文章编号：1000-5773(2011)04-0317-04

高压合成 $AgSbTe_2$-Sb_2Te_3 的热电性能研究*

宿太超[1]，张曙光[2]，李小雷[1]，马红安[3]，李尚升[1]，贾晓鹏[1,3]

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院，河南焦作 454003；
2. 焦作师范高等专科学校数学系，河南焦作 454000；
3. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用高压方法，合成了富 Sb_2Te_3 的 $AgSbTe_2$ 热电材料 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ ($0\leqslant x\leqslant 0.3$)，并对其结构和热电性质进行了研究。结果表明：$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 样品为近单相的 $AgSbTe_2$ 材料；随着制备压力和 Sb_2Te_3 掺杂量的增加，$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的电阻率大幅降低；Seebeck 系数在高压作用下变小，而少量掺杂 Sb_2Te_3 却能提高 Seebeck 系数；在高压和微量掺杂 Sb_2Te_3 的共同作用下，$AgSbTe_2$ 的功率因子得到了提高；2.0 GPa 高压下，制备的 $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Te_{2.1}$ 的品质因子达到 0.466，接近 Bi_2Te_3 的品质因子。

关键词：高压；热电材料；$AgSbTe_2$；电阻率；功率因子
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

热电材料是一种通过载流子输运进行能量转换的功能材料，因其在温差发电及制冷方面的重要应用而日益被重视[1]。热电材料的工作转换效率由品质因子 Q 值决定

$$Q=\frac{S^2T}{\rho\kappa} \tag{1}$$

式中：S 为材料的 Seebeck 系数，ρ 为材料的电阻率，κ 为材料的热导率，T 为温度。S^2/ρ 被称为功率因子。由(1)式可知，高性能的热电材料需要具有较高的功率因子和较低的热导率。

三元热电材料 $AgSbTe_2$ 具有较低的热导率[2]，因而受到人们的广泛关注。采用常规方法制备 $AgSbTe_2$ 时会遇到很多问题，例如：合成单相困难、元素分布不均匀、掺杂困难、电阻率过高致使功率因子较低等[2-4]。Su 等人[5]采用高压技术制备了富 Ag_2Te 的 $AgSbTe_2$，结果表明：高压技术能够有效克服常压合成 $AgSbTe_2$ 材料时存在的问题，尤其是在降低三元材料电阻率方面效果显著，制备出的材料相较纯，但是由于掺 Ag_2Te 使 $AgSbTe_2$ 的 Seebeck 系数降低，因而功率因子并未得到改善。

本研究将对富 Sb_2Te_3 的 $AgSbTe_2$ 热电材料进行高压制备，研究其在室温下的结构和热电性质。

2 实 验

将质量分数为 99.999% 的 Sb 粉、Te 粉与质量分数为 99.9% 的 Ag 粉按一定的化学配比 ($(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$，$x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)充分混合后，粉压成 $\varnothing$10 mm×4 mm 的圆柱体。组装完成后，在国产六面顶液压机 SPD(6×1 200)上高温高压处理 30 min，淬冷到室温，压力设定为

* **收稿日期**：2010-06-08；**修回日期**：2010-09-09
基金项目：国家自然科学基金(51001042，50801030，50731006)；吉林大学超硬材料国家重点实验室开放基金(201005)；河南理工大学博士基金(B2010-55)
作者简介：宿太超(1980－)，男，博士，讲师，主要从事热电材料研究. E-mail：stc@hpu.edu.cn
通讯作者：贾晓鹏(1962－)，男，博士，教授，主要从事超硬多功能材料的高压合成研究. E-mail：jiaxp@jlu.edu.cn

2.0、3.0、3.8 GPa，温度设定为 973 K。合成压力的标定由 Bi、Ba、Tl 的压致相变点校正曲线获得，温度由 K 型热电偶测得。

合成后的样品经表面抛光后，在常温下进行结构分析及热电性能测试。采用日本真空理学 D/MAX-RA衍射仪(Cu 靶)，对样品进行 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)测试。电导率测量则采用直流四探针技术[6]，进行多次测量取平均值。Seebeck 系数测试是在自制的 Seebeck 测试装置[7]上进行：将样品两端保持 3～5 K 的温差，由 K 型热电偶同时测量样品两端的温差及电势差，其中电动势的测试采用 Vi-Logger 程序由计算机辅助完成。采用 TC-7000 型激光导热仪测量材料热导率。

3 结果与讨论

图 1 为高压合成 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 样品的 XRD 图谱。可见：所有样品的衍射主峰均为 $AgSbTe_2$；当 $x\leqslant 0.1$ 时，样品仅含微弱的 Sb_2Te_3 衍射峰；随着 x 的增大，XRD 图谱中出现了 Te、Ag_7Te 等杂质相。

图 2 为不同合成压力下 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 样品的电阻率与 Sb_2Te_3 组分 x 的关系。由图 2 可知，高压合成的 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的电阻率随着合成压力的升高而降低，随着 Sb_2Te_3 组分 x 的增大而减小。这说明：高压制备结合 Sb_2Te_3 掺杂能够克服常压条件下对 $AgSbTe_2$ 掺杂困难、电阻率高的缺点[4]。

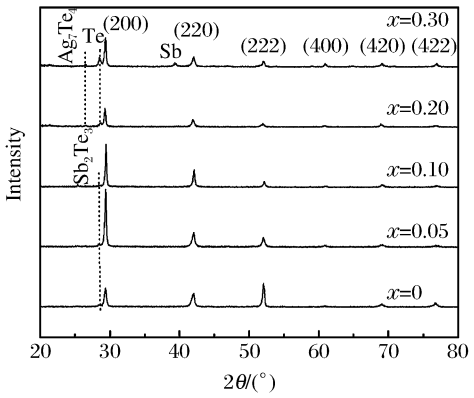


图 1 高压法制备的 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ prepared by high pressure method

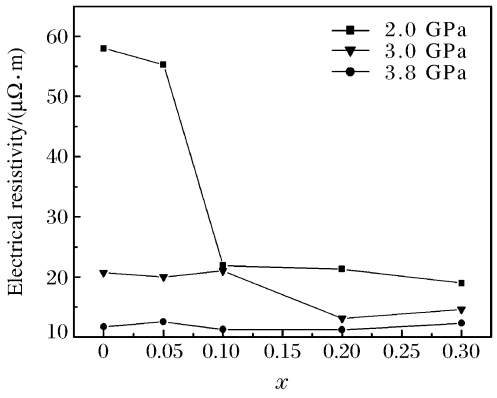


图 2 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的电阻率与 x 的关系

Fig. 2 Variations of the resistivity of $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ with x

图 3 为高压合成 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的 Seebeck 系数与制备压力及 Sb_2Te_3 组分 x 之间的关系。与电阻率结果类似，$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的 Seebeck 系数随着合成压力的升高而降低。但是，当 Sb_2Te_3 的加入量 x 较小时($x\approx 0.1$)，Seebeck 系数出现了反常增加现象，这与 Zhu 等人[8]合成的 PbTe 掺杂样品的结果相似，这可能是由于掺杂后样品的电子结构发生改变导致的。

按照 Boltzmann 理论[9]，固体材料的 Seebeck 系数可以表示为

$$S=\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\frac{\mathrm{d}\ln\sigma(E)}{\mathrm{d}E} \tag{2}$$

式中：k_B 为 Boltzmann 常数；T 为绝对温度；e 为电子电荷；$E\approx E_F$，E_F 为 Fermi 能级；在忽略电子散射与能量关系的情况下，$\sigma(E)$仅与态密度有关。从(2)式可以看出，Seebeck 系数 S 与 Fermi 面附近的态密度 $\sigma(E)$有关。如果热电材料的态密度在 Fermi 面附近的复杂程度较大、变化较明显，那么对应的 Seebeck系数就会较大。这与 Zhu[8]和 Barnard[9]等人的结果一致，即高压或适当掺杂可增大费米能级附近的态密度，进而增大 Seebeck 系数。

根据图 2、图 3 测得的电阻率及 Seebeck 系数，可以计算出 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的功率因子，如图 4 所示。可以看出：随着 x 的增大，高压合成 $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 的功率因子先升高后降低，功

率因子随 x 逐渐增加的主要原因是少量掺杂 Sb_2Te_3 使 $AgSbTe_2$ 的电阻率大幅下降,而 Seebeck 系数却在上升;不同合成压力对应的最高功率因子有所不同,当合成压力为 2.0 GPa、$x=0.1$ 时,得到的最大功率因子为10.4 $\mu W/(cm \cdot K^2)$。

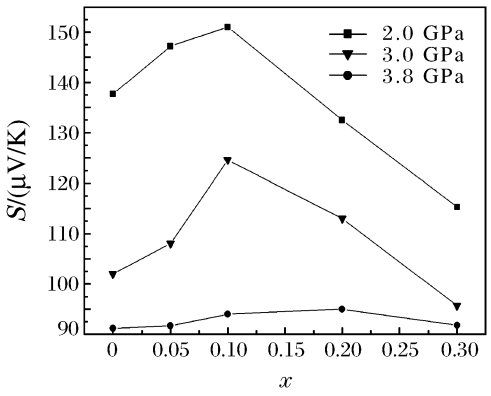


图 3　不同压力下$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$的 Seebeck 系数与 x 的关系

Fig. 3　Relationship between Seebeck coefficient and x for $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ under different pressure

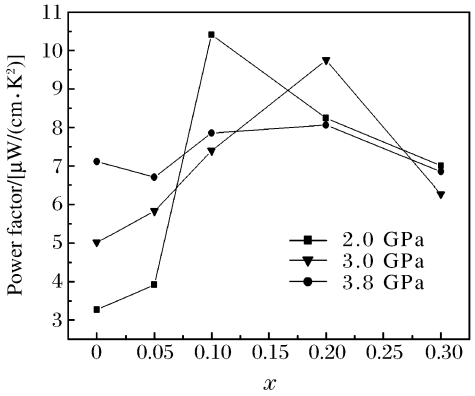


图 4　不同压力下$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$的功率因子与 x 的关系

Fig. 4　Relationship between power factor and x for $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ under different pressure

在本研究中,对具有最大功率因子的 $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Te_{2.1}$ 样品(合成压力为 2.0 GPa)进行了热导率测试。室温下,高压制备的 $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Te_{2.1}$ 样品的热导率仅为 0.67 W/(m·K),略低于 Morelli 等人[2]利用常规真空熔融法制备的 $AgSbTe_2$ 的热导率(0.7 W/(m·K));计算出的品质因子约为 0.466,与热电材料 Bi_2Te_3 的结果[10]相当。

4　结　论

利用高压方法,快速制备了富 Sb_2Te_3 的 $AgSbTe_2$ 热电材料$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$,在室温下研究了其结构和热电性质。结果表明:随着合成压力和 Sb_2Te_3 掺杂量的增加,$AgSbTe_2$ 的电阻率大幅降低;Seebeck 系数在高压作用下变小,而少量掺杂却能够提高 Seebeck 系数。当合成压力为 2 GPa、$x=0.1$ 时,热电材料$(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ 获得了最大的功率因子 10.4 $\mu W/(cm \cdot K^2)$,此时热导率仅为 0.67 W/(m·K),品质因子达到 0.466,接近 Bi_2Te_3 的结果。

References:

[1] Lan Y C, Minnich A J, Chen G, et al. Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach [J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(3): 357-376.

[2] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic Ⅰ-Ⅴ-Ⅵ$_2$ Semiconductors [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(3): 035901.

[3] Jovovic V, Heremans J P. Measurements of the Energy Band Gap and Valence Band Structure of $AgSbTe_2$ [J]. Phys Rev B, 2008, 77(24): 245204.

[4] Yoneda S, Ohno Y, Ohta E, et al. Improved Thermoelectric Properties in Structure Controlled Ag-Sb-Te System [J]. IEEJ Trans Fundam Mater, 2004, 124(4): 312-316.

[5] Su T C, Jia X P, Ma H A, et al. HPHT Synthesis and Electrical Properties of $AgSbTe_2$-Ag_2Te Thermoelectric Alloys [J]. Mater Lett, 2008, 62(17-18): 3269-3271.

[6] Liu X F, Du Z P, Li W M. Principles and Applications of Semiconductor Testing [M]. Beijing: Metallurgical Indus-

try Press,2007:26. (in Chinese)
刘新福,杜占平,李为民,半导体测试技术原理与应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,2007:26.
[7] Zhou Z H, Uher C. Apparatus for Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity Measurements of Bulk Thermoelectric Materials at High Temperature [J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76(2): 023901.
[8] Zhu P W, Imai Y, Isoda Y, et al. Composition-Dependent Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Bi_2Te_3 [J]. J Alloy Compd, 2006, 420(1-2): 233-236.
[9] Barnard R D. Thermoelectricity in Metals and Alloys [M]. London: Taylor & Francis, 1972.
[10] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Vorontsov G V, et al. Giant Improvement of Thermoelectric Power Factor of Bi_2Te_3 under Pressure [J]. J Appl Phys, 2008, 104(5): 053713.

Thermoelectric Properties of $AgSbTe_2$-Sb_2Te_3 Prepared by High Pressure Synthesis

SU Tai-Chao[1], ZHANG Shu-Guang[2], LI Xiao-Lei[1],
MA Hong-An[3], LI Shang-Sheng[1], JIA Xiao-Peng[1,3]

(1. *Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454003, *China*;
2. *Department of Mathematics, Jiaozuo Teachers College, Jiaozuo* 454000, *China*;
3. *National Laboratory of Superhard Materials, Jinlin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The p-type thermoelectric materials of $AgSbTe_2$ alloyed with Sb_2Te_3 ($(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$, $0 \leqslant x \leqslant 0.3$) are prepared by high pressure method. The structure and thermoelectric properties of $(AgSbTe_2)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ are studied at room temperature. Experimental results indicate that the samples are near single phase $AgSbTe_2$ when $x \leqslant 0.1$. The electrical resistivity of the sample decreases dramatically with the increasing of synthetic pressure and Sb_2Te_3 content x. The Seebeck coefficient increases. The high pressure combining with Sb_2Te_3 doping can improve the power factor of $AgSbTe_2$ effectively. Moreover, the enhanced power factor reaches 10.4 $\mu W/(cm \cdot K^2)$, and the high figure of merit reaches 0.466 for $(AgSbTe_2)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.1}$ prepared at 2.0 GPa, which is close to that of Bi_2Te_3.

Key words: high pressure; thermoelectric material; $AgSbTe_2$; electrical resistivity; power factor;