

# Cu 掺杂 AgSbTe<sub>2</sub> 化合物的相稳定、晶体结构及热电性能\*

张贺<sup>1)2)</sup> 骆军<sup>2)†</sup> 朱航天<sup>1)2)</sup> 刘泉林<sup>1)</sup> 梁敬魁<sup>2)</sup> 饶光辉<sup>2)</sup>

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2011 年 7 月 22 日收到; 2011 年 12 月 13 日收到修改稿)

利用熔融快淬结合放电等离子烧结 (SPS), 制备了  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0-0.3$ ) 样品. 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析结果显示, SPS 处理以前, 含 Cu 样品形成 NaCl 型结构的固溶体, 而未加入 Cu 的样品析出  $\text{Ag}_2\text{Te}$  第二相. 根据热分析和 XRD 测量结果, Cu 的加入能够有效抑制  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的析出, 但同时会在快淬样品中产生少量非晶相. 在温度升高到 540 K 左右时, 非晶相发生晶化, 形成  $\text{Sb}_7\text{Te}$  亚稳相, 并最终转变成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  稳定相. 对快淬样品进行低温 SPS 快速处理后,  $x = 0.1$  样品为面心立方结构的单相化合物, 但是  $x = 0.2, 0.3$  的样品分别析出第二相  $\text{Sb}_7\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . 由于析出第二相,  $x = 0.2, 0.3$  样品的电导率增大, Seebeck 系数减小, 热导率相应升高, 综合热电性能降低.  $x = 0.1$  单相样品的功率因子与文献报道的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物相当. 元素替代的合金化效应增强了  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  化合物的声子散射, 有效降低了样品的热导率. 因此, 单相样品  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  表现出较佳的热电性能, 在 620 K 时热电优值达到 1.

**关键词:** AgSbTe<sub>2</sub>, 相稳定, 晶体结构, 热电性能

**PACS:** 61.05.cp, 64.60.My, 73.50.Lw

## 1 引言

随着当代社会对能源需求的日益增加, 能源短缺已成为全球性问题. 利用热电材料的 Seebeck 效应能够实现废热发电, 且具有绿色环保的特点, 因而热电材料的研究最近受到广泛关注. 热电材料是一种利用固体内部载流子运动, 实现热能和电能直接相互转换的功能材料<sup>[1,2]</sup>. 通常用无量纲热电优值  $ZT$  来描述热电性能,  $ZT = S^2\sigma T/k$ , 其中  $Z$  为热品质因数,  $S$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $k$  为热导率,  $T$  为绝对温度<sup>[2]</sup>. 性能优异的热电材料必须具有高的 Seebeck 系数、高的电导率以及较低的热导率. 目前高性能热电材料的研究主要集中在以下两个方面: 一是探索热电性能优异的新型化合物 (一般是具有复杂晶体结构的窄禁带简并半导体), 例如笼状化合物<sup>[3-6]</sup>、填充方钴

矿<sup>[7-10]</sup> 和 Zintl 相化合物<sup>[11-13]</sup> 等; 另一个是利用纳米结构或纳米夹杂的量子效应和多晶界散射来提高材料的热电性能<sup>[14,15]</sup>, 如纳米线<sup>[16]</sup>、超晶格薄膜<sup>[17]</sup> 和块体纳米复合材料<sup>[18]</sup> 等.

早在 20 世纪 60 年代, 就开展了 p 型 AgSbTe<sub>2</sub> 化合物的热电性能研究<sup>[19,20]</sup>. 由于具有比较低的热导率 ( $0.6-0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )<sup>[21,22]</sup> 和较大的 Seebeck 系数 (约为  $200 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[23,24]</sup>, 长期以来 AgSbTe<sub>2</sub> 一直受到研究者的重视. AgSbTe<sub>2</sub> 被认为是 Ag<sub>2</sub>Te 与 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 按照 1:1 配比形成的化合物<sup>[25-27]</sup>, 但是实际上单相化合物仅在 Ag<sub>2</sub>Te 与 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的配比小于 1 的成分范围内才存在<sup>[25,28]</sup>. AgSbTe<sub>2</sub> 具有 NaCl 型晶体结构, 空间群为  $Fm\bar{3}m$ , 其中 Ag 和 Sb 无序占据 Na 的晶位, 而 Te 占据 Cl 的位置<sup>[29]</sup>. 基于 AgSbTe<sub>2</sub> 的优异热电性能, 研究者们设计了一系列含

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11144002)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB925003) 和教育部科学技术研究计划重大项目 (批准号: 309006) 资助的课题.

† E-mail: jluo@aphy.iphy.ac.cn

有  $\text{AgSbTe}_2$  组分且具有  $\text{NaCl}$  型晶体结构的高性能热电材料, 例如  $(\text{PbTe})_m(\text{AgSbTe}_2)$  (简记为 LAST- $m$ ) 和  $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$  (简记为 TAGS- $x$ ). 根据文献 [18] 报道, LAST- $m$  具有极佳的热电性能,  $m = 18$  的样品在 800 K 时的  $ZT$  值高达 2.2. TAGS- $x$  体系的热电性能也非常优异,  $x = 0.80, 0.85$  样品在 800 K 时的  $ZT$  值大于 1.5<sup>[30]</sup>.

尽管  $\text{AgSbTe}_2$  的热电性能优异, 但它是室温不稳定相, 不利于实际的热电应用<sup>[31]</sup>. 根据  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  二元系相图<sup>[32]</sup>,  $\text{AgSbTe}_2$  化合物仅在高温时存在, 并在 633 K 时分解为  $\text{Ag}_2\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . 有关  $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Ag}_2\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}$  相图的深入研究表明, 具有严格化学计量比的  $\text{AgSbTe}_2$  热力学稳定化合物实际上并不存在<sup>[33]</sup>. 文献 [34] 通过 Na 替代极少量 Ag, 合成了  $\text{Ag}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{SbTe}_{2.02}$  化合物, 其主要目的是通过加入 Na 以及 Te 的稍过量的提高阳离子的空穴浓度, 增大电导率, 最终使得材料的  $ZT$  值有较大增加. 热电性能研究结果表明,  $\text{Ag}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{SbTe}_{2.02}$  化合物在 650 K 时,  $ZT$  值约为 1.5. 然而, 由于化学性质上差异较大, 而且 Na 的含量很少, Na 是否替代 Ag 以及 Na 是否进入晶格都难以确定. 同时, 由于 Na 属于第一主族碱金属元素, 具有很强的金属性, 在空气中极易发生氧化, 对实验操作及合成条件要求比较高, 不利于实际生产和应用. Cu 与 Ag 均为第一副族元素, 性质相近, 因此 Cu 应该更容易取代 Ag, 这不仅可以提高电性能, 而且还可以利用合金化效应降低热导率, 从而达到综合改善材料热电性能的目的. 此外, Cu 的化学性质相对稳定并且价格较低, 因此合成过程易于控制, 并能够降低材料成本. 对于  $\text{AgSbTe}_2$  化合物利用 Cu 替代 Ag 的工作者至今尚未见报道, 但是文献 [35] 报道了利用 Cu 取代 Sb 合成了  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sb}_{1.15}\text{Cu}_{0.01}\text{Te}_{2.16}$  化合物, 掺杂 Cu 提高了载流子浓度并调制了能带结构, 使样品的电导率和 Seebeck 系数都得到增加, 样品的  $ZT$  值也相应增大 (在 550 K 时  $ZT$  值约为 1.1). 然而, 无论从化学性质还是电子结构角度考虑, Cu 似应替代 Ag 而不是 Sb.

本文从实用性和经济性角度考虑, 期望利用同主族的 Cu 元素少量替代 Ag, 把  $\text{AgSbTe}_2$  化合物稳定至室温, 实现该化合物作为热电材料的可用性, 并有效降低材料的成本. 此外, 我们通过电输运和热传导性质测量, 讨论了加入 Cu 对  $\text{AgSbTe}_2$  化合物热电性能的影响.

## 2 实验

实验采用高纯 Ag(99.99%), Sb(99.999%), Te(99.999%) 和 Cu(99.5%) 为原料. 按照名义成分  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0.1-0.3$ ) 称取原料, 在真空 (约为  $1 \times 10^{-2}$  Pa) 条件下把原料密封入石英管. 石英管竖直放置于井式马弗炉中, 缓慢加热到 1123 K. 为确保熔体成分均匀, 在 1123 K 保温 12 h, 随后在水中进行淬火处理. 最后, 在温度  $T = 773$  K 下退火 7 d. 热电性能测试样品利用放电等离子烧结 (SPS) 设备制得, 烧结真空度约为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 烧结压力为 50 MPa, 烧结温度为 390 °C, 升温速率约为 50 °C/min, 保温时间为 5 min. 所得样品的相对密度约为 96%.

利用 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 ( $\text{Cu } K\alpha_1$ ) 对样品进行物相分析. 利用美国 Thermal Analysis 公司生产的 DSC-Q200 型热流式差示扫描量热 (DSC) 仪, 通过 DSC 法对样品进行了热分析和质量热容测量. 利用 ZEM-2 型热电性能测试装置测量电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $S$ . 热导率  $k$  通过公式  $k = \rho\lambda c_p$  计算得到, 其中  $\rho$ ,  $c_p$  和  $\lambda$  分别为样品的密度、质量定压热容和热扩散系数. 热扩散系数利用德国 Netzsch 公司生产的 LFA-427 型激光热导仪测量.

## 3 结果及讨论

### 3.1 相组成和晶体结构

图 1 是熔融快淬  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的 XRD 谱. 如图 1 所示,  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  的样品衍射峰都与面心立方结构的  $\text{AgSbTe}_2$  标准卡片 (JCPDS No. 15-0540) 相符, 未发现其他杂质衍射峰, 说明合成的三个样品均为单相. 而不加入 Cu 的  $\text{AgSbTe}_2$  熔融快淬样品含有少量  $\text{Ag}_2\text{Te}$  杂相 (图 1 中箭头所指为  $\text{Ag}_2\text{Te}$  衍射峰), 这与文献 [31] 报道一致, 即化学计量比的  $\text{AgSbTe}_2$  样品通常难以形成单相, 而往往析出第二相  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . 上述 XRD 分析说明 Cu 元素的加入能够有效抑制  $\text{Ag}_2\text{Te}$  第二相的析出, 有利于稳定  $\text{AgSbTe}_2$  化合物. 图 1 的内插图显示, 随着 Cu 含量  $x$  的增加, 衍射峰向高角度方向移动, 即晶格常数减小 ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  的样品晶格常数  $a$  分别为 0.60850, 0.60839, 0.60808 nm). 这是由于 Cu 替代了部分 Ag, 且六配位  $\text{Cu}^+$  的半径 (0.077 nm) 小于六配位  $\text{Ag}^+$  的半径 (0.115 nm), 因此随着 Cu

含量的增加,  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的晶格常数逐渐减小.

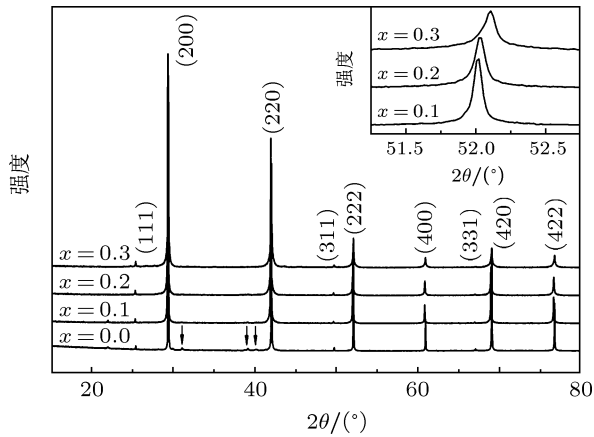


图1 熔融快淬  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的 XRD 谱

为了研究熔融快淬  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的热力学稳定性, 利用 DSC 对样品进行了热分析, 所得结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 对于不含 Cu 的  $\text{AgSbTe}_2$  样品, 在测量范围内 (室温到 720 K), 除了在  $T = 422$  K 附近发现  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的  $\alpha$ - $\beta$  相变对应的吸热峰外, 未见其他吸热峰和放热峰. 这与文

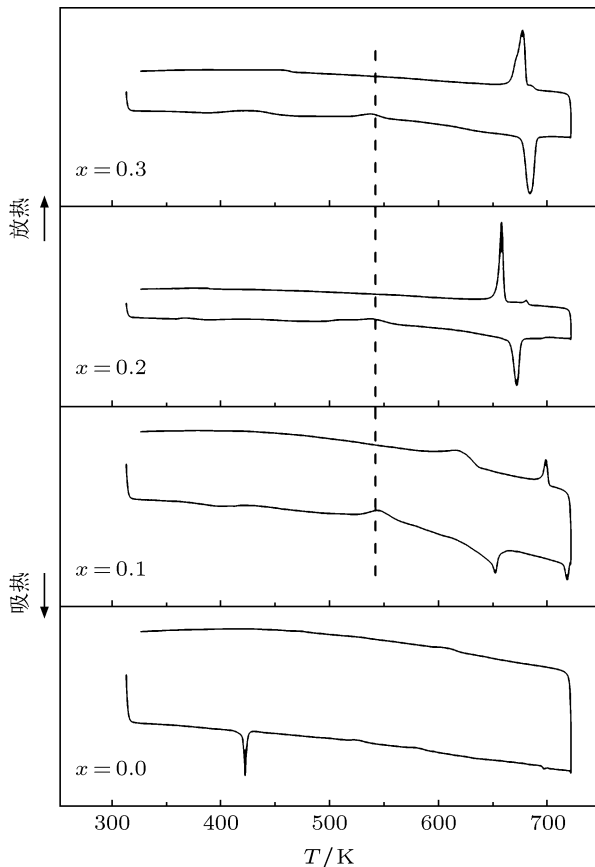


图2 熔融快淬  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的 DSC 曲线

献 [36] 报道相符, 也与 XRD 谱中观测到少量单斜结构  $\text{Ag}_2\text{Te}$  杂相的结果一致. 在降温过程中, DSC 曲线上未观测到相应的  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的  $\beta$ - $\alpha$  相变, 这可能与相变动力学有关. 虽然熔融快淬含 Cu 样品的 XRD 谱显示为单相, 但是热分析结果表明这些样品随着温度变化存在复杂的转变过程. 如图 2 的 DSC 曲线所示, 升温过程中  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  的样品都在 540 K 附近出现较平坦的放热峰, 而且此过程为不可逆转变. 我们对该不可逆转变后的样品进行了物相分析 (升温到 573 K 完成 DSC 测量, 待样品冷却后进行 XRD 测量). 如图 3(a) 所示, 除面心立方主相外, 三个样品都存在  $\text{SbTe}_7$  杂相. 一般而言, 升温测量的 DSC 曲线的放热峰对应于晶化等放热过程, 而与相分解和熔化等吸热过程无关. 根据该不可逆转变过程发生的温度和放热峰较弱且较宽的特点, 我们认为此不可逆转变是由于快淬处理导致产生少量非晶相, 在升温过程中非晶相发生晶化产生放热反应. 根据图 2 的 DSC 曲线,  $x = 0.1$  的样品随后又经历了两个类似可逆的相

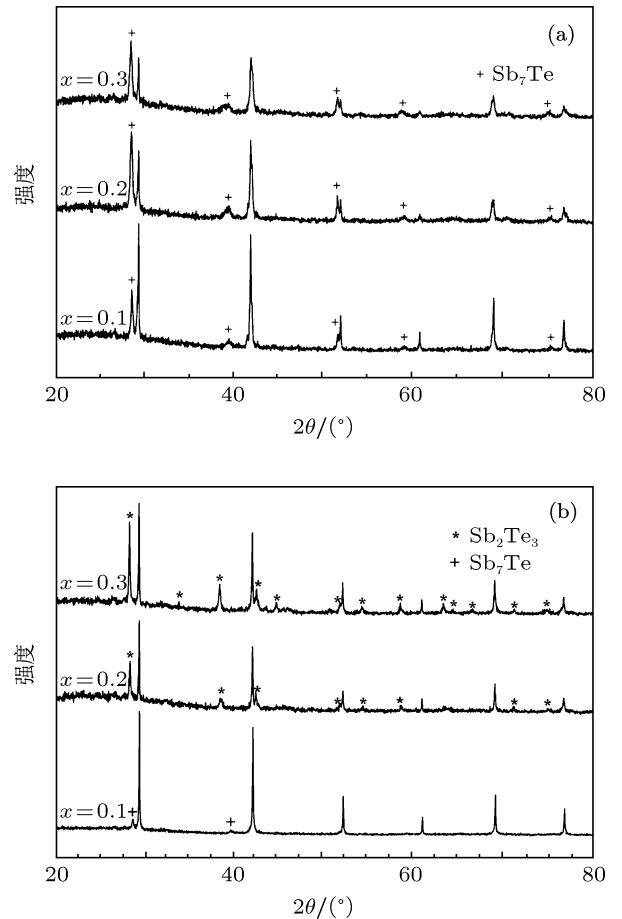


图3 当分别升温到  $T = 573, 720$  K 完成 DSC 测量后样品的 XRD 谱 (a)  $T = 573$  K; (b)  $T = 720$  K

变,  $x = 0.2, 0.3$  的样品则经历了一个似乎也是可逆的相变. 由于这些相变都类似可逆过程, 难以通过上述的物相分析方法来确定相变后产物. 又由于样品高温下发生氧化, 也难以通过原位 XRD 分析来判断. 图 3(b) 是升温到 720 K 完成 DSC 测量后样品的 XRD 谱. 从图 3(b) 可以发现:  $x = 0.1$  的样品除面心立方主相外, 还含有少量  $\text{SbTe}_7$  杂相; 而  $x = 0.2, 0.3$  的样品除了面心立方主相外, 含有较多的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  第二相, 也就是  $\text{SbTe}_7$  转变为  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . 这说明后一相变不是完全可逆的相变, 而是更加复杂. 根据我们的热分析和物相分析结果, Cu 的加入有利于抑制  $\text{Ag}_2\text{Te}$  第二相的析出, 但同时会导致快淬过程中产生少量非晶相, 这些非晶相在升温过程中发生晶化形成不稳定化合物  $\text{SbTe}_7$ , 并可能最终转变成稳定化合物  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

对于 SPS 后的样品, 我们也进行了物相分析. 如图 4 所示,  $x = 0.1$  的样品仍为单相,  $x = 0.2, 0.3$  的样品分别析出第二相  $\text{Sb}_7\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , 且随着 Cu 含量增加, 第二相衍射峰强度显著增强, 说明第二相随着 Cu 含量增加而升高. 根据上述实验结果, 我们认为低温快速 SPS 处理能够有效抑制  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  的相分解, 从而  $x = 0.1$  的样品中少量非晶相并未发生晶化, 但是过量的 Cu 替代导致样品更容易分解, 并且随着 Cu 含量增加, 第二相由  $\text{Sb}_7\text{Te}$  亚稳相转变为  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  稳定相.

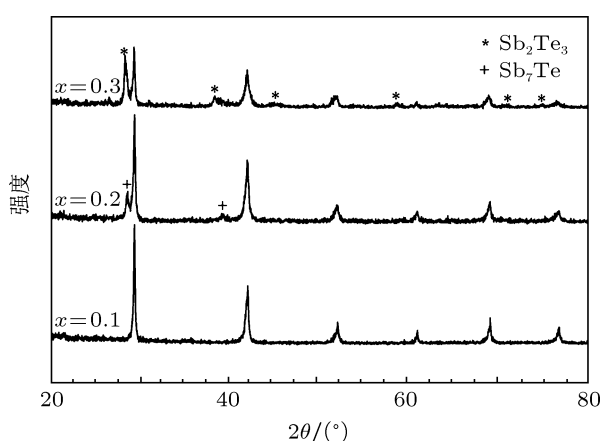


图 4 SPS 后的  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的 XRD 谱

### 3.2 电输运性能

我们对 SPS 得到的样品进行了电输运和热传导性能测试. 图 5 所示为  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化情况. 从图 5(a) 可以看出,  $x = 0.1$  的样品在室温附近的

电导率  $\sigma = 4.7 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 随着温度  $T$  的升高,  $\sigma$  逐渐减小, 当  $T > 470 \text{ K}$  后  $\sigma$  基本不变. 与未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物相比,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  单相样品的  $\sigma$  明显增大 [37]. 根据文献 [34] 报道, 利用其他元素替代 Ag 往往会导致阳离子空穴浓度增大, 从而使电导率提高, 这与我们的实验结果一致. 对于  $x = 0.2, 0.3$  的样品, 电导率  $\sigma$  提高更加显著, 而且  $x = 0.3$  的样品电导率明显高于  $x = 0.2$  的样品电导率. 原因是与这两个样品析出第二相有关.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  化合物的导电性能优于  $\text{AgSbTe}_2$ , 因此随着  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  析出相的增多, 样品的导电性能提高.

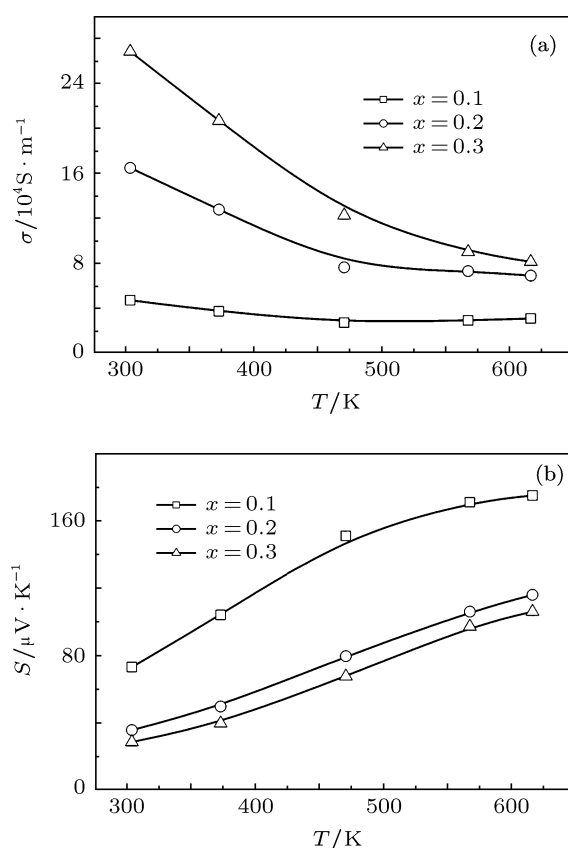


图 5  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化 (a) 电导率  $\sigma$ ; (b) Seebeck 系数  $S$

如图 5(b) 所示, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 说明样品具有 p 型半导体电输运性质. 在测量温度范围内, Seebeck 系数随着温度的升高而增大, 同时 Seebeck 系数随着 Cu 含量的增加而减小, 这和上述电导率的变化相一致. 当  $T = 620 \text{ K}$  时,  $x = 0.1$  样品的 Seebeck 系数高达  $175 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 与未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物相当. 相比于  $x = 0.1$  样品,  $x = 0.2, 0.3$  样品的 Seebeck 系数显著下降, 这

与电输运性能的变化相符,也是由于相分解造成的.样品析出第二相  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  使得化合物的金属性增强,电导率增大的同时也导致了 Seebeck 系数的降低.

从图 6 可以看出,样品的功率因子  $S^2\sigma$  随着温度的升高而增大.当  $T = 623 \text{ K}$  时,  $x = 0.1$  样品的功率因子  $S^2\sigma = 9.5 \times 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ ,与未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物的功率因子相当<sup>[37]</sup>.对于  $x = 0.2, 0.3$  的两个样品,由于相分解的原因,虽然具有非常高的电导率,但 Seebeck 系数也相应减小,所以功率因子略低于  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  单相样品的功率因子.

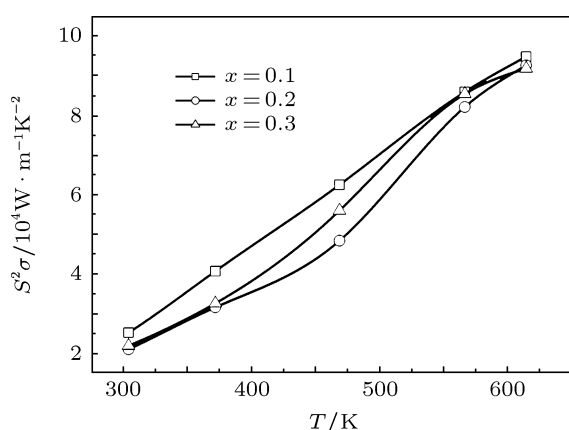


图 6  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的功率因子  $S^2\sigma$  随温度  $T$  的变化

### 3.3 热输运性能

如图 7 所示,  $x = 0.1$  样品的热导率在  $0.48\text{--}0.62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  范围内.  $x = 0.1$  样品的热导率在室温下约为  $0.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 当温度  $T$  升高到  $470 \text{ K}$  时, 热导率仅为  $0.48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 这要比文献 [23,24] 报道的未掺杂  $\text{AgSbTe}_2$  化合物的热导率明显偏低. 我们认为利用  $\text{Cu}$  替代  $\text{Ag}$ , 产生所谓的“合金化效应”, 进一步增强了声子散射, 从

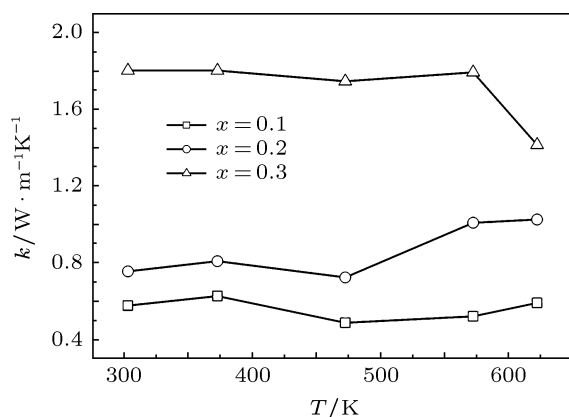


图 7  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的热导率  $k$  随温度  $T$  的变化

而有效降低了样品的热导率. 而  $x = 0.2, 0.3$  的样品由于 SPS 过程中析出  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  杂相, 使得电导率大幅度升高, 造成载流子热导率增大, 从而导致总热导率也相应增大. 由于  $x = 0.3$  样品析出  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  第二相更多, 因此热导率也明显更大.

### 3.4 热电优值

图 8 所示为  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的热电优值  $ZT$  随温度  $T$  的变化. 从图 8 可以看出: 室温下样品的  $ZT$  值较低, 随着温度  $T$  的升高,  $ZT$  值逐渐增大. 当温度升高到  $T = 620 \text{ K}$  时,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  样品的  $ZT$  值约为 1.0. 尽管  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  的  $ZT$  值比文献 [38,39] 报道的未掺杂  $\text{AgSbTe}_2$  的  $ZT$  值略低 (未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物约在  $600 \text{ K}$  时  $ZT$  值达到最大值 (1.2)<sup>[38,39]</sup>), 但是未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  化合物通常都不是单相, 而是含有  $\text{Ag}_2\text{Te}$  杂相. 由于  $\text{Ag}_2\text{Te}$  在  $420 \text{ K}$  左右发生  $\alpha$ - $\beta$  相变, 对于材料的实际应用非常不利. 我们用  $\text{Cu}$  取代  $\text{Ag}$ , 抑制了  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的析出. 根据热分析结果, 样品至少在  $540 \text{ K}$  以下的温度不会发生任何相变或分解反应, 且  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  在  $540 \text{ K}$  时的  $ZT$  值仍能达到 0.8 以上, 表现出较好的中低温热电性能. 由于 SPS 快速处理和  $\text{Cu}$  的加入,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  可以在较低温度下稳定存在, 可望在中低温发电等领域实现应用.

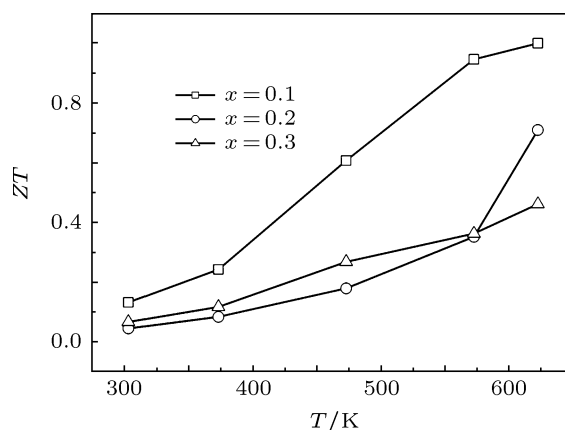


图 8  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品的热电优值  $ZT$  随温度  $T$  的变化

## 4 结论

本文研究了  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 样品的相稳定性、晶体结构和热电性能. 在熔融快淬条件下,  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  样品能够形成具

有 NaCl 型结构的固溶体. XRD 及热分析结果说明, Cu 的加入能够有效抑制  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的析出, 但同时会在快淬样品中产生少量非晶相. 随着温度的升高, 非晶相发生晶化, 生成  $\text{Sb}_7\text{Te}$  亚稳相, 并在经历复杂的热力学变化后形成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  稳定相. 然而在低温 SPS 快速处理条件下, 尽管  $x = 0.2, 0.3$  的样品分别析出第二相  $\text{Sb}_7\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , 但是  $x = 0.1$  样品仍为面心立方结构的单相样品. 说明在 SPS 快速处理情况下加入少量 Cu 元素有利于稳定室温亚稳相化合物  $\text{AgSbTe}_2$ , 同时过量的 Cu 替代反而导致样品在低温下发生分解反应. 由于析出导电

性能更好的第二相,  $x = 0.2, 0.3$  样品电导率增大, Seebeck 系数减小, 热导率相应升高, 综合热电性能降低. 对于  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  单相样品, Cu 替代 Ag 导致电导率增大, Seebeck 系数减小, 其功率因子与  $\text{AgSbTe}_2$  的功率因子相当. 由于 Cu 元素替代的合金化效应, 增强了  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  化合物的声子散射, 有效降低了样品的热导率. 当温度为 620 K 时,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  化合物的  $ZT$  值约为 1.0, 表现出优异的中温热电性能, 可望在中温发电等领域实现应用.

- [1] Tritt T M 1999 *Science* **283** 804
- [2] Rowe D M 2005 *CRC Handbook of Thermoelectric Materials* (New York: CRC Press)
- [3] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A, Schujman S B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [4] Vining C B 2008 *Nat. Mater.* **7** 765
- [5] Saramat A, Svensson G, Palmqvist A E C, Stiewe C, Mueller E, Platzek D, Williams S G K, Rowe D M, Bryan J D, Stucky G D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023708
- [6] Kim J H, Okamoto N L, Kishida K, Tanaka K, Inui H 2006 *Acta Mater.* **54** 2057
- [7] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T, Tritt T M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1855
- [8] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V, Thompson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [9] Tanga X, Zhang Q, Chen L, Goto T, Hirai T 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093712
- [10] Puyet M, Dauscher A, Lenoir B, Dehmas M, Stiewe C, Müller E, Hejtmanek J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 083712
- [11] Brown S R, Kauzlarich S M, Gascoin F, Snyder G J 2006 *Chem. Mater.* **18** 1873
- [12] Fisher I R, Bud'ko S L, Song C, Canfield P C, Ozawa T C, Kauzlarich S M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1120
- [13] Akrap A, Barišić N, Forro L, Mandrus D, Sales B C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085203
- [14] Sales B C 2002 *Science* **295** 1248
- [15] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [16] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J K, Goddard W A III, Heath J R 2007 *Nature* **451** 168
- [17] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597
- [18] Hsu K F, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck J S, Uher C 2004 *Science* **303** 818
- [19] Bilc D, Mahanti S D, Quarez E, Hsu K F, Pcionek R, Kanatzidis M G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 146403
- [20] Rosi F D, Dismukes J P, Hockings E F 1960 *Electr. Eng.* **79** 450
- [21] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 035901
- [22] Hockings E F 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **10** 341
- [23] Ma H A, Su T C, Zhu P W, Guo J G, Jia X P 2008 *J. Alloys Compd.* **454** 415
- [24] Wang H, Li J F, Nan C W, Zhou M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092104
- [25] Majer R G 1963 *Z. Metall.* **54** 311
- [26] Marin R M, Brun G, Tedenac J C 1985 *J. Mater. Sci.* **20** 730
- [27] Matsushita H, Hagiwara E, Katsui A 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 6299
- [28] McHugh J P, Tiller W A, Hasztko S E, Wernick J H 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 1785
- [29] Ye L H, Hoang K, Freeman A J, Mahanti S D, He J, Tritt T M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245203
- [30] Yang S H, Zhu T J, Sun T, He J, Zhang S N, Zhao X B 2008 *Nanotechnology* **9** 245707
- [31] Wojciechowski K T, Schmidt M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184202
- [32] Petzow G, Effenberg G 1988 *Ternary Alloys* **2** 554
- [33] Ayraltmarin R M, Brun G, Maurin M, Tedenac J C 1990 *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** 747
- [34] Du L B, Li H, Tang X F 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 2039
- [35] Zhang S N, Jing G Y, Zhu T J, Zhao X B, Yang S H 2011 *Int. J. Min. Met. Mater.* **18** 352
- [36] Ragimov S S, Aliev S A 2007 *Inorg. Mater.* **43** 1184
- [37] Wang H, Li J F, Zou M M, Sui T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 202106
- [38] Du B L, Han L, Xu J J, Tang X F, Uher C 2010 *Chem. Mater.* **22** 5521
- [39] Du B, Xu J, Zhang W, Tang X 2011 *J. Electron. Mater.* **40** 1249

# Phase stability, crystal structure and thermoelectric properties of Cu doped $\text{AgSbTe}_2$ \*

Zhang He<sup>1)2)</sup> Luo Jun<sup>2)†</sup> Zhu Hang-Tian<sup>1)2)</sup> Liu Quan-Lin<sup>1)</sup>  
Liang Jing-Kui<sup>2)</sup> Rao Guang-Hui<sup>2)</sup>

1) (State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, School of Materials Science and Engineering,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 22 July 2011; revised manuscript received 13 December 2011)

## Abstract

$\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_2$  samples with  $x = 0\text{--}0.3$  are prepared by a combined process of melt-quenching and spark plasma sintering (SPS). X-ray powder diffraction (XRD) analysis indicates that single phase samples with the NaCl-type structure are obtained for the Cu-doped samples before SPS treatment, whereas a small quantity of  $\text{Ag}_2\text{Te}$  impurities coexist with the main cubic phase for the sample without Cu. According to our thermoanalysis and XRD results, the substitution of Cu for Ag can effectively prevent the precipitation of  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , but this also leads to the presence of a minor amorphous phase in the melt-quenched sample. The amorphous phase crystallizes into  $\text{Sb}_7\text{Te}$  metastable phase at about 540 K, which finally transforms into the stable  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  compound. After the SPS treatment of the melt-quenched sample, the sample with  $x = 0.1$  remains a single phase with the face-centered-cubic crystal structure, while  $\text{Sb}_7\text{Te}$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  are precipitated as the second phases for the samples with  $x = 0.2$  and  $0.3$ , respectively. The electrical conductivity increases and the Seebeck coefficient decreases with the addition of Cu due to the existence of the second phase in the samples with  $x = 0.2$  and  $0.3$ . Accordingly, thermal conductivities also increase with the addition of Cu, leading to the reduced thermoelectric performance of the  $x = 0.2$  and  $0.3$  samples. For the sample with  $x = 0.1$ , its power factor is comparable to that of the literature reported  $\text{AgSbTe}_2$  compound. As a result of so-called alloying effect, the phonon scattering effect is enhanced due to the partial replacement of Ag by Cu, leading to the reduced thermal conductivity of the  $x = 0.1$  sample. Therefore, the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbTe}_2$  sample exhibits the promising thermoelectric performance and a dimensionless thermoelectric figure of merit ( $ZT$ ) value of 1 is achieved at 620 K.

**Keywords:**  $\text{AgSbTe}_2$ , phase stability, crystal structure, thermoelectric properties

**PACS:** 61.05.cp, 64.60.My, 73.50.Lw

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11144002), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB925003), and the Major Program of Science and Technology Research of Ministry of Education, China (Grant No. 309006).

† E-mail: jluo@aphy.iphy.ac.cn