

SPS 法制备 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0\sim 0.2)$ 的微结构和热电性能

应鹏展¹, 陈东勇¹, 崔教林², 于磊¹, 鲍宇峰²

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

(2. 宁波工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 采用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0\sim 0.2$), 并研究其微结构和热电性能。结果表明: $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ 具有与 AgSbTe_2 相同的晶体结构, 并形成了第二相 AgGaTe_2 ; 掺 Ga 后, 合金的 Seebeck 系数高于未掺 Ga 的参照样品 AgSbTe_2 , 热导率也低于 AgSbTe_2 ; 在 375 K 时, 摩尔分数 x 为 0.1 的合金 $\text{AgSb}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Te}_2$ 的最大 ZT 值达到 0.29, 比 AgSbTe_2 约高 0.08。

关键词: 放电等离子烧结 (SPS); $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$; 微结构; 热电性能

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1736-04

热电材料(又称温差电材料)是一种利用固体内部载流子的运动实现热能和电能直接相互转换的功能材料, 主要用于热电发电和热电制冷。热电材料性能的优劣用热电优值 Z 来表示, 即

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

式中, α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率。但由于不同环境温度下, 材料的 Z 值不同, 因此人们习惯上用热电优值和温度之积 ZT 这一无量纲量来表示热电材料性能的好坏。材料的 ZT 值越大, 材料的热电性能越好, 热电转换效率就越高。

AgSbTe_2 是一种人们感兴趣的热电材料, 因为它的晶格热导率低, κ_L 约为 $0.6 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 但较大的电阻率限制了它的使用^[1]。A. Kosuga 等人^[2]用热压法制备了多晶体 $(\text{AgSbTe}_2)_x-(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}$ ($x=0.05, 0.09, 0.2$), 其是一种 P-型热电材料, 在 700 K 时, ZT 约为 1.0。T. Su 等人^[3]利用高温高压将 Ag_2Te 与 AgSbTe_2 形成二元合金, 改善了 Ag-Sb-Te 体系的电学性能。

放电等离子烧结技术(简称为 SPS)是制备大多数材料, 如陶瓷、金属间化合物、功能梯度材料、纳米结构材料的快速烧结技术^[4]。它是利用直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结方法, 通过调节脉冲直流电的大小控制升温速率和烧结温度。整个烧结过程可在真空环境下进行, 也可在保护气氛中进行^[5]。由于脉冲直流电在石墨模具和反应粉末之间的作用, 金属或

半导体材料实现了自我加热。与常规的烧结方法相比, SPS 具有加热速率大、烧结温度低、烧结时间短等特点, 对材料的微结构的控制更容易^[4,6]。

本实验采用放电等离子烧结法制备 P-型 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ 块体材料, 并与 AgSbTe_2 进行性能比较。

1 实验

材料成分根据化学式 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) 配比, 元素纯度均为 99.999% 以上。将混合物装在真空石英管内, 在 1323 K 温度下熔炼 10 h。在熔炼期间, 每隔 1 h 振摇石英管。熔炼后直接进行淬火、粉碎, 在球磨机里球磨 5 h, 球磨机转速控制在 350 r/min。然后将干燥的粉料在石墨模具内采用 SPS 法烧结成形。烧结时压力控制在 40 MPa, 烧结温度为 180 °C。样品最后尺寸为 15 mm×3 mm×2.5 mm。

材料的密度根据 Archimedes 法测量, 测得其值为 $(6.857\sim 6.945)\times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。材料的物相用 X 射线衍射 (XRD-98) 仪进行分析, 衍射分析仪采用的 Cu K α 谱线的波长为 0.154 06 nm, 扫描速率为 4°/min, 扫描范围为 0°~100°。利用背散射扫描电子像及能谱仪 (JXA-8100) 对合金内部微结构和成分进行分析。材料的电学性能(包括 Seebeck 系数和电导率)采用 ZEM-2(ULVAC-RIKO, INC., Japan) 热电性能综合测试仪测试, 测试在氦气环境中进行。材料的热扩散系

收稿日期: 2008-09-27

基金项目: 宁波市国际合作项目 (2007B10020)

作者简介: 应鹏展, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, 中国矿业大学材料学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83995221, E-mail: ypz3889@cumt.edu.cn

数(κ)由 Netzsch LFA 427 激光热导仪测量。

2 结果与讨论

2.1 微结构分析

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 是 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0\sim 0.2)$ 的 XRD 图谱。由图可知,该四元合金具有与 AgSbTe_2 相同的晶体结构;其主要晶相是 AgSbTe_2 , 相应的主要晶面为(200)、(220)、(222)、(400)、(420); 相应的 2θ 为 29.4° , 42° , 52.1° , 60.9° , 69.1° , 除此之外, 还形成了第二相 AgGaTe_2 。随着合金中摩尔分数 x 的增大, AgGaTe_2 的衍射峰逐渐增强。

2.1.2 微观形貌分析

图 2 是采用背散射扫描电子像对合金 $\text{AgSb}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ 进行观察得到的微观组织。并采用能谱仪进行成分分析, 结果如表 1 所示。图中灰色区域是 AgGaTe_2 富集区, 而灰白色区域是贫 Ga 区, 其主要相是 AgSbTe_2 , 这与 XRD 图谱的结果基本一致。在 AgGaTe_2 富集区探测到 Sb 元素, 这可能是由于探测点面积大于 AgGaTe_2 晶粒尺寸或者电子束斑扫描的深度大于 AgGaTe_2 晶粒尺寸之故。在 AgSbTe_2 富集区也探测到 Ga 元素, 原因与在 AgGaTe_2 富集区探测到 Sb 元素相似。

2.2 热电性能

2.2.1 Seebeck 系数 α 与温度的关系

Seebeck 系数 α 随温度的变化如图 3 所示。由图可知, 材料的 α 值均为正值, 说明该系列合金属于 P-型半导体。随着温度的增加, 该系列合金的 α 值也逐渐增大, 但四元合金的 α 值变化不大; 掺 Ga 后, 合金的 α 值比未掺 Ga 的参照样品高出许多; 进一步增大摩尔分数 x 导致材料的 Seebeck 系数下降。

根据 Seebeck 系数 α 和载流子浓度 n 的关系:

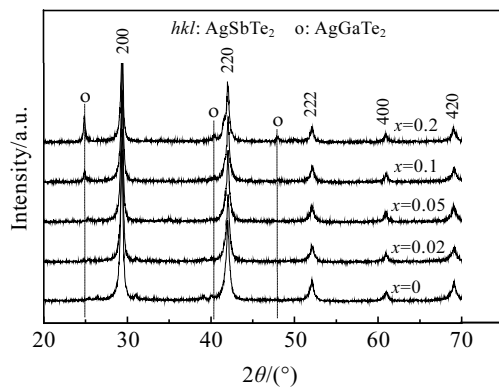


图 1 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0\sim 0.2)$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0\sim 0.2)$ alloys

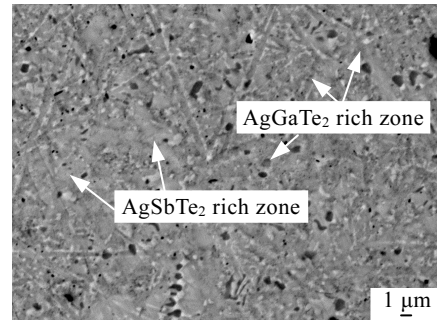


图 2 合金 $\text{AgSb}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ 的背散射电子像

Fig.2 Back-scattered electron image (BSEI) of $\text{AgSb}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ alloy

表 1 采用能谱分析的合金 $\text{AgSb}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ 元素平均成分

Table 1 Composition of $\text{AgSb}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ alloy by EDS ($\omega/\%$)					
Area	Ag	Sb	Ga	Te	Estimated compositions
Grey	21.35	11.01	22.04	45.59	$\text{AgSb}_{0.52}\text{Ga}_{1.03}\text{Te}_{2.14}$
Hoar	20.85	23.92	3.41	51.83	$\text{AgSb}_{1.15}\text{Ga}_{0.16}\text{Te}_{2.49}$

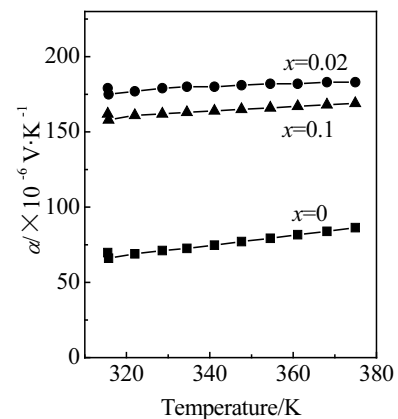


图 3 合金 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0, 0.02, 0.1)$ 的 Seebeck 系数 α 与温度的关系

Fig.3 Temperature dependence on Seebeck coefficients of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0, 0.02, 0.1)$ alloys

$\alpha = \gamma - \ln n$, 这里 γ 为散射因子, 散射因子受晶界散射和载流子散射等影响; n 为载流子浓度。散射因子 γ 和载流子浓度 n 对 Seebeck 系数 α 的贡献相反。随着温度的不断升高, 载流子的散射增大, 导致 Seebeck 系数 α 增大。掺 Ga 后, 合金的 α 值比未掺 Ga 的参照样品高出许多, 是由于掺 Ga 后增加了第二相 AgGaTe_2 , 产生的晶格畸变对载流子的散射占主导作用, 尽管掺 Ga 后可能会引起载流子浓度的大幅度增加。所以当掺杂量增加时, Seebeck 系数 α 开始下降, 所以摩尔分数 x 为 0.1 的合金的 α 值比摩尔分数 x 为 0.02 的合金低。

2.2.2 电导率 σ 与温度的关系

电导率 σ 与温度的关系见图 4 所示。从图中可以看出，随着温度的增加，该系列四元合金的 σ 值也逐渐增大，而参照样品 AgSbTe_2 则是缓慢下降；掺 Ga 的四元合金的 σ 值远低于未掺 Ga 的参照样品；摩尔分数 x 为 0.1 的合金的 σ 值略高于 x 为 0.02 的合金。

热电材料的电导率 σ 由载流子浓度 n 和迁移率 μ 共同决定，可表示为 $\sigma = ne\mu$ ，这里 e 是电子电荷。掺 Ga 后，载流子浓度增大的同时，也引起迁移率的下降^[1]，且迁移率的下降占了主导作用，最终使得掺 Ga 的四元合金的 σ 值低于未掺 Ga 的参照样品，这一点在图 4 中得到了体现。当掺 Ga 量增加时，载流子浓度随之增大，从而使 x 为 0.1 合金的 σ 值略高于 x 为 0.02 的合金。

2.2.3 热导率 κ 与温度的关系

热电材料的热导率 κ 由晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_{carrier} 共同组成，即： $\kappa = \kappa_L + \kappa_{\text{carrier}}$ ，其中 κ_L 主要依赖于晶格结构类型与无序组织等； κ_{carrier} 可根据 Wiedemann-Franz 定律由实测的电导率计算： $\kappa_{\text{carrier}} = L\sigma T$ ，其中 L 为 Lorenz 常数，取 $L = 1.5 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ^[7]； T 为绝对温度。热导率 κ 、晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_{carrier} 与温度的关系如图 5 所示。

在图 5a 中， κ 值随着温度的增加而下降；掺 Ga 的该系列四元合金的 κ 值比未掺 Ga 的参照样品低； x 为 0.1 的合金的 κ 值略低于 x 为 0.02 的合金。从图 5b 可以看出，当温度上升时，合金 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) 的晶格热导率 κ_L 不断下降；掺杂的四元合金的 κ_L 值低于未掺杂的参照样品 AgSbTe_2 ； x 为 0.1 的合金的 κ_L 值比 x 为 0.02 的合金低一些。Ga 掺入后，形成了第二相 AgGaTe_2 ，使得晶界面积增大，加强了对声子的散射，从而导致 κ_L 值变小。另外，掺杂引起的晶格畸变也将对 κ_L 值的降低产生一定的作用。如图

5c 所示，载流子热导率 κ_{carrier} 随着温度的增加而增加；掺 Ga 后，四元合金的 κ_{carrier} 值明显低于没有掺 Ga 的参照样品 AgSbTe_2 ；而 x 为 0.1 的合金的 κ_{carrier} 值与 x 为 0.02 的合金值基本一致。一般来说，在低温时，半导体的 κ 值主要依赖于 κ_L 值，这一点在图 5a~5c 中得到了证实。

2.2.4 无量纲优值 ZT 与温度的关系

根据公式 $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ ，计算出 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) 合金的无量纲优值 ZT 。 ZT 值与温度的关系如图 6 所示。从图中可以看出，掺 Ga 后四元合金的 ZT 值比未掺 Ga 的参照样品 AgSbTe_2 高。在 375 K 时，摩尔分数 x 为 0.1 合金 $\text{AgSb}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Te}_2$ 的最大 ZT 值达到 0.29，比未掺 Ga 的参照样品 AgSbTe_2 约高 0.08，掺杂取得了一定的效果。

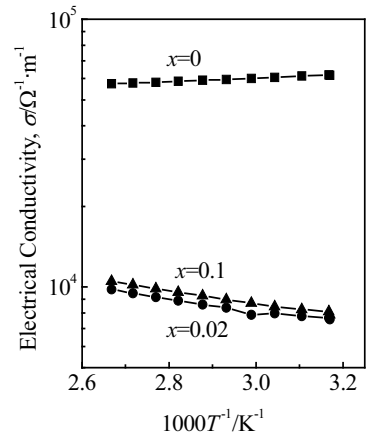


图 4 合金 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) 的电导率 σ 与温度的关系

Fig.4 Temperature dependence on electrical conductivities of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) alloys

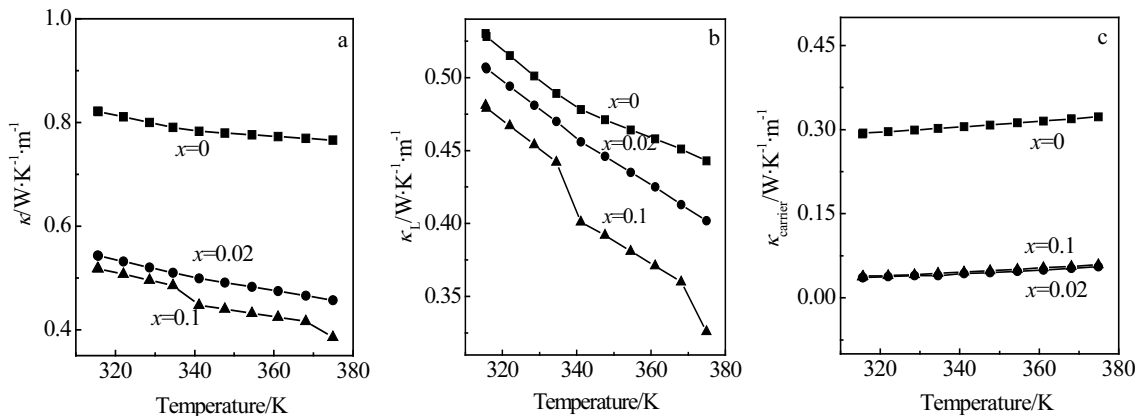


图 5 合金 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) 的热导率 κ 、晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_{carrier} 与温度的关系

Fig.5 Temperature dependence on thermal conductivities of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0,0.02,0.1$) alloys:

(a) κ - T curves, (b) κ_L - T curves, and (c) κ_{carrier} - T curves

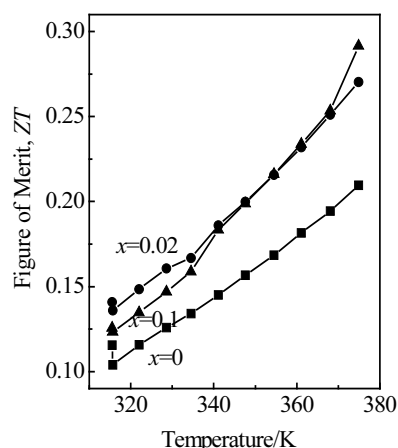


图 6 合金 $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.02, 0.1$) 的无量纲优值 ZT 与温度的关系

Fig.6 Temperature dependence on dimensionless figure of merit ZT of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.02, 0.1$) alloys

3 结论

1) 掺 Ga 后, 合金的 α 值比未掺 Ga 的参照样品 AgSbTe_2 高出许多; κ 值比 AgSbTe_2 低; 但 σ 值却远低于 AgSbTe_2 。

2) 在测量温度范围内, $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.02, 0.1$) 合金的无量纲优值 ZT 随着温度的升高而增加。在 375 K 时, 摩尔分数 x 为 0.1 的合金 $\text{AgSb}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Te}_2$ 的 ZT 值达到最大 0.29, 比 AgSbTe_2 约高 0.08, 掺杂起到了一定作用。

参考文献 References

- [1] Ma Hongan, Su Taichao, Zhu Pinwen *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 454: 415
- [2] Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 416: 218
- [3] Su Taichao, Jia Xiaopeng, Ma Hongan *et al.* *Materials Letters* [J], 2008, 62: 3269
- [4] Jiang Jun, Chen Lidong, Bai Shengqiang *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2005, 117: 334
- [5] Wang Xiufen(王秀芬), Zhou Xiya(周曦亚). *China Ceramics* (中国陶瓷)[J], 2006, 42(7): 14
- [6] Jiang Jun, Chen Lidong, Bai Shengqiang *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 347
- [7] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts *et al.* *Nature*[J], 2001, 413: 597

Microstructures and Thermoelectric Properties of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2(x=0\sim 0.2)$ Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering

Ying Pengzhan¹, Chen Dongyong¹, Cui Jiaolin², Yu Lei¹, Bao Yufeng²

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: The microstructures and thermoelectric properties of $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0\sim 0.2$) alloys prepared by spark plasma sintering (SPS) were examined. Results show that the $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ alloys possess the same crystal structure with AgSbTe_2 , and formed secondary phase AgGaTe . After the alloy was doped with Ga, Seebeck coefficients were higher than that of the reference sample without Ga doping, but the thermal conductivity was lower than that of AgSbTe_2 . When $x=0.1$, i.e. the alloy was $\text{AgSb}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Te}_2$, the maximum ZT was 0.29 at 375 K, which was approximately 0.08 higher than that of AgSbTe_2 .

Key words: spark plasma sintering (SPS); $\text{AgSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ alloys; microstructure; thermoelectric properties

Biography: Ying Pengzhan, Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83995221, E-mail: ypz3889@cumt.edu.cn