

Ag 偏离化学计量比 $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 材料的热电传输性能*

鄢永高 唐新峰† 刘海君 尹玲玲 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2006 年 10 月 30 日收到, 2007 年 1 月 29 日收到修改稿)

采用熔融-淬火-放电等离子体烧结制备了 Ag 偏离化学计量比 $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 样品, 研究了 Ag 含量对样品热电传输性能的影响. 结果表明, 随 Ag 含量降低, 样品中出现少量第二相 Sb_2Te_3 , 样品载流子浓度增加到 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后不再增加. 样品载流子迁移率随 Ag 含量降低先降低后增加. 随着温度增加, 载流子散射机理由电离杂质散射转变为声学波散射. 随 Ag 含量降低, 样品电导率增加而 Seebeck 系数降低, 热导率增加.

关键词: 热电材料, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$, SPS, 散射机理

PACC: 7210, 6590, 6170

1. 引言

热电材料由于在热电发电和致冷领域有广泛的应用前景而引起研究者的关注. 热电材料一般为重掺杂的窄带半导体, 在过去的几十年中, 硫族化合物由于其特有的能带结构和物理化学性质在很宽温度范围内都成为最重要的热电材料, 如低温领域的 Bi_2Te_3 及其合金 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, Se_y ^[1], 和中温领域的 PbTe 及其合金 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ^[2], 这些材料的最大无量纲热电优值 ZT 值接近 1.0. 近十年, 人们发现许多其他化合物具有 1.0 以上 ZT 值^[3-6], 同时一些硫族化合物也表现出新的热电性能^[7].

最近, Hsu 等人^[8,9]报道一类 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 系列硫族化合物可能具有 2.0 以上的 ZT 值, 这类化合物因而成为目前研究较多的几种热电材料之一. 早期的研究^[10]认为, 这类化合物可以看成 AgSbTe_2 和 PbTe 的固溶体, 具有 NaCl 晶体结构, Ag, Sb 和 Pb 原子随机占据 Na 的位置, Te 占据 Cl 的位置. 而最近的研究^[11]表明, Ag, Sb 和 Pb 原子表现出不同程度的有序性, 化合物中发现了纳米尺度的 AgSb 富集区和 Pb 富集区. Chen^[12]采用扫描 Seebeck 微探针对 $(\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2)_{0.05}(\text{PbTe})_{0.95}$ 观测表明材料中出现了

mm 尺度的不均匀性. 这类化合物主要采用熔融缓冷法以及粉末冶金法制备. Hsu 采用从熔体中缓慢冷却得到类似单晶的样品, 此方法得到的样品晶界和缺陷浓度低, 样品的电导率较高. Hsu 等人的结果^[9]表明使 Ag 含量偏离化学计量比是调节材料载流子浓度的有效手段; 同时也有研究者采用粉末冶金方法, Kosuga 等人^[13-15]采用固相反应结合热压烧结制备了 $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 化合物, 结果表明材料 ZT 值随 Ag 含量的降低而增加, 样品最大 ZT 值为 1.0. Wang 等人^[16]采用机械合金化结合放电等离子体烧结 (SPS) 工艺制备的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 样品, 样品电导率随 Pb 含量增加而增大, 最大 ZT 值为 1.37^[13]. 这些研究结果都表明 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 系列化合物具有结构上的不均匀性, 而且样品的微观结构和热电性能对其组成和制备条件非常敏感, 不同研究者由于采用不同工艺条件所得样品热电性能相差很大, 目前对该体系的研究集中在微观结构的测试解析^[17,18]和能带结构的理论计算^[19-21]上, 而关于样品组成以及制备条件对其载流子的传输特性及热电性能的影响规律还有待深入研究.

本文采用熔融淬火法结合 SPS 工艺制备了偏离化学计量的 $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 化合物, 系统研究了 Ag 含量对材料物相组成、载流

* 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号 50310353)和高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(批准号 705035)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail tangxf@mail.whut.edu.cn

子传输特性和热电性能的影响规律.

2. 实 验

将一定比例的 Ag 粉(4N5), Pb 粒(5N), Te 粉(5N)和 Sb 粉(5N)真空密封于石英玻璃管中,于 1123 K 下熔融 4 h,淬火冷却得到熔块.粉碎后采用放电等离子烧结法(日本住友株式会社,SPS-1050)于真空下烧结,烧结温度和时间分别为 723 K 和 6 min.作为比较,Ag_{0.25}Pb₁₈SbTe₂₀ 样品同时采用 Hsu 等人报道的缓冷工艺^[9],样品于 1123 K 下保温 8 h 后 40 h 内冷却到 723 K,然后随炉冷至室温,所得熔块直接切割后进行测试.试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法确定(荷兰 PANalytical X'Pert Pro 型衍射仪, CuK α);采用电子探针(日本 JXA8800 型 EPMA)进行了样品微观组成分析;试样的 Seebeck 系数和电导率采用日本真空理工株式会社 ZEM-1 型仪器于 He 气氛中测定;使用激光闪射法(日本真空理工 TC-7000 热导率测试仪)测试试样的热容(C_p)和热扩散系数(λ);热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda \rho$ (ρ 为密度)计算得到.采用 Hall 效应测试系统(英国 ACCENT HL5500PC)测试样品 100—500 K 的电阻率和 Hall 系数,测试过程中样品温度采用液氮和样品腔内微加热器共同控制,外加磁场强度为 0.513 T.

3. 结果与讨论

图 1 为经熔融-淬火-SPS 得到的样品的 XRD 图谱,可以看出样品基本为单相的 NaCl 晶型化合物,但所有样品在主峰附近(见图 1 右上角小图)出现了第二相的衍射峰.图 2 为样品抛光面背散射照片,EPMA 结果表明样品均非单相,第二相尺度在几 μm 到十几 μm .主相和第二相组成分析结果见表 1.从主相的组成可以看出如下变化规律:随名义组成中 Ag 含量的降低,主相中 Pb 的含量逐渐增加,同时 Ag 和 Sb 的含量逐渐下降.第二相中,AgPb₁₈SbTe₂₀ 样品出现了富 AgSb 的组成为 Ag_{7.63}Pb_{2.91}Sb_{7.89}Te₂₀ 的固溶体,Sootsman^[17]指出,主峰附近出现的衍射峰可以看成是由富含 AgSb 相造成的^[17],与本研究结果一致.随 Ag 含量的降低,其他样品中出现了富 Te 的第二相,而 Ag_{0.25}Pb₁₈SbTe₂₀ 样品中第二相含有大量 Sb,可能为 Te 与 Sb₂Te₃ 的混合物.这可解释如下:Ag₂Te 和 Sb₂Te₃ 单独在 PbTe 中的固溶度低于 1%^[22,23],而

一般认为 AgSbTe₂ 与 PbTe 能形成无限固溶体^[10],即 Ag₂Te 和 Sb₂Te₃ 两者共同固溶时则固溶度大大增加.AgPb₁₈SbTe₂₀ 样品中由于 Ag 和 Sb 摩尔比为 1:1,因此 Ag 和 Sb 刚好可以完全固溶到 PbTe 基体中;当 Ag 含量降低时,Ag 和 Sb 共同固溶,形成 Ag_{1-x}Pb₁₈Sb_{1-x}Te_{20-2x},而剩余的 Sb 和 Te 则生成 Sb₂Te₃.

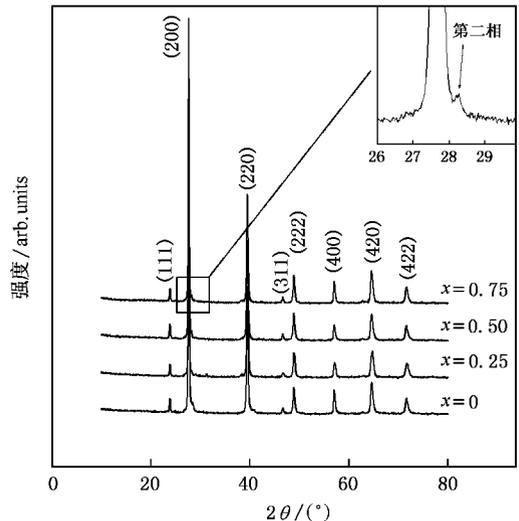


图 1 不同 Ag 含量样品 XRD 图谱

以上过程可用下式表示:

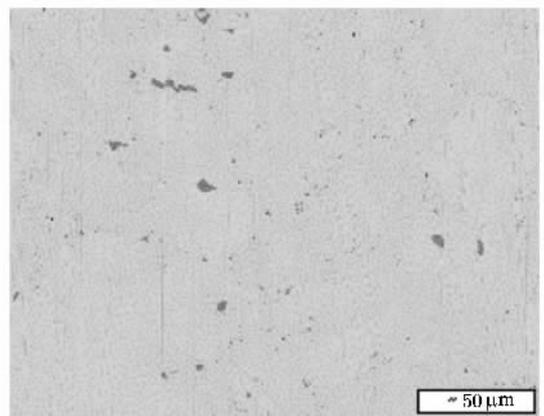
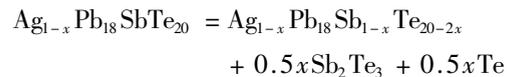


图 2 Ag_{0.25}Pb₁₈SbTe₂₀ 样品的背散射照片(500 倍)

当 x 较小时,和 Ag 共同固溶后剩下的 Sb₂Te₃ 的量也较少,可以完全固溶到主相中去,因此主相中会出现 Ag 和 Sb 的浓度差;当 x 增大时,Sb₂Te₃ 只能部分固溶到主相中去,剩余 Sb₂Te₃ 和 Te 共同析出成为第二相.综合以上分析,样品 XRD 图谱中主峰附

近为 Te 或 Sb_2Te_3 的衍射峰,对样品背散射照片进行图片分析可得第二相体积含量为 1%—2%,含量较低,因此衍射峰的强度也较低.由于第二相的含量较少,因此可以认为第二相对样品的热电传输性能的影响较小.

表 1 样品电子探针分析结果(按 Te_{20} 进行归一)

名义组成	主相	第二相
$AgPb_{18}SbTe_{20}$	$Ag_{1.14}Pb_{16.07}Sb_{1.57}Te_{20}$	$Ag_{7.63}Pb_{2.91}Sb_{7.89}Te_{20}$
$Ag_{0.75}Pb_{18}SbTe_{20}$	$Ag_{0.69}Pb_{16.99}Sb_{1.19}Te_{20}$	$Pb_{0.15}Sb_{1.07}Te_{20}$
$Ag_{0.50}Pb_{18}SbTe_{20}$	$Ag_{0.23}Pb_{17.59}Sb_{0.87}Te_{20}$	$Ag_{0.47}Pb_{1.07}Sb_{1.79}Te_{20}$
$Ag_{0.25}Pb_{18}SbTe_{20}$	$Ag_{0.28}Pb_{17.77}Sb_{0.48}Te_{20}$	$Pb_{0.987}Sb_{10.81}Te_{20}$

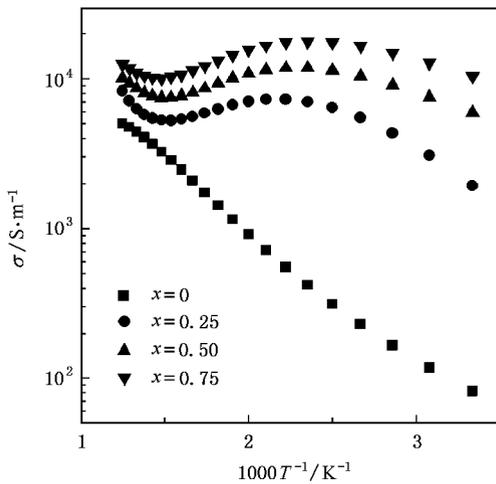


图 3 不同 Ag 含量样品电导率和温度的关系

图 3 给出了样品电导率随温度的变化关系. $AgPb_{18}SbTe_{20}$ 样品电导率随温度线性增加,而其他样品电导率在低温阶段随温度增加而增加,在某一温度 T_1 电导率下降;当温度增加至 T_2 时,电导率又急剧增加.

测试了样品在 100—500 K 的 Hall 系数 R_H ,由公式 $N_e = 1/eR_H$ (其中 e 为电子电量)计算了样品不同温度下的载流子浓度,如图 4 所示. $AgPb_{18}SbTe_{20}$ 样品载流子浓度随温度增加几乎线性上升,而其他样品载流子浓度随温度增加而保持不变.可以认为 $AgPb_{18}SbTe_{20}$ 样品呈现出本征传导特性,样品载流子浓度随 Ag 含量的降低而增加,烧结样品在 Ag 含量低于 0.50 后,样品载流子浓度不再增加,而是保持在 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右.

Hsu^[9]指出, $AgPb_mSbTe_{m+2}$ 化合物中, Ag 取代 Pb 形成负电中心,提供空穴; Sb 取代 Pb 形成正电中心,提供电子.化合物中等量的 Ag 和 Sb 提供等量的

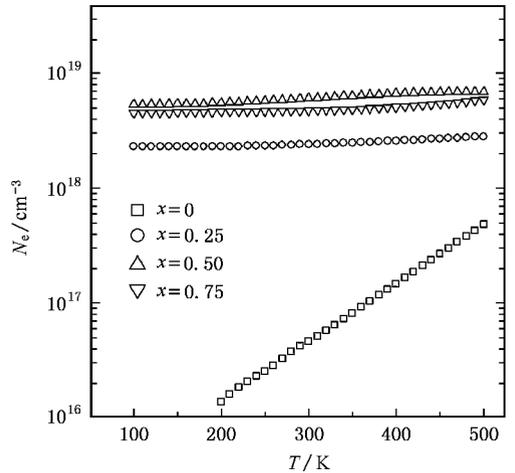


图 4 不同 Ag 含量样品载流子浓度与温度的关系

空穴和电子,空穴和电子刚好复合以保持化合物的整体电价平衡,本研究中, $AgPb_{18}SbTe_{20}$ 样品中由于 Ag 和 Sb 提供的电子和空穴完全中和,因而样品表现出非常低的载流子浓度,在常温下就出现了明显的本征传导特征.当化合物中 Ag 含量低于 Sb 时, Sb 提供的正电中心除复合空穴外还将提供剩余的电子,使化合物呈现 n 型传导,因此样品中 Ag 含量降低后载流子浓度增加.同时,本研究结果表明, Ag 含量改变只能在一定范围内调节 $AgPb_mSbTe_{m+2}$ 化合物载流子浓度, Ag 含量降低到一定值后,化合物载流子浓度并不再增加.如前所述, $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ 样品中 Ag 偏离化学计量比时,样品中出现了第二相,而主相可以看成 $Ag_{1-x}Pb_{18}Sb_{1-x}Te_{20-2x}$ 和 Sb_2Te_3 的固溶体,样品载流子浓度受 Sb_2Te_3 的固溶浓度的制约,因此样品载流子浓度达到一定值后不再增加. Zhu 等人^[24]采用从熔体中缓慢冷却的方法制备了 Sb_2Te_3 掺杂的 PbTe 样品,当 Sb_2Te_3 含量为 1.02 mol% 时,样品载流子浓度可达 $2.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,远高于本研究结果的最大载流子浓度 ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$),这可能是由于 Sb_2Te_3 在 $AgPbSbTe$ 四元化合物中固溶度远比在 PbTe 中低的缘故.

样品载流子迁移率 μ_H 由电阻率和 Hall 系数计算得到.一般地,载流子迁移率和温度的关系可以通过公式 $\mu_H = \mu_{H0} T^{-1.5+r}$, r 为散射因子, $r = 0, -1.0, 3.0$ 时分别为声学波散射、声学波和光学波相互作用散射以及电离化杂质散射^[25].图 5 给出了样品载流子迁移率随温度的变化关系.可以看出在 400 K 以下,载流子散射机理以电离杂质散射为主,随温度增加,在 400 K 以上时逐渐转变为声学波散射.由于

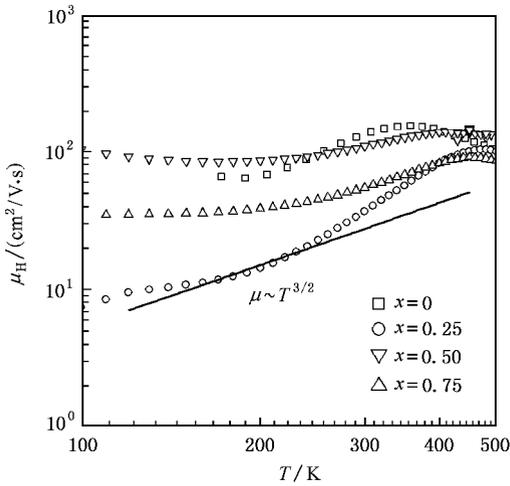


图 5 不同 Ag 含量样品载流子迁移率与温度的关系

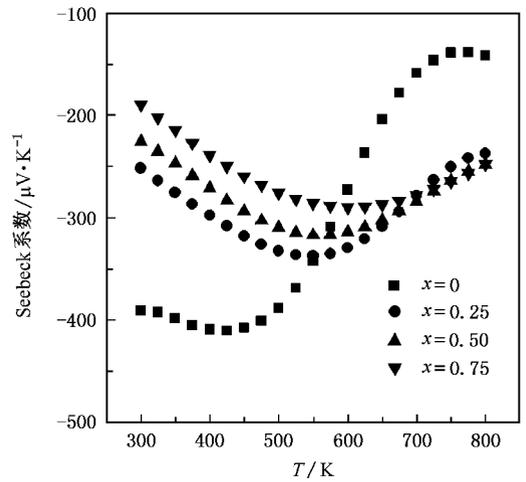


图 6 不同 Ag 含量样品 Seebeck 系数和温度的关系

AgPb₁₈SbTe₂₀ 样品载流子浓度很低,受电离杂质散射影响较小,所以载流子迁移率较大;Ag_{0.75}Pb₁₈SbTe₂₀ 样品载流子浓度增加,载流子受电离杂质散射影响较大,载流子迁移率大大降低;随 Ag 含量继续降低,样品中载流子浓度变化不大,但 PbTe 基体电离杂质散射中心 Ag⁺ 和 Sb³⁺ 离子的浓度减小,对载流子的散射强度减小,因而载流子迁移率又逐渐增加。

结合载流子浓度和迁移率随温度的变化关系可以解释电导率出现的两个转变温度点:在温度较低时,样品载流子浓度几乎不随温度变化,因此样品电导率受载流子迁移率的调控,在 400 K 左右时,载流子迁移率出现最大值,此时对应电导率第一个转变温度点 T_1 ,电导率第二个转变温度点 T_2 可以看成是本征载流子开始主导传导特性的温度点。

图 6 给出了样品 Seebeck 系数随温度的变化关系。所有样品 Seebeck 系数在整个温度测试范围内为负值,与 Hall 系数测试结果一致,所有样品均为 n 型传导。低温下,样品 Seebeck 系数绝对值随 Ag 含量降低而降低,随温度升高而增大,在高温下受本征激发的影响,样品 Seebeck 系数有不同程度下降,AgPb₁₈SbTe₂₀ 由于掺杂浓度最低,受本征激发的影响最大,Seebeck 系数在高温下大幅降低而远低于其他样品。

图 7 给出了样品热导率 κ 随温度的变化关系。样品热导率随温度降低而降低,同时大致随 Ag 含量的降低而增加。采用公式 $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数,对半导体取 $2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 作近似^[26]) 计算样品载流子热导率,样品晶格热导率由 $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ 求得,如图中右上角插图所示,可见样品晶格热导率随

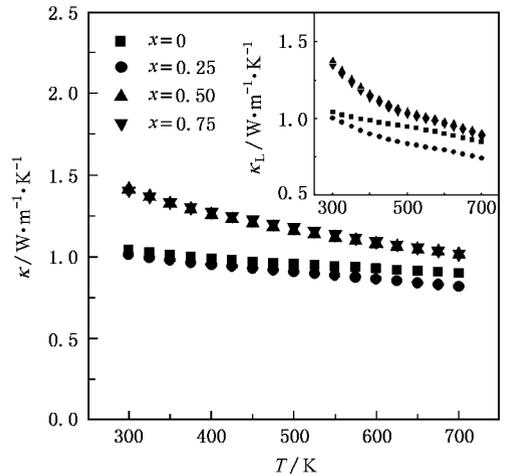


图 7 不同 Ag 含量样品热导率和温度的关系

Ag 含量的降低而增加。前期研究结果表明,AgPb_mSbTe_{m+2} 化合物晶格热导率随 m 值的降低而降低,即随 AgSb 含量的增加而降低^[27],而本研究中随 Ag 含量的降低,Sb 作为第二相析出,样品中作为声子散射中心的 AgSb 浓度下降,因此样品晶格热导率增加。

本研究中电性能最好的 Ag_{0.25}Pb₁₈SbTe₂₀ 样品热导率与文献 [9] 值相近,但由于掺杂浓度较低,电导率大大低于文献 [9] 值,同时材料的 Seebeck 系数在高温下受到少数载流子的影响而降低,样品在 450 K 具有最大的功率因子,仅为 $1.26 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$,且在高温下降低,因此样品的整体热电性能指数较低。

4. 结 论

(1) 采用熔融-淬火-SPS 烧结工艺制备了 $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 样品, Ag 含量降低时, Ag 和 Sb 共同固溶到 $PbTe$ 中, 剩余 Sb 并不能完全固溶到基体中而形成第二相 Sb_2Te_3 .

(2) 随 Ag 含量的降低, 过剩的 Sb_2Te_3 固溶到基

体中使样品载流子浓度增加, 但受 Sb_2Te_3 固溶度的限制, 样品载流子浓度增加至 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后不随 Ag 含量降低而增加.

(3) 随 Ag 含量降低, 样品载流子迁移率先降低而后增加, 载流子散射机理 400 K 前以电离杂质散射为主, 400 K 后以声学波散射为主.

(4) 随 Ag 含量的降低, 样品电导率增加, Seebeck 系数降低, 热导率增加.

- [1] Jiang J, Xu G J, Cui P, Chen L D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4849 (in Chinese) [蒋俊、许高杰、崔平、陈立东 2006 物理学报 **55** 4849]
- [2] Zhang L M, Shen Q, Li J G, Wang G M, Tu R, Chen L D, Toshio H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2334 (in Chinese) [张联盟、沈强、李俊国、王国梅、涂溶、陈立东、平井敏雄 1999 物理学报 **48** 2334]
- [3] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Kaliazin A E, Rowe D M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [4] Bhattacharya S, Pope A L, Littleton R T, Tritt T M, Ponnambalam V, Xia Y, Poon S J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2476
- [5] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2196 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 2196]
- [6] Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsky A 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1119
- [7] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, Rocci-Lane M, Kannewurf C R, Bastea M, Uher C, Kanatzidis M G 2000 *Science* **287** 1024
- [8] Hsu K F, Loo S, Chen W, Uher C, Hogan T, Kanatzidis M G 2004 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **793** S6.3.1
- [9] Hsu K F, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck J S, Uher C, Hogan T, Polychroniadis E K, Kanatzidis M G 2004 *Science* **303** 818
- [10] Rosi F D, Hockings E F, Lindenblad N E 1961 *RCA Rev.* **22** 82
- [11] Quarez E, Hsu K F, Pcionek R, Frangis N, Polychroniadis E K, Kanatzidis M G 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9177
- [12] Chen N, Franck G, Snyder G J, Muller E, Karpinski G, Stiewe C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171903
- [13] Kosuga A, Kurosaki K, Uno M, Yamanaka S 2005 *J. Alloys Compd.* **386** 315
- [14] Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, Yamanaka S 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 52
- [15] Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, Yamanaka S 2005 *J. Alloys Compd.* **391** 288
- [16] Wang H, Li J F, Nan C W, Zhou M, Liu W S, Zhang B P, Kita T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092104
- [17] Sootsman J, Pcionek R, Kongb H, Uher C, Kanatzidis M G 2006 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **886** F08-05.1
- [18] Androulakis J, Hsu K F, Pcionek R, Kong H J, Uher C, D'Angele J J, Downey A, Hogan T, Kanatzidis M G 2006 *Adv. Mater.* **18** 1170
- [19] Bilec D, Mahanti S D, Quarez E, Hsu K F, Pcionek R, Kanatzidis M G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 146403
- [20] Mahanti S D, Bilec D 2004 *J. Phys.: Condens. Matter.* **16** S5277
- [21] Bilec D, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2004 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **793** S8.27.1
- [22] Wald F 1967 *J. Less-com. Met.* **13** 579
- [23] Henger G W, Peretti E A 1965 *J. Less-com. Met.* **8** 124
- [24] Zhu P W, Imai Y, Isoda Y, Shinohara Y, Jia X P, Zou G T 2005 *Mater. Trans.* **46** 2690
- [25] Allgaier R S, Scanlon W W 1958 *Phys. Rev.* **111** 1029
- [26] Mahan G D, Bartkowiak M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 953
- [27] Yan Y G, Tang X F, Liu H J, Yin L L, Zhang Q J 2006 *Key. Eng. Mater.* **336—338** 854

Thermoelectric properties of nonstoichiometric $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ materials^{*}

Yan Yong-Gao Tang Xin-Feng[†] Liu Hai-Jun Yin Ling-Ling Zhang Qing-Jie

(*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing*,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 30 October 2006; revised manuscript received 29 January 2007)

Abstract

$\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) samples were prepared by melt-quench-spark plasma sintering (SPS). As the Ag content decreased, a second phase Sb_2Te_3 occurred in samples and the carrier concentration increased to $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and then ceased to increase as Ag content decreased further. The carrier mobility decreased first, and then increased, as the Ag content decreased. As temperature increased, the carrier scattering mechanism shifted gradually from ionized impurity scattering to acoustic phonon scattering. As the Ag content decreased, the electric conductivity increased while the Seebeck coefficient decreased, and the thermal conductivity show an increasing trend.

Keywords: thermoelectric materials, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$, SPS, scattering mechanism

PACC: 7210, 6590, 6170

^{*} Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353) and the Cultivation Fund of the the Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (Grant No. 705035).

[†] Corresponding author. E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn