

热压制备  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  合金的热电性能霍凤萍 吴荣归 徐桂英<sup>†</sup> 牛四通

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京市新能源材料重点实验室, 北京 100083)

(2011年5月13日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

以 Pb 粉、Te 粉、Ag 粉、Ge 粉为原材料, 在真空气氛下合成  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  ( $x = 80-90$ ) (TAGS- $x$ ) 合金热电材料, X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 热压烧结后合金具有低温菱形结构. 通过热压烧结法将 TAGS 粉末制备成块体材料, 运用 XRD 和扫描电子显微镜对材料的物相成分、晶体结构和形貌进行了表征. 采用直流四探针法测定样品的电导率, 当样品两端的温差为  $1-4\text{ }^\circ\text{C}$  的情况下测量 Seebeck 系数. 通过材料热电性能测试, 研究了  $30-500\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内不同组分样品性能参数的变化. 结果表明, 所制备的 TAGS 热电材料具有纳米结构, 其性能随着组分的变化而变化, TAGS-80 具有较好的热电性能, 在  $530\text{ }^\circ\text{C}$  时具有最高热电优值 ( $ZT = 1.80$ ).

**关键词:** 热电材料,  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  合金, 热压, 热电性能

**PACS:** 72.15.Jf, 84.60.Rb, 81.20.Ev

## 1 引言

近几年, 随着能源危机和环境问题的日益严峻, 热电材料作为一种无污染的绿色能源材料, 已越来越多地引起人们的关注. 热电材料是一种利用热电效应实现热能和电能直接转换的功能材料. 它们在发电、制冷、恒温控制和温度测量等领域都有重要的应用<sup>[1,2]</sup>. 提高材料热电性能是热电领域研究的热点. 材料的热电性能主要由无量纲性能指数, 即热电优值  $ZT$  进行表征 ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  是 Seebeck 系数,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率,  $T$  是绝对温度)<sup>[3]</sup>.  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  (TAGS) 合金, 通常用 TAGS- $x$  来表示, 这是一种可应用于  $400-900\text{ K}$  的 p 型中温热电材料. 由于 p 型 PbTe 材料存在一些不足之处 (如高温失稳、机械性能差和转换效率低等), 因此可用 TAGS 材料来代替 p 型 PbTe. 作为优良的 p 型中温热电材料, 从 20 世纪 60 年代初开始, TAGS 在热电能量转换的应用方面就引起了人们的广泛兴趣. Rosi 等<sup>[4]</sup> 发现  $\text{AgSbTe}_2$  具有很高的态密度, 从而具有大的 Seebeck 系数. 在随后的研究中, 人们试图通过固溶合金化来降低

材料的热导率, 又发现了另外两个很有潜力的赝二元热电材料体系  $(\text{AgSbTe}_2)-(\text{GeTe})$  和  $(\text{AgSbTe}_2)-(\text{PbTe})$ . 对于 TAGS 体系热电材料, 由于当 GeTe 含量  $x$  介于 0.75 与 0.90 之间时, 存在常温菱方结构向高温立方结构转变的现象, 这种现象被认为会影响材料的稳定性. 然而, 文献 [4] 指出当 GeTe 含量  $x = 0.90$ ,  $T = 377\text{ }^\circ\text{C}$  时, TAGS 材料的热电优值  $ZT \approx 1$ , 高 GeTe 含量 TAGS 材料的研究引起了人们的关注. Skrabek 和 Trimmer<sup>[5]</sup> 研究了不同  $x$  值时 TAGS 材料的热电性能, 发现当  $x = 0.8, 0.85$  时热导率出现突降, 但是相应的电导率和 Seebeck 系数却没有发生突变, 在  $750\text{ K}$  时,  $ZT$  值分别为 1.4 和 1.5. 但是, 由于 TAGS-80 的机械性能较差, 因而人们选择使用 TAGS-85. 20 世纪 70 年代, 美国国家航空航天局就利用 TAGS 材料作为 p 型温差电元件制作深空探测用同位素温差电池. TAGS- $x$  不容易通过普通的掺杂技术来获得优越的热电性能, 研究结果表明<sup>[6]</sup>, 通过掺杂各种元素, 或过量 Te 或 Te 不足都不能显著提高或降低其热电性能, 这同时也使得其性能不易受环境影响而衰减. 杨胜辉等<sup>[7]</sup> 研究了采用快速凝固法

<sup>†</sup> E-mail: xugy@mater.ustb.edu.cn

制备的  $(\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te})_x-(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ , 结果表明功率因子反而比不掺 Sn 的样品要小. Zhang 等<sup>[8]</sup> 通过机械合金化制备纳米结构的  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$ , 采用通过放电等离子快速烧结法进行烧结, 研究发现机械合金化过程中的气氛条件直接影响其热电性能, 并且材料的热电性能并没有获得明显的改善. 崔教林等<sup>[9]</sup> 采用放电等离子快速烧结法研究了  $(\text{Ag}_{36.5}\text{Sb}_{55.8}\text{Te}_{200})_{97.5}-(\text{GeTe})_{2.5}$  在 45—278 °C 温度范围内的热电特性, 发现由于纯  $\text{AgSbTe}_2$  颗粒的存在大大降低了材料的热导率, 在 45—278 °C 的范围内材料的热导率维持在 0.8 W/mK 左右, 并在 278 °C 时获得最高热电优值为 0.69, 其性能较  $\text{Ag}_{36.5}\text{Sb}_{55.8}\text{Te}_{200}$  有所提高. 而杨胜辉<sup>[10]</sup> 等采用热压烧结法研究了  $(\text{Ag}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_{3-y})_{20}-(\text{GeTe})_{80}$  ( $y = 0.6-1.4$ ) 的显微结构和热电特性, 通过透射电子显微镜 (TEM) 分析发现存在孪晶、低角度晶界以及带有双原子间隙的纳米结构, 这些都能有效地增加散射, 从而大大降低了其热导率, 在 30—500 °C 的温度范围内各样品热导的最大值在 1.62 W/mK 左右, 进一步提高了其热电性能, 在  $y = 0.8$ , 450 °C 时获得最高热电优值为 1.51 的高热电性能. 本实验采用真空合成、热压烧结法制备 TAGS 热电材料, 系统研究了  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  ( $x = 80-90$ ) 的显微结构和热电性能, 得到了与以往报道不同的研究结果.

## 2 实验

TAGS 的制备分为两个步骤, 首先采用高纯 Ag, Sb, Te 和 Ge 金属粉, 按照化学计量比配料, 将配好的料在玛瑙研钵中混合均匀后在真空下合成 TAGS. 然后将合成后的块体材料在 Ar 气氛下破碎成粉, 在温度为 550 °C、压力为 25 MPa 的 Ar 气氛下热压烧结 2 h, 然后随炉快速冷却.

电导率  $\sigma$  用标准四探针法在真空下测定. 在温差  $\Delta T$  为 1—4 °C 下, 测定样品的温差热电动势  $\Delta E$ , 根据  $\Delta E-\Delta T$  关系曲线的斜率确定 Seebeck 系数  $\alpha$ . 样品的质量定压比热容  $c_p$  用差热法测定, 热扩散系数  $\lambda$  用激光微扰法于真空下测定. 根据实测的质量定压比热容  $c_p$ , 扩散系数  $\lambda$  及密度  $d$ , 用公式  $\kappa = c_p \lambda d$  计算得到热导率  $\kappa$ . 根据

公式  $\kappa_e = L\sigma T$  (其中  $L$  是洛伦兹常数) 计算材料的电子热导率  $\kappa_e$ , 再利用  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$  求得材料的声子热导率  $\kappa_{ph}$ .

## 3 结果及讨论

### 3.1 物相与形貌分析

图 1 是热压烧结后块体材料样品 TAGS-80 的 XRD 谱. 由图 1 可以看出, 其晶化程度较高, 合成比较良好. 与 PDF 标准卡片比对发现, 样品与 GeTe 的各个峰位置十分接近, 同属菱形晶系. 衍射峰位置有所偏离是因为 Ag, Sb 的加入取代了部分 Ge 的位置, 发生了晶格畸变, 但晶体结构类型并没有改变. 图 1 中标出了样品 TAGS-80 的主要衍射峰的晶面指数, 它们所对应的  $2\theta$  角与 JCPDS 标准卡 85-0349 给出的衍射角基本重合, 但有些非常细小的杂峰, 可能是由成分偏析造成. 从图 1 还可以看出, 衍射峰的峰型较宽, 说明组成晶粒比较细小.

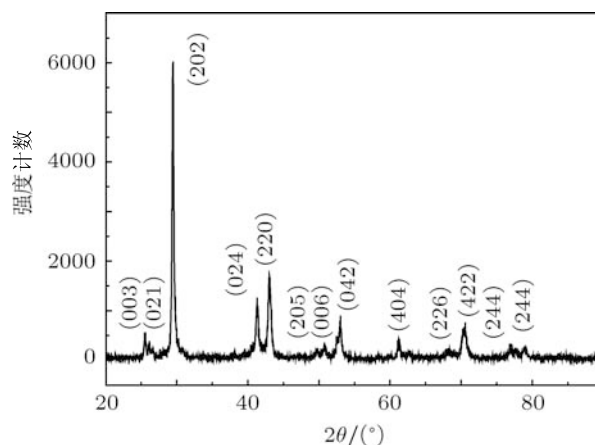


图 1 热压烧结后样品 TAGS-80 的 XRD 谱

图 2 所示为样品 TAGS-80 和样品 TAGS-85 断面形貌的 SEM 照片. 从图 2 可以看出, 样品断面呈现层状和阶梯状, 具有很好的层状晶体结构, 气孔较少, 样品致密, 同时在片层状晶粒间还夹杂着大量的细小晶粒, 尺寸为纳米级或微米级. 此外还可看到, 两种样品中均有颜色较深的层状结构 (A 区) 和颜色较浅的灰白色不规则晶粒 (B 区) 组成. 用能量色散谱仪 (EDS) 对 A 区和 B 区成分及其含量进行能谱分析, 结果列于表 1. 从表 1 可知, A 区中 GeTe 含量明显高于 B 区, A 区对应的  $x$  值分别是 88 和 79, 即 A 区高于原始配比  $x = 85$ , 而 B 区

低于原始配比. 此外, *B* 区中的 Te 和 Ag 的含量也明显高于 *A* 区, 说明样品的微观成分分布不均匀, 即存在成分偏析现象, 这与 XRD 的分析结果一致.

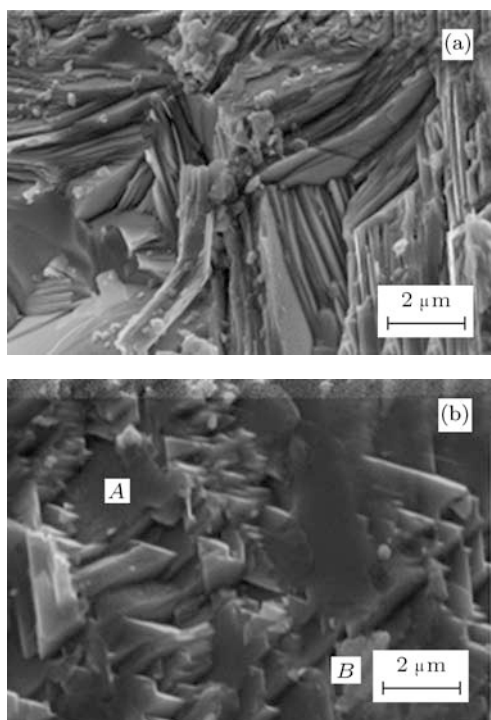


图2 样品 TAGS-80 和样品 TAGS-85 的断口 SEM 照片 (a) 样品 TAGS-80; (b) 样品 TAGS-85

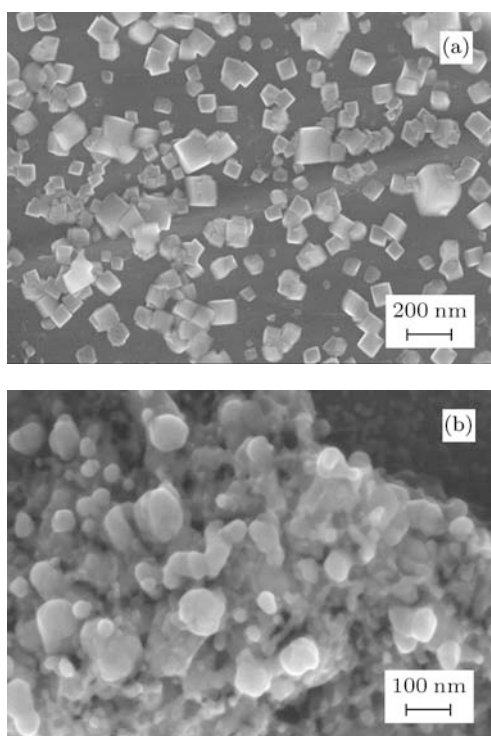


图3 样品 TAGS-80 和样品 TAGS-85 的 FE-SEM 照片 (a) 样品 TAGS-80; (b) 样品 TAGS-85

表1 EDS 计算得到 *A* 区和 *B* 区各成分的含量

	Te	Ag	Ge	Sb	<i>x</i>
<i>A</i> 区	52.85	4.13	37.62	5.40	88
<i>B</i> 区	49.36	5.23	34.34	11.07	79

图3 所示为样品 TAGS-80 和样品 TAGS-85 的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 照片. 从图3 可以看出, 样品 TAGS-80 由规则正方形的 200 nm 以下的小晶粒组成, 样品 TAGS-85 由 100 nm 以下的近似球形的纳米晶粒组成, 两者晶粒的形貌虽不尽相同但都为纳米尺寸, 即本实验条件下制备得到的样品均具有纳米结构, 这一结果与上述宽化 XRD 谱的结果一致.

### 3.2 热电性能分析

图4 所示为不同组分的 TAGS 样品的电导率  $\sigma$ 、Seebeck 系数  $\alpha$  和功率因子随温度  $T$  的变化曲线, 图4(a) 和 (b) 同时还给出了文献 [10] 得到的样品 TAGS-80 的电导率  $\sigma$ 、Seebeck 系数  $\alpha$  随温度  $T$  的变化曲线.

从图4(a) 可以看出: 不同组分样品的电导率明显高于文献 [10] 的结果, 电导率  $\sigma$  均随着温度  $T$  的升高而先降低, 当超过中间温区的一定值时电导率  $\sigma$  开始略有升高, 之后再继续降低; 而且随  $(\text{AgSbTe})_{100-x}-(\text{GeTe})_x$  中  $x$  值的增大, 在中间温区升高的幅度增大, 在  $x = 83$  时增加的幅度最大, 并且开始升高的温度随  $x$  值的增加呈减小的趋势. 首先, 上述现象说明 TAGS 体系材料为强简并半导体. 其次, 根据电导率公式  $\sigma = ne\mu$  (其中  $n$  是载流子浓度,  $e$  和  $\mu$  分别是电子电量和载流子迁移率) 可知,  $n$  和  $\mu$  的变化会影响电导率  $\sigma$ . 由此可知, 在较低温度段随温度升高, 晶格中缺陷、晶格振动以及载流子相互作用对载流子散射明显增强, 使材料的载流子迁移率下降, 而本征激发前载流子浓度几乎不变, 从而造成电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的升高而下降. 因为随 GeTe 含量的增加, 样品的电导率表现出先增加后下降的变化趋势, 并且所有样品的电导率都比  $x = 80$  时高, 说明随  $x$  值的增大, 样品的载流子浓度升高, 即 GeTe 的加入有利于提高 TAGS 的载流子浓度. 当温度超过中间温区 (250—300 °C) 的一定值时, 各样品的电导率略有升高, 表现出半导体本征激发后载流子浓度  $n$  开始增加的效果, 但随

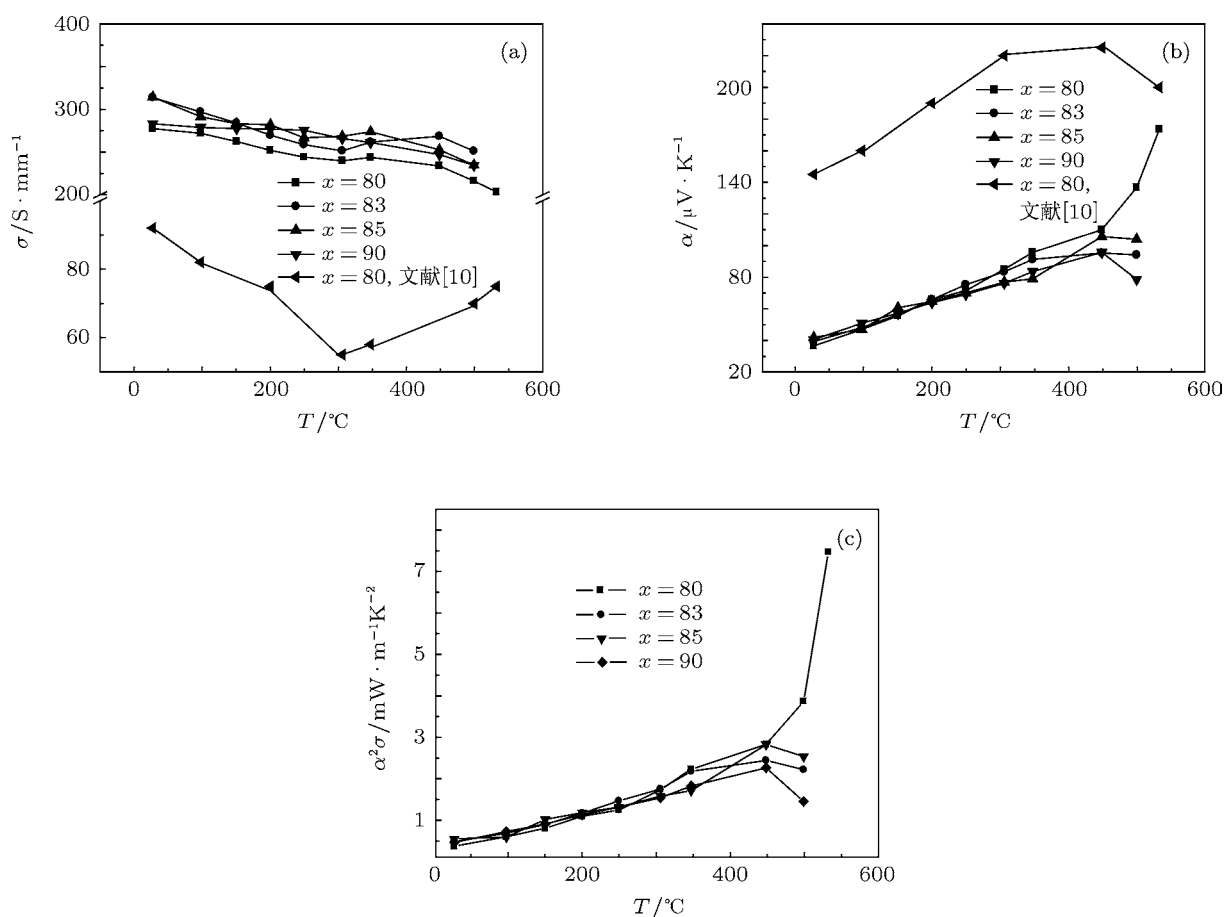


图4 不同组分样品的电导率 $\sigma$ 、Seebeck系数 $\alpha$ 和功率因子 $\alpha^2\sigma$ 随温度 $T$ 的变化 (a) 电导率 $\sigma$ ; (b) Seebeck系数 $\alpha$ ; (c) 功率因子 $\alpha^2\sigma$

温度继续升高, 在 350 $^{\circ}$ C 左右样品的电导率又重新开始下降. 根据文献 [11] 可知, 样品 TAGS-85 在温度为 250—300 $^{\circ}$ C 时发生晶格转变, 电导率升高. 可是本文的研究结果却表明, 各组成样品在 250—350 $^{\circ}$ C 之间都发生了不同程度的晶格转变, 而且晶格转变发生在一定温度范围内, 而不是在某一特定温度. 原因之一是各样品的成分分布不均匀, 即各样品中都含有数量不等的 TAGS-85 成分, 从而造成不同组成的 TAGS 都有发生晶格转变的特征. 另一个原因是发生晶格转变需要足够的能量和时间, 因此在升/恒温测试这一非平衡状态下进行的晶格转变必然将在一定的温度范围内才能完成.

从图 4(b) 可以看出, 各样品的 Seebeck 系数  $\alpha$  明显低于文献 [10] 的实验值, 均随温度  $T$  的升高而增大, 而且数值十分相近. 这是由于随温度升高, 晶体的晶格振动加剧, 增大了载流子之间和晶格对载

流子的散射概率. 因为根据 Yuefei<sup>[12]</sup> 的理论, 半导体材料的 Seebeck 系数  $\alpha$  与其散射因子  $r$  和载流子浓度  $n$  之间的关系可近似地表示为

$$\alpha \approx r + \ln \frac{1}{n}, \quad (1)$$

即 Seebeck 系数  $\alpha$  与散射因子  $r$  成正比, 与载流子浓度  $n$  成反比. 因此与电导率的变化规律相对应, 在  $T = 250$ —300 $^{\circ}$ C 温区, 样品的 Seebeck 系数之间的差距变大, 其中样品 TAGS-80 的 Seebeck 系数随温度  $T$  的升高增加最快, 随  $x$  值增大, Seebeck 系数  $\alpha$  随温度  $T$  的增加幅度变小, 导致随 GeTe 含量  $x$  的增加样品的 Seebeck 系数呈现略有变小的趋势. 在本文实验所测试的最高温度处, 样品 TAGS-80 的 Seebeck 系数最高为 180  $\mu$ V/K.

从图 4(c) 可以看出, 功率因子  $\alpha^2\sigma$  随温度  $T$  的升高而增大, 在  $T = 30$ —300 $^{\circ}$ C 温区内, 随温度  $T$

的升高  $\alpha^2\sigma$  变化缓慢, 在  $T > 300^\circ\text{C}$  后, 变化较为明显, 在  $T = 450^\circ\text{C}$  时, 样品 TAGS-85 的功率因子达到最高值  $2.81 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ . 样品 TAGS-80 的功率因子  $\alpha^2\sigma$  的变化趋势不同于其他组分, 在  $350^\circ\text{C}$  后变化显著, 在  $530^\circ\text{C}$  时达到最大值, 最大功率因子为  $6.11 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ .

### 3.3 热导率

热传导过程是材料内部的能量传输过程, 但能量传输并不是沿着一条直线从物体的一端传到另一端, 而是采用扩散的形式, 在传输过程中会与直线方向有所偏离 [13].

热电材料的热导率  $\kappa$  主要通过电子运动 (电子热导率  $\kappa_e$ ) 和声子运动 (晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$ ) 两部分组成, 即  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}$ . 材料的电子热导率可以通过下列 Wiedemann-Franz 定律得到:

$$\kappa_e = L\sigma T. \quad (2)$$

对于简并半导体材料, 洛伦兹常数  $L = 2.00 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ . 因此, 根据所测算的电导率和热导率可以分别求出样品的总热导率、电子热导率和声子热导率. 图 5 给出了样品 TAGS-80 的各项热导率随温度的变化关系.

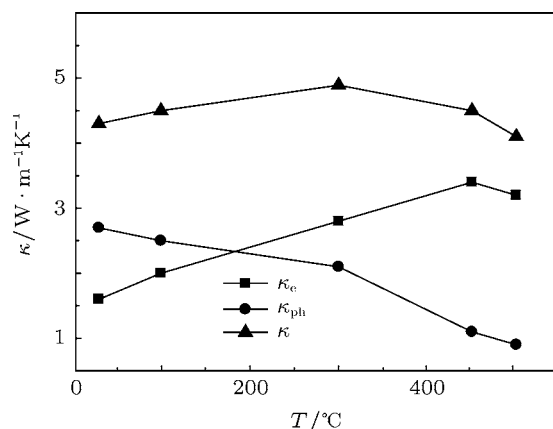


图 5 样品 TAGS-80 的热导率  $\kappa$  随温度  $T$  的变化

从图 5 可以看出, 热压烧结法制备的样品 TAGS-80 虽然具有纳米结构, 但材料的热导率仍然很高, 总热导在  $4.1\text{--}4.89 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  之间, 远高于文献 [8, 9] 的实验结果 ( $1.2\text{--}1.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ), 在低温下其主要由声子热导率组成, 随温度升高电子热导率逐渐占支配地位. 其原因是随温度升高在本征激发的作用下载流子浓度升高, 而声子热导率尤其

在  $300^\circ\text{C}$  之后迅速下降, 下降的原因是随温度升高晶格散射增强, 并且在  $300^\circ\text{C}$  左右材料发生晶格转变导致晶格散射格外增大, 从而导致声子热导率快速下降 [11]. 热电材料因具有较低的热导率, 才能最终提高其  $ZT$  值, 在载流子 (电子、空穴) 浓度较低时, 热电材料的电子热导率也相应较低, 因此电子热导率在总的热导率中所占份额不大, 材料中热传导的绝大部分是声子的贡献, 亦即晶格振动对热传导起主要作用. 本文的研究结果说明, 所研究的 TAGS 样品尽管拥有纳米结构、有晶格转变发生, 但是高的载流子浓度仍然会大大限制材料热导率的降低.

### 3.4 热电优值 $ZT$

根据热电优值公式  $ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$ , 计算出样品 TAGS-80 各温度下的  $ZT$  值. 图 6 给出了其  $ZT$  值随温度  $T$  的变化关系. 从图 6 可以看出, 随温度的升高  $ZT$  值在  $400^\circ\text{C}$  之前一直在缓慢升高, 在  $T > 450^\circ\text{C}$  之后  $ZT$  值迅速升高, 在  $T = 530^\circ\text{C}$  时达到最高值 ( $ZT = 1.80$ ). 这是已有报道的最高值.

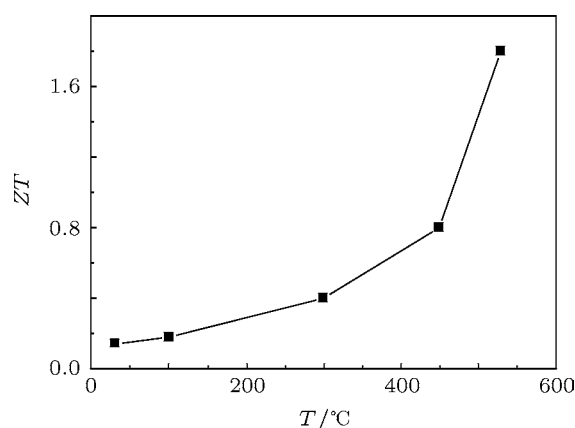


图 6 样品 TAGS-80 的热电优值  $ZT$  随温度  $T$  的变化

## 4 结论

采用真空固相合成、热压烧结法制备得到了  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$  ( $x = 80\text{--}90$ ) 热电材料, 系统研究了该材料的显微结构和热电性能. 热压烧结后形成致密度较高的纳米层状结构的 TAGS 块体材料. 各组成样品的电导率和 Seebeck 系数

在 250—350 °C 的温度范围内都发生了不同程度的突变, 在烧结温度为 500 °C 的条件下, 具有较好的热电性能, 在  $T = 530$  °C 时, 样品 TAGS-80 的功率因子最大, 为  $6.11 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ . 样品 TAGS-80

的  $ZT$  值一直随温度的升高而升高, 在测试的最高温度  $T = 530$  °C 时具有最高的  $ZT$  值 (1.80). 当然, 材料在此温度范围的机械性能及其应用前景有待进一步探讨.

- 
- [1] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2003 *Int. Mater. Rev.* **48** 45
- [2] Goldsmid H J 1986 *Electronic Refrigeration* (London: Pion) p10
- [3] Rowe D M 1996 *Conversion and Application of Thermoelectric Material* (Beijing: Weapon Industry Press) pp2, 19 (in Chinese) [Rowe D M 1996 温差电转换及其应用 (中译本)(北京: 兵器工业出版社) 第 2,19 页]
- [4] Rosi F D, Dismukes J P, Hockings E F 1960 *Electr. Eng.* **79** 450
- [5] Skrabek E, Trimmer D 1976 *U. S. Patent* 3945855
- [6] Skrabek E A 1974 *Am. Soc. Mech. Eng.* **33** 160
- [7] Yang S H, Zhu T J, Zhao X B 2007 *Func. Mater.* **38** 1365 (in Chinese) [杨胜辉, 朱铁军, 赵新兵 2007 功能材料 **38** 1365]
- [8] Zhang S N, He J, Ji X H 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1142
- [9] Cui J L, Fu H, Yan Y M 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1493
- [10] Yang S H, Zhu T J 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 2127
- [11] Cook B A, Wu X Z 2007 *J. Mater. Lett.* **42** 7643
- [12] Yuefei A Φ 1958 *Thermoelectric Dipole of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p28 (in Chinese) [约飞 A Φ 1958 半导体温差电偶 (中译本)(北京: 科学出版社) 第 28 页]
- [13] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2005 *Physiol of Semiconductor* (6th ed) (Beijing: Electronic Industry Press) p372 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2005 半导体物理学 (第 6 版) (北京: 电子工业出版社) 第 372 页]

# Thermoelectric properties of $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$ fabricated by hot pressing method

Huo Feng-Ping Wu Rong-Gui Xu Gui-Ying<sup>†</sup> Niu Si-Tong

(Key Laboratory of New Energy Materials of Beijing, School of Material Science and Engineering,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 13 May 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

## Abstract

Using pure metal Ag, Te, Ge and Sb powders as raw materials,  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$  ( $x = 80-90$ ) (TAGS) are synthesized by vacuum reaction. X-ray diffraction (XRD) analysis results show that after sintering the alloys each have a rhombohedral structure. TAGS power is sintered by hot pressing method. Their phase compositions, crystal structures and morphologies are characterized by XRD and scanning electron microscope analysis methods. Their electric conductivities are measured by direct current method. Their Seebeck coefficients are measured when a temperature difference ( $\Delta T = 1-4$  °C) is applied along two ends of sample. Through testing the thermoelectric properties of materials, the variations of different performance parameters of the sample are investigated in a temperature range of 30—500 °C. The results show that the sample is nano crystals is its thermoelectric properties change as the composition changes. We can see that TAGS-80 has a good thermal performance, with  $ZT_{\text{max}} = 1.8$  at 530 °C.

**Keywords:** thermoelectric material, alloy of  $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$ , hot pressing, thermoelectric properties

**PACS:** 72.15.Jf, 84.60.Rb, 81.20.Ev

<sup>†</sup> E-mail: xugy@mater.ustb.edu.cn