

Ag 掺杂 SnSe 化合物的制备及热电性能

李松浩¹, 张 忻¹, 刘洪亮¹, 郑 亮¹, 张久兴^{1,2}

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室 北京 100124; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: SnSe 是一种潜在的极具应用前景的热电材料。采用机械合金化结合放电等离子烧结的方法制备了 Ag 掺杂的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ ($0.005 \leq x \leq 0.03$) 多晶块体热电材料, 并借助 XRD、SEM、电热输运测试系统研究了其物相组成、微结构与电热输运性能。XRD 分析结果表明, 少量 Ag ($0.005 \leq x \leq 0.01$) 掺杂仍然能够成功制备出单相斜方结构 SnSe 化合物, 但随着 Ag 掺杂量的增加, 基体中出现 SnAgSe_2 第二相, 且第二相含量逐渐增加。掺杂 Ag 大幅度提高了载流子浓度, 从而使材料的综合电输运性能(功率因子)显著提高, 当 Ag 掺杂量 $x=0.02$ 时, 功率因子提高至 $4.95 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, 较未掺杂 SnSe 样品提高了 36%。尽管掺杂样品的热导率均有小幅升高, 无量纲热电优值(ZT)仍获得一定改善。当 Ag 掺杂量 $x=0.02$ 时, $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$ 成分样品具有较高的热电优值, 并在 823 K 附近达到最高值 0.82。

关 键 词: SnSe; Ag 掺杂; 放电等离子烧结; 热电性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Synthesis and Thermoelectric Properties of Ag-doped SnSe

LI Song-Hao¹, ZHANG Xin¹, LIU Hong-Liang¹, ZHENG Liang¹, ZHANG Jiu-Xing^{1,2}

(1. The Key Laboratory of Advanced Functional Material of Education Ministry, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of technology, Beijing 100124, China. 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of technology, Hefei 230009, China)

Abstract: SnSe material is one of the most promising state-of-art thermoelectric materials. The polycrystalline Ag-doped $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ ($0.005 \leq x \leq 0.03$) bulks were prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering technique, and the composition, microstructure and thermoelectric properties were systematically studied by XRD, SEM and thermoelectric performance measurement. XRD results show that single-phase orthorhombic SnSe-based compounds can be prepared with small amount of Ag-doping ($0.005 \leq x \leq 0.01$), but with Ag doping amount increasing, small quantity of secondary phase, SnAgSe_2 , can be detected in the matrix. The carrier concentration and overall electrical properties (power factor) are significantly enhanced as a result of Ag doping. The power factor of $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$ increases up to $0.495 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, which is about 36% higher than that of SnSe material. Although the thermal conductivity increases slightly, the dimensionless figure of merit, ZT is still optimized for the Ag-doped samples. $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$ bulk shows optimal ZT value and the highest ZT of 0.82 is obtained at 823 K, which is the highest value reported for the polycrystalline SnSe-based thermoelectric materials.

Key words: SnSe; Ag-doped; Spark plasma sintering; thermoelectric property

热电材料是一种新型功能材料, 能够直接实现 热能与电能的相互转换, 由热电材料制成的器件具

收稿日期: 2015-12-01; 收到修改稿日期: 2016-01-13

基金项目: 北京市教育委员会科技计划面上项目(KM201510005001)

Beijing Education Commission Project on Science and Technology (KM201510005001)

作者简介: 李松浩(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: vinceli1990@hotmail.com

通讯作者: 张 忻, 副研究员. E-mail: zhxin@bjut.edu.cn

有结构简单、无机械部件、无噪声、不产生废物以及可靠性高的优点,因此热电材料的研究为提高能源利用率、缓解环境问题提供了一种综合协调的解决办法^[1-2]。无量纲热电优值 $ZT=\sigma\alpha^2T/\kappa$ 是衡量热电转换性能指标的一个重要参数,其中 σ 是电导率, α 是 Seebeck 系数, κ 是热导率, T 是工作温度^[3]。对 IV-VI 族化合物研究发现, PbTe ^[4]、 PbSe ^[5]和 PbS ^[6]在 500℃ 以上温区可以获得较高的热电优值,然而 Pb、Te 元素的毒性和昂贵价格限制其广泛应用。同为 IV-VI 族化合物的 SnSe , 元素储量丰富,价格便宜,化学性质稳定,并且是环境友好的半导体材料。但是关于 SnSe 的研究主要集中于其光电性质和太阳能应用上^[7-8], 其热电转换性能的研究和报道还不多见。2014 年, Zhao 等^[9]采用封管熔炼结合布里奇曼晶体生长法制备单晶 SnSe , 其 a、b、c 三个轴向上的最高 ZT 值分别达到 0.8、2.6 和 2.3, 其中 b 轴的 ZT 值 2.6 是已经报道的热电材料的最高值。随后, Zhao 等^[10]又采用相同的制备方法, 制备了空穴掺杂的 SnSe 单晶, 在 300~773 K 温度区间内 ZT 值达到 0.7~2.0, 提高使用温度范围的平均 ZT 值, 达到 1.34 以上。

SnSe 属正交晶系晶体, 室温下空间群为 Pnma , 当温度在 750 K 以上, 晶系发生畸变, 空间群转变为 Cmcm 。由于单晶的制备条件严苛, 生产成本较高, 加上单晶材料的力学性能较差, 不适于用来大规模开发和制作热电器件, 因此对 SnSe 多晶块体材料的研究更有意义。Sassi 等^[11]采用封管熔炼结合放电等离子烧结的方法, 制备了 SnSe 多晶块体材料, 分别对垂直烧结压力和平行烧结压力方向的热电性能进行测试, 垂直方向上得到的功率因子较大, 而平行方向上得到的热导率较低, 在 823 K 附近两个方向上得到最大的 ZT 值都趋于 0.5。已有研究证实, SnSe 具有本征超低的热导率, 其值达到 0.3~0.4 W/(m·K), 但是目前 SnSe 电阻率较高, 综合电性能制约了其获得更高的 ZT 值^[12-13]。本实验采用机械合金化(MA)结合放电等离子烧结(SPS)的制备方法, 系统研究 Ag 掺杂对 SnSe 物相组成及热电性能的影响。

1 实验方法

采用机械合金化结合放电等离子烧结的方法制备 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ ($x=0.005$ 、0.01、0.015、0.02、0.03)系列样品。原料用 Sn 粉(99.99wt%)、Se 粉(99.99wt%)和 Ag 粉(99.9wt%), 按照化学计量比配料, 在氩气

氛保护下, 放置于球磨罐中球磨 15 h, 球料质量比 20:1, 球磨机转速 400 r/min。球磨粉装入直径 $\phi 20\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的硬质合金磨具中, 真空下进行放电等离子烧结, 烧结压力为 100 MPa, 升温速度为 30~50℃/min, 烧结温度为 500℃, 保温 10 min。烧结得到 $\phi 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的圆柱状试样, 从圆柱的垂直烧结压力的方向上分别切割出 3 mm \times 3 mm \times 12 mm 的长方体和 $\phi 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 小圆片用来测试其电学性能和热学性能。

采用 X 射线多晶衍射仪(DMAX-III B)分别对球磨粉末和烧结块体进行物相分析, 以 Cu 靶为光源($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 测试范围 20°~80°。通过扫描电子显微镜(FEI NANO200)观察材料的断口形貌。由物性综合测试系统(英国 Accent HL5500 Hall System)测定室温下的霍尔系数、载流子浓度和载流子的迁移率, 测试过程中样品温度采用液氮和测试腔内微加热器共同控制, 外加磁场强度为 0.5 T。用标准四端子法(日本 ULVAC ZEM-2)在氦气气氛下测定电导率 σ 。在 30~40 K 温差 ΔT 下, 测定试样的温差热电动势 ΔE , 赛贝克系数 α 根据 $\Delta E-\Delta T$ 做图得到的斜率确定。用激光微扰法(日本 ULVAC TC-7000)在真空下测定试样的比热容 (C_p) 和扩散系数 λ , 热导率 κ 根据实测的比热容 C_p , 扩散系数 λ 及密度 d (密度 d 由排水法测出), 用 $\kappa=C_p\lambda d$ 计算得到。电阻率、Seebeck 系数和热导率的测试误差分别为 $\pm 5\%$ 、 $\pm 2\%$ 和 $\pm 5\%$ 。

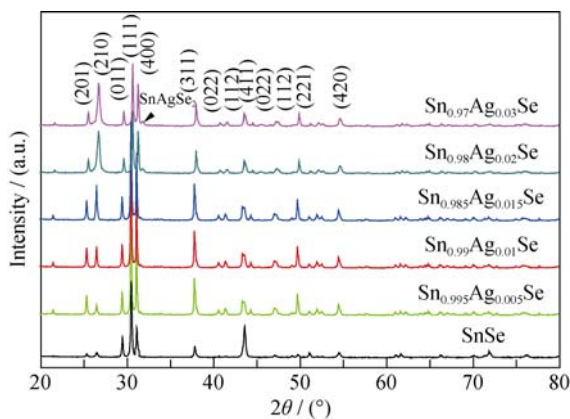
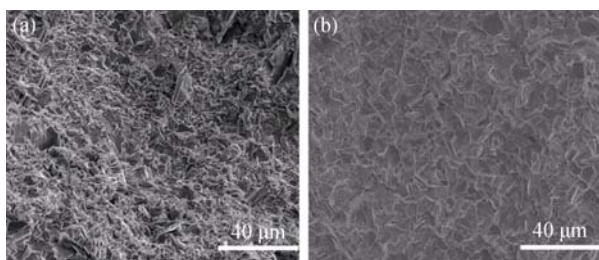
2 结果与讨论

2.1 物相组成及微观结构

图 1 给出了 Sn 粉、Se 粉及 Ag 粉未经机械合金化和放电等离子烧结合成的块体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 系列合金的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看出, 各成分合金的基体相均为 SnSe (JCPDS#48-1224), 掺入 Ag 后, 样品中反应生成少量的 SnAgSe_2 第二相。图 2 给出了 SnSe 和 $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$ 的 SEM 照片, 从图中可以看出样品的断口形貌呈沿晶断裂, 且均为层片状结构。掺入 Ag 后, 层片状组织内是由厚约为 0.15~1 μm 的片状结构构成, 比未掺杂的 SnSe 更加细化致密。这种细化致密的层片状结构可以提高面内电导率, 增大面间电阻, 降低面间热导率, 从而有利于提高烧结样品的热电性能。

2.2 电性能

图 3(a)给出了不同 Ag 掺杂量块体材料的电阻率随温度变化的关系。为了对比掺 Ag 的性能变化,

图 1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 合金烧结块体的 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of the sintered $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ alloys bulks图 2 (a)烧结的 SnSe 样品和(b)Ag 掺杂量 $x=0.02$ 样品的断面 SEM 照片Fig. 2 Fractured surface images of (a) SnSe and (b) $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$

同时给出了未掺杂的 SnSe 的电性能随温度的变化。从图 3(a)可以看出, 所有样品的电阻率随着温度的升高而降低, 呈现半导体输运特性。随着 Ag 掺入量的增加, 样品在较低温度下的电阻率大幅降低, 当温度高于 723 K 时, 电阻率的下降趋于平缓。根据半导体掺杂原理, 在纯净半导体中掺入受主杂质 Ag 后, 受主杂质电离, 使价带中的导电空穴增多^[14]。表 1 给出了 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 系列试样的室温物理参数, 可以看出虽然 Ag 的掺杂量很小, 但是可以引入大量的空穴, 提高载流子浓度; 另据文献[15] SnAgSe_2 的室温载流子浓度为 10^{22} cm^{-3} , 作为第二相出现将有利于提高载流子浓度, 因此样品的载流子浓度从 $4.185 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增至 $5.854 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。SnSe 半导体的电阻率可以表示为: $\rho = 1/ne\mu_h$, 式中 n 为载流子浓度, e 为载流子电量, μ_h 为载流子迁移率, 从公式可以直观地看出引入 Ag 有利于获得良好的电性能。SnSe 掺入 Ag 后, 虽然电阻率降低了, 但是仍然远远高于 Bi_2Te_3 、 PbTe 基热电材料^[16-17]。

图 3(b)给出了不同 Ag 掺杂量块体材料的 Seebeck 系数随温度变化的关系, 由图可见所有样品的 Seebeck 系数都是正值, 表明样品均为 p 型传导, 主要载流子类型为空穴, 这与物理性能测试中霍尔系数为正值相一致。Seebeck 系数随着温度升

高而降低, 并且随着 Ag 掺入量的增加, Seebeck 系数也表现出降低的趋势。Seebeck 系数的绝对值常用公式: $|a| = k_B/[e(\gamma + C - \ln n)]$ 来表示, k_B 是玻尔兹曼常数, γ 是散射因子, C 是常数, n 是载流子浓度^[18-19]。掺入 Ag 大幅提高载流子的浓度; SnSe 是窄带隙半导体, 在 750 K 以上测试温度发生本征激发, 增加载流子的浓度, 导致 Seebeck 系数的减小。所有的样品都保持了比较高的 Seebeck 系数, Ag 掺入量 $x=0.03$ 的 SnSe 样品的 Seebeck 系数仍然达到了 $200 \mu\text{V/K}$ 以上。

图 3(c)给出了不同 Ag 掺杂量块体材料的功率因子随温度变化的关系。功率因子与 Seebeck 系数 α 和电阻率 ρ 的相关, 即 $P = \alpha^2/\rho$, 用于表征材料的电输运性能。从图 3(c)不难发现, 当温度升高至 723 K 以上时, 功率因子的变化速率大幅提高, 这是由于在 723 K 附近 SnSe 的空间群从 Pnma 转变为 Cmc21, Zhao 等^[9]对电子能带结构的计算表明 Pnma 的禁带宽度为 0.61 eV, Cmc21 的禁带宽度为 0.39 eV, 这种在 750K 附近的可逆转变使 SnSe 在较高温度的电输运性能得到提高。随着 Ag 掺杂量增加, 功率因子增大, 综合电性能得到改善, 但当 Ag 掺杂量达到 $x=0.03$ 时, 功率因子发生降低。在 823 K 时, $\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$ 获得最大的功率因子, 达到 $4.95 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

2.3 热性能

图 3(d)给出了不同 Ag 掺杂量块体材料的热导率(κ_{tot})随温度变化的关系。未掺杂 SnSe 的热导率在 573 K 下为 $0.774 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 随着温度升高, 在 873 K 附近降至 $0.448 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 说明 SnSe 具有本征低的热导率。这是由于 SnSe 具有较复杂的原子排列和相对高对称的原子结构, 因此 SnSe 基材料比其他热电材料的晶格热导率要低。采用 Wiedemann-Franz 定律, 即 $\kappa_e = LT/\rho$ (L 为洛伦兹常数, T 为绝对温度, ρ 为电阻率)估算载流子热导率, 洛伦兹常数取 $2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ^[20]。随着 Ag 掺杂量的增加, 载流子浓度提高了一个数量级, 载流子热导率对总热导率的贡献增大, 热导率因此升高。当 Ag 掺杂量为 3% 时, 热导率从 $1.412 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 降至 $0.549 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 这仍然略低于全尺度微结构的 PbTe 基材料^[21]。晶格热导率 κ_L 则是从实测的热导率 κ_{tot} 中减去载流子热导率 κ_e 得到的。图 3(e)给出了不同 Ag 掺杂量块体材料的晶格热导率(κ_L)随温度变化的关系, 从图中可以发现, 800 K 以下测试温区, 掺杂 Ag 样品的晶格热导率仍然高于未掺杂的样品, 但在 800 K 以上测试时, 随着 Ag 掺入量的增多, 晶格热导率低于未掺杂 SnSe, 可以看出晶格热导率有降低的趋势。这是由

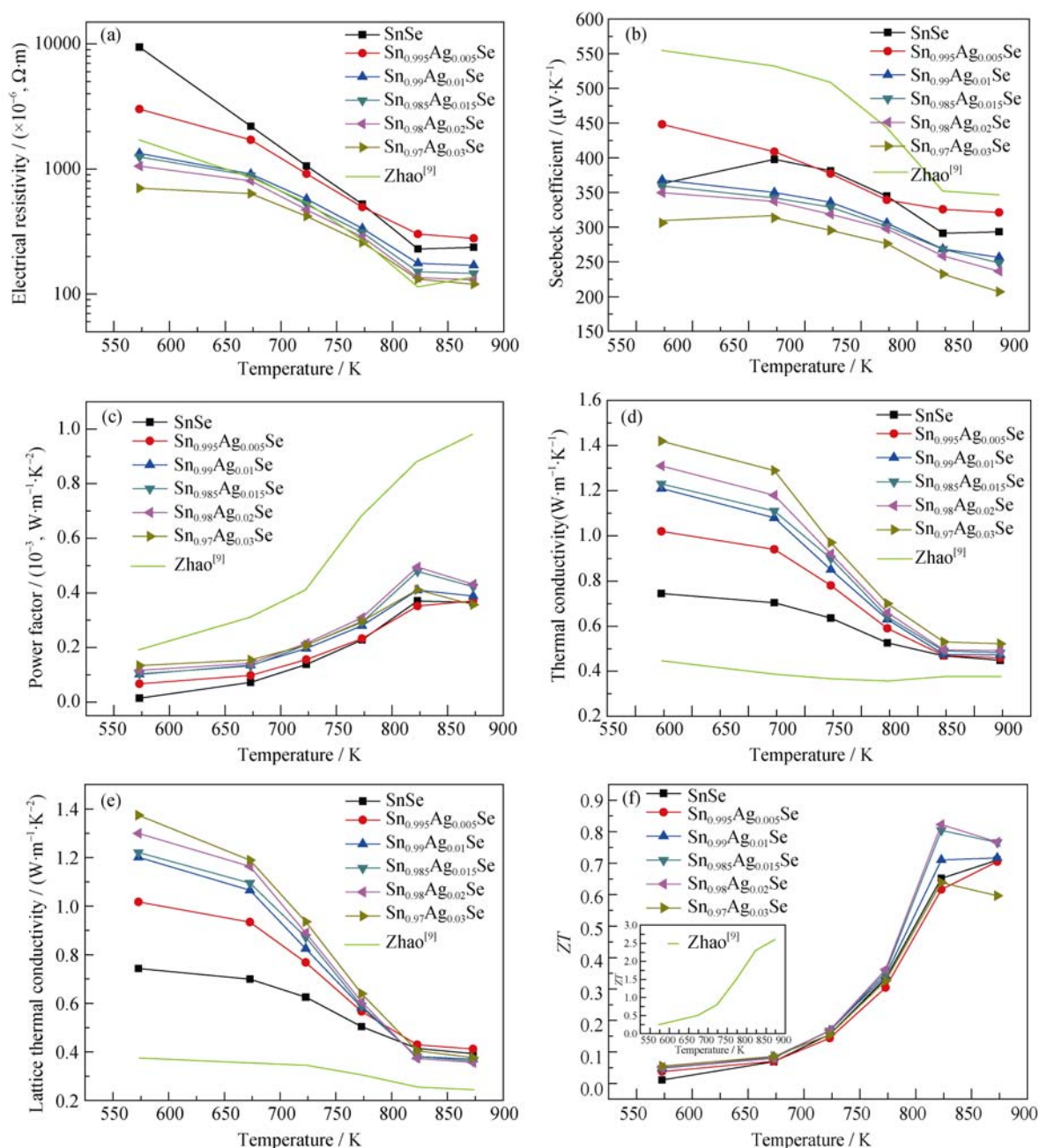


图 3 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 合金的热电性能与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of thermoelectric properties for $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ alloys

(a) Electrical resistivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) Figure of merit ZT

于第二相 SnAgSe_2 的存在, 增加了声子散射, 因此晶格热导率得到降低。

2.4 ZT 值

由上述热电性能实测数据, 根据公式 $ZT = (\alpha^2/\rho\kappa)T$ 计算得到烧结 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 试样的无量纲热电性能指数 ZT , 如图 3(f)所示。由图 3(f)可知, 随着温度的升高, 所有样品的 ZT 值提高, 在 823 K 附近获得最大的 ZT 值。在 773 K 以下, 掺入 Ag 对 ZT 值的影响效果并不显著, 而在 773 K 以上, 随着 Ag 的掺入, ZT 值得到明显提高, 当 Ag 掺入量 $x=0.02$ 时, 在 823 K

获得最大的 ZT 值 0.82, 比未掺杂的 SnSe 提高了 14%。当 Ag 掺入量继续增大时, 样品的 ZT 值下降。

3 结论

采用机械合金化结合放电等离子烧结技术成功制备了 p 型 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 系列合金, 并研究了 Ag 元素掺杂对热电性能的影响, 得到以下结论:

1) $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 合金中, 适量引入 Ag 可以大幅提高载流子浓度, 从而提高电输运性能; 且随着 Ag 掺

表 1 样品的部分物理参数
Table 1 Some physical properties of the samples prepared

Component	Hall coefficient, $R_H/(\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1})$	Carrier concentration, n/cm^3	Mobility, $\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
SnSe	14.95	4.185×10^{17}	1.370
$\text{Sn}_{0.995}\text{Ag}_{0.005}\text{Se}$	3.02	2.065×10^{18}	0.827
$\text{Sn}_{0.99}\text{Ag}_{0.01}\text{Se}$	2.21	2.972×10^{18}	1.121
$\text{Sn}_{0.985}\text{Ag}_{0.015}\text{Se}$	1.65	3.793×10^{18}	1.194
$\text{Sn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Se}$	1.19	4.566×10^{18}	1.251
$\text{Sn}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}$	0.88	5.854×10^{18}	1.376

入量的增加, 载流子浓度变化对载流子热导率的贡献增大, 同时由于 Sn 和 Ag 的离子半径相近, 掺入 Ag 并未增加声子散射, 晶格热导率变化不大。

2) $\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ 合金中 Ag 掺入量 $x=0.02$ 时, 在 823 K 附近获得最大的 ZT 优值, 达到 0.82, 比未掺杂样品提高了 14%。

参考文献:

[1] LI JING-FENG, LIU WEI-SHU, ZHAO LI-DONG, *et al.* High-performance nanostructured thermoelectric materials. *PNG Asia Materials*, 2010, **2(4)**: 152–158.

[2] 赵立东, 张德培, 赵 勇. 热电能源材料研究进展. 西华大学学报, 2015, **34(1)**: 1–13.

[3] CHEN LI-DONG, XIONG ZHEN, BAI SHENG-QIANG. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(6)**: 561–568.

[4] LALONDE A D, PEI YAN-ZHONG, SNYDER G J. Revaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as high performance n-type thermoelectric material. *Energy and Environmental Science*, 2011, **4(6)**: 2090–2096.

[5] WANG HENG, PEI YANZHONG, LALONDE A D, *et al.* Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance: an alternative for PbTe. *Advanced Materials*, 2011, **23(11)**: 1366–1370.

[6] WANG HENG, SCHECHTEL E, PEI YANZHONG, *et al.* High thermoelectric efficiency of n-type PbS. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3(4)**: 488–495.

[7] LIU SHENG, GUO XIAO-YANG, LI MING-YU, *et al.* Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires. *Angewandte Chemie*, 2011, **50(50)**: 12050–12053.

[8] SHINDE D V, MIN SUN-KI, SUNG MYUNG-MO, *et al.* Photo-

voltaic properties of nanocrystalline SnSe-CdS. *Materials Letter*, 2014, **115**: 244–247.

[9] ZHAO LI-DONG, SHIH-HAN LO, ZHANG YONG-SHENG, *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, **508**: 373–377.

[10] ZHAO LI-DONG, TAN GANG-JIAN, HAO SHIQIANG, *et al.* Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science*, 2015, DOI:10.1126/science.aad3749.

[11] SASSI S, CANDOLFI C, VANEY J B, *et al.* Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe. *Applied Physics Letters*, 2014, **104(21)**: 212105.

[12] JESUS CARRETE, NATALIO MINGO, STEFANO CURTAROLO. Low thermal conductivity and triaxial phononic anisotropy of SnSe. *Applied Physics Letters*, 2014, **105(10)**: 101907.

[13] CHEN SONG, CAI KE-FENG, ZHAO WEN-YU. The effect of Te doping on the electronic structure and thermoelectric properties of SnSe. *Physica B*, 2012, **407**: 4154–4159.

[14] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 7 版. 北京: 电子工业出版社. 2008: 48–49.

[15] REN ZHI, KRIENER M, TASKIN A A, *et al.* Anomalous metallic state above the upper critical field of the conventional three-dimensional superconductor AgSnSe_2 with strong intrinsic disorder. *Physical Review B*, 2013, **87(6)**: 064512.

[16] 张 忻, 马旭颐, 张飞鹏, 等. 纳米结构碲化铋合金的制备及热电输运特性. 物理学报, 2012, **61(4)**: 047201.

[17] HEREMANS J P, VLADIMIR J, TOBERER E S, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321(5888)**: 554–557.

[18] UEMURA K N I A. Thermoelectric Semiconductors and Their Applications. Tohyo:Nikkan Kogyo Press, 1988: 145.

[19] PICHANUSAKORN P, BANDARU P. Nanostructured thermoelectrics. *Materials Science and Engineering:R:Reports*, 2010, **67**:19-63.

[20] JIANG JUN, CHEN LI-DONG, BAI SHENG-QIANG, *et al.* Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, **117(3)**: 334–338.

[21] KANISHKA BISWAS, HE JIA-QING, BLUM I D, *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, **489**: 414–418.