

机械合金化和放电等离子烧结制备 AgPbSbTe 热电材料*

周 敏¹ 李来风¹ 李敬锋²

1. 中国科学院理化技术研究所, 低温工程学重点实验室 北京 100190
2. 清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084

摘 要 采用机械合金化和放电等离子烧结方法制备高性能 AgPbSbTe 热电材料, 研究了制备工艺对材料热电性能的影响。结果表明, 材料的物相组成和热电性能都受到机械合金化时间的影响; 适当地控制放电等离子烧结工艺可以抑制晶粒长大, 增加晶界散射, 降低热导率。实验中得到 AgPbSbTe 热电材料的最大功率因子为 $18 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$, 最小热导率为 $1.1 \text{ W}/\text{m K}$ 。机械合金化 (球磨 4 h、转速 350 r/m) 并在 673 K 放电等离子烧结 5 min, 得到 AgPbSbTe 材料的最大热电优值 ZT 为 1.2(700 K)。

关键词 无机非金属材料, 热电材料, 机械合金化, 放电等离子烧结

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2010)02-0154-05

AgPbSbTe Thermoelectric Materials Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering (SPS)

ZHOU Min^{1**} LI Laifeng¹ LI Jingfeng²

1. *the Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*

2. *State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*

* Supported by National Basic Research Program of China No.2007CB607500, National Natural Science Foundation of China (Nos.50802101, 50325207 and 50820145203).

Manuscript received December 15, 2009; in revised form January 15, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)82543701, E-mail:mzhou@mail.ipc.ac.cn

ABSTRACT High performance AgPbSbTe thermoelectric materials were fabricated by mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS). The effect of preparation technique on the thermoelectric properties was studied. The results showed that the phase composition and thermoelectric properties are related to the mechanical alloying. Appropriate SPS technique could decrease crystal growing, increase phonon scattering and reduce thermal conductivity. A maximum power factor of $18 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ and a minimum thermal conductivity of $1.1 \text{ W}/\text{m K}$ were obtained. A maximum ZT value of 1.2 was obtained at 700 K for the sample fabricated by MA (350 rpm for 4 hrs) and SPS (sintering at 673 K for 5 minute).

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, thermoelectric materials, mechanical alloying, spark plasma sintering

热电材料的性能通常用无量纲热电优值 $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ 表征, 式中 α 、 ρ 、 T 和 κ 分别为 Seebeck 系数、电阻率、绝对温度和热导率, α^2 / ρ 称为

功率因子, 反映材料的电传输性能。好的热电材料通常具有较大的 Seebeck 系数和电导率, 同时具有较小的热导率。但是以上三者不是彼此独立的, 都受制于载流子的浓度。因此, 改善电传输性能、控制声子热传导来降低材料热导率是热电发电领域的主要研究方向^[1]。如通过掺杂优化载流子浓度, 以及量子限制效应来提高材料的功率因子^[2-5]; 在具有“声子玻璃 - 电子晶体”结构特征的 Skut-

* 国家“973”计划 2007CB607500, 国家自然科学基金 50802101、50325207 和 50820145203 项目资助。

2009 年 12 月 15 日收到初稿; 2010 年 1 月 15 日收到修改稿。

本文联系人: 周 敏

terudite、Clathrate 等化合物^[6-9]结构中的间隙位置填充适当的原子,引起晶格“扰动”(rattling),大幅度降低材料的热导率;多层薄膜结构中存在大量的界面散射声子、使热导率减小^[10]。此外,通过分子束外延生长(MBE)的薄膜超晶格结构,如Bi₂Te₃/Sb₂Te₃和PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe^[11-13]等也具有很低的热导率,使热电优值大大提高。至于块体材料的热电优值,近几十年来一直在1左右徘徊,直至近两三年来才取得长足的发展。Hsu等在Science上报道,AgPb_mSbTe_{2+m}化合物热电材料的最大热电优值ZT可达1.7^[14]。但是,采用高温熔融和长时间慢冷的方法制备材料,生产周期长,成本高,不利于工业化生产。本文作者采用机械合金化和放电等离子烧结方法制备AgPb_mSbTe_{2+m}化合物热电材料,具有工艺简单,生产周期短,经济高效的特点。该体系符合化学计量比的AgPb₁₈SbTe₂₀材料表现为P型电传导,增加材料中Pb的含量,降低Ag的含量则使其电传输性能由P型转变为N型,热电优值迅速增大^[15]。对于采用同样方法制备的材料,退火处理可促进晶粒内部纳米尺度结构不均匀区域的大量析出,导致材料的热导率降低和热电优值ZT的提高,实验中得到的最大ZT值为1.5^[16]。制备方法和工艺对AgPbSbTe材料热电性能的影响很大,因此本文系统研究机械合金化(转速和球磨时间等)和放电等离子烧结工艺(温度和时间等)对AgPbSbTe热电材料物相组成,微观结构和热电性能的影响。

1 实验方法

将高纯度Ag, Pb, Sb和Te粉体(表1)按适当的化学计量比称量并混和均匀后,装入不锈钢球磨罐内,不锈钢球与原料的质量比约为20:1。将不锈钢罐密封抽真空后通入Ar+5%H₂混和气体,以防止原料在球磨过程中氧化。将密封的球磨罐放在QM-2L型行星式球磨机上进行球磨,球磨机的转速为450 r/m。为研究球磨过程中PbTe化合物的合成情

表 1 化学试剂列表

Table 1 chemical reagent

reagent	Purity	mesh	Producer
Pb	99.9%	≤200	Sinopharm Chemical Reagent BeijingCo.,Ltd
Te	99.999%	≤100	Kojundo Chemical laboratory
Ag	99.9%	≤100	Kojundo Chemical laboratory
Sb	99.9999%	≤100	Kojundo Chemical laboratory

况,每隔一定时间取适量样品进行XRD分析。合金化完成以后,加入适量的乙醇在250 r/m的转速下继续球磨2-3 h:一方面细化晶粒,另一方面解决球磨罐壁原料黏附问题。取出4-8克机械合金化制备的粉体,装入直径10 mm或15 mm的石墨模具内并用石墨压头压实,放在放电等离子烧结设备的石墨模块上,加压至50 MPa左右。将炉膛密封后抽真空,当真空度小于10 Pa时开始加热,在升温过程中记录样品的升温收缩曲线随着温度的变化。

用X-射线衍射(XRD)(Rigaku RINT2000)分析样品的物相组成,用扫描电子显微镜(SEM)(日立S-450型)观察材料的断口形貌。用EC-400型切片切割机将SPS烧结得到的块体材料切割成尺寸约为3 mm×3 mm×15 mm的长条样品,用ZEM-2型Seebeck系数/电阻率测试设备测试材料的Seebeck系数和电阻率。测试温度为室温-673 K。取适量合成的粉体烧结成直径12.7 mm或10 mm厚1-2 mm的圆片,用激光微扰法(NETZSCH LFA-427型激光热导仪)测试其热扩散系数,用DSC方法或激光微扰法(TC-7000型激光热导仪)测试比热容。

2 结果与讨论

从图1可以看出,在450 r/m的转速下球磨20 min后Pb和Te的混合粉末已化生成PbTe化合物。随着球磨时间的延长,Pb和Te逐渐完成化合过程,当球磨时间大于40 min后,XRD图谱上已看不到元素Pb或Te的衍射峰,表明已完全生成PbTe化合物。因此,PbTe化合物的机械合金化时间应该大于40 min。

考虑到QM-2L型行星式球磨机在转速较高的情况下磨损较快,球磨AgPb_mSbTe_{m+2}四元体系材

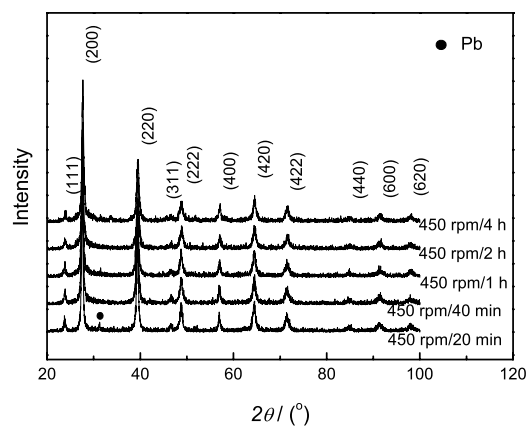


图 1 在450 r/m的转速下球磨不同时间Pb和Te混合粉的XRD图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the mixture of Pb and Te milled at 450 r/m for 20 min to 4 h

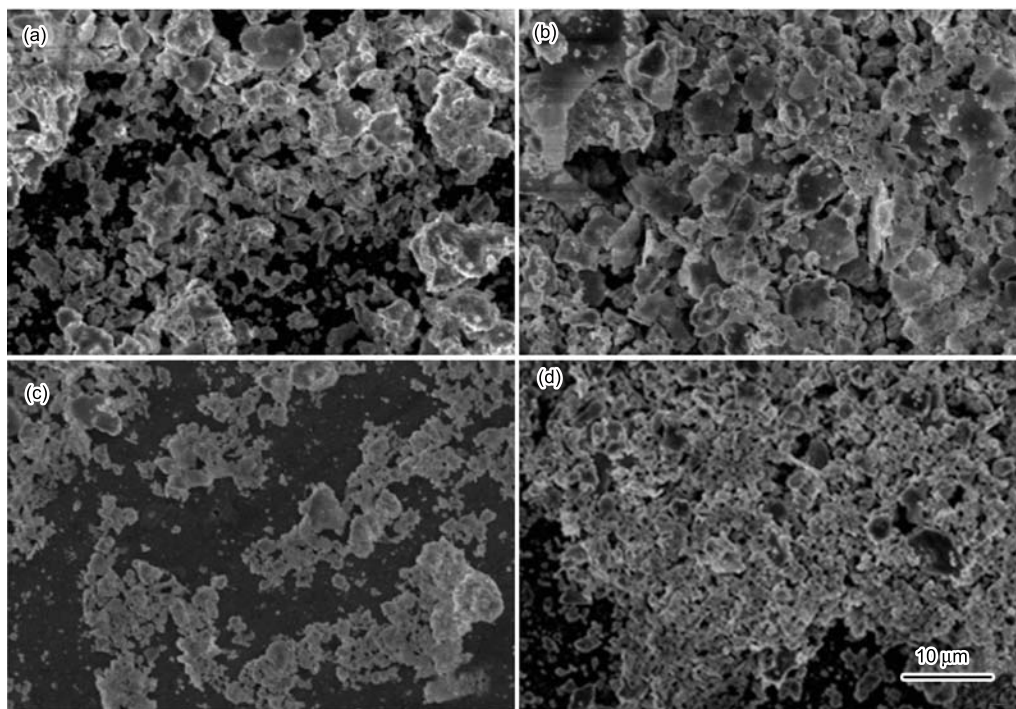


图 2 Ag, Pb, Sb 和 Te 混合粉在 350 r/m 转速下球磨不同时间的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the mixture of Ag, Pb, Sb and Te milled at 350 r/m for (a) 4 h, (b) 12 h, (c) 24 h and (d) 48 h

料时使用的转速较低 (350 r/m), 结合 PbTe 二元化合物的合金化过程, 适当延长球磨时间, 并研究了球磨 (4 h, 12 h, 24 h, 48 h) 对材料物相组成, 微观结构和热电性能的影响规律。从不同球磨时间的粉体中取出适量进行 XRD 分析。分析结果表明, 在 350 r/m 转速下球磨 4 h 即可完成合金化过程, 延长球磨时间对材料物相组成并无明显影响。

图 2 示出了 Ag, Pb, Sb 和 Te 混合粉在 350 r/m 转速下球磨不同时间的 SEM 照片。随着球磨时间的延长, 粉体颗粒的尺寸变小, 当球磨时间达到 48 h, 颗粒尺寸约有几百纳米, 球磨不能对所有颗粒均匀地细化, 其中还夹杂着一些较大的颗粒, 尺寸约几个微米。

放电等离子烧结升温过程中样品的升温收缩曲线与温度的关系如图 3 所示。可以看出, 随着温度的升高, 样品在高度方向, 即 Z 轴方向的收缩量逐渐增大。当温度升高至 673 K 以上时, Z 轴方向的收缩量基本不变。这表明, 样品在 673K 已完成烧结过程, 样品不再收缩。据此确定 AgPbSbTe 四元体系材料的 SPS 烧结工艺为: 以 50–80 K/min 升温速度升至 673 ± 10 K, 保温 5 min, 随炉冷却得到烧结块体。

图 4 是 Ag, Pb, Sb 和 Te 混合粉在 350 r/m 转速下球磨不同时间得到的粉体烧结成块体的断面 SEM 照片。图 4(a), (b), (c) 和 (d) 分别对应 4 h, 12 h,

24 h 和 48 h 球磨时间的烧结体。从图 4 可见, 烧结块体的晶粒尺寸约几百个纳米, 表明在 SPS 烧结过程中晶粒没有明显长大。在断面照片中, 既有穿晶断裂又有沿晶断裂, 表明样品属于穿晶和沿晶断裂的混合机制。除了在样品 (b) 和 (c) 的断面照片上可看到少量的气孔外, 样品 (a) 和 (d) 均较致密, 没有气孔, 尤其是球磨 4h 烧结样品的断面晶粒细小且致密。

图 5 给出了 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 烧结块体材料的热电性能, 图 5(a) 和 (b) 分别给出了电阻率和 Seebeck 系数与温度的关系图。球磨 4 h 后烧结得到的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 样品, 其室温电阻率为

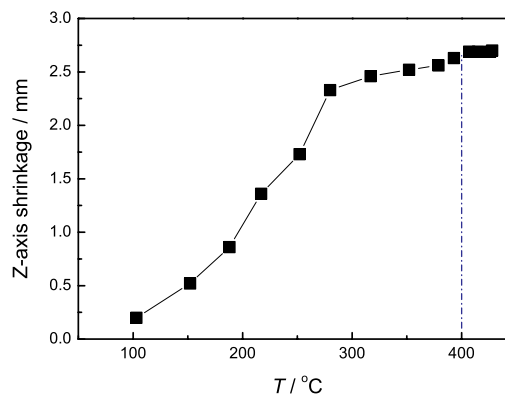


图 3 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 样品的手动升温收缩曲线

Fig.3 Shrinking curve of $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ sample with temperature

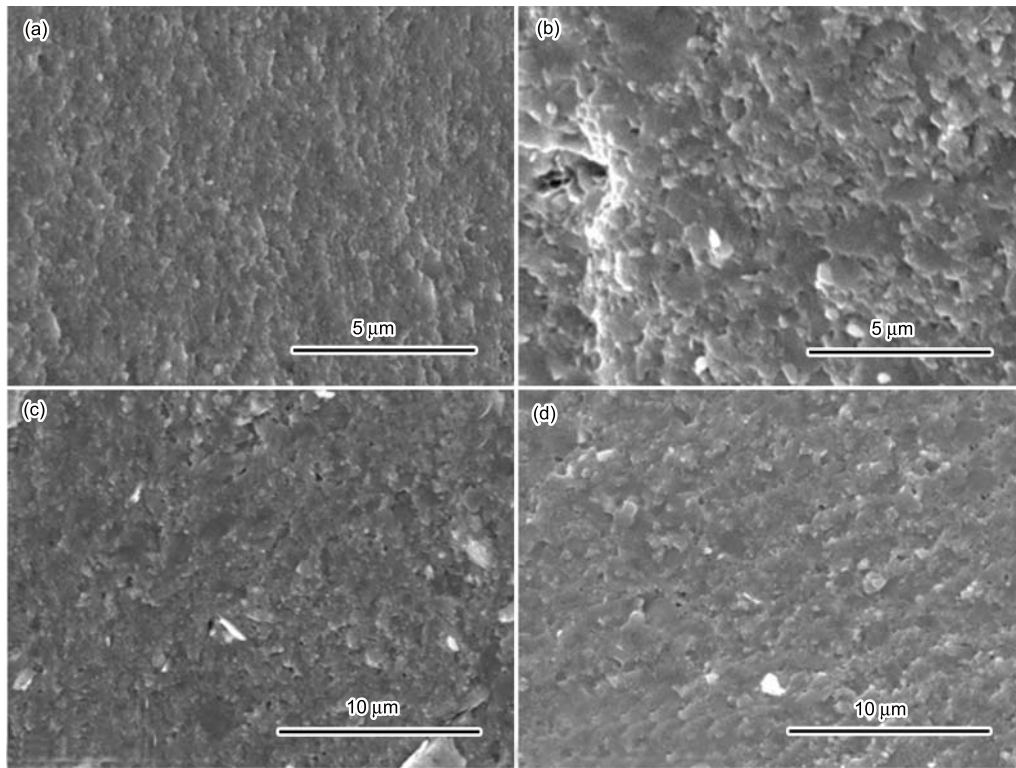


图 4 不同球磨时间的烧结体断口 SEM 照片

Fig.4 Fracture micrograph of samples for different milling time (a) 4 h, (b) 12 h, (c) 24 h and (d) 48 h

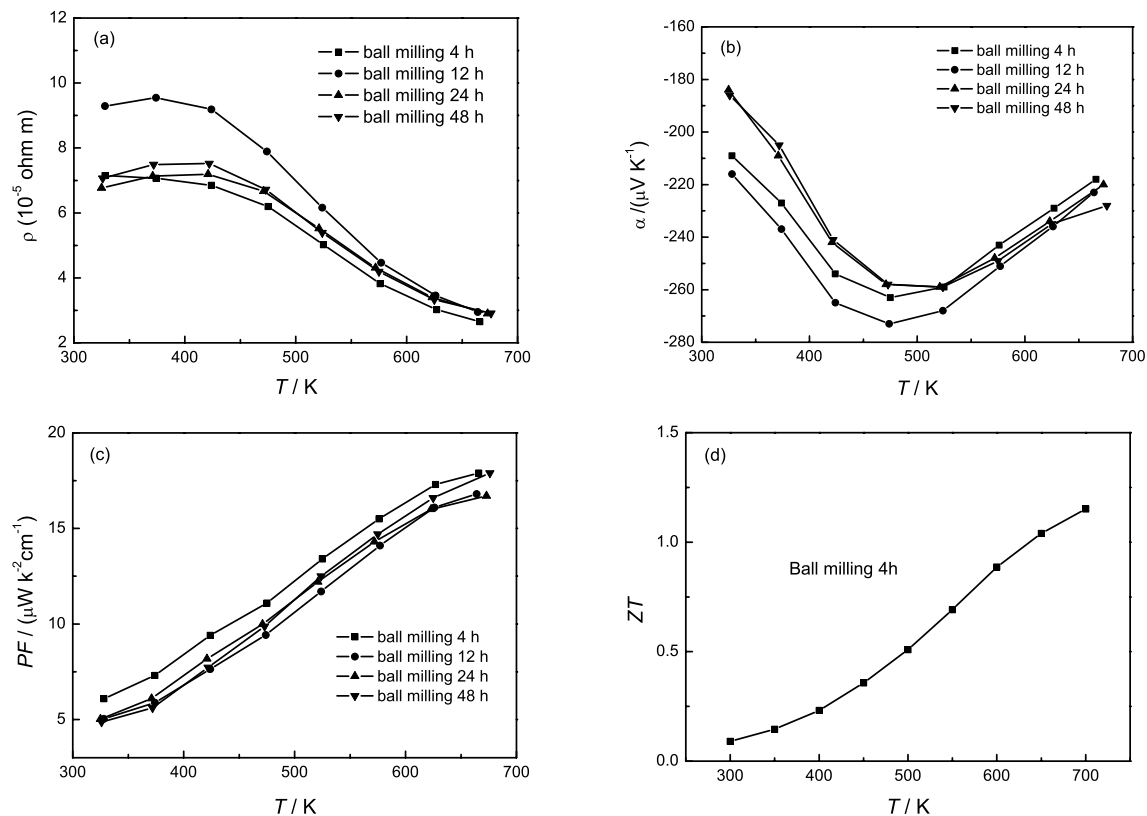


图 5 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{225}\text{SbTe}_{20}$ 烧结块体材料的电阻率、Seebeck 系数、功率因子和 ZT 值与温度的关系

Fig.5 Thermoelectric properties of $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{225}\text{SbTe}_{20}$ sample (a) electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient, (c) Power factor and (d) ZT value

$7.1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, 随着温度的升高电阻率减小, 表现出典型半导体的电传输特性(图 5a)。不同制备工艺得到的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的 Seebeck 系数均为负值, 表明是 N 型传导。当球磨时间从 4 h 延长至 12 h, 样品的电阻率和 Seebeck 系数的绝对值都增大, 这可能与样品烧结不太致密有关, 与图 4(b) 中看到的样品中有夹杂气孔是一致的, 而相应的功率因子略有下降。继续延长球磨时间, 电阻率和 Seebeck 系数绝对值又减小。计算出在不同制备工艺条件下材料的功率因子与温度的关系曲线图, 示于图 5(c)。可以看出, 转速 350 r/m 球磨 4 h 后烧结得到的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 样品, 其电传输性能最好, 在 673 K 时其功率因子最大, 为 $18 \mu\text{W}/\text{K}^2 \text{cm}$ 。延长球磨时间, 虽然粉末的颗粒进一步细化, 但材料的电传输性能恶化, 功率因子降低。将球磨 4h 后烧结得到的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 样品进行了热导率的测试, 并计算出该样品的热电优值 ZT 与温度的关系(图 5d)。可以看出, 该材料的 ZT 值随着温度的升高而增大, 在 700 K 其 ZT 值达到 1.2。这表明, 该材料具有优良的热电性能。

3 结 论

通过机械合金化和放电等离子烧结工艺优化可制备出热电性能优良的 AgPbSbTe 热电材料。在转速 350 r/m 球磨 4 h 后烧结得到的材料具有最优的电传输性能, 其最大功率因子为 $18 \mu\text{W}/\text{K}^2 \text{cm}$ 。而放电等离子烧结工艺的烧结温度低、时间短, 因此材料在烧结过程中并无晶粒明显长大的现象。细小的晶粒有利于降低热导率, 提高热电性能。采用转速 350 r/m 球磨 4 h 后放电等离子烧结 5 min(673 K) 的制备工艺, 可制备出性能优良的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 热电材料, 其最大热电优值 ZT 可达 1.2(700 K)。

参 考 文 献

- 1 R.Venkatasubramanian, E.Siivola, V.Colpitts, B.O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, **413**(6856), 597(2001)
- 2 M.Zhou, C.D.Feng, L.D.Chen, X.Y.Huang, Effects of partial substitution of Co by Ni on the thermoelectric properties of TiCoSb -based half-Heusler compounds, *Journal of Alloy Compd.*, **194**, 391(2005)
- 3 M.Zhou, L.D.Chen, C.D.Feng, X.Y.Huang, Synthesis and electrical transport properties of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ half-Heusler compounds, *Key Eng. Mater.*, **283**, 405 (2005)
- 4 L.D.Hicks, T.C.Harman, X.S.Sun, Dresselhaus M S, Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **53**, R10493(1996)
- 5 X.J.Zheng, L.L.Zhu, Y.H.Zhou, Q.J.Zhang, Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.*, **87**(24), 242101(2005)
- 6 D.M.Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (New York: CRC press, 1995) p.257
- 7 B.C.Sales, D.Mandrus, R.K.Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science*, **272**, 1325(1996)
- 8 B.C.Sales, B.C.Chakoumakos, D.Mandrus, R.K.Williams, *J. Solid State Chem.*, **146**(2), 528(1999)
- 9 YU Boling, QI Qiong, TANG Xinfeng, ZHANG Qingjie, Effect of grain size on thermoelectric properties of CoSb_3 compound, *Acta Physica Sinica*, **54**(12), 5763(2005)
(余柏林, 祁琼, 唐新峰, 张清杰, 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响, *物理学报*, **54**(12), 5763(2005))
- 10 T.C.Harman, P.J.Taylor, M.P.Walsh, B.E.Laforge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science*, **297**, 2229(2002)
- 11 T.C.Harman, D.L.Spears, M.J.Manfra, High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells, *J Electron Mater.*, **25**(7), 1121(1996)
- 12 H.Beyer, J.Nurnus, H.Bottner, A.Lambrecht, T.Roch, G.Bauer, PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(7), 1216 (2002)
- 13 T.C.Harman, M.P.Walsh, B.E.Laforge, G.W.Turne, Nanostructured thermoelectric materials, *J Electron Mater.*, **34**(5), 680(2005)
- 14 K.F.Hsu, S.Loo, F.Guo, W.Chen, J.S.Dyck, C.Uher, T.Hogan, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis, Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science*, **303**, 818(2004)
- 15 ZHOU Min, LI Jinfeng, WANG Heng, Fabrication and property of high-performance Ag-Pb-Sb-Te system semi-conduction thermoelectric materials, *Chinese Science Bulletin*, **52**(1), 114 (2007)
(周敏, 李敬锋, 王衡, 高性能 Ag-Pb-Sb-Te 体系半导体热电材料的制备与性能, *科学通报*, **52**(1), 114(2007))
- 16 M Zhou, J F Li, T Kita, Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(13), 4527(2008)