材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021090105

制备工艺对新型热电材料制冷性能的影响

孟凡凯*，陈赵军，江　帆，徐辰欣

（海军工程大学 动力工程学院，武汉 430033）

摘　要： 通过取点法得到了由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法和 Te-MS 法制备的四种新型 p 型热电材料$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$的变物性参数拟合公式，分析了温度对不同方法制备的热电材料的影响，得到了热电材料无量纲优值与绝对温度的关系曲线。从热力学方面研究了制备工艺对基于新型热电材料的热电制冷器最大制冷系数的影响。结果表明：由 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$具有最大的优值系数，基于该材料的热电制冷器最大制冷系数可达 2.49，较其他三种方法制备的热电材料分别提升了 34.59%，37.57%和 25.76%。

关键词： 制备工艺；热电材料；热电性能；制冷系数

中图分类号： TM22　**文章编号：** 1001－5868(2021)06－0844－05

Effect of Preparation Process on Properties of New Semiconductor Thermoelectric Materials

MENG Fankai, CHEN Zhaojun, JIANG Fan, XU Chenxin

(College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, CHN)

Abstract: The fitting formulas of variable physical parameters of four new p-type thermoelectric materials $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ prepared by Ingot method, BM method, S-MS method and Te-MS method were obtained by point method. The influence of temperature on thermoelectric materials prepared by different methods was analyzed. The relation curve between dimensionless merit figure and absolute temperature of thermoelectric materials was obtained. In addition, the influence of different preparation processes on the maximum coefficient of performance (COP) of thermoelectric cooler composed of thermoelectric materials was studied from the thermodynamic aspect. The results show that: compared with the other three preparation methods, the new p-type thermoelectric material $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ prepared by Te-MS method has the largest coefficient of merit and the best thermoelectric performance. The thermoelectric refrigerator with the new p-type thermoelectric material $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ prepared by Te-MS method has the maximum COP of 2.49, which is 34.59%, 37.57% and 25.76% higher than that prepared by other three methods, respectively.

Key words: preparation process; thermoelectric materials; thermoelectric properties; COP

0　引言

热电制冷器具有体积小、运行安静、可靠性高、环境友好的优点[1-3]，传统商用热电材料碲化铋(Bi_2Te_3)的无量纲优值系数(ZT)不高，导致热电制冷器的热电转换效率低，限制了热电制冷器的进一步应用[4]，如何提高热电材料的 ZT 一直是研究热点[5-6]。目前，关于热电材料的研究主要分为两方面[7]：一方面致力于从成分、结构、制备工艺等方面对已有热电材料的性能进行改进和优化[8]，另一方面致力于预测和发现新型热电材料[9]。

传统的热电材料主要由无机化合物组成，包括碲化铋(Bi_2Te_3)及其合金、硒化锡(SnSe)、碲化铅

收稿日期：2021－09－01.

基金项目：国家自然科学基金项目(11974429).

* 通信作者：孟凡凯

(PbTe)及其合金和硅锗(SiGe)合金等[10]。在热电材料的早期研究中，大多数学者关注热电材料 Bi_2Te_3，SiGe 和 PbTe。从 20 世纪 90 年代开始，许多学者开始从其他方面探索热电材料，如采用纳米结构[11]。

Bi_2Te_3 作为低温区性能最优越的热电材料，被许多学者所关注[12]。一些学者对 Bi_2Te_3 的掺杂进行了大量研究，例如掺杂锑(Sb)、硒(Se)、锡(Sn)和铅(Pb)等元素。一些学者对 Bi_2Te_3 的制备工艺进行了研究，例如区熔法(ZM)、机械合金化(MA)、湿化学法、热变形法(HD)、熔体旋甩法(MS)等制备技术[13]。文献[14]研究了热电材料样品的微观结构特征，并给出了微观晶体粒子图，得到了铸锭(Ingot)法、球磨(BM)法、化学计量-熔体旋甩(S-MS)法、过量 Te-熔体旋甩(Te-MS)法等[14]不同热电材料样品的塞贝克系数、电导率、热导率等热电物性图和实验数据点。

本文在文献[14]的基础上，采用取点法得到不同热电材料随温度变化的物性拟合公式，比较了由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法和 Te-MS 法制备的四种新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的塞贝克系数 α、电导率 σ、热导率 λ、优值系数 Z 和无量纲优值系数 ZT。从热力学方面计算出应用于热电制冷器时的最大制冷系数，并给出性能最优的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$。

1　热电材料基本计算公式

热电材料的优值系数 Z 是用于衡量热电材料性能的参数：

$$Z=\frac{\alpha^2\sigma}{\lambda} \tag{1}$$

式中，α，σ 和 λ 分别为 p 型或 n 型热电材料的塞贝克系数、电导率和热导率。

热电材料性能也可用无量纲优值系数 ZT 来评价，用公式表示为

$$Z=T\cdot\frac{\alpha^2\sigma}{\lambda} \tag{2}$$

式中，T 为绝对温度。

基于非平衡热力学，热电制冷器的最大制冷系数 COP_{max} 可表示为[15]

$$COP_{max}=\frac{T_c}{T_h-T_c}\cdot\frac{\sqrt{1+Z\overline{T}}-T_c/T_h}{\sqrt{1+Z\overline{T}}+1} \tag{3}$$

式中，T_h，T_c 分别为热、冷端温度，$\overline{T}$ 为平均温度，即 $\overline{T}=(T_h+T_c)/2$。

2　热电材料变物性参数拟合公式

基于文献[14]中的结果，用取点法得到由 Ingot 方法制备的 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的塞贝克系数 α、电导率 σ、热导率 λ 随绝对温度 T 变化的拟合公式：

$$\alpha=(-5.536\,1\times10^{-7}T^3-0.003\,213\,3T^2+2.524\,6T-236.424\,9)\times10^{-6} \tag{4}$$

$$\sigma=-3.812\,6\times10^{-3}T^3+5.661\,2T^2-2\,938.09T+569\,015.14 \tag{5}$$

$$\lambda=-1.599\,6\times10^{-7}T^3+21.502\times10^{-5}T^2-0.090\,336T+13.418 \tag{6}$$

采用同样方法得到由 BM 法制备的 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的热电物性随绝对温度 T 变化的拟合公式：

$$\alpha=(-6.262\times10^{-6}T^3+0.004\,272\,3T^2-0.697\,9T+228.240\,6)\times10^{-6} \tag{7}$$

$$\sigma=2.220\,2\times10^{-3}T^3-1.789\,6T^2+234.36T+93\,034.35 \tag{8}$$

$$\lambda=-4.977\,5\times10^{-8}T^3+7.758\,8\times10^{-5}T^2-0.035\,027T+5.905\,3 \tag{9}$$

采用同样方法得到由 S-MS 法制备的 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的热电物性随绝对温度 T 变化的拟合公式：

$$\alpha=(1.222\,2\times10^{-5}T^3-0.018\,411T^2+8.431\,6T-971.635\,7)\times10^{-6} \tag{10}$$

$$\sigma=-1.675\,6\times10^{-3}T^3+3.130\,2T^2-1\,833.28T+382\,668.69 \tag{11}$$

$$\lambda=-5.741\times10^{-8}T^3+8.500\,2\times10^{-5}T^2-0.037\,869T+6.187\,3 \tag{12}$$

采用同样方法得到由 Te-MS 法制备的 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的热电物性随绝对温度 T 变化的拟合公式：

$$\alpha=(5.596\,8\times10^{-6}T^3-0.010\,319T^2+5.217\,9T-553.532\,5)\times10^{-6} \tag{13}$$

$$\sigma=-4.176\times10^{-4}T^3+1.753T^2-1\,331.21T+326\,841.46 \tag{14}$$

$$\lambda=-3.815\,2\times10^{-8}T^3+5.812\,1\times10^{-5}T^2-0.025\,877T+4.230\,9 \tag{15}$$

3 热电性能比较

3.1 制备工艺对热电材料温度特性的影响

图 1～3 分别给出了在绝对温度 T 为 200～400 K 范围内，由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法、Te-MS 法等四种工艺制备的 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的塞贝克系数 α、电导率 σ、热导率 λ。由图可知，不同温度下，不同方法制备的$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料有不同的表现特性。由图 1 可知，相比于其他制备方法，由 BM 方法制备的 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料在 200～300 K 的温度范围具有最大的 α；当在 300～400 K 时，由 Te-MS 方法制备的$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 具有最大的 α。此外，由 BM 方法制备的 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的 α 随温度变化较小，而由另外三种方法制备的 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的 α 随温度变化较大。

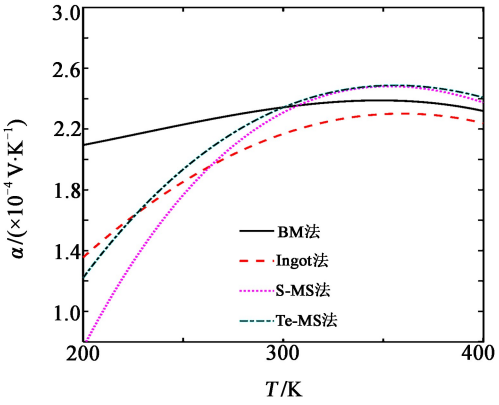


图 1 四种方法制备的热电材料的 α-T 特性曲线

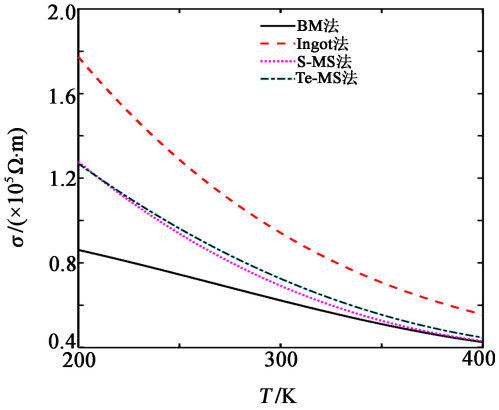


图 2 四种方法制备的热电材料的 σ-T 特性曲线

由图 2 可知，当 T 在 200～400 K 时，Ingot 法制备的$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 较其他三种制备方法的材料电导率 σ 最大，BM 法制备的$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料 σ 最小。不同方法制备 p 型热电材料的 σ 由大至小依次为 Ingot 法、Te-MS 法、S-MS 法、BM 法。

由图 3 可知，当 T 在 200～400 K 时，不同方法制备 p 型热电材料$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的热导率由大至小依次为 Ingot 法、BM 法、S-MS 法、Te-MS 法。

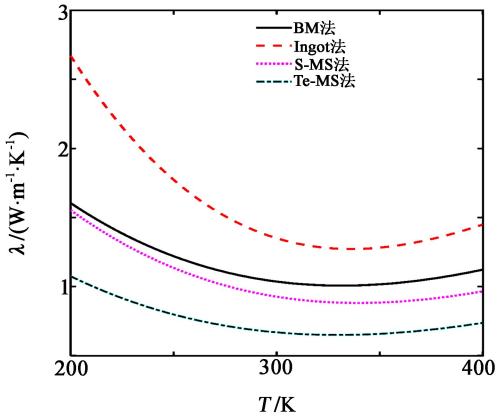


图 3 四种方法制备的热电材料的 λ-T 特性曲线

3.2 制备工艺对热电材料优值的影响

图 4，5 分别给出了当 T 为 200～400 K 时，由四种工艺制备的 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的优值系数 Z 和无量纲优值 ZT。由图可知，随着 T 从 200 K 增加到 400 K，四种工艺制备 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的 Z 和 ZT 均先上升后逐渐降低，即分别存在一个最佳的温度 T 使得 Z 和 ZT 取得最大值。计算表明，由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法、Te-MS 法制备 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的优值系数最大值 Z_{max} 分别为 3.301×10^{-3}，3.299×10^{-3}，4.048×10^{-3} 和 5.967×10^{-3}，对应的最佳温度 T 分别为 294，309，314 和 306 K。由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法、Te-MS 法制备 p 型$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的无量纲优值的最大值 ZT_{max} 分别为 1.03，1.05，1.31 和 1.89，对应的最佳温度 T 分别为 327，330，333 和 327 K。由此可见，由 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料$(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 具有最大优值 Z 和最大无量纲优值

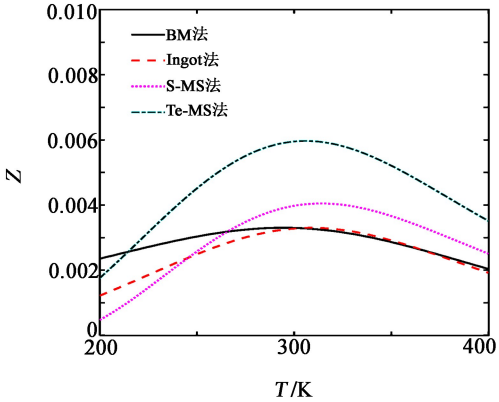


图 4 四种方法制备对热电材料的 Z-T 特性曲线

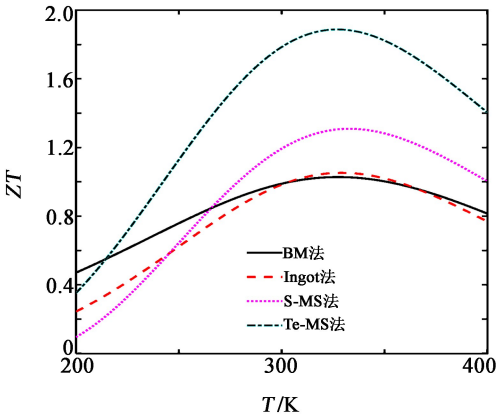


图 5　四种方法制备的热电材料的 ZT-T 特性曲线

ZT。这是因为由式(1)和(2)可知，当 α 和 σ 越大，同时热导率 λ 越小，热电材料的 Z 和 ZT 就越大。

3.3　热端温度对最大制冷系数的影响

热电制冷器工作时，热电材料热端温度代表了热电制冷器工作的环境温度，从而对制冷器的制冷性能有着重要影响。图 6 给出了当冷端温度 T_c = 270 K 时，由四种工艺制备的 p 型 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的最大制冷系数 COP_{max} 与热端温度 T_h 的关系。由图可知，COP_{max} 随着 T_h 的升高不断减小，其中当热端温度从 280 K 升高到 300 K 时，COP_{max} 迅速减小，在此之后，减小的幅度降低。计算表明，当 T_h = 300 K 时，由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法、Te-MS 法制备的 p 型 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电材料的最大制冷系数 COP_{max} 分别为 1.85，1.81，1.98 和 2.49。与 Ingot 法、BM 法、S-MS 法制备的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 相比，由 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 具有最大的 COP_{max}，分别提升了 34.59%，37.57% 和 25.76%。这表明，由 Te-MS 法制备的 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 在一定温度范围内性能最优。

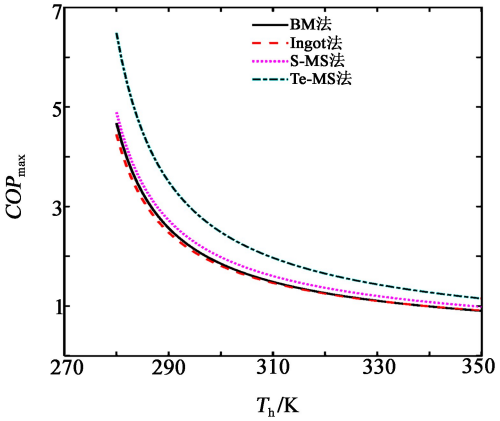


图 6　四种方法制备的热电材料的 COP_{max}-T_h 特性曲线

4　结论

基于文献[15]中的结果，用取点法得到了不同热电材料随温度变化的物性拟合公式，比较了由 Ingot 法、BM 法、S-MS 法和 Te-MS 法制备的四种新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的塞贝克系数 α、电导率 σ、热导率 λ、优值系数 Z 和无量纲优值系数 ZT；研究了由不同制备方法得到的热电材料的最大制冷系数与热端温度的关系。结果表明：

(1)在 200～400 K 温度范围，由 BM 法制备的 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 保持较高的塞贝克系数 α；由 Ingot 法制备的 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 有较大的电导率 σ；而由 Te-MS 法制备的 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 有较小的热导率 λ。

(2)当 T_h = 300 K 时，基于 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 的热电制冷器具有最大的制冷系数，可达 2.49，相比于其他三种方法，分别提升了 34.59%，37.57% 和 25.76%。

(3)与 Ingot 法、BM 法、S-MS 法相比，由 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 具有最大优值 Z 和最大无量纲优值 ZT。在一定温度范围内，由 Te-MS 法制备的新型 p 型热电材料 $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$ 热电性能最优。

参考文献：

[1] 娄　放，张恒运，解道昌，等. 基于热电制冷的车用太阳能空调系统[J]. 储能科学与技术，2020，9(4)：1178-1185.
Lou F，Zhang H Y，Xie D C，et al. Solar air conditioning system for automobiles based on thermoelectric refrigeration [J]. Energy Storage Science and Technol.，2020，9(4)：1178-1185.

[2] 李俊伟，张恒运，吴笑宇，等. 基于热电制冷的动力电池模组散热性能研究[J]. 储能科学与技术，2020，9(6)：1790-1797.
Li J W，Zhang H Y，Wu X Y，et al. Heat dissipation performance of a power battery module based on thermoelectric cooling[J]. Energy Storage Science and Technol.，2020，9(6)：1790-1797.

[3] 丁　露，徐　建，陈明祥. 热电制冷器的过冷特性及其性能的优化综述[J]. 低温与超导，2021，49(4)：42-50.
Ding L，Xu J，Chen M X. Review on supercooling performance and its optimization for thermoelectric coolers[J]. Cryogenics & Superconductivity，2021，49(4)：42-50.

[4] 周欢欢，檀柏梅，张建新，等. Bi_2Te_3 热电材料研究现状[J]. 半导体技术，2011，36(10)：765-770.
Zhou H H，Tan B M，Zhang X J，et al. Research status of Bi_2Te_3 thermoelectric materials[J]. Semiconductor Technol.，2011，36(10)：765-770.

[5] 罗清海，佘丽丽，米冰洁. 无量纲优值对热电制冷系统性能影响分析[J]. 半导体光电，2014，35(6)：1030-1034.
Luo Q H，She L L，Mi B J. Impact of dimensionless merit figure on thermoelectric refrigerating system [J]. Semiconductor Optoelectronics，2014，35(6)：1030-1034.

[6] 徐 庆，赵琨鹏，魏天然，等. 热电材料的研究现状与未来展望[J]. 硅酸盐学报，2021，49(7)：1296-1305.
Xu Q，Zhao K P，Wei T R，et al. Development and prospects of thermoelectric materials[J]. J. of the Chinese Ceramic Society，2021，49(7)：1296-1305.

[7] Zhao D，Tan G. A review of thermoelectric cooling：materials，modeling and applications[J]. Appl. Thermal Engineering，2014，66(1/2)：15-24.

[8] Qian B，Ren F，Zhao Y，et al. Enhanced thermoelectric cooling through introduction of material anisotropy in transverse thermoelectric composites[J]. Materials，2019，12(13)：2049.

[9] Wang L，Li J，Zhang C，et al. Discovery of low-temperature GeTe-based thermoelectric alloys with high performance competing with Bi_2Te_3[J]. J. of Materials Chemistry A，2020，8(4)：1660-1667.

[10] Soleimani Z，Zoras S，Ceranic B，et al. A review on recent developments of thermoelectric materials for room-temperature applications [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments，2020，37：100604.

[11] Chen Z，Han G，Yang L，et al. Nanostructured thermoelectric materials：Current research and future challenge[J]. Progress in Natural Science：Materials International，2012，22(6)：535-549.

[12] 周欢欢，檀柏梅，张建新，等. 磁控溅射法制备 Bi_2Te_3 热电薄膜的研究[J]. 半导体技术，2012，37(2)：126-129.
Zhou H H，Tan B M，Zhang X J，et al. Study on Bi_2Te_3 thermoelectric thin films fabricated by magnetron sputtering [J]. Semiconductor Technol.，2012，37(2)：126-129.

[13] Li J，Yu P，Wu C，et al. Processing of advanced thermoelectric materials[J]. Science China (Technological Sciences)，2017，60(9)：1347-1364.

[14] Kim S I，Lee K H，Mun H A，et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics[J]. Science，2015，348(6230)：109-114.

[15] 徐德胜. 半导体制冷与应用技术[M]. 第2版. 上海：上海交通大学出版社，1999.
Xu Desheng. Semiconductor Refrigeration and Application Technology[M]. 2nd Edi. Shanghai：Shanghai Jiaotong University Press，1999.

作者简介：

孟凡凯(1982—)，男，山东济宁人，博士，副教授，硕士生导师，主要从事热电发电技术、热电制冷技术、电子设备热分析技术、低温余热利用技术等方向研究。