

熔体旋甩工艺对 n 型 InSb 化合物的微结构 及热电性能的影响*

苏贤礼 唐新峰[†] 李 涵

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2009 年 6 月 23 日收到; 2009 年 8 月 27 日收到修改稿)

采用新颖的熔体旋甩结合放电等离子烧结技术制备了单相 InSb 化合物, 研究了熔体旋甩工艺对其微结构以及热电性能的影响. 结果表明, 熔体旋甩得到的薄带自由面主要由 300 nm—2 μm 的小柱状晶组成, 薄带接触面为非晶或精细纳米晶, 薄带经烧结后得到了具有大量层状精细纳米结构的致密块体, 尺寸约为 40 nm. 与熔融 + 放电等离子体烧结制备样品相比, 在测试温度范围内 (300—700 K), 试样的电导率略有下降, 但 Seebeck 系数显著增加, 热导率和晶格热导率显著降低, 室温下晶格热导率降低幅度约为 10.6%, 700 K 下晶格热导率的降低幅度达 16.64%, 熔融 + 熔体旋甩 + 放电等离子体烧结制备的 InSb 化合物试样在 700 K 时其最大 ZT 值达到 0.49, 与熔融 + 放电等离子体烧结试样相比提高了 29%.

关键词: 熔体旋甩, n 型 InSb 化合物, 微结构, 热电性能

PACC: 8120, 6865, 6155H, 7215E

1. 引 言

高效热电材料作为一种环境友好的新能源材料在热电发电和热电致冷领域具有广阔的应用前景^[1-3]. 热电材料的转化效率与其无量纲热电性能指数 ZT 密切相关. $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa T$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度, 材料的 ZT 值越大, 转化效率越高. 由于目前热电材料 ZT 值还较低, 从而限制了其大规模应用, 因此, 大幅度提高热电材料的 ZT 值成为目前国内外研究的主要课题.

大多数热电化合物均为窄带半导体材料, III-V 族化合物均属于窄带半导体, 在室温下 InSb 合金的带隙为 0.18 eV, 可能适合于热电应用. 同时现有的 III-V 族化合物生产企业可以非常容易转型为热电器件制备, 这样将大大缩短热电材料应用的产业化进程. Bower^[4] 通过区熔法得到多晶, 研究了其热电传输特性, 在 500 K 左右 ZT 值达 0.40 左右. Yamaguchi 等^[5] 通过提拉法制备出 Te 掺杂的 InSb 单晶, 研究了其热电性能. 研究结果表明, Te 掺杂的 InSb 化合物具有 n 型传导, 具有高的电导率和

Seebeck 系数, 具有高的功率因子, 700 K 下达 $5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. 但是由于其热导率过高, 室温下热导率达 $18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上, 所以在 673 K 时, ZT 值达 0.60. 由于 InSb 化合物具有高的热导率, 降低其热导率将大幅度提高其热电性能. 有研究者通过 GaSb 与 InSb 固溶的方法降低材料的热导率, 但是很难得到 GaSb 含量高并且均一的固溶体^[6]. 最近, 有研究者通过 In_2Te_3 与 InSb 形成固溶体来降低 InSb 化合物的热导率^[7], 由于 In_2Te_3 是一种具有天然的 In 空位面的超晶格结构材料, 形成固溶体后热导率得到了大幅度的降低, 但是 In_2Te_3 的固溶量不大, 调节范围有限. 同时 Mingo^[8] 理论计算表明, InSb 化合物通过结构低维化可能有望得到高的热电性能. 近年来, 熔体旋甩 (melt spinning, MS) 结合放电等离子烧结 (spark plasma sintering, 简记为 SPS) 作为一种低维结构热电材料制备新技术受到国内外的广泛关注, 它可以有效调控热电材料的微结构, 从而可望优化其热电传输性能. Tang 等将熔体旋甩结合放电等离子烧结制备技术应用于 n 型方钴矿和 p 型 Bi_2Te_3 , 通过应用这种制备技术, n 型方

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607501) 和国家自然科学基金重点项目 (批准号: 50731006) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

钴矿在 800 K 下 ZT 值达 1.30, p 型 Bi_2Te_3 在 300 K 下 ZT 值达 1.56, 其 ZT 值与未经过此工艺相比得到了大幅度提高^[9-13]. 但是将该技术用于制备具有低维结构的 InSb 化合物的研究尚未见报道. 本文拟采用 MS 结合 SPS 技术制备 InSb 化合物, 研究 MS 工艺对 InSb 化合物的微结构及热电特性的影响规律, 以期获得具有纳米结构高性能 InSb 热电材料.

2. 实 验

起始原料为高纯金属 In (99.99%, 块状), Sb (99.9999%, 颗粒). 按化学式 InSb 称重后, 置于石英管中, 在真空度为 10^{-3} Pa 条件下进行密封, 然后置入熔融炉内, 以 2 K/min 的速度缓慢加热到 1073 K, 熔融 30 h 后将熔体缓慢冷却到 723 K, 冷却得到母合金.

以熔融法合成的块体为起始原料, 放入 MS 设备中的石英管中, 采用高频感应加热方式熔融, 在一定的喷射气体压力下将熔体喷射到高速旋转的铜辊表面甩出, 得到薄带状材料, 其中接触铜辊的一面称为接触面, 另一面称为自由面. 喷射气体为高纯 Ar 气, 熔体的冷却速度可以通过改变铜辊的旋转速度和喷气压力来调节, 旋转速度越高, 喷气压力越小, 冷却速度越大. 本文选择铜辊的旋转速度相当于线速度 40 m/s, 喷气压力为 0.04 MPa.

试样的相组成用型号为 PANalytical X'Pert Pro X-射线仪通过粉末 X 射线 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线) 衍射法 (XRD) 测得. 室温 Hall 系数 R_H , 电阻率 ρ , 载流子 (电子) 浓度 N_p 及载流子迁移率 μ_H , 用 van der Pauw 方法在英国 Accent Optical 公司生产的 HL5500 PC 型 Hall 效应测量系统上同时测得. 电导率及 Seebeck 系数在热电性能测试系统 ZEM-1 上同时测得. 薄带试样的接触面和自由面以及烧结块体样品的断面形貌用日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜 (FESEM) 观察. 试样的热容 (C_p) 在 Q20 型差式扫描量热仪上测得, 热扩散系数 (λ) 用“激光脉冲法” (laser flash) 在 LFA457 型激光导热仪上测得, 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda d$ (d 为密度) 计算, 测试温度为 300—700 K.

3. 结果与讨论

3.1. MS 对 InSb 化合物的相组成及微结构的影响

熔融 MS 以及 SPS 后所得到的 InSb 化合物的相

组成如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 熔融缓冷得到的母合金均为单相的具有 F-43 m 立方结构的 InSb 化合物, InSb 化合物在 MS 以及 SPS 后均为单相.

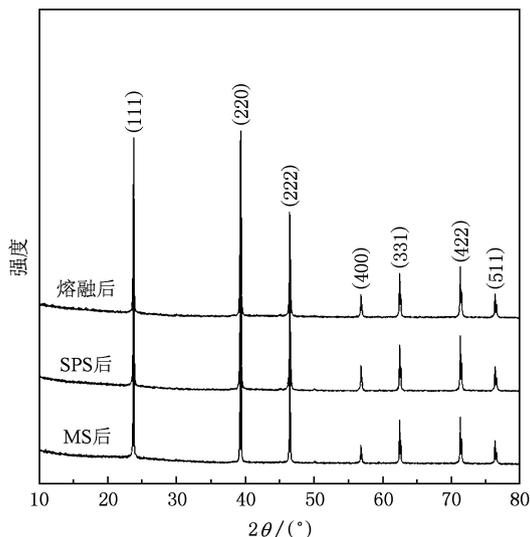


图 1 熔融, MS 以及 SPS 后 InSb 化合物的 XRD 谱

图 2(a) 和 (b) 所示为 MS 后 InSb 化合物薄带自由面不同放大倍数的 FESEM 照片. 从图中可见, 薄带的自由面主要由粒径为 300 nm—2 μm 左右的小粒状晶或柱状晶组成, 而且在小柱状晶之间弥散分布着更加细小的晶粒. 图 2(c) 和 (d) 为薄带接触面不同放大倍数的 FESEM 照片, 从图中可以看出, 当放大倍数为 2 万倍和 10 万倍时, 未看到薄带中的微细结构, 表明薄带的接触面无明显的晶化或晶粒非常细小. 可见, MS 可以使 InSb 化合物的晶粒得到显著细化, 且薄带的自由面和接触面的微结构存在明显差异, 与文献 [9—13] 报道一致. 这是由于当 InSb 熔体被高压气体喷射至铜辊表面时, 与铜辊接触的熔体过冷度非常大, 冷却速率可达 $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上, 使其在铜辊表面大量成核的微小晶核来不及长大, 因而得到晶粒尺寸非常细小的纳米晶甚至非晶. 从接触面到自由面, 由于成核速率及熔体的冷却速率逐渐变小, 因此晶粒尺寸逐渐变大.

图 3(a) 为熔融 + SPS 试样断面的 FESEM 照片. 从图中可见, 试样的晶粒粗大而且分布不均, 虽然试样的相对密度达到 98%, 但仍然可以在晶界处看到明显的空隙. 图 3(b) 为熔融 + MS + SPS 试样断面的 FESEM 照片, 从图中可见, 试样的致密度明显大于前者, 我们对熔融 + MS + SPS 试样断面进行了进一步的放大, 如图 3(c) 所示, 发现试样的断面

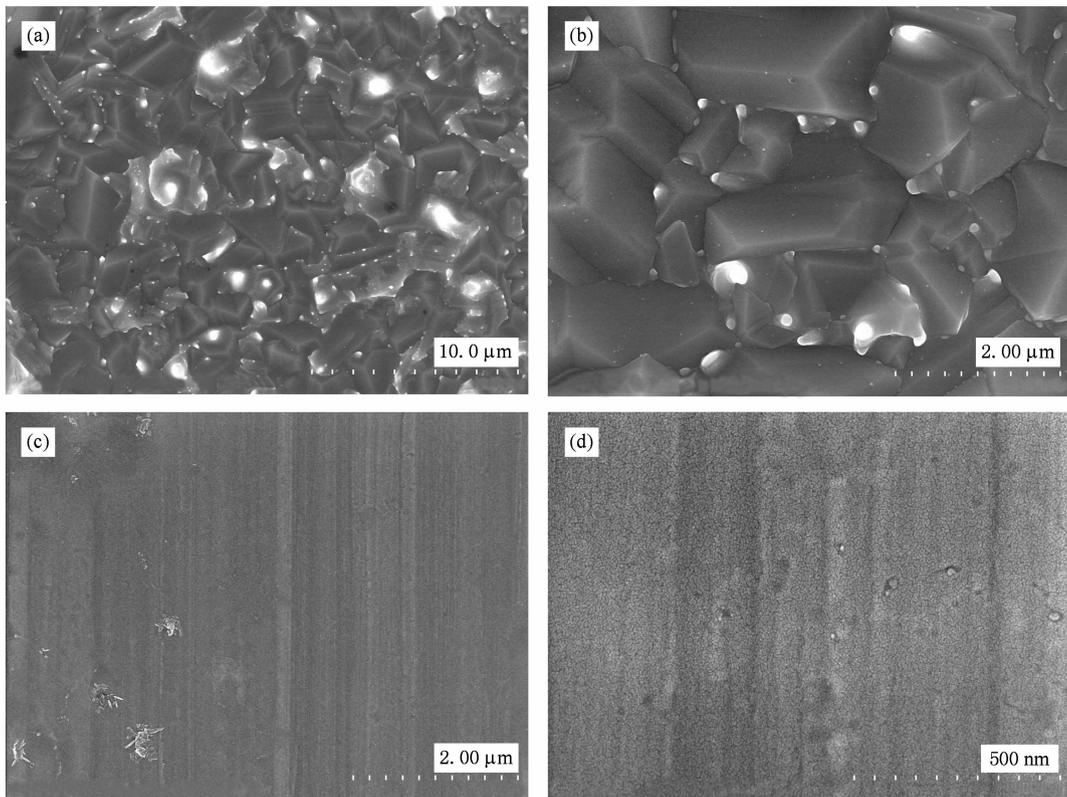


图2 薄带自由面不同放大倍数下的 FESEM 照片 (a)和(b)自由面, (c)和(d)接触面

呈现出层状纳米结构,如图3(c)插图所示,层状纳米结构约为40 nm左右,这可能与SPS过程中晶粒的长大机制有关. MS后试样的晶粒非常细小,在SPS烧结过程中,有些结构在烧结过程中长大,有些结构来不及长大被保留,同时这种层状精细纳米结构会对材料的热电性能产生重要影响.

3.2. InSb 化合物的电性能

表1给出了所制备样品的制备工艺,室温 Hall 系数 R_H , 载流子浓度 N_p , 及迁移率 μ_H . 在室温下所有样品的 Hall 系数均为负值,因此所制备的样品均为 n 型传导. 与熔融 + SPS 样品相比,熔体旋甩所制备样品具有较高的载流子浓度,但是载流子迁移率大幅度减小,从 $10690 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 下降到 $1251 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 但与单晶 InSb (载流子迁移率 $78000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 相比^[14], 载流子迁移率均有降低, 主要是因为晶界加剧了对载流子的散射,同时熔体旋甩后,结构低维化引入了大量的晶界,晶界对载流子大的散射几率增加. 同时非平衡态制备 InSb 化合物引入大量的缺陷,导致通过熔体旋甩制备的 InSb

块体材料载流子浓度比未经过熔体旋甩的高,与文献[13]报道的一致.

图4为冷却速率和温度对 InSb 化合物电导率的影响. 从图中可以看到,试样的电导率在测试温度范围内均随温度的升高而升高,表现为半导体传导,经熔体旋甩制备的 MS 样品中电导率低于直接熔融后 SPS 烧结的样品. 这是由于 MS 样品结构中存在大量的微米和纳米尺度的层片状晶粒,与直接熔融后 SPS 烧结的样品相比,晶界浓度增加,晶界对载流子的散射作用增强,降低了载流子迁移率,从而引起电导率的下降,与文献[13]报道的一致. 与文献提拉法制备的 Te 掺杂的 InSb 单晶相比^[5], 直接熔融后 SPS 烧结的样品和熔融 MS 后 SPS 烧结的样品高温下电导率明显低于 Te 掺杂的 InSb 单晶, 主要是因为单晶 (载流子迁移率 $78000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[14] 具有高的载流子迁移率. 图5所示为冷却速率和温度对 InSb 化合物 Seebeck 系数的影响. 所有样品的 Seebeck 系数为负值,表明是 n 型传导,与 Hall 系数测试结果一致. 从图中可以看到,MS 样品的 Seebeck 系数的绝对值均高于 SPS 样品,这是由

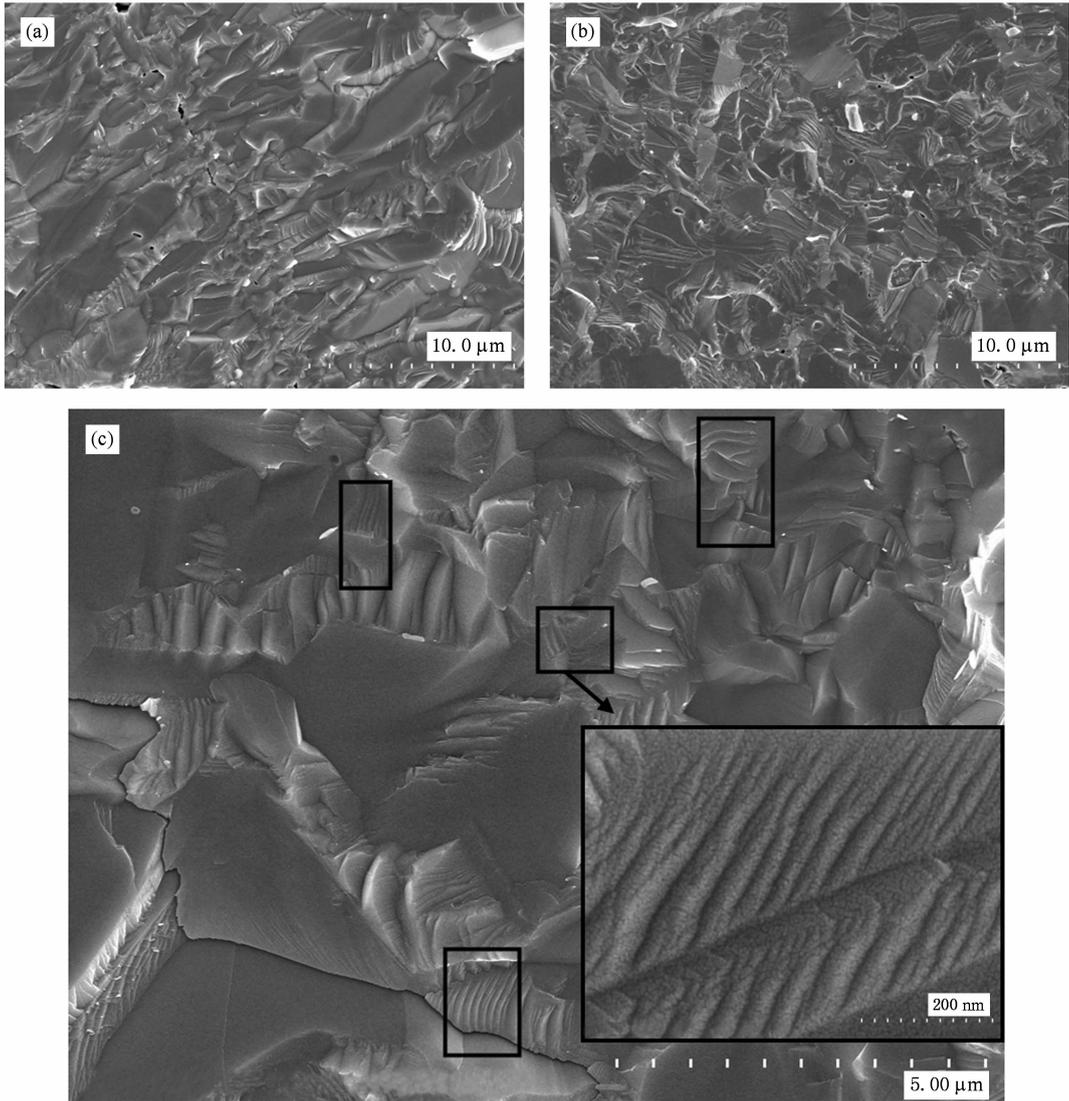


图3 样品 MS40 断面中层状结构的 FESEM 照片 (a) 熔融 + SPS, (b) 熔融 + MS + SPS, (c) 熔融 + MS + SPS 局部放大

表1 不同工艺下 InSb 块体材料的一些室温性能参数

物理量	熔融 + MS + SPS	熔融 + SPS
$R_H / \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	-10.58	-15.54
$N_p / 10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$	-5.910	-4.022
$\mu_H / \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.251e + 03	1.069e + 04

于 MS 样品结构中存在大量的微米和纳米尺度的层片状晶粒,晶界浓度增加,增加了晶界的势垒散射,提高了样品的 Seebeck 系数,与文献[15]报道的一致. 与文献提拉法制备 Te 掺杂的 InSb 单晶相比^[5],直接熔融后 SPS 烧结的样品和熔融 MS 后 SPS 烧结的样品 Seebeck 系数绝对值在低温下明显低于 Te 掺杂的 InSb 单晶,但在高温下 MS 样品的 Seebeck 系数绝对值与 Te 掺杂的 InSb 单晶非常接

近,700 K 下为 $-159.8 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,制备工艺对材料的热电性能影响非常显著.

3.3. MS 对 InSb 化合物热性能的影响

图6所示为不同制备工艺得到的 InSb 化合物的热导率 κ 随温度 T 的变化关系. 从图中可以看出,试样的热导率均随着温度的升高而逐渐降低. 与熔融 + SPS 试样相比,熔融 + MS + SPS 试样的热导率显著降低,在 700 K 时,热导率的最小值仅为 $5.52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 与文献提拉法制备 Te 掺杂的 InSb 单晶相比^[5],直接熔融后 SPS 烧结的样品和熔融 MS 后 SPS 烧结的样品明显低于 Te 掺杂的 InSb 单晶,在室温下,Te 掺杂的 InSb 单晶热导率为 $18.42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,MS 样品为 $11.82 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,降

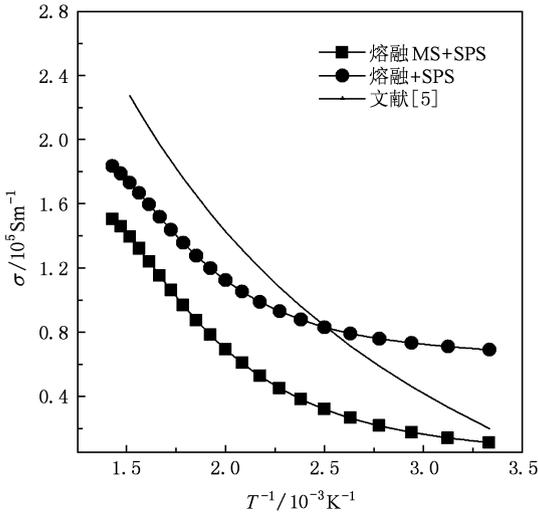


图 4 MS 和温度对 InSb 化合物电导率的影响

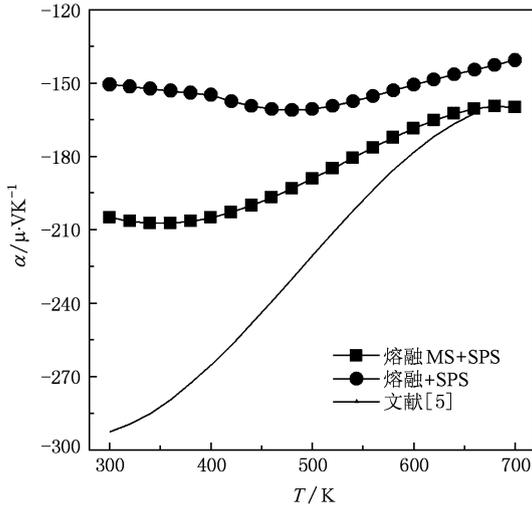


图 5 MS 和温度对 InSb 化合物 Seebeck 系数的影响

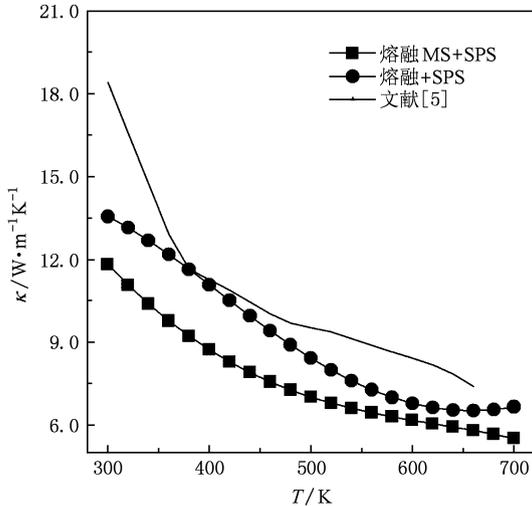


图 6 MS 和温度对 InSb 化合物热导率的影响

幅达 36% .

根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为 Lorentz 常量, σ 为电导率, T 为绝对温度) 和公式 $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ 计算了不同工艺制备的 InSb 化合物的晶格热导率. 电导率使用实测的数据, Lorentz 常量 L 取 $2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$.

图 7 所示为不同制备工艺得到的 InSb 化合物的晶格热导率 κ 随温度 T 的变化关系. 从图中可以看出, 与文献提拉法制备 Te 掺杂的 InSb 单晶相比^[5], 直接熔融后 SPS 烧结的样品和熔融 MS 后 SPS 烧结的样品, 在整个温度范围内, 晶格热导率均低于 Te 掺杂的 InSb 单晶. 室温下, 直接熔融后 SPS 烧结的样品和熔融 MS 后 SPS 烧结的样品相比, 晶格热导率从 $13.14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降低到 $11.75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 降低幅度约为 10.6%, Te 掺杂单晶晶格热导率为 $18.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 在不同的温度下热导率的降低幅度不一样, 在 700 K 下晶格热导率从 $4.09 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降低到 $3.41 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 降幅达 16.64%. 这主要是由于 MS 后 InSb 化合物的晶粒得到明显细化, 特别是在 SPS 后试样中形成了大量的精细纳米层片状结构, 这种精细纳米层片状结构能对声子产生更强烈的散射, 从而大幅度降低试样的晶格热导率, 这与文献[9—13, 16, 17]报道一致. Te 掺杂引入点缺陷会散射声子, 但是没有晶界对声子散射显著, 所以 MS 样品具有最低的晶格热导率.

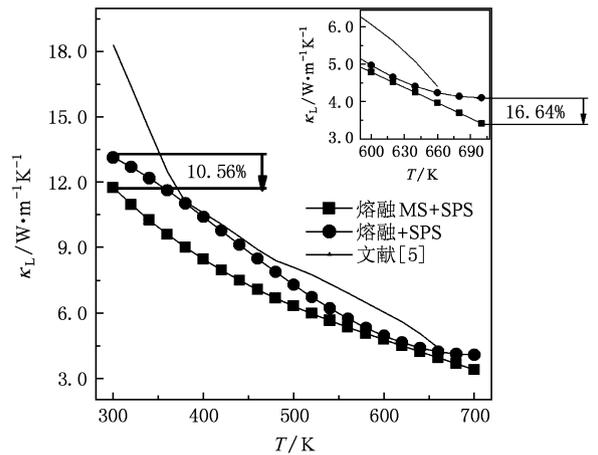


图 7 MS 和温度对 InSb 化合物格热导率的影响

3.4. MS 对 InSb 化合物热电性能指数 (ZT 值) 的影响

根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α , 热导率 κ

及绝对温度 T , 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了不同工艺制备的 InSb 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 值. 如图 8 所示, 试样的 ZT 值均随温度的升高而增加, 在测量的温度范围内未出现最大值. 熔融 + MS + SPS 试样由于较大的 Seebeck 系数以及显著降低的热导率使其在 700 K 时最大 ZT 值达 0.49, 与熔融 + SPS 试样相比 ZT 值提高了 29%.

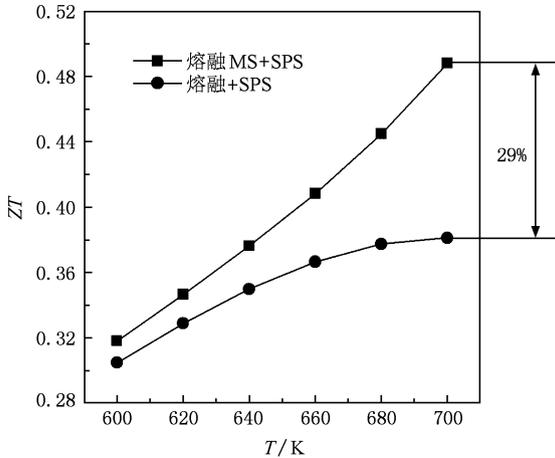


图 8 MS 和温度对 InSb 化合物 ZT 的影响

4. 结 论

采用熔融、MS 结合 SPS 方法制备了单相 n 型的 InSb 化合物, 研究了 MS 对 InSb 微结构及热电性能的影响, 得到了以下结论:

(1) MS 后薄带的自由面主要由 300 nm—2 μm 的小粒状或者柱状晶粒组成, 接触面则为非晶或精细纳米结构, 薄带经 SPS 烧结后得到了具有大量层状精细纳米结构的致密块体, 层状纳米结构约为 40 nm;

(2) 与熔融 + SPS 工艺制备的试样相比, 熔融 + MS + SPS 制备的 InSb 化合物在测试温度范围内, 试样的电导率有所下降, Seebeck 系数绝对值显著增加;

(3) MS 工艺对 InSb 化合物的热性能有较大影响, 与熔融 + SPS 工艺制备的试样相比, 熔融 + MS + SPS 制备的 InSb 化合物的热导率和晶格热导率显著降低, 室温下晶格热导率从 $13.14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 降低到 $11.75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 降低幅度约为 10.6%, 在 700 K 下晶格热导率降幅达 16.64%;

(4) 熔融 + MS + SPS 制备的 InSb 化合物试样在 700 K 时其最大 ZT 值达到 0.49, 与熔融 + SPS 试样相比提高了 29%.

[1] Ioffe F 1961 *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (New York: Interscience)

[2] Rowe D W, Bhandari C M 1983 *Modern Thermoelectricity* (London: Holt, Rinechalt and Wiston)

[3] Tritt T M 1999 *Science* **283** 804

[4] Bowers R, Ure R W, Bauerle J E, Cornish A J 1959 *J Appl. Phys.* **30** 930

[5] Yamaguchi S, Nagawa Y, Kaiwa N, Yamamoto A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 201902

[6] Tsaur S C, Kou S 2007 *J. Cryst. Growth.* **307** 268

[7] Pei Y Z, Morelli D T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122112

[8] Mingo N 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2562

[9] Tang X F, Xie W J, Li H, Zhao W Y, Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102

[10] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 1021111

[11] Li H, Tang X F, Zhang Q J, Uher C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252109

[12] Li H, Tang X F, Su X L, Zhang Q J, Uher C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202114

[13] Cao W Q, Deng S K, Tang X F, Li P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0612 (in Chinese) [曹卫强、邓书康、唐新峰、李鹏 2009 物理学报 **58** 0612]

[14] Rode D L 1971 *Phys. Rev. B* **3** 3287

[15] Chen L D, Huang X Y, Zhou M, Shi X, Zhang W B 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 064305

[16] Yu B L, Qi Q, Tang X F, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5763 (in Chinese) [余柏林、祁琼、唐新峰、张清杰 2005 物理学报 **54** 5763]

[17] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Zhang H L, Zhao L D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3791 (in Chinese) [刘玮书、张波萍、李敬锋、张海龙、赵立东 2008 物理学报 **57** 3791]

Effects of melt spinning process on microstructure and thermoelectric properties of n-type InSb compounds^{*}

Su Xian-Li Tang Xin-Feng[†] Li Han

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 23 June 2009; revised manuscript received 27 August 2009)

Abstract

The single-phase InSb compounds have been prepared by novel melt spinning (MS) technique combined with spark plasma sintering (SPS) method, and the effects of melt spinning process on their microstructure and thermoelectric transport properties have been investigated. The results show that the free surface of ribbon obtained by MS consists of cubic grains with the size of 0.3—2.0 μm , and the contact surface of ribbon obtained by MS amorphous-like phases or finer nanostructures have formed, and after SPS the highly dense bulk material with lots of fine layered nanostructure has been obtained of about 40 nm in dimensions. By comparing the bulk InSb material prepared by melting method combined with SPS (Melt + SPS sample) with the bulk InSb material obtained by melting method combined with MS and SPS (Melt + MS + SPS sample), we see that the MS process leads to a slight decrease in electrical conductivity, and an obvious increase in Seebeck coefficient, as well as a remarkable decrease in thermal conductivity and lattice thermal conductivity for bulk InSb in the testing temperature range of 300—700 K. At 300 K and 700 K, the lattice thermal conductivities of Melt + SPS sample and Melt + MS + SPS sample decrease by the scopes of 10.6% and 16.64%, respectively. As a result, the maximum dimensionless figure of merit ZT of 0.49 is obtained at 700 K for the Melt + MS + SPS sample. Compared with that of Melt + SPS sample, it is increased by 29% at the same temperature.

Keywords: melt spinning, n-type InSb compounds, microstructure, thermoelectric properties

PACC: 8120, 6865, 6155H, 7215E

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607501) and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50731006).

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