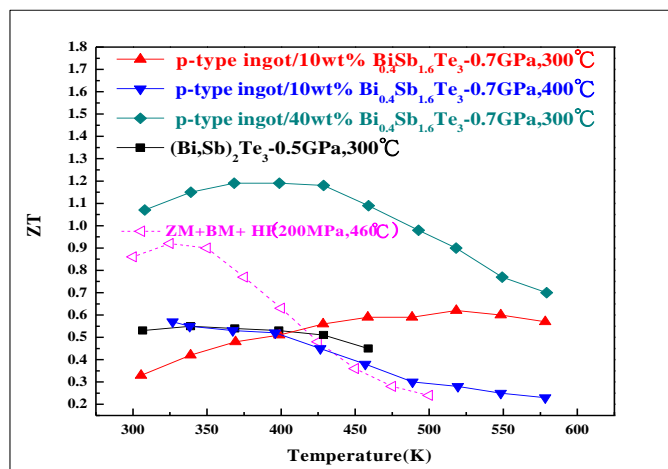


Fig. 9 Variation of the ZT values as a function of temperature for the hot pressed $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk specimens with different ingot/powder ratios.

4. 結論

本研究先將鉍銻碲純元素混合粉末經高能量球磨機處理後形成具奈米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 粉末，接著將此粉末以佔總組成為 10 與 40 wt.% 的比例與利用長晶法製造之微米級 p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 晶棒粉末，復利用高能量球磨機作震動混合處理配製成具奈米/微米結構之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電複合材料粉末，最後再利用真空熱壓成型技術將此熱電複合材料粉末製備成 p-type 晶棒/ $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材，所製備之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 熱電複合材料塊材中，其席貝克係數隨溫度增加呈先增後減現象，於 300°C 下熱壓 1 小時成型之 p-type 晶棒/40wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材，因 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 奈米相粒子之重量比為 40%，其餘 60% 為微米級的 p-type 晶棒顆粒，故此塊材具有最高的導電率與最低的導熱率，又由於其最佳的功率因子及最低的導熱率，故此塊材的最低 ZT 值甚至可大於 p-type 晶棒/10 wt.% $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 塊材的極大值，其最高 ZT 值則出現在 368-399 K 區間的 1.19。

參考文獻

- (1) L. E. Bell, "Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems", *Science* 321, 2008, pp.1457-1461.
- (2) Carrier Peschany: SCTB NORD, Joint Stock Company, Moscow, Russia, 1999, p.3.
- (3) G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, "Thermoelectric materials: new approaches to an old problem", *Physics Today*, 50, 1997, pp. 42-47.
- (4) D.K. Schroder: Semiconductor material and device characterization, 2nd ed., *Wiley-Interscience*, 1998.
- (5) L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, W.-S. Liu, J.-F. Li, "Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi_2Te_3 compound", *J. Appl. Phys* 105, 2009, 023704.
- (6) Yali Li, Jun Jiang, Gaojie Xu, Wei Li, Limei Zhou, Yong Li, Ping Cui, "Synthesis of micro/nanostructured p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ and its thermoelectrical properties", *J. Alloy. Compd.* 480, 2009, pp.954-957.