

Ag₂Te 掺杂对 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 块状合金热电性能的影响

沈俊杰, 朱铁军, 蔚 翠, 杨胜辉, 赵新兵

(浙江大学 材料系 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 采用真空熔炼、机械球磨及放电等离子烧结技术 (SPS) 制备得到了 (Ag₂Te)_x(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{1-x} ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) 系列样品, 性能测试表明, Ag₂Te 的掺入可以显著改变材料的热电性能变化趋势, 掺杂样品在温度为 450~550 K 范围内具有较未掺杂样品更优的热电性能. 适当量的 Ag₂Te 掺入能够有效地提高材料的声子散射, 降低材料的热导率. 在测试温度范围内, (Ag₂Te)_{0.05}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{0.95} 具有最低的晶格热导, 室温至 575 K 范围内保持在 0.2~0.3 W/(m·K) 之间, 在 575 K 时, (Ag₂Te)_{0.05}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{0.95} 试样具有最大热电优值 $ZT=0.84$, 相较于未掺杂样品提高了约 20%.

关 键 词: 铋碲合金; 晶格热导率; 热电材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Influence of Ag₂Te Doping on the Thermoelectric Properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Bulk Alloys

SHEN Jun-Jie, ZHU Tie-Jun, YU Cui, YANG Sheng-Hui, ZHAO Xin-Bing

(State key laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: (Ag₂Te)_x(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{1-x} ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) alloys were synthesized by “Melting-Ball Milling-Spark Plasma Sintering” method. Transport properties measurements indicate that the Ag₂Te-doping can affect the temperature dependence of thermoelectric properties of the samples significantly. Samples with Ag₂Te-doping have better thermoelectric performances in the temperature range from 450 K to 550 K. Appropriate amount of Ag₂Te can enhance the phonon scattering of the alloys effectively, which lead to the lower thermal conductivities for these samples. Over the entire temperature range, sample (Ag₂Te)_{0.05}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{0.95} exhibits the lowest lattice thermal conductivities, ranging within 0.2–0.3 W/(m·K) from room temperature to 575 K. The maximum ZT value of 0.84 is obtained at 575 K for the sample (Ag₂Te)_{0.05}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃)_{0.95}. Compared with the one without doping, the ZT value is increased by almost 20%.

Key words: BiSbTe alloy; lattice thermal conductivity; thermoelectric materials

21 世纪, 能源问题日益成为世界的首要问题之一, 性能优异的热电材料越来越受到广泛研究^[1]. 材料热电性能可以用无量纲的热电优值 $ZT=(\alpha^2\sigma/\kappa)T$ 进行表征^[2]. 商品化的热电器件大多是用碲化铋及其二元、三元合金制成, 它们是最重要的热电材料研究体系之一^[3-4].

Bi₂Te₃ 的晶体结构属于 $R\bar{3}m$ 三方晶系, 层与层之间呈 -Te⁽¹⁾-Bi-Te⁽²⁾-Bi-Te⁽¹⁾-的原子排布方式, 热电性能呈典型的各向异性, 其在垂直于 c 轴方向具有良好的热电性能. 通常用区熔法和布里奇曼法制备定向多晶材料加以商品化应用, 但由于 Te⁽¹⁾-Te⁽¹⁾ 之间以较弱的范德华力结合, 材料的机械性能较差,

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-24

基金项目: 国家基础研究项目(2007CB607502); 国家“863”研究计划(2007AA03Z234); 国家自然科学基金(50731006); 教育部博士点基金(20060335126)

作者简介: 沈俊杰 (1985-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 赵新兵, 教授. E-mail: Zhaoxb@zju.edu.cn

容易解离,这给材料的加工带来了困难,器件在使用过程中也难以保持稳定,严重制约了材料的大规模应用^[5-7].因此,为了解决这些问题,目前对于 Bi_2Te_3 合金材料的应用性研究主要集中于多晶块材,通过将熔炼球磨、化学溶剂热法、真空甩带等方法制备得到的多晶粉末,利用热压、放电等离子烧结等多种手段烧结成块,在保证甚至提高材料性能的同时,改善材料的机械加工性能,使其热电性能和力学性能得以良好的统一,从而解决一系列在后期应用的难点^[8-13].

多晶材料本身其热导率就较单晶材料具有一定的优势,但热导率较低的同时其电学性能往往不甚理想,而就规模化应用而言,具有一定数量级的电导率是必不可少的条件.这就对研究热电材料提出了“热-电匹配”的新要求.大量的实验结果表明,通过对碲化铋多晶块体合金进行掺杂和其他碲化物固溶^[14-16],在引入晶格畸变等因素尽可能降低材料热导率的同时,少量的掺杂或固溶原子也能够增加材料的载流子浓度,优化材料的电学性能,从而达到实际器件制造应用的要求.而在这其中,碲化物由于具有与碲化铋系列合金相类似的结构,使得固溶合金内部产生类共格界面,在保证电子传输的同时可以对声子传输产生一定的阻碍作用,从而对材料的电传输和热传输产生有益的选择性影响.本工作通过在三元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 固溶少量的 Ag_2Te ,一方面掺入 Ag 元素以增加材料的载流子浓度,另一方面适当量的两种碲化物进行固溶,对材料的电子传输和声子传输中作出不同的反应,在尽可能少影响电学性能的同时降低材料的热导率.利用机械球磨及 SPS 放电等离子烧结技术制备得到 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$ 合金,并对材料的成分、微观组织结构及热电性能进行了研究.

1 实验

利用 Ag (99.99%), Te (99.99%)为原料在 950 °C 真空熔炼制备得到 Ag_2Te 铸锭,将其与市售 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 三元合金按照 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$)的成分配比混合,再次真空熔炼得到所需合金.将得到的合金铸锭利用机械球磨机于 350 r/min 的转速湿法球磨 4h,并将得到的粉末抽滤烘干,利用 SPS 放电等离子烧结技术在 380 °C, 65MPa 下真空压制 5 min,得到样品为 $\phi 12.7\text{mm} \times (1\sim 2)\text{mm}$ 的圆片,按照 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$)样品成分的变化分别命名为

BST, AT025, AT050 和 AT100.

用 Rigaku-D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射 (XRD)仪($\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154056\text{ nm}$)对烧结样进行物相分析.用 FEI Sirion 场发射扫描电子显微镜 (FESEM)观测分析块体的微观形貌.用计算机控制的电性能测试仪对样品的电导率和 Seebeck 系数进行了同时测量^[17].用 Netzsch® LFA 457 激光热导测试仪对材料的热导率进行了测量.利用阿基米德法测量四个样品的致密度均大于 95%.

2 结果与讨论

图 1 是四个样品的 XRD 图谱,可以发现四个样品的主要相都为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 相,谱线与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 完全吻合.由于 Ag_2Te 的掺入,在 AT025, AT050 和 AT100 三个样品的图谱中也可以观测到部分 Ag_2Te 相的谱线,并且其谱线的衍射强度随着 Ag_2Te 掺入量的增加而增强.此外,四个样品中均没有发现有其他相的存在,这说明样品在制备过程中并没有引入其他可能影响实验结果的杂质等.

利用场发射扫描电镜对四个样品进行观测,四个样品在本质上没有明显的区别.图 2 为 AT050 样品的断面照片,从照片中可以观察到合金的层片状形貌.样品内部颗粒排列呈无序状,说明采用 SPS 烧结技术制备得到的样品并没有明显的晶粒取向性,整体性能也不会产生明显的各项异性.四个样品内部的颗粒尺寸基本都维持在微米级别,主要是几个微米到十几微米范围内波动.照片中并没有观测到明显的空洞,这也与密度测量结果四个样品的密度均大于理论密度的 95%这一结果比较吻合.

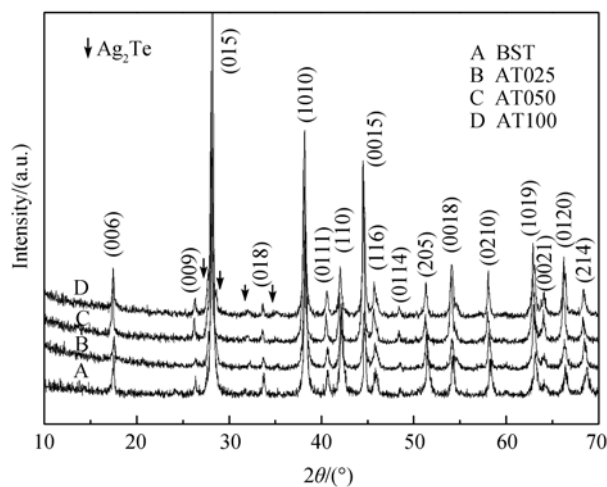


图 1 试样 BST、AT025、AT050、AT100 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples BST, AT025, AT050 and AT100

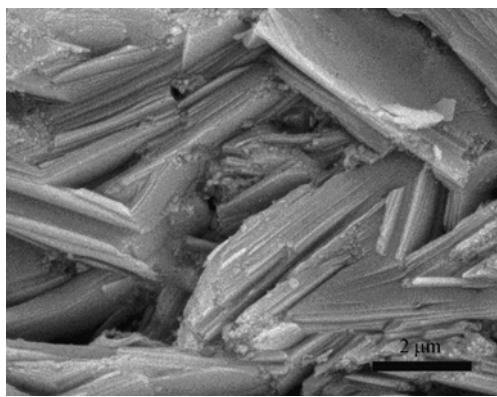


图 2 样品 AT050 的断面 FESEM 照片
Fig. 2 FESEM image of sample AT050

图 3 是四个块体样品的电学性能随着温度变化的曲线. 图 3(a)中显示四个样品都具有正的 Seebeck 系数, 表明他们都具有 p 型的导电特性. 一方面, 由于费米能级随着温度的升高由杂质能级向禁带中线发生偏移, 离价带顶的距离增大, 从而使得费米能级与价带顶能级之间能量差与绝对温度的比值增大, 表现为四个样品的 α 值都随着温度的上升而增大. 另一方面, Ag_2Te 的加入使样品的 Seebeck 有明显的下降, 掺杂浓度越高, 费米能级向价带顶越靠近, 使得 Seebeck 的绝对值越来越小. 这种下降的趋势随掺入量的增加呈现先下降后略微上升的趋势, 随着温度的上升, BST 样品与其他三个掺杂样品之间 Seebeck 系数的差异变得更加明显. 比较四个样品, BST 样品具有在 550 K 左右具有最大的 Seebeck 值为 $165 \mu\text{V/K}$. 从图 3(b)中可以看出, 样品的电导率随着温度的上升呈下降趋势, 呈现金属特性. 相较于未掺杂样品, 掺杂样品具有较大的 σ 值, 这主要是因为 Ag_2Te 的加入使得载流子浓度得以增加. 与 Seebeck 系数不同, 随着温度的上升, 样品的电导率之间的差异越来越小, 并且单一样品的电导率

的下降趋势也逐渐变缓. 这表明在初始阶段, 材料内部杂质基本已经完全电离, 晶格振动是对载流子的主要散射因素, 所以使得电导率随着温度上升而下降. 而随着温度的进一步升高, 材料的本征激发变得显著, 大量的本征载流子的产生影响了材料的电导率, 从而使得电导率的下降趋势变缓. 在室温附近, 样品 AT050 具有最大电导率为 $2.7 \times 10^5 \text{ S/m}$. 从以上两个图中可以发现, Ag_2Te 的掺入并没有改变 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品的电学性能变化趋势, 这表明材料本身的传导基础并没有发生根本改变, Ag_2Te 的加入增加了材料的载流子浓度, 并同时材料的内部能带结构产生了一定影响, 使得材料的电学性能随着 Ag_2Te 的掺入量的增加呈现规律变化.

图 4 给出了四个样品的总热导率(κ)和声子热导率(κ_{ph})随着温度的变化曲线. 图 4(a)中的结果表明, 在室温至 475 K 温度段, 掺入 Ag_2Te 样品较未掺样品具有较高的热导率, 这一结果的产生与掺杂样品具有较高的载流子浓度相关, 掺杂所引入的晶体缺陷对于热导率的贡献小于载流子浓度提高所作出的贡献. 随着温度的进一步提升, 掺入 Ag_2Te 样品的热导率反而低于未掺杂样品, 说明掺杂样品由于温度升高而导致的晶格振动加剧, 声子散射增强, 在对热导率的贡献中起主导作用, 从而使得其热导持续下降. 固体材料的热导率由声子热导率 κ_{ph} 和载流子热导率 κ_{e} 两部分组成, 其中载流子部分可以用维德曼-弗兰茨法则进行计算^[18]:

$$\kappa_{\text{e}} = L_0 \sigma T$$

式中 L_0 为洛伦兹常数, 对于碲化铋合金, 可以取 $1.5 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 来近似^[19]. 计算得到的晶格热导结果如图 4(b)所示. 随着温度的上升, 掺入的样品的晶格热导持续下降, 这与前面所推断的相吻合, 主

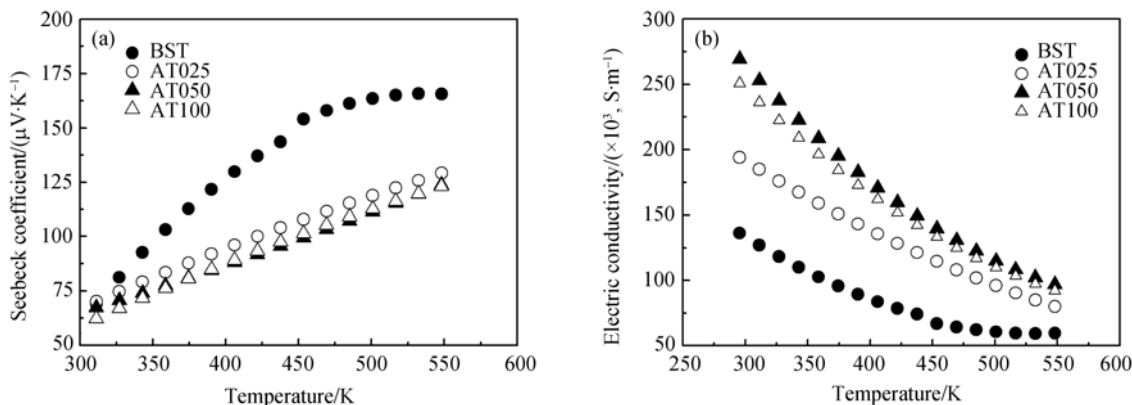


图 3 样品 BST、AT025、AT050、AT100 的电学性能(a) Seebeck 系数和(b)电导率随着温度变化的曲线图

Fig. 3 Temperature dependences of (a) Seebeck coefficients and (b) electric conductivity of samples BST, AT025, AT050, AT100

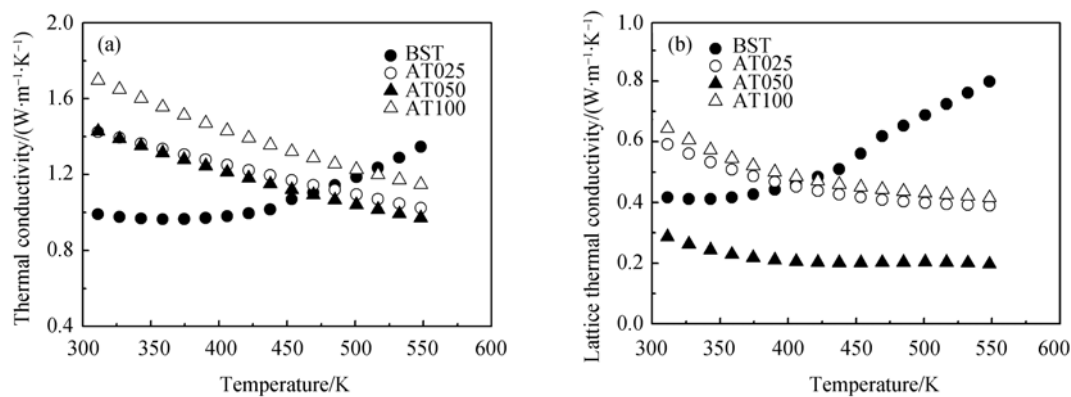


图 4 样品 BST、AT025、AT050、AT100 的(a)总热导率和(b)晶格热导率随着温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependences of (a) thermal conductivity and (b) lattice thermal conductivity of samples BST, AT025, AT050, AT100

要是由于多晶界面散射、掺杂原子引起晶格畸变增强声子散射以及载流子浓度升高增强声子散射等原因所综合引起的. 4 个样品中, AT050 具有低的晶格热导, 从室温至 575 K 温度范围内, 基本维持在 0.2~0.3 W/(m·K) 之间, 说明一定量的 Ag_2Te 掺入使得材料的晶格热导得以非常明显的下降. 同样的, 在 450K 以上温度段, 掺入 Ag_2Te 的样品具有比 BST 样品更低的晶格热导, 特别是在 500K 左右, 从绝对数值上看都只有未掺样品晶格热导率的一半甚至更低. 分析其内部原因, 说明 Ag_2Te 加入所引起的材料内部晶格畸变等相关因素随着温度的上升得以加强, 从而显著影响材料的声子传输, 在宏观上表现为材料的低晶格热导率.

图 5 为样品的无量纲热电优值(ZT)随着温度的变化. 从室温开始, 起始阶段所有样品的 ZT 值随着温度的上升而增大. 随着温度的进一步升高, 未掺

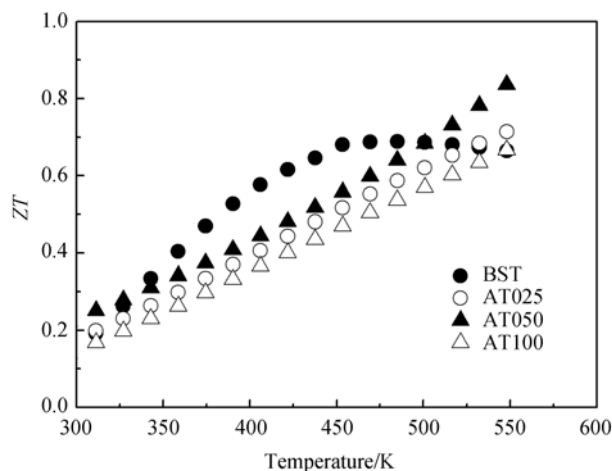


图 5 样品 BST、AT025、AT050、AT100 的无量纲热电优值(ZT)随着温度的变化曲线图

Fig. 5 Temperature dependences of figure of merit (ZT) for samples BST, AT025, AT050, AT100

杂样品 BST 首先达到其最大值, 在 475 K 附近, 最大热电优值约为 0.70, 随后开始有一定的下降. 掺入 Ag_2Te 样品则在 575 K 附近达到最大值, 其中样品 AT050 由于具有较低的热导率, 最高 ZT 值达到 0.84. 此外, 值得注意的是, 随着 Ag_2Te 的掺入, 改变了材料原有的最大值出现的温度区间. 在测量的温度范围内, AT025、AT050 和 AT100 三个样品的最大值出现温度明显比样品 BST 的最大值出现温度高 100 K 左右, 且三个掺杂样品的无量纲热电优值在全部测量温度量程中没有出现拐点, 这有理由说明 Ag_2Te 的加入可能可以加强碲化铋合金材料在中温区的热电性能.

3 结论

利用真空熔炼、机械球磨及放电等离子烧结技术 (SPS) 制备得到了 $(\text{Ag}_2\text{Te})_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) 系列样品, 热电性能测试表明掺杂样品在温度为 450~550K 范围内具有较未掺杂样品更优的热电性能. 掺入 Ag_2Te 试样在此温度区间内具有合适的 Seebeck 系数和相对较高的电导率. 适量的 Ag_2Te 掺入能够有效地提高材料的声子散射, 从而随着温度的上升有效地降低材料的热导率. 在测试温度范围内, AT050 具有最低的晶格热导, 始终保持在 0.2~0.3 W/(m·K) 之间, 在 575 K 时, AT050 试样具有最大热电优值 $ZT=0.84$.

参考文献:

- [1] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, *et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2007, **19**(8): 1043–1053.

- [2] Rowe D M. Thermoelectric Handbook-Macro to Nano. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [3] Tritt T M. Thermoelectric materials - holey and unholey semiconductors. *Science*, 1999, **283**(5403): 804–805.
- [4] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, *et al.* CsBi_4Te_6 : a high-performance thermoelectric material for low-temperature applications. *Science*, 2000, **287**(5455): 1024–1027.
- [5] Ettenberg M H, Maddux J R, Taylor P J, *et al.* Improving yield and performance in pseudo-ternary thermoelectric alloys $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (Sb_2Se_3). *Journal of Crystal Growth*, 1997, **179**(3/4): 495–502.
- [6] Yamashita O, Tomiyoshi S, Makita K. Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(1): 368–374.
- [7] Drabble J R, Goodman C H L. Chemical bonding in bismuth telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, **5**(1/2): 142–144.
- [8] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, *et al.* Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(6): 062111–1–3.
- [9] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, *et al.* Syntheses and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *Applied Physics Letters*, 2008, **92** (14): 143106–1–3.
- [10] Poudel B, Hao Q, Ma Y, *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, **320**(5876): 634–638.
- [11] Ma Y, Hao Q, Poudel B, *et al.* Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Letters*, 2008, **8**(8): 2580–2584.
- [12] Tang X F, Xie W J, Li H, *et al.* Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(1): 012102–1–3.
- [13] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, *et al.* Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(10): 102111–1–3.
- [14] Cui J L, Xiu W J, Xue H F. High thermoelectric properties of p-type pseudobinary $(\text{Cu}_4\text{Te}_3)_{(x)}-(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{(1-x)}$ alloys prepared by spark plasma sintering. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(12): 123713–1–4.
- [15] Zhu P W, Imai Y, Yukihiro I, *et al.* High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Chinese Physics Letters*, 2005, **22**(8): 2103–2105.
- [16] Zhou X S, Deng Y, Nan C W, *et al.* Transport properties of $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **352**(1/2): 328–332.
- [17] Shen J J, Liu X X, Zhu T J, *et al.* Improved thermoelectric properties of La-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ -layered misfit oxides. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(7): 1889–1893.
- [18] Mi J L, Zhao X B, Zhu T J, *et al.* Improved thermoelectric figure of merit in n-type CoSb_3 based nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(2): 172116–1–3.
- [19] Rowe D M, Shukla V S, Savvides N. Phonon-scattering at grain-boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys. *Nature*, 1981, **290**(5809): 765–766.