N型赝三元半导体掺MWCNTs块体热电材料的 热电性能

苗椿沅

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院,黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年1月14日; 录用日期: 2025年2月7日; 发布日期: 2025年2月17日

摘要

本研究探讨N型赝三元半导体掺多壁碳纳米管(MWCNTs)的块体热电材料的热电性能。通过将MWCNTs 引入N型半导体基体中,研究了其对热电性能(包括电导率、热导率和Seebeck系数)的影响。结果表明, 掺入MWCNTs后,材料的Seebeck系数略有下降,电导率显著提升,主要是由于MWCNTs的掺入通过提 升载流子浓度和引入晶界缺陷,改善载流子传输能力并抑制了声子散射,从而优化材料的热电优值。

关键词

热电材料,N型赝三元半导体,MWCNTs

Thermoelectric Properties of N-Type Pseudo-Ternary Semiconductor Doped MWCNTs Bulk Thermoelectric Materials

Chunyuan Miao

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 14th, 2025; accepted: Feb. 7th, 2025; published: Feb. 17th, 2025

Abstract

In this paper, an investigation into the thermoelectric characteristics of N-type pseudo-ternary semiconductor bulk materials, which have been doped with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), is conducted. The integration of MWCNTs into the N-type semiconductor matrix has been meticulously examined to ascertain its impact on various thermoelectric properties, such as electrical conductivity, thermal conductivity, and the Seebeck coefficient. Findings indicate that the doping process marginally diminishes the Seebeck coefficient of the material, whereas there is a marked enhancement in electrical conductivity. This enhancement is primarily attributed to the augmented carrier transport capabilities, which are a consequence of the increased carrier concentration and the introduction of grain boundary defects, as well as the mitigation of phonon scattering. Consequently, these modifications lead to an optimization of the thermoelectric figure of merit for the material.

Keywords

Thermoelectric Materials, N-Type Pseudo-Ternary Semiconductor, MWCNTs

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC () Open Access

1. 引言

随着能源需求的持续增长和环境问题的日益严峻,热电材料作为一种能够直接将热能转化为电能的 技术,已经成为可持续能源转换领域的研究热点。热电材料的研究目的是提高其热电优值 $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$,其中 σ 是电导率,S是塞贝克系数, κ 是热导率[1]。理想的热电材料应具有高的电导率和塞贝克系数,同时具有 低的热导率,这样可以有效提高热电优值。然而,电导率和热导率之间通常存在内在的制约关系,因此如 何优化二者间的平衡,提升热电性能一直是热电材料研究的核心问题。在众多热电材料中,Bi₂Te₃基热电 材料是目前室温下热电性能最好的热电材料之一[2],尤其是N型赝三元半导体材料,因其在室温下的优异 性能,在热电设备中得到广泛应用。尽管 Bi₂Te₃基材料在常温下的热电性能非常出色,其转换效率仍然有 限,这成为其大规模商用的瓶颈。因此,如何进一步优化 Bi₂Te₃基材料的热电优值成为研究的关键课题。

近年来,纳米材料的引入已被证明是提升热电性能的有效途径之一。碳纳米管(CNTs)因其优异的电导性、较大的比表面积和优良的热稳定性,在热电材料中展现出巨大应用潜力。尤其是多壁碳纳米管(MWCNTs),由于其具有较高的电子传输能力和较大的比表面积,不仅能够有效增强热电材料的电导性,还能通过界面效应降低热导率,从而实现热电性能的优化[3]。例如,Kim等人[4]通过热化学气相沉积和SPS结合的方法合成了CNT/Bi₂Te₃复合材料,该复合材料的ZT值比未掺杂的Bi₂Te₃高1.6倍。柳婕[5]通过热压烧结法在Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃中掺入多壁碳纳米管,使样品的最大ZT值达到1.39。此外,张跃文[6]利用高温高压方法制备掺0.1 wt% CNTs的Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃复合材料,最大ZT值达到1.42。尽管已有研究表明掺碳纳米管可以有效改善热电性能,但掺入碳纳米管对N型赝三元半导体材料热电性能的具体影响机制仍未得到充分研究。本文采用湿混热压法制备 N型赝三元半导体掺 MWCNTs的块体热电材料,并通过系统的性能测试,研究 MWCNTs 掺入对材料电导率、热导率、塞贝克系数以及热电优值的影响,旨在为优化热电材料的设计提供理论依据和实验数据支持。

2. 实验

选取高纯度(≥99.99%)的 Bi、Te、Sb、Se 等原料,按化学计量比(Bi₂Te₃)_{0.90}(Sb₂Te₃)_{0.05}(Sb₂Se₃)_{0.05}称量 后采用真空熔炼法制备 N 型赝三元半导体材料的合金锭,经过粉碎、研磨及过筛处理后,获得粒度为 0.074 mm 和 0.038 mm 的粉末。考虑到碳纳米管具有中空管状结构、比表面积大且密度较小的特性,本实验中, 即使掺入浓度仅为 0.05 wt%的 MWCNTs,其体积仍然相对较大。所以选择对应质量的管径为 3~15 nm、 长度为 15~30 μm 的多壁碳纳米管(MWCNTs),并通过研磨和 PVP 分散剂超声处理得到均匀的悬浊液。 该悬浊液与 1 g 粒度为 0.038 mm 的赝三元半导体粉末在磁力搅拌器的作用下充分混合,然后加入 4.997 g 粒度为 0.074 mm 的赝三元半导体粉末,继续在磁力搅拌下混合均匀并持续干燥,最终得到 6 g 待压制 样品。混合后的粉体经 769YP-150F 型压片机在热压处理后制备成块体材料,热压温度设定为 200℃,压 力为 10 MPa,保压时间为 1.5 小时,制备出掺 MWCNTs 的 N 型赝三元半导体块体热电材料,为了方便 后续的性能测试采用五刀法切割,如图 1 便是切割后的掺 MWCNTs 的 N 型赝三元半导体块体热电材料, 直径为 20 mm 厚度为 2.5 mm 的圆形块状材料。



Figure 1. Sample diagram of N-type pseudo-ternary semiconductor doped MWCNTs composites after cutting 图 1. N 型赝三元半导体掺 MWCNTs 复合材料切割后的样品图

依据国家电子工业部相关标准,研究团队自主搭建了热电性能测试装置,该装置能够高效测量 N 型 赝三元半导体材料掺多壁碳纳米管(MWCNTs)后的 Seebeck 系数、电导率及热导率等关键参数。此外,还 借助 D/max-2600/PC 型 X 射线衍射仪对上述材料的微观结构进行了深入分析。

3. 结果分析与讨论

3.1. XRD 分析

粒径和孔径是固体材料表征的重要参数,它们之间的关系受到材料孔隙度和孔径分布的影响。在相同的孔隙度下,较大的孔径通常对应较大的粒径;而在相同的孔径分布条件下,较高的孔隙度则通常与较小的粒径有关。此外,粒径和孔径还会显著影响材料的物理与化学性质。例如,孔径的大小及其分布对材料的吸附性能、渗透性和热传导性能等具有重要作用[8]。

通过 Debye Scherrer (德拜 - 谢乐)公式计算出 N 型赝三元半导体材料以及掺入的铝粉的粉体粒度。 晶粒尺寸 $D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$,其中 K 为谢乐常数等于 0.94, λ 为 X 射线波长, β 代表 XRD 图谱中衍射峰的半峰

宽, θ 为衍射角。由此可得,N型赝三元半导体材料粉体的平均粒径为 25.52 μ m。

3.2. Seebeck 系数分析

表1列出掺入 MWCNTs 前后的 Seebeck 系数绝对值。表明,掺 MWCNTs 后 Seebeck 系数略有下降。

半导体材料的 Seebeck 系数
$$S = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2\ln \frac{2(2m^*k_BT)^{\frac{3}{2}}}{h^3n} \right] = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - 2\ln n), \quad 其中 \gamma 是散射因子, n 是载$$

DOI: 10.12677/ms.2025.152024

流子浓度, m*是有效质量, k_B是玻耳兹曼常数, h 是普朗克常数、e 是电子电量。根据该表达式, Seebeck 系数与载流子浓度和散射因子密切相关。掺入碳纳米管后, 材料中的载流子浓度得到提高; 然而, MWCNTs 的引入还导致更多界面缺陷的产生, 这增强了载流子的散射效应。结果表明, 载流子浓度增加 和散射效应的增强共同作用, 使得 Seebeck 系数出现轻微下降。



Figure 2. XRD patterns of N-type pseudo-ternary semiconductor doped MWCNTs composites 图 2. N 型赝三元半导体掺 MWCNTs 复合材料的 XRD 图谱

 Table 1. Seebeck coefficient and conductivity before and after doping MWCNTs

 表 1. 掺 MWCNTs 前、后的 Seebeck 系数和电导率

掺入浓度/wt%	0	0.05
Seebeck 系数/µV·K ^{−1}	147.25	145

3.3. 电导率和热导率分析

表 2 展示了材料在掺入 MWCNTs 前后材料的电导率和热导率。结果表明,掺 MWCNTs 后,电导率 得到增强,而热导率显著下降。

电导率计算公式为 $\sigma = ne\mu$,其中 n 表示载流子浓度 e 表示电子电荷, μ 表示载流子迁移率。MWCNTs 具有较高的电子传导能力,一方面,碳纳米管的高电子传导能力和导电性为载流子提供了更多传输路径, 增加了材料的载流子浓度;另一方面,碳纳米管本身的优异电导性和较大的比表面积为载流子提供了更 多的导电通道和路径,减少了电荷在晶格缺陷处的碰撞,从而提升了载流子的迁移率。当其掺入后载流 子的浓度增加,同时作为良好的导电材料,能够为载流子提供更多的传输路径,从而增加材料的载流子 数量,进而提高电导率。虽然 MWCNTs 的掺入会引入界面缺陷,可能会增强载流子的散射效应,但总体 来看,载流子浓度的增加和迁移路径的优化占据主导作用,导致电导率的整体提升。

Table 2. Thermal conductivity of different doping concentrations 表 2. 不同掺入浓度的热导率

掺入浓度/wt%	0	0.05
电导/10 ⁴ Ω ⁻¹ ·m ⁻¹	5.58	6.45
总热导率/WK ⁻¹ ·m ⁻¹	0.514	0.49
载流子热导率/WK ⁻¹ ·m ⁻¹	0.408	0.472
晶格热导率/WK ^{−1} ·m ^{−1}	0.106	0.018

半导体材料的总热导率包括(κ_p)晶格热导率和(κ_e)载流子热导率,即 $\kappa = \kappa_e + \kappa_p = L\sigma T + \frac{1}{3}C_v vl$,其

中, σ为电导率, T 为室温(300 K), L 为洛伦兹常数(2.44 × 10⁻⁸ WΩK⁻²)。常温下L 不变。通过计算可得 到电子热导率和晶格热导率。根据表 2 数据, 尽管 MWCNTs 的掺入提高了材料的电导率,并提升了载流 子热导率,但 MWCNTs 在材料中形成了大量界面缺陷和晶界对声子的传输产生了强烈的散射效应, 显著 降低了晶格热导率[9]。同时 MWCNTs 可能削弱声子与电子之间的耦合作用,进一步增强了声子散射, 使得热导率下降更加显著。

3.4. Z 值分析

表 3 是不同掺入浓度下的 Z 值,由表 3 可知,掺 MWCNTs 后复合热压材料的 Z 值升高。由热电优值表达式 $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ 可知,尽管 MWCNTs 的掺入使 Seebeck 系数略有下降,但其对电导率的显著提升和热导率的有效降低弥补了这一不足共同促进了材料 Z 值的增加,表明掺入 MWCNTs 有效地优化了热电性能。

Table 3. Z values before and after doping MWCNTs 表 3. 掺 MWCNTs 前、后的 Z 值

掺入浓度/wt%	0	5
Z 值/×10 ⁻³ ·K ⁻¹	2.353	2.74

4. 结论

本文采用湿混热压法制备了掺 0.05 wt% MWCNTs 的 N 型赝三元半导体复合热电材料。XRD 分析结 果表明,掺入 MWCNTs 后,材料的晶体结构未发生显著变化,MWCNTs 与 N 型赝三元半导体材料未发 生化学反应,而是以单质形式存在。在热电性能方面,材料的 Seebeck 系数有所下降,而电导率显著提 高,热导率则略微降低。上述变化表明,MWCNTs 的引入有效提高了载流子浓度,增强了载流子的传输 能力,同时通过界面效应改善了热导率的调控。掺入 MWCNTs 的复合材料在提升电导率与优化热导率之 间达到了较好的平衡,进而提高材料的热电优值(Z 值)。

参考文献

- Nuñez Lobato, C., Esposito, V., Pryds, N. and Christensen, D.V. (2024) How Efficient Are Thermoelectric Materials?— An Assessment of State-of-the-Art Individual and Segmented Thermoelectric Materials. *Materials Today Energy*, 43, 101564. <u>https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101564</u>
- [2] Yamashita, O., Tomiyoshi, S. and Makita, K. (2003) Bismuth Telluride Compounds with High Thermoelectric Figures of Merit. *Journal of Applied Physics*, 93, 368-374. <u>https://doi.org/10.1063/1.1525400</u>
- [3] 赵洋. 碳纳米管-碲化铋复合热电薄膜材料与器件的制备和性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术 大学, 2021: 56-57.
- [4] Kim, K.T., Choi, S.Y., Shin, E.H., Moon, K.S., Koo, H.Y., Lee, G., *et al.* (2013) The Influence of CNTs on the Thermoelectric Properties of a CNT/Bi₂Te₃ Composite. *Carbon*, **52**, 541-549. <u>https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.008</u>
- [5] 柳婕. Bi₂Te₃基复合热电材料的制备及特性研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 辽宁师范大学, 2022: 80-82.
- [6] 张跃文. Bi₂Te₃基块体材料的高温高压制备技术和热电输运机制[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017: 71-72.
- [7] 成泓宣, 胡建民. N 型赝三元半导体掺 Sn 复合材料的微观结构与热电性能[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2023, 39(2): 54-56.
- [8] 李宏飞. P 型赝三元半导体掺 Al 块体热电材料的热电性能[J]. 材料科学, 2024, 14(3): 217-222.
- [9] 邓乐, 贾晓鹏, 马红安. 热电材料性能研究与制备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 94-96.