

P型赝三元半导体掺SWCNTs复合材料的微观结构与热电性能

王鑫宇

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: 2026年1月6日; 录用日期: 2026年1月29日; 发布日期: 2026年2月10日

摘 要

本文采用湿混热压法将单壁碳纳米管(SWCNTs)按特定比例与P型赝三元($\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$)合金粉体混合制备SWCNTs/ $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ 复合材料, 探究SWCNTs的掺入对材料热电性能的影响机制。研究表明, SWCNTs的掺入导致复合材料的Seebeck系数、电导率和热导率均有提升, 最终导致热电优值明显提高, 这主要是SWCNTs的掺入改变了材料的微观结构和载流子的输运规律导致的, 说明掺入SWCNTs有望提高P型赝三元半导体材料的热电性能, 本文相关研究结果可为热电材料性能的优化提供理论指导与实验依据。

关键词

热电材料, Bi_2Te_3 , SWCNTs, ZT值

Microstructure and Thermoelectric Properties of P-Type Pseudo-Ternary Semiconductor Composites Doped with SWCNTs

Xinyu Wang

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

Received: January 6, 2026; accepted: January 29, 2026; published: February 10, 2026

Abstract

In this paper, the SWCNTs/ $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ composites were fabricated via the

wet-mixing hot-pressing method, where single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were mixed with P-type pseudoternary ($\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$) alloy powders in a specific ratio. The influence mechanism of SWCNTs doping on the thermoelectric properties of the composites was systematically investigated. The results demonstrate that the incorporation of SWCNTs leads to simultaneous enhancements in the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity of the composites, which ultimately contributes to a significant improvement in the figure of merit (ZT). This phenomenon is mainly attributed to the fact that SWCNTs doping modifies the microstructure of the composites and regulates the carrier transport behavior. These findings indicate that SWCNTs doping is a promising strategy to improve the thermoelectric performance of P-type pseudoternary semiconductor materials, and the research results can provide theoretical guidance and experimental basis for the performance optimization of thermoelectric materials.

Keywords

Thermoelectric Materials, Bi_2Te_3 , SWCNTs, ZT Value

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源与环境问题一直是全球科学工作者需要解决的极其重要的科学问题。可以实现热能与电能相互转换的热电材料,在新型能源技术领域脱颖而出。 Bi_2Te_3 在室温环境下表现出优秀的热电性能,应用前景广阔。但目前 Bi_2Te_3 基热电材料的实际转换效率并不高,和理论极限值差距较为明显。为此,在之后研究中,人们相继开展了一系列通过掺杂、合金化、复合等方法来提升材料热电特性的工作。目前潘春光、于凤连等人探究了进一步提高 P 型赝三元半导体材料热电性能的有效途径是在材料中掺入 Sb、Pb 等半金属和 La、Ce、Mn 等稀土元素[1] [2], Qing Lou 等人通过 Re 掺杂调控 $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_{12}$ 赝三元材料的空穴浓度,抑制晶粒异常长大, 773 K 时 ZT 值高达 2.25, 创该体系高温热电性能新高[3]。

而近年来,纳米科技蓬勃发展。纳米材料因具有更大的比表面积和显著的量子限域效应,展现出许多不同于传统块体材料的新奇物理特性与界面现象[4]。这些特性为热电性能的提升带来了突破性进展,特别是在提高材料的热电优值(ZT 值)方面表现出巨大潜力[5] [6]。因此,纳米科技现已被视为寻找和实现更高 ZT 值热电材料的重要途径与希望所在。其中碳纳米管具有良好的导电及导热性,其中单壁碳纳米管凭借直径极小、缺陷较少且结构高度均匀的特性,在导电及导热性能方面表现卓越,于科研探索和技术应用层面均表现出极为广阔的发展前景。

在热电材料研究与探索过程中。Yuqi Liu [7]实验小组研究发现,对于 SWCNT/ Bi_2Te_3 块体复合材料,通过优化热压工艺参数或者精准调控冷压精聚无压烧结工艺里的梯度冷却参数,能够有效提升材料的相对密度,从而显著增强其热电性能。Kim [8]等人另辟蹊径,采用化学气相沉积(CVD)与放电等离子烧结 (SPS)相结合的方法合成 CNT/ Bi_2Te_3 复合材料,可实现 CNT 在 Bi_2Te_3 基体中均匀分散并快速致密化,是提升热电性能的高效路径。Li Ying [9]实验小组则运用磁控溅射法在 SWCNT 网络上沉积 n 型 Bi_2Te_3 纳米晶体,其通过界面调控、结构可控性、性能协同增强,制备高性能热电复合材料。此外,柳婕[10]通过热压烧结法,制得 $\text{MWCNT}_{\text{S}0.003}/(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ 复合热电材料,有效兼顾材料的致密化成型、MWCNTs 均匀分散与热电性能协同优化。

在整个实验过程中,由于碳纳米管之间有较强的范德华引力,且自身长径比大。这一原本赋予其独

特优势的特性，却也成了导致其极易团聚的缺点。当它们分散在溶液或者聚合物基体中时，很难实现均匀分布。如此，不仅无法充分发挥其应有的增强效果，反倒可能在复合材料内部引发缺陷，对材料的整体性能造成不利影响。所以，让单壁碳纳米管(SWCNTs)实现有效分散迫在眉睫。本研究致力于分散处理单壁碳纳米管，将其掺入 P 型赝三元半导体材料中，探究单壁碳纳米管的掺入对 P 型赝三元半导体材料的 Seebeck 系数、电导率和热导率以及热电优值的影响，旨在为热电材料的性能优化提供实验依据和理论指导。

2. 实验

2.1. SWCNTs 的分散

称取一定质量的单壁碳纳米管(SWCNTs)加入到装有乙醇分散介质的烧杯中。把装有 SWCNTs 和乙醇的烧杯置于搅拌器上，开启搅拌，搅拌速度控制在 200~500 rpm，搅拌时间 1 小时。初步搅拌旨在使单壁碳纳米管(SWCNTs)在分散介质中初步解团聚，避免其形成大尺寸团聚体。随后，将盛有混合液的烧杯置于超声清洗器中进行超声处理。在超声过程中，要注意控制超声清洗器内的水温，防止温度过高影响分散效果。超声完毕后，将混合液再次放置于搅拌器上，以较低的速度(100~300 rpm)搅拌 15 分钟，以促进 SWCNTs 进一步均匀分布在分散介质中。实验观察中，可以发现初始搅拌阶段时 SWCNTs 团聚体漂浮在表面或沉在底部，难以迅速分散。搅拌进行中，部分团聚体开始逐渐松散，但仍存在较大的团聚物。至搅拌后期，大部分团聚体被有效打散，混合液呈现出较为均匀的黑灰色悬浮液，以及一些细小的团聚物。在整个超声过程中还需要依据理论不断调整超声时间，图 1 展示了在不同超声时间下的 SEM 图像。根据多次实验测试选取搅拌 1 h 后超声 30 min 的 SWCNTs 掺入 P 型赝三元材料中。

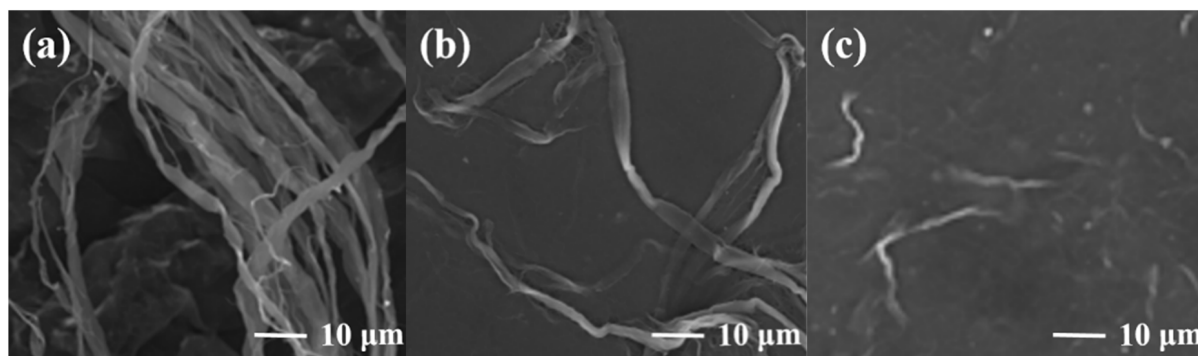


Figure 1. SWCNTs powders with different ultrasonic dispersion durations. (a) Undispersed SWCNT powders; (b) SWCNTs subjected to 30 min of ultrasonic dispersion; (c) SWCNTs subjected to 3 h of ultrasonic dispersion

图 1. 不同超声分散时间的 SWCNTs 粉末。(a) 未分散的 SWCNTs 粉末；(b) 超声 30 min SWCNTs；(c) 超声 3 h 的 SWCNTs

2.2. 复合材料的制备

为最大程度降低杂质对实验结果的干扰、减小实验误差，首先需要做的就是严格筛选实验原料，选用了高纯度($\geq 99.99\%$)的碲(Te)、铋(Bi)、锑(Sb)和硒(Se)单质。依据精确的化学计量比称量好原料后，将其放入玻璃管中。再放入干燥箱中进行干燥处理，之后玻璃管开展抽真空作业，以此排出管内的空气以及其他气体，同时运用真空检测仪仔细确认，确保真空度符合实验要求。之后，把密封妥当的玻璃管放置在熔炼炉内，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行升温处理。并于 680°C 的环境下熔炼 1 小时。在熔炼期间，需要缓慢摇动炉体，促使各单质均匀混合且充分化合，进而制备出成分均匀的合金材料。待玻璃管自然

冷却至室温,便得到 P 型赝三元半导体的晶锭。后续再粉碎、细致研磨以及严格过筛处理,最终获得了粒度分别为 0.038 mm 的粉末。

将 P 型赝三元半导体材料加入到分散好的 SWCNTs 分散液中,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。混合后的粉体使用 769YP-150F 型压片机热压处理为块体材料,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 SWCNTs 的 P 型赝三元半导体块体热电材料。为了方便后续的性能测试,本文采用五刀法[11]切割圆台形材料分别得到长方体和正方体块状试样材料用于电导率和热导率的测量。

本实验依据国家电子工业部部颁标准[12],自主搭建热电性能测试装置。此装置能够针对 P 型赝三元半导体材料在掺入单壁碳纳米管(SWCNTs)之后所呈现出的关键参数,如 Seebeck 系数、电导率以及热导率等,进行测量并获取相关数据。为进一步深入探究材料的内在微观结构特性,实验团队还借助 D/max-2600/PC 型 X 射线衍射仪等精密仪器,对材料进行微观结构测试。

3. 结果分析与讨论

3.1. XRD 分析

为分析 SWCNTs 的掺入对 P 型赝三元掺半导体材料微观结构的影响,本文取 P 型赝三元掺 SWCNTs 半导体材料进行 X 射线衍射(X-ray diffraction analysis, XRD)分析。图 2 是所制备的 P 型赝三元半导体材料、单壁碳纳米管(SWCNTs)、P 型赝三元掺 SWCNTs 半导体材料的 XRD 图谱。由图 2 可见,在 2-Theta 约为 26°的位置,能够看到一个较为宽泛的峰,此峰对应着 SWCNTs 的(006)晶面衍射,这是碳纳米管典型的衍射特征。该峰出现宽化现象,意味着 SWCNTs 存在一定的无序性。对比掺入 SWCNTs 前后样品的衍射峰位置,并没有发现明显的改变。这一情况表明,SWCNTs 在与基体材料混合并经过热压成型处理后,主要是以物理混合的形式存在于复合材料中,并没有和半导体基体发生显著的化学键合反应,SWCNTs 依旧以单质的形式存在。在图谱中,在(221)、(343)、(-110)、(131)等晶面出现了尖锐的衍射峰。这些峰的出现,有力地证明了复合材料中存在着特定的晶体结构。SWCNTs 能够抑制晶界迁移,这种方式可以使得晶粒尺寸与应变达到一种平衡状态,所以衍射峰较为尖锐且强度较高。

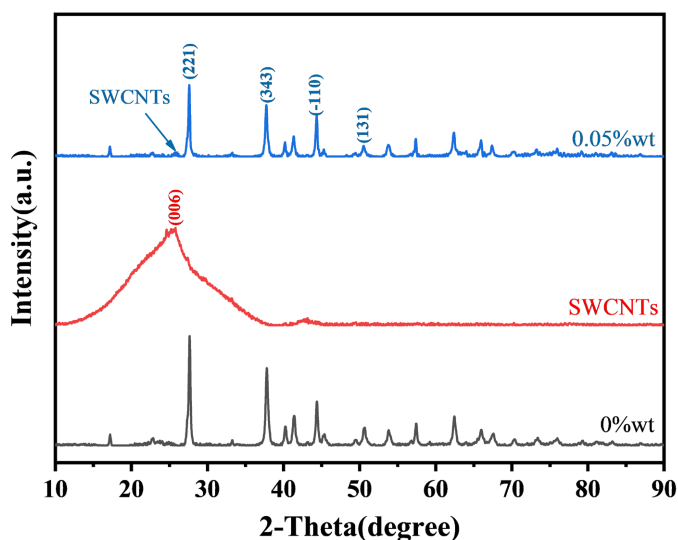


Figure 2. XRD patterns of p-type pseudo-ternary semiconductor/SWCNTs composite materials

图 2. P 型赝三元半导体掺 SWCNTs 复合材料的 XRD 图谱

3.2. Seebeck 系数分析

Seebeck 系数的表达式为

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 \ln \frac{2(2m^*k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right] = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - 2 \ln n) \quad (1)$$

式中 m^* 为有效质量, n 为载流子浓度, γ 为散射因子, k_B 为玻尔兹曼常数、 h 为普朗克常数、 C 为光速、 e 为元电荷均不变。由(1)式可知, Seebeck 系数取决于载流子浓度、散射因子。

Table 1. Seebeck coefficients of P-type pseudo-ternary semiconductor materials before and after SWCNTs doping

表 1. 掺 SWCNTs 前、后 P 型赝三元半导体材料的 Seebeck 系数

掺入浓度/wt%	0%	0.05%
Seebeck 系数/ $\mu\text{V/K}$	117.25	128.9

由表 1 可知, 材料掺入碳纳米管后, Seebeck 系数显著增大。虽然此时材料中的载流子浓度有所升高, 即便如此 SWCNTs 的引入会在材料中产生更多界面缺陷。在这种结构下, 低能载流子易被晶界散射阻挡, 而高能载流子则更易顺利通过。在这综合作用的影响下, 材料的 Seebeck 系数有所上升。

3.3. 电导率分析

电导率的表达式为

$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

式中 n 为载流子浓度, μ 为载流子迁移率, e 为元电荷。可知, 电导率取决于载流子浓度和载流子迁移率。

Table 2. Electrical conductivity of P-type pseudo-ternary semiconductor materials before and after SWCNTs doping

表 2. 掺 SWCNTs 前、后 P 型赝三元半导体材料的电导率系数

掺入浓度/wt%	0%	0.05%
电导率/ $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}$	2.689	2.79

表 2 呈现了 SWCNTs/(Bi₂Te₃)_{0.72}(Sb₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Se₃)_{0.03} 复合材料电导率随 SWCNTs 掺入浓度的变化情况。当将 SWCNTs 掺入其中之后, 缘于碳纳米管自身所具备的高电子传导能力以及卓越的导电性, 为载流子开辟了更多可供传输之路径, 进而使得材料内部的载流子浓度得以增加。不仅如此, SWCNTs 还能够有效地构建全新的导电通路, 其优异之导电性得以充分施展, 且与基底界面产生相互作用, 此等作用对电子传输极为有利, 载流子迁移率提升, 最终达成了提升材料电导率的效果。

3.4. 热导率分析

热导率的表达式为

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (3)$$

其中 κ 为总热导率, κ_e 为载流子热导率, κ_p 为晶格热导率。载流子热导率的表达式为

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (4)$$

其中 L 为洛伦兹常数 $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, σ 为电导率, $T = 300 \text{ K}$ 。晶格热导率的表达式为

$$\kappa_p = \frac{1}{3} C_v v l \tag{5}$$

其中 C_v 是比热容， v 是声速， l 是声子的平均自由程。

Table 3. Thermal conductivity of P-type pseudo-ternary semiconductor materials before and after SWCNTs doping
表 3. 掺 SWCNTs 前、后 P 型赝三元半导体材料的热导率

掺入浓度/wt%	0%	0.05%
总热导率/WK ⁻¹ ·m	0.289	0.300
载流子热导率 WK ⁻¹ ·m	0.197	0.206
晶格热导率/WK ⁻¹ ·m	0.092	0.094

表 3 呈现了 SWCNTs/(Bi₂Te₃)_{0.72}(Sb₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Se₃)_{0.03} 复合材料热导率随 SWCNTs 掺入产生的变化。在室温条件下，热导率随掺入浓度的增加呈现出微微上升的趋势。具体来看，晶格热导的变化相对平稳，这主要是因为 SWCNTs 掺入后，对基体的晶格结构影响甚微，其在基体中分散得较为均匀，声子散射机制并未发生显著改变，所以整体保持稳定状态。与此同时，SWCNTs 与基体构建起了协同输运结构。并且 SWCNTs 的引入带来了更多的载流子，随着载流子浓度和迁移率的提升，载流子热导也随之增强。在载流子热导率和晶格热导率的共同作用下，载流子热导率起到了主导作用，进而导致复合材料的热导率呈现出上升趋势。

3.5. Z 值分析

Z 值表达式为

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \tag{6}$$

由此可知，Z 值受 Seebeck 系数，电导率和热导率影响。

Table 4. Z values of P-type Pseudo-ternary semiconductor materials before and after SWCNTs doping
表 4. 掺 SWCNTs 前、后 P 型赝三元半导体材料的 Z 值

掺入浓度/wt%	0%	0.05%
Z 值/×10 ⁻³ ·K ⁻¹	1.2812	1.5476

表 4 展示了复合材料 Z 值随掺入浓度变化，SWCNTs 掺入后，在 Seebeck 系数、电导率、热导率的共同作用下，可构建有效导电通路，优化载流子传输，同时可能通过界面散射等共同推动 Z 值增大，表明掺入 SWCNTs 有效地优化了热电性能。

4. 结论

本研究运用湿混热压法制备 P 型赝三元半导体复合热电材料，其中单壁碳纳米管(SWCNTs)的掺入浓度为 0.05 wt%时，通过 XRD 分析发现，单壁碳纳米管的加入并未使材料的晶体结构产生明显改变，这表明它与基底之间未发生化学反应，以单质的形式存在其中。

进一步研究揭示，适量掺入单壁碳纳米管(SWCNTs)，能对 P 型赝三元半导体复合材料的微观结构产生积极影响，进而提升其热电性能。具体而言，SWCNTs 的引入，有效增加了载流子浓度，增强了载流子的传输能力。且借助界面效应，材料中低能载流子易被晶界散射阻挡，而高能载流子则更易顺利通过。

这一过程使得 Seebeck 系数得到提升。而且,电导率也有所提高,热导率的变化则相对平稳。在这三者的协同作用下,材料的 Z 值(热电优值)显著提高。与许多研究对比也证明,SWCNTs 的掺入产生正向作用。这一研究成果对于进一步优化赝三元材料的热电性能,为后续相关研究提供了新的思路与方向。

参考文献

- [1] 潘春光,王义伟,王月媛. 钇掺杂 P 型赝三元半导体热电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, 2019, 35(2): 64-67.
- [2] 于凤连. P 型赝三元固溶体掺 Sn 复合材料的微观结构与热电性能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2023.
- [3] Lou, Q., Xu, X., Huang, Y., *et al.* (2020) Excellent Thermoelectric Performance Realized in p-Type Pseudolayered $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_{12}$ via Rhenium Doping. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 2063-2069. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01915>
- [4] Hao, X.Q., Yang, H., Jin, Z.L., Xu, J., *et al.* (2016) Quantum Confinement Effect of Graphene-Like C_3N_4 Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **32**, 2581-2592. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201606226>
- [5] Snyder, G.J., *et al.* (2014) Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? *Nature Materials*, **13**, 19-28.
- [6] Mitra, A., *et al.* (2023) Enhanced Thermoelectric Performance in $\text{SrTi}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ Oxide Nanocomposite with Fe_2O_3 -Functionalized Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 40678-40688.
- [7] Cao, X.Y., Xin, J.B., Wang, Y.Y., *et al.* (2014) Preparation of Er-Doped $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ by Mechanical Alloying and Its Thermoelectric Properties. *Materials Science and Engineering B*, **188**, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.06.007>
- [8] Kim, K.T., Choi, S.Y., Shin, E.H., *et al.* (2013) The Influence of CNTs on the Thermoelectric Properties of a CNT/ Bi_2Te_3 Composite. *Carbon*, **52**, 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.008>
- [9] 李颖. 柔性 Bi_2Te_3 /SWCNT 复合热电薄膜材料及器件性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [10] 柳婕. Bi_2Te_3 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, 2023.
- [11] ASM International (2019) ASM Handbook, Vol. 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM International, 320-325.
- [12] 胡建民, 信江波, 吕强, 等. 机械合金化粉体冷压烧结样品的热电性能研究[J]. 物理学报, 2006, 55(9): 4450-4455.