

Study on Electrochemical Preparation and Thermo-Electronic Performance of n-Type PbTe Nanoplates*

Shiqun Miao¹, Yonglong Jin¹, Yusong Li², Jianwen Miao², Cunwang Ge^{2#}

¹Faculty of Science, Nantong University, Nantong

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong

Email: #gecunwang@163.com

Received: Jul. 8th, 2013; revised: Jul. 29th, 2013; accepted: Aug. 8th, 2013

Copyright © 2013 Shiqun Miao et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: PbTe is a kind of thermoelectric material of high thermoelectric conversion efficiency. In this paper n-type PbTe nanoplates were prepared by using cathodic tellurium electrode as tellurium source and 3-mercaptopropionic acid as protective agent in the aqueous medium. The result of transmission electron microscopy and X-ray diffraction showed that as-prepared PbTe nanoplates were in face-centered cubic structure and PbS and nanoscale hybrid PbTe/PbS materials were formed during the heating process at presence of the protective agent. The near-infrared absorption of as-synthetic PbTe nanocrystals was firstly evaluated with infrared spectrophotometer. The thermoelectric performance including electrical resistivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity and the figure of merit ZT was assessed with thermoelectric analyzer, which indicated that thermal conductivity and figure of merit of as-prepared PbTe nanocrystals were improved in contrast to the bulk materials. Furthermore, the synthesis strategy presented here could be considered as an effective methodology with mild conditions, simple operation and environmental safety.

Keywords: Electrochemistry; Nanostructure; Pbte; Synthesis; Thermoelectric Materials

n-型碲化铅纳米片的电化学制备及其热电性能研究*

缪世群¹, 金永龙¹, 李玉松², 缪建文², 葛存旺^{2#}

¹南通大学理学院, 南通

²南通大学化学化工学院, 南通

Email: #gecunwang@163.com

收稿日期: 2013 年 7 月 8 日; 修回日期: 2013 年 7 月 29 日; 录用日期: 2013 年 8 月 8 日

摘要: PbTe 是一类具有很高的热电转换效率的材料。本文以阴极化碲电极为碲源, 3-巯基丙酸为保护剂, 在水相中利用电化学方法制备了 n-型 PbTe 纳米片。透射电子显微镜和 X-射线衍射仪的结果表明合成产物是面心立方结构的 PbTe 纳米片, 保护剂的存在会在加热过程中形成 PbS, 形成纳米尺寸的 PbTe/PbS 杂化材料; 利用红外吸收光谱仪首次研究了合成 PbTe 的近红外吸收; 用热电测量仪测定了 PbTe 纳米粒子的电阻率、Seebeck 系数、热导率和品质因数 ZT 等热电性能参数, 结果表明合成的 PbTe 纳米片的热导系数和品质因数得到较体相 PbTe 有明显的改善。该方法制备条件温和, 操作简单, 绿色环保。

关键词: 电化学; 纳米结构; PbTe; 合成方法; 热电材料

*资助信息: 国家自然科学基金(61171015)和江苏高校优势学科建设工程资助。

#通讯作者。

1. 引言

PbTe 是IV-VI族窄带隙半导体热电材料, 禁带宽度仅为 0.29 eV^[1,2], 在很宽的温度范围内有较高的热电转换效率, 其发射可以在近红外到中红外范围内可调, 在太阳能电池^[3]、热电器件^[4]、电发光器件^[5]和深度组织的成像^[6]等方面的应用越来越受到人们的关注。寻找高性能的温差电材料是热电学界一个十分重要的奋斗目标, 成为自 20 世纪 90 年代以来材料科学的研究热点之一。热电材料的转换效率主要取决于材料的无量纲品质因数即 ZT 值, 其定义为 $ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa)$ ^[7], 其中, α 、 ρ 、 κ 和 T 分别为 Seebeck 系数、电阻率、热导率和绝对温度。要提高热电材料的 ZT 值, 在增大 Seebeck 系数的同时, 需减小电阻率和热导率, 然而, 这三者之间是相互关联的。目前提高 ZT 值的方法主要有三种: 1) 探索声子玻璃电子导体, 即研究制备具有玻璃的导热性能和具有较好电子导电性的材料^[8], 2) 降低材料的维数, 用纳米结构的热电材料增加声子散射, 以降低热导率^[9,10], 3) 在基体材料中掺杂金属或半导体, 如 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 中掺杂 $\text{Ag}^{[11]}$, PbTe 中掺入 PbSe 等^[12], 小原子插入晶体结构的空隙, 有效地散射载热声子, 大大降低了晶格热导率。相对于 PbS 和 PbSe 纳米晶体, PbTe 的研究相对较少。本研究中, 我们拟用 Te 电极阴极化合成纳米 PbTe, 利用成核过程中的产生的 PbS 实现对 PbTe 的改性。

PbTe 纳米晶体最早由 Reynoso 等人^[13]在 1995 年合成, 用于掺杂在玻璃中, 主要有激光脉冲粉碎法^[14]、射频磁控溅射法^[15]、水热或溶剂热合成法^[16]、有机金属合成法^[17,18]等。使用的 Te 源主要有以下三种: Te 粉^[16,19,20]、 TeO_2 ^[21]以及 TeO_3^{2-} ^[16]等, 其中 Te 粉是最普遍使用的 Te 源, 在有机相合成体系中 Te 粉溶解在高沸点的溶剂, 在还原剂及惰性气体保护下制备, 合成的条件非常苛刻, 合成的前驱体有毒, 不便于操作且易污染环境; 物理合成法对设备的要求高, 不适合工业化生产, 且难以控制物相。为此, 我们在阴极化 Te 电极的研究基础上^[22,23], 用阴极化 Te 电极作为 Te 源, 在水相中合成纳米 PbTe 粒子, 测定产物的荧光发射光谱, 找出最佳制备条件, 利用高分辨透射电子显微镜和 X-射线衍射仪对合成的产物进行了形貌和结构表征, 结果表明合成产物是面心立方结构的 PbTe 纳米粒子, 材料中掺杂有少量的 PbS 半导体, 具有较

好的热电性能。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

3-巯基丙酸(MPA)购自 Sigma 公司, 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 购自 ACROS 公司; Te 棒由四川乐山凯亚达光电公司友情提供, 其它试剂均为分析纯, 无需进一步提纯直接使用, 超纯水(18 M Ω ·cm)在 Milli-Q plus 上制备, 所有的电化学测试均在氮气除氧及搅拌作用下进行。

2.2. 实验仪器

阴极化 Te 电极和电化学测试是在电化学工作站 CHI660D (上海辰华仪器公司)上进行, 以 Te 电极或玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞(SCE) (+0.244 V vs NHS)为参比电极, 铂网电极为辅助电极。UV-vis 吸收和光致发光(PL)光谱分别在 UV-3600 紫外分光光度计(Shimadzu Co., 日本)和 RF-5301 荧光分光光度计(Shimadzu Co., 日本)上测定。合成的 PbTe QDs 的结构和形貌用 Tecnai G2 F20 S-Twin 场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)(美国 FEI 公司)表征, 加速电压为 200 KV, 配置能量色散 X-射线光谱仪(GENESIS 2000 XMS, EDAX Co., USA); HRTEM 的样品用无水乙醇洗涤、离心数次, 再超声分散在乙醇中, 滴加到铜网上。X 射线衍射谱(XRD)测量在 D8 Advanced 型转靶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)上进行, 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源为光源, 波长为 1.5406 Å, 扫描速度为 4°/min。塞贝克(Seebeck)系数、电阻率及在热电性能测定装置(ZEM-2(M8), Ulvac-Riko, 日本)上测试, 热导率在热分析仪(Dupont 1090B, 美国)上测试。测试样片用直径 8 mm 的模具在 25 MPa 的压力下制备, 样片的厚度约为 1 mm。压片在氩气氛下封入硬质石英瓶中置于管式炉中 900°C 退火 1 h, 自然冷却。测试样片从退火后的压片切制而成, 其尺寸约为 $1 \times 2 \times 6 \text{ mm}^3$, Seebeck 系数和电导率是在氩气氛中用静态直流电四探针法测定, 由测定薄膜的温差电动势与温度关系的斜率得到, 测量的温度在 300~700 K 范围, 温升速率为 1.0 K/min, 品质因数 ZT 由 Seebeck 系数、电导率和热导率的关系式计算得到。

2.3. PbTe 纳米粒子的制备

本文中以 Te 电极为工作电极, 用电化学工作站控制 Te 电极还原产生 Te_2^{2-} 。 Pb^{2+} 离子的浓度固定为 2 mmol/L, 根据不同 Pb^{2+} 与 3-巯基丙酸(MPA)的摩尔比加入 MPA, 用 0.05 M 的 NaOH 溶液调节电解液的 pH 值为 11, 用电化学工作站控制 Te 电极在 -1.10 V 的恒电位下电解, 记录计时电流曲线(i-t), 根据法拉第定律, 控制电解的电量来调整合成体系中 Te 的含量, 电解时通入氮气避免 Te_2^{2-} 被氧化。电解后的前驱体溶液呈墨黑色, 将前驱体溶液转移至圆底烧瓶中, 并放入 95℃ 的集热式磁力搅拌器中成核生长, 通过荧光发射光谱来优化制备的条件。将制得的 PbTe 纳米粒子依次用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀数次, 然后离心和干燥得测试的样品。

3. 结果与讨论

3.1. 阴极化 Te 电极在电解液中的电化学行为

为了确定 Te 电极产生 Te_2^{2-} 的阴极化的电位, 我们用含 2 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 5 mmol/L MPA 的溶液为电解液, 用 0.1 N 的 NaOH 调节电解液 pH 值到 11, 并分别用玻碳电极(a)和 Te 电极(b)进行循环伏安测定, 结果如图 1 所示。由图 1 中曲线 a 可见在 -0.87 V 和 -0.67 V 处分别出现一个还原峰和氧化峰, 饱和甘汞电极相对于标准氢电极的电位为 0.2445 V, 该还原峰相对于标准氢电极的电位为 -0.626 V, 我们认为可能是 Pb 的 MPA 配合物发生了还原, 即:

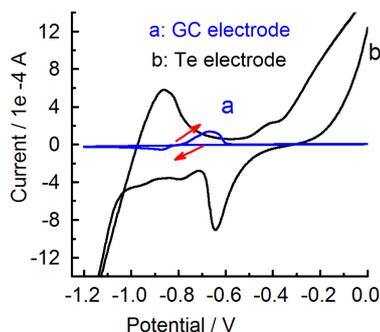
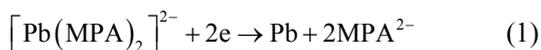


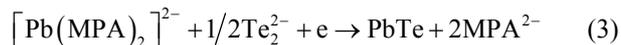
Figure 1. Cyclic voltammograms measurement of glass carbon electrode (a) and Te electrode (b) at a scan rate of 0.05 V/S in the electrolyte containing 2 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and 5 mmol/L MPA with pH 11

图 1. 玻碳电极(a)和 Te 电极(b)在 pH 值为 11 的 2 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 5 mmol/L MPA 溶液中的循环伏安测定, 扫描速度为 0.05 V/S

由图 1 中曲线 b 可见, Te 电极在 -0.637 V 和 -0.80 V 处分别出现一个较强和较弱的还原峰, 当电位扫描到 -1.02 V 时还原电流急速增加, 当电位正向扫描时, 在 -0.42 V 处出现一氧化峰, 电位大于 -0.35 V 时氧化电流急速增加; 对比曲线 a 中 Pb 与 MPA 配合物的电化学特征可知, -0.80 V 处可以归结为 Pb 与 MPA 形成配合物的还原, 从 -1.05 V 开始增加的还原峰是电极 Te 还原成 Te_2^{2-} (反应式(2)所示), 这与文献^[24]中 Te 还原成 Te_2^{2-} 的 -0.845 V vs Ag/AgBr 相近。



-0.42 V 处的氧化峰可能是 Pb 与 MPA 形成配合物的还原游离出 MPA 的氧化, 这与 MPA 在 Au 电极上的氧化峰^[25]是一致的。在 Te 电极上, -0.80 V 处的 Pb 与 MPA 配合物的还原电流与 -1.05 V 处 Te 电极的电解电流相比可以忽略, 为了能加快 Te 的电解, 我们将 Te 电极的阴极化电位设置在 -1.1 V 可以保证生成 Te_2^{2-} , 在该电位下 Pb^{2+} 不会还原成 Pb, 避免 Pb 在 Te 电极上的沉积。还原生成的 Te_2^{2-} 与 $\text{Pb}(\text{MPA})_3$ 反应生成 PbTe, 过程如下:



3.2. 寻找制备 PbTe 的最佳条件

本文以阴极化碲电极为 Te 源利用电化学制备 PbTe 纳米粒子, 溶液组分中硝酸铅与 MPA 的摩尔比、溶液的 pH、反应电量、水浴加热时间及电解后前驱体溶液的结晶成核条件都对合成产物有影响, 为此, 我们利用 PbTe 的荧光发射光谱强度作为指标, 寻找出最佳合成条件。

3.2.1. 铅离子与 3-巯基丙酸的摩尔比对 PbTe 荧光发射光谱的影响

固定铅离子浓度为 2 mmol/L, 按照硝酸铅与 3-巯基丙酸的摩尔比分别为 1:2、1:2.5、1:3 和 1:4 移取不同体积的 3-巯基丙酸, 调节溶液的 pH 至 11, 利用电化学工作站控制阴极化电量, 当 $\text{Pb}^{2+}:\text{Te}_2^{2-} = 1:1$ 时停止反应, 即 $Q = 15.4 \text{ C}$ 。将电解后的前驱体溶液放入 95℃ 恒温水浴中成核生长 9 小时, 用荧光分光光度计测定铅离子与 3-巯基丙酸的不同摩尔比制备出的 PbTe 纳米粒子的荧光发射光谱图。图 2 是在 320 nm 荧光激发波长下 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 MPA 不同摩尔比合成的

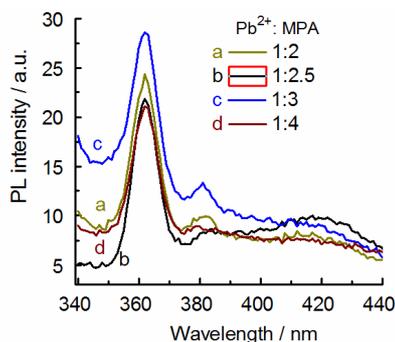


Figure 2. Influence of ratios of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and MPA on the photoluminescence (PL) spectra of PbTe QDs. The PL intensities are 15.4 (1:2), 17.1 (1:2.5), 13.3 (1:3) and 13.1 (1:4), respectively. Excitation wavelength: 320 nm. Slit width: excitation 3 nm, emission 5 nm
图 2. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 MPA 的摩尔比对合成的 PbTe 纳米粒子的荧光发射光谱的影响。荧光强度分别为 15.4 (1:2)、17.1 (1:2.5)、13.3 (1:3) 和 13.1 (1:4)，激发波长为 320 nm。狭缝宽度：激发为 3 nm，发射为 5 nm

PbTe 的荧光发射光谱图，荧光发射波长都在 362.1 nm 附近，发射强度分别为 15.4 (1:2), 17.1 (1:2.5), 13.3 (1:3) 和 13.1 (1:4)，由此可见， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 MPA 的摩尔比为 1:2.5 时合成的 PbTe 发射强度最大。

3.2.2. pH 值对 PbTe 荧光发射光谱性质的影响

固定铅离子浓度 2 mmol/L，硝酸铅与 MPA 的摩尔比为 1:2.5，配制成 40 ml 的溶液，调节溶液的 pH 分别为 10、11 和 12，利用电化学工作站控制阴极化的电量，当 $\text{Pb}^{2+}:\text{Te}_2^{2-} = 1:1/2$ 时停止反应，按照上面的步骤生长 PbTe 纳米粒子。结果表明，在电解液 pH = 11 时制备的 PbTe 纳米粒子的发射强度最大，所以固定 pH 值为 11。

3.2.3. 加热时间对 PbTe 荧光发射光谱性质的影响

在上述优化条件下，即硝酸铅与 MPA 的摩尔比为 1:2.5，调节电解液的 pH 值为 11 时，将制得的 PbTe 前驱体溶液放在 95℃ 的水浴中加热，取 3 h、6 h、9 h、12 h、15 h、18 h、21 h 的样品，分别测定各样品的荧光发射光谱，结果如图 3 所示。由图 3 可见，随着加热时间的增加，从 3 h 到 21 h，发射强度在增加，3 h 到 6 h 发射强度变化缓慢，9 h 后强度达到最大值，12 h~18 h 时强度变化不大，保持在 15.3 a.u. 左右，所以选取加热时间为 9 h。

3.3. PbTe 纳米粒子的 TEM 分析

用优化的合成条件制备了 PbTe 纳米粒子，利用高分辨透射电子显微镜观察其形貌和结构，结果如图

4 所示。图 4(a) 为 PdTe 的透射电子显微镜图，从图中可见，PbTe 呈片状结构，PbTe 纳米粒子分散性较好，图 4(a) 中的某片状结构 PbTe 纳米粒子的高分辨晶格相如图 4(b) 所示，可以观察到清晰的晶格条纹，图 (c) 为 (a) 中选区的电子衍射分析图。从高分辨的照片 (图 4(b)) 和电子衍射的图像 (图 4(c)) 可见其结晶度很高；利用 HRTEM 的分析软件 Gatan Digital Micrograph 测量到 3.227 Å 和 2.282 Å 的两种晶面间距；利用 Gatan Digital Micrograph 软件，可以测得图 4(c) 中衍射条纹对应的晶面间距有：3.23 Å, 2.28 Å, 1.858 Å, 和 1.44 Å，前两个晶面间距的结果和与图 4(b) 分析的结果一致。利用 PCPDFWIN 软件检索 PbTe 的各种结构型式的主要晶面间距可知，PbTe 纳米粒子呈面心立方结构，衍射强度特征和标准 PDF 卡片 (PDF 781905) 完全吻合，且和 XRD 分析的结果一致。

3.4. PbTe 纳米粒子的 XRD 分析

为了分析产物的成份和结构，我们测定了阴极化

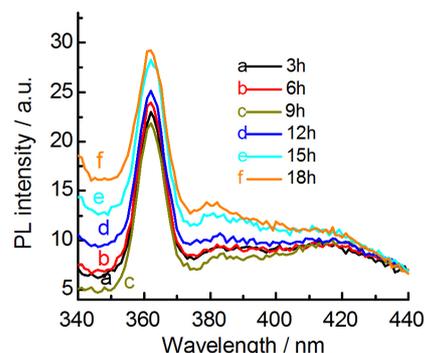


Figure 3. Influence of heating-up period of PbTe nucleating on the photoluminescence emission spectra. The parameter was the same as Figure 2

图 3. 加热时间对合成 PbTe 纳米粒子荧光发射光谱的影响，测试参数同图 2。

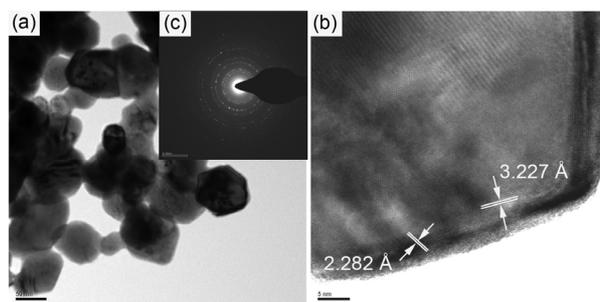


Figure 4. TEM (a), HRTEM (b) and selected area electron diffraction (c) of PbTe nanoparticles

图 4. PbTe 纳米粒子的 TEM 照片 (a)、HRTEM 照片 (b) 和选区电子衍射图 (c)

Te 电极制备 PbTe 的 XRD 结果如图 5(a)所示。用 X'pert Highscore Plus 软件分析合成产物的成份,发现合成的产物主要为 PbTe,其中还含有少量的 PbS,标准 PbTe (JCPDS PDF 01-78-1905)和 PbS (JCPDS 01-78-1901) XRD 衍射峰强度和位置如图 5 中的(b)和(c)所示,图中 PbTe 的强衍射峰 $2\theta = 27.594$, 衍射指标为 200, 次强峰 $2\theta = 39.492$, 衍射指标为 220; PbS 的强衍射峰 $2\theta = 30.064$, 衍射指标为 200, 次强峰 $2\theta = 25.956$, 衍射指标为 111,测试 XRD 图中的衍射峰的强度和位置都与标准 PDF 卡片很好地吻合。由标准 PDF 卡片中衍射峰的位置可以推断本实验合成的产物主要为 PbTe, 结构为面心立方结构,同时还含有少量的 PbS,可能是在结晶成核过程中,3-巯基丙酸作为 PbTe 的保护剂发生分解产生 S,与 Pb^{2+} 形成 PbS,有可能使 PbS 包覆在 PbTe 上形成核壳结构,阻止 PbTe 的长大而聚结。综合以上,XRD 确定的 PbTe 纳米粒子的结构与透射电镜确定的 PbTe 纳米粒子的结构是一致的,都为面心立方结构。根据谢乐公式, $D = K\lambda/B\cos\theta$,其中 K 为谢乐常数,其值为 0.89, D 为晶粒尺寸(nm); B 为衍射峰半高宽度(单位为弧度), θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长,为 0.154056 nm,利用前面几个最强衍射峰可以计算出 PbTe 晶粒的在不同晶体生长方向的厚度约为 28 nm(图 6)。

3.5. PbTe 纳米粒子的近红外吸收分析

为了研究 PbTe 的红外吸收性能,我们测定了优

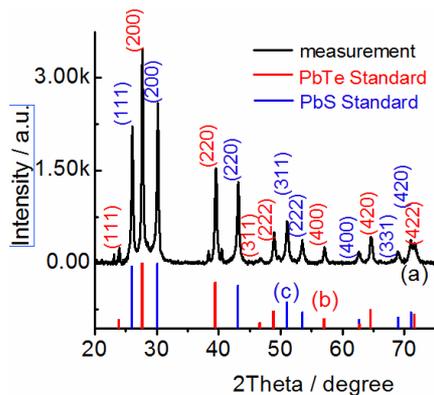


Figure 5. A comparison of X-ray diffraction (a) of as-prepared PbTe nanoparticles prepared by electro-generated Te source with the standard PbTe (PDF01-78-1905) and PbS (PDF78-1901) in analyses
图 5. 阴极化 Te 电极制备的 PbTe 纳米粒子的 XRD 图(a)及其所含成份的标准 XRD PbTe (PDF01-78-1905)和 PbS (PDF78-1901)衍射峰强度和位置的对照图

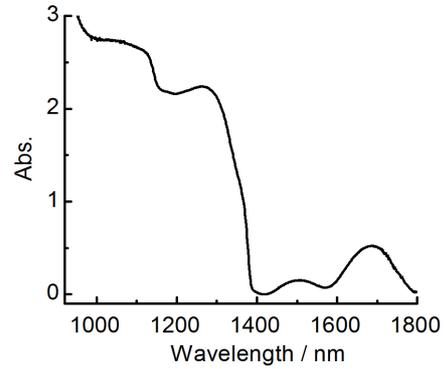


Figure 6. Near-infra absorption spectra of as-prepared PbTe nanoparticle spectra
图 6. 合成 PbTe 纳米粒子的近红外吸收光谱

化条件下制备的 PbTe 的红外波段的吸收,从近红外吸收可见,在 1100 nm, 1264 nm, 1366 nm, 1505 nm 和 1683 nm 处可见 5 个吸收峰, 1366 nm 处的吸收峰较弱。这种多频率的吸收和 Murphy 等人^[18]用有机相中合成的球形纳米粒子的吸收不同,球形纳米粒子只出现一个到两个红外的吸收峰,而这里有五个峰, PbTe 在近红外波段的吸收和六角片状结构有关,不同纳米晶体的取向与光产生作用,会产生不同的光吸收,正如 Weng^[26]所计算的一样,在不同方向上有不同的极化率。5 个峰之间的波长差分别为 164 nm, 102 nm, 139 nm 和 178 nm; 最大吸收波长为 1683 nm,对应的禁带宽度 0.74 eV,远大于体相 PbTe 带隙宽度的 0.32 eV。同时,也表明 PbTe 存在多种能态,激发态最低的能量可以从第一个可观察的峰得到,即量子限域效应峰,在短波长下的激发是可能的,因为在高能级上存在多电子态;此外,多重吸收峰的出现与 PbTe 的折射率随波长的变化有关。关于 PbTe 的近红外吸收还未见文献报道,吸收特性作为近红外波段吸收材料的应用基础,该材料的近红外发光性质有待深入研究。

3.6. PbTe 纳米粒子的热电性能测定

热电材料的热电转换效率取决于无量纲品质因数 ZT ,我们用热电性能测定装置在 300~700 K 温度范围内测量了合成 PbTe 纳米粒子的电阻率 ρ 、Seebeck 系数 α 和热导率 κ ,并计算了品质因数 ZT ,结果如图 7 所示。图 7(a)中,电阻率 ρ 随着温度的升高单调上升,有正温度系数,这符合导体电阻率变化的典型特征,但与传统的块状半导体材料的电阻率不同,这或

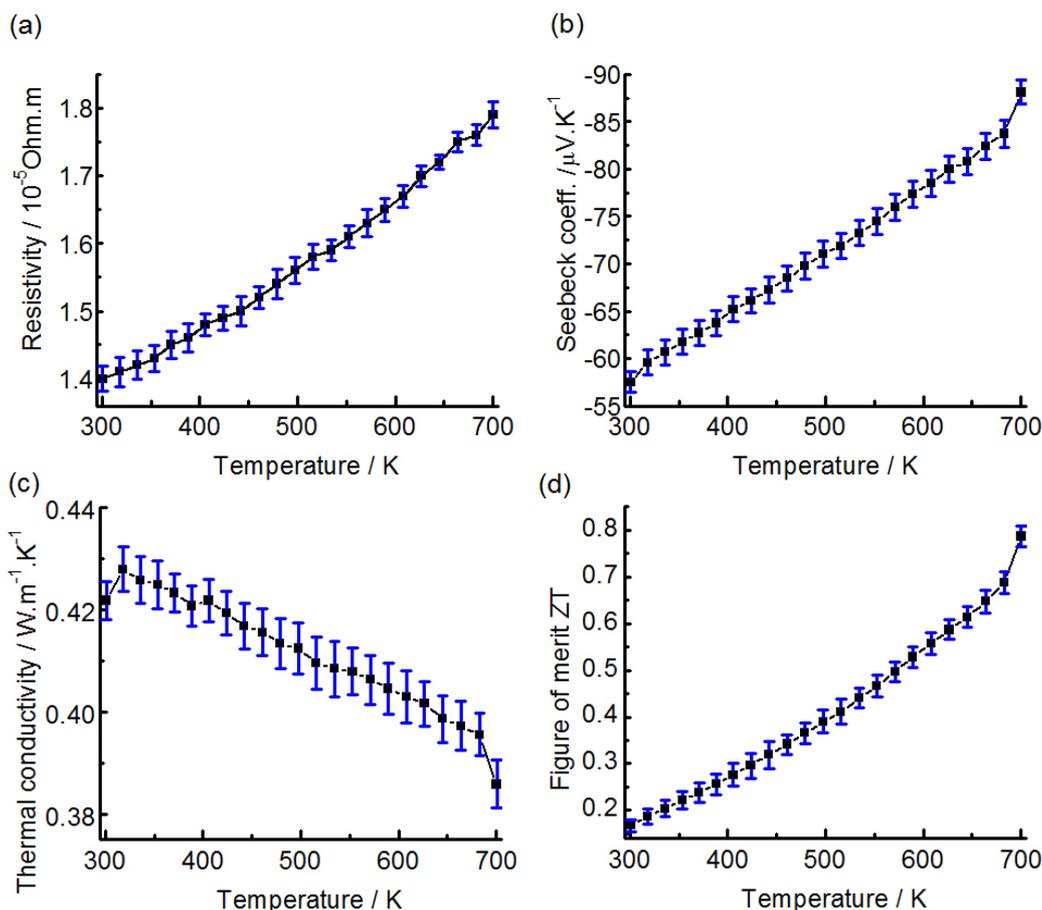


Figure 7. Temperature dependence of the electrical resistivity ρ (a), Seebeck coefficient α (b), thermal conductivity κ (c) and figure of merit ZT (d) for PbTe nanoparticle

图 7. PbTe 纳米粒子的电阻率 ρ (a), Seebeck 系数 α (b), 热导率 κ (c) 和品质因数 ZT (d) 随温度变化的规律

许与合成纳米粒子的 PbTe/PbS 杂化材料有关, 热导的正温度系数出现在掺杂的半导体材料中^[27], 随着温度的升高, 电子热运动加剧导致电阻率增加的效应大于热激发电子的数目增加引起电阻减小的效应; 在测量的温度范围内, Seebeck 系数为负值, 说明合成 PbTe 的载流子是电子, 在测量的温度范围内表现为 n 型半导体, Seebeck 系数随温度升高而逐步减小, 其绝对值增加, 在温度较高的范围内合成的 PbTe 有较高的热电转换效率; 图 7(c) 中热导率随温度的升高而略有减小, 其数值约为体相材料的 1/3, 热导率随着温度减小的原因是声子的散射随温度的升高而增大, 热导的减小对改善 PbTe 的品质因数有利; 品质因数 ZT 随温度升高而增加。比较其它方法制备 PbTe 的电阻率、热导率和 Seebeck 系数可知^[28], 经过机械粉碎火花等离子烧结后的 PbTe 在 300 K 时的电阻率约为 $3.0 \times 10^{-6} \text{ Ohm.m}$, 本实验合成 PbTe 的电阻率是 1.4×10^{-5}

Ohm.m, 是文献报道电阻率的 5 倍左右, 但热导率因为纳米分散状态较体相 PbTe 低 4 倍左右, 且 Seebeck 系数有较大的提高, 在室温附近测得的品质因数比文献^[28]有较大幅度的提高。关于 PbTe 品质因数 ZT 的提高, 其原因可以用 PbTe/PbS 杂化材料的形成来解释^[29], 在 PbTe 的合成过程中使用了 3-巯基丙酸保护剂, 保护剂的存在会在加热过程中形成 PbS, 形成纳米尺寸的 PbTe/PbS 杂化材料, PbTe 受到界面处 PbS 的影响, 使材料的禁带宽度将明显增大, 费米能级附近的电子态密度增加, 而导致 Seebeck 系数增加, 结果导致品质因数 ZT 的增加^[29]; 另一方面, PbS 的引入, 在晶格结构中引入了短程无序, 小原子插入了晶体结构的空隙, 有效地增加了载热声子的散射, 使声子的平均自由程减小很多, 使晶格热导率 κ 明显减小; 再者, 这种 PbTe/PbS 杂化材料具备自然的异质界面, 且不随热退火处理而消失, 异质界面有效地增加了载

热声子的散射,减小了热声子的平均自由程,也导致晶格热导率 κ 明显减小,虽一定程度上增加了载流子的散射,使电阻率有一定的增加,但由于 Seebeck 系数影响品质因数 ZT 是二次方的关系,且热导率也有一定程度的下降,综合作用的结果使品质因数 ZT 值较体相材料有较大幅度的提高;此外,合成的 PbTe 的品质因数 ZT 较体相材料有较大的提高还与量子限域效应有关^[7,30,31],在小于电子波函数的空间线度 55 nm 的尺度下,固体中费米能级附近的电子态密度增加导致 Seebeck 系数增加,量子限域效应作用的结果使品质因数 ZT 的增加。

4. 结论

本文用阴极化碲电极的电化学方法合成了 PbTe 前驱体溶液,并用水浴加热使晶体生长的方法在水相中制备了 PbTe/PbS 杂化纳米粒子,并优化了制备条件。透射电子显微镜和 X 射线衍射仪的测定结果表明合成的 PbTe 是面心立方结构的片状纳米结构,保护剂的存在会在加热过程中形成 PbS,形成纳米尺寸的 PbTe/PbS 杂化材料;利用红外吸收光谱仪和热电性能测量装置研究了合成材料的 PbTe 的近红外吸收和热电性能,表明合成的 PbTe 纳米晶体具有较好的品质因数 ZT 。该方法制备的材料将在热电材料和深度组织成像等方面具有潜在的应用,但是还需要继续改善品质因数,使热电材料得到实际的应用。

参考文献 (References)

- [1] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, et al. Cubic AgPb_mSbTe_{2-m}: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, 303(5659): 818-821.
- [2] S. Song, J. Fu, X. Li, et al. Facile synthesis and thermoelectric properties of self-assembled Bi₂Te₃ one-dimensional nanorod bundles. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(8): 2889-2894.
- [3] E. H. Sargent. Infrared quantum dots. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 515-522.
- [4] W. G. Lu, J. Y. Fang, K. L. Stokes, et al. Shape evolution and self assembly of monodisperse PbTe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(38): 11798-11799.
- [5] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, et al. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano Letters*, 2005, 5(5): 865-871.
- [6] J. M. Nedeljkovic, M. T. Nenadovic, O. I. Micic, et al. Enhanced photoredox chemistry in quantized semiconductor colloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(1): 12-13.
- [7] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, 320(5876): 634-638.
- [8] D. M. Rowe. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In: G. A. Slack, Ed., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton: CRC Press, 1995: 407-440.
- [9] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, et al. Nanostructured thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(5): L19-L22.
- [10] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. J. Kong, et al. Strong reduction of thermal conductivity in nanostructured PbTe prepared by matrix encapsulation. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(21): 4993-4995.
- [11] 卢艳, 宋英, 孙秋, 王福平. Ag 复合(Ca_{0.9}Yb_{0.1})₃Co₄O₉陶瓷的制备及其热电性能[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(9): 1682-1685.
- [12] P. J. Taylor, T. C. Harman, N. K. Dhar, et al. IV-VI device arrays: Microfabrication and specific contact resistivity. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(22): 5415-5417.
- [13] V. C. S. Reynoso, A. M. D. Paula, R. F. Cuevas, et al. PbTe quantum dot doped glasses with absorption edge in the 1.5 [micrometers] wavelength region. *Electronics Letters*, 1995, 31(12): 1013-1015.
- [14] C. Chubilleau, B. Lenoir, S. Migot, et al. Laser fragmentation in liquid medium: A new way for the synthesis of PbTe nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 13-17.
- [15] A. Jdanov, J. Pelleg, Z. Dashevsky, et al. Growth and characterization of PbTe films by magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2004, 106(1): 89-94.
- [16] L. Jiang, Y. J. Zhu, J. B. Cui. Nanostructures of metal tellurides (PbTe, CdTe, CoTe₂, Bi₂Te₃, and Cu₇Te₄) with various morphologies: A general solvothermal synthesis and optical properties. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 2010, 19: 3005-3011.
- [17] G. F. Zou, Z. P. Liu, D. B. Wang, et al. Selected-control solvothermal synthesis of nanoscale hollow spheres and single-crystal tubes of PbTe. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 2004, 22: 4521-4524.
- [18] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, et al. PbTe colloidal nanocrystals: Synthesis, characterization, and multiple exciton generation. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(10): 3241-3247.
- [19] B. Qiu, Y. H. Ni and L. Zhang. Controllable synthesis of X-shaped flowerlike PbTe microcrystals via a simple hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(18): 4199-4204.
- [20] Y. H. Ni, B. Qiu, J. M. Hong, et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and influence factors of PbTe nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(10): 2668-2676.
- [21] H. B. Shen, H. Z. Wang, X. Chen, et al. Size- and shape-controlled synthesis of CdTe and PbTe nanocrystals using tellurium dioxide as the tellurium precursor. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4756-4761.
- [22] C. W. Ge, Y. Zhao, J. Hui, et al. Cathodic stripping synthesis and cytotoxicity studies of glutathione-capped CdTe quantum dots. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(8): 6710-6717.
- [23] C. W. Ge, M. Xu, J. Liu, et al. Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor. *Chemical Communications*, 2008, 4: 450-452.
- [24] J. A. Dean. *Lange's handbook of chemistry*. 15th Edition, New York: McGraw-Hil, 1998, 8: 122.
- [25] K. Vengatajalabathy Gobi, F. Mizutani. Layer-by-layer construction of an active multilayer enzyme electrode applicable for direct amperometric determination of cholesterol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 80(3): 272-277.
- [26] B. B. Weng, H. Z. Wu, J. X. Si, et al. Band gap energies and refractive indices of epitaxial Pb_(1-x)Sr_xTe thin films. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(9): 3334-3337.
- [27] J. Q. Li, S. P. Li, Q. B. Wang, et al. Effect of Ce-doping on thermoelectric properties in PbTe alloys prepared by spark plasma sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(10): 2063-2068.

- [28] S. P. Li, J. Q. Li, Q. B. Wang, et al. Synthesis and thermoelectric properties of the $(\text{GeTe})_{(1-x)}(\text{PbTe})_x$ alloys. *Solid State Sciences*, 2011, 13(2): 399-403.
- [29] W. W. Scanlon. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, 8: 423-428.
- [30] J. P. Heremans, C. M. Thrush and D. T. Morelli. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. *Physical Review B*, 2004, 70(11): 115334.
- [31] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, 321(5888): 554-557.