

文章编号: 1004-0609(2006)10-1756-05

添加 Ag、Sb 对 PbTe 化合物组织与结构的影响^①

邱安宁, 蒋意靖, 张澜庭, 吴建生

(上海交通大学 材料科学与工程学院

教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030)

摘 要: 在不同冷却速度下制备几种不同成分的多元 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ ($m=10, 14, 18$) 化合物并进行退火处理。粉末 X 射线衍射结果表明, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 具有与 PbTe 相同的面心立方结构。微观组织分析表明, 自熔融状态快速冷却制备的化合物中存在严重的成分偏析, 晶界处有富 Ag、Sb 相存在; 缓慢冷却试样中偏聚相较少; 退火处理后, 试样中的偏聚相消失。制备得到的 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物具有典型的枝晶结构。用内标法精确测定 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 的晶格常数, 晶格常数随 m 值增大而单调增加; 减少化合物中的 Ag 含量, 晶格常数增大。

关键词: PbTe; 热电材料; 晶格常数; 微观组织

中图分类号: TG 115

文献标识码: A

Lattice constant and microstructure of Ag, Sb alloyed PbTe

QIU An-ning, JIANG Yi-jing, ZHANG Lan-ting, WU Jian-sheng

(Key Laboratory of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing,
School of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: A few multicomponent $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ compounds with different compositions were synthesized under different cooling rates and then annealed. The powder X-ray diffraction shows that $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ has the same crystal structure (fcc) as PbTe. The microstructure analysis indicates that severe segregation occurs in the compounds prepared by melt-quenching. The Ag-Sb-rich phase can be observed at the grain boundaries. In contrast, the compounds prepared by slow-cooling have little segregation. After annealed, this segregated phase disappears. The $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ matrix displays a dendrite microstructure. The accurate lattice parameters were measured and calculated by the interpolation method. It is found that the lattice parameters vary monotonously with m and increase with reducing content of Ag.

Key words: PbTe; thermoelectric material; lattice constant; microstructure

PbTe 及其化合物是一类在中温区 (500~900 K) 具有较高热电性能的材料, 在热能发电领域有广泛的应用前景^[1]。PbTe 具有面心立方 (fcc) 的晶体结构, 晶格常数为 0.6500 ± 0.002 nm, 其熔点为 920°C ^[2, 3]。近年来对 PbTe 系热电材料展开的研究仅局限于二元或三元化合物, 通过制备多元化合

物, 可以得到具有更高 ZT 值 (热电材料的优值系数) 的材料^[4, 5]。

研究发现, PbTe 的电性能受外来元素影响较大, 因此在 PbTe 中添加其它元素是提高热电性能的重要手段。Gelbstein 等^[6]研究了在 PbTe 中添加 PbI_2 和 In 制备的 n 型半导体的热电性能, 发现随

① 基金项目: 上海市浦江人才计划资助项目 (05PJ14072); 上海交通大学“本科生研究计划 (PRP)”资助项目 (050406)

收稿日期: 2006-02-26; 修订日期: 2006-08-16

通讯作者: 张澜庭, 副教授; 电话: 021-62932566; E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn

着添加量的增大, 热电功率因子显著增大。Zhu 等^[7]研究了添加 Sb_2Te_3 的 n 型 PbTe 的热电性能, 发现添加后材料的热导率显著减小, 而 Seebeck 系数有所增大。最近, Hsu 等^[8]发现, 在 PbTe 中添加 Ag、Sb 形成的多元 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物热电材料在一定的温度范围具有相当大的 ZT 值。当 $m = 18$, 材料在 800 K 时表现出极好的热电性能, ZT 值最高达 2.2。在 600 K 至 900 K 之间, $\text{Ag-Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 的热电性能^[8~11] 优于目前所有报道过的块体材料, 这使得 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 在热能发电方面具有相当广泛应用前景。

二元 PbTe 化合物在相图上是一种固定成分的化合物, 添加 Ag、Sb 后可能会改变其凝固过程, 因此需要重新研究其制备方法。此外, 研究 $\text{Ag-Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 多元化合物微观结构和组织, 有利于进一步优化热电性能。本文作者采用 2 种熔炼方法分别制备了不同成分的 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 块体材料, 对它们的相组成、微观结构和组织进行研究, 探讨制备方法对材料结构和组织的影响, 还用内标法^[12] 精确计算了晶格常数, 这对进一步研究其晶体结构和后续模拟计算有一定的指导意义。

1 实验

1.1 制备及热处理

用高纯度的 Ag (99.99%, 片状), Pb (99.999%, 块状), Sb (99.99%, 块状) 和 Te (99.99%, 块状), 根据化学式 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$, 按照 $m = 10, 14, 18$ 分别配制不同成分的化合物。由于 $m = 18$ 时材料的热电性能最好, 因此根据 $\text{Ag}_x\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 配置不同 x 值 (0.2、0.6、1) 的原料, 研究添加 Ag 的影响。原料封装于石英管中进行熔炼, 石英管预抽真空后充入 20 kPa 的高纯氩气。根据 Pb-Te 二元相图的特点和各组元的熔点, 设计了 2 种熔炼工艺: 1) 加热到 940 °C 待原料完全熔化后, 多次晃动石英管使熔融合金充分混合, 然后迅速从炉中取出浸入冷水中淬火; 2) 升温至 930 °C, 保温一段时间, 然后以 10 °C/h 的冷速缓慢冷却至 450 °C 后随炉降温。材料熔炼前后的质量差小于 0.6%, 熔炼过程中的损耗几乎可忽略不计。制备得到的样品分别在 400 °C 和 450 °C 均匀化退火 8 h 和 48 h。

1.2 相组成和微观结构分析

用粉末 X 射线衍射鉴定各样品的相组成。用 Si

内标法^[9] 精确测定化合物的晶格常数, 样品粉末和纯 Si 粉 (晶格常数 5.430 Å, 纯度 99.99%) 按 1:2 体积比均匀混合。衍射仪使用加石墨单色器的 Cu 靶 ($\lambda = 1.5406 \text{ Å}$), 扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$, 步长 0.02° 。金相样品经镶嵌、抛光和腐蚀 (腐蚀剂为纯硝酸) 后, 在扫描电子显微镜 (SEM) 中结合能谱分析 (EDS) 研究其组织形貌的特点。

2 结果与讨论

2.1 粉末 X 射线衍射分析

图 1 所示为通过自熔融态快速冷却和缓慢冷却制备的样品的 X 射线衍射谱, 图中标出了 PbTe 基化合物的主要衍射峰的晶面指数。不同 m 和 x 值试样对应的 2θ 角与二元化合物 PbTe 相的衍射峰位吻合, 并且强度相当, 说明所得到的 $\text{Ag-Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物为符合 PbTe 结构的单相组成。谱线中没有发现 Ag 和 Sb 及其化合物的衍射峰, 说明 Ag 和 Sb 原子已经固溶进入 PbTe 基体中。因此添加 Ag、Sb 并不明显改变化合物的晶体结构, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 与 PbTe 具有相同的 fcc 晶体结构。

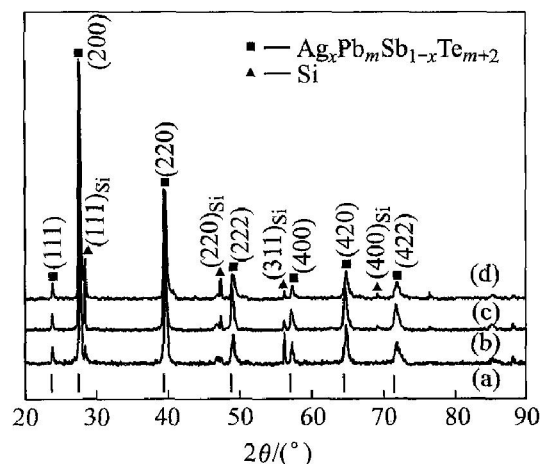


图 1 不同冷却速度下制备的 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ X 射线衍射谱 (Si 相是内标物)

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ with different cooling rates
(a) —Binary PbTe phase^[14];
(b) —Slow cooling $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$;
(c) —Melt-quench $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$;
(d) —Melt-quench $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$
(Si is the reference content.)

一般认为 Ag 和 Sb 原子在 PbTe 晶格中取代了部分 Pb 原子, 占据 Pb 亚晶格的位置, 影响了化合物晶格常数。进一步的研究^[13] 表明, Ag、Sb 原子在

PbTe 晶格中并不呈随机分布,而是存在一定的有序占位,在电子衍射谱中有多余斑点(超晶格衍射)出现,但在常规 XRD 分辨率条件下不能区分出来。

2.2 化合物的微观组织

图 2(a) 和(b)所示为熔融态快冷和缓冷制备的 $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 化合物(抛光态)的背散射电子像,右上角为局部的放大像。由于背散射像衬度与成分有关,从图中可以看到,自熔融态快冷样品中存在严重的成分偏析,偏析物呈胞状形态,胞状组织细小,为富 Ag 和 Sb 的组织;而缓冷样品中偏析较少,组织较为粗大,由于亚金属 Sb 含量相对较多,因此偏析产物具有较规则的界面。此外,从图中还可以看到,偏析相与基体界面并不是非常明显,存在衬度梯度,这说明偏析相与基体之间存在着成分梯度。XRD 分析结果没有发现结构不同的第二相,表明偏析相具有和基体相同的晶体结构。成分分析(表 1)结果也表明,晶界偏析相和基体相均基本保持 $(\text{Ag}, \text{Pb}, \text{Sb})\text{Te}$ 的化学式成分分配比,但偏析相中富集 Ag、Sb。图 2(c)和(d)所示为熔融快冷和缓冷制备的 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物的形貌照片。可以看到 2 种方法制备的材料基体均为典型的枝晶结构,呈鱼骨状,由于是面心立方晶体结构,一次枝

晶与二次枝晶互为直角,并且一个枝晶贯穿整个晶粒。这些枝晶之间存在取向差,相遇时形成晶界。2 种方法制备的试样中枝晶的尺寸并没有明显区别,但是,自熔融态快速冷却试样中晶界处有第二相存在(图中的胞状组织)。缓冷试样中晶界处有少量第二相。成分分析的结果(表 1)表明基体中元素含量与化学式吻合(由于 Ag 含量较少,未在能谱上标出),说明经缓冷处理后 Ag、Sb 均匀地固溶于基体中,且获得了细小的晶粒。

PbTe 相在多元素掺杂和快速冷却的情况下,产生了较多的非平衡过剩相和枝晶偏析。通过均匀化退火,使化合物中的原子得以充分扩散,可以使非平衡过剩相溶解,减轻枝晶偏析。根据扩散理论^[15],使成分偏析降低到 1%,所需的时间为

$$t = 0.467 \frac{\lambda^2}{D}$$

式中 λ 为二次枝晶间距的一半; D 为扩散系数。

此处 λ 约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 根据 Ag 的置换扩散常数 $D_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[16], 扩散激活能 $Q = 184 \text{ kJ/mol}$ 可计算出 400°C 和 450°C 下扩散系数约在 $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级,从而估算出均匀化退火的时间为 $10 \sim 100 \text{ h}$, 对于 Sb 也类似。图 3 所示为经过 8 h 和 48 h 退火的熔融快冷和缓冷制备的

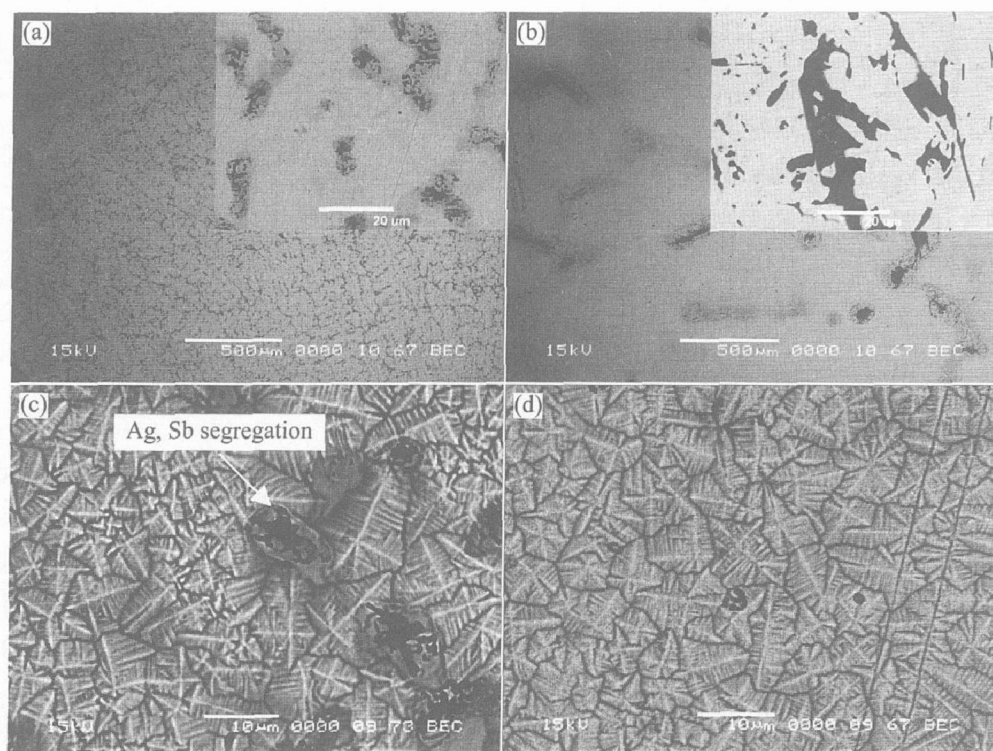


图 2 不同熔炼工艺下 $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ by different preparation methods

(a) —Melt-quench (polished); (b) —Slow-cooling (polished);

(c) —Melt-quench (etched); (d) —Slow-cooling (etched)

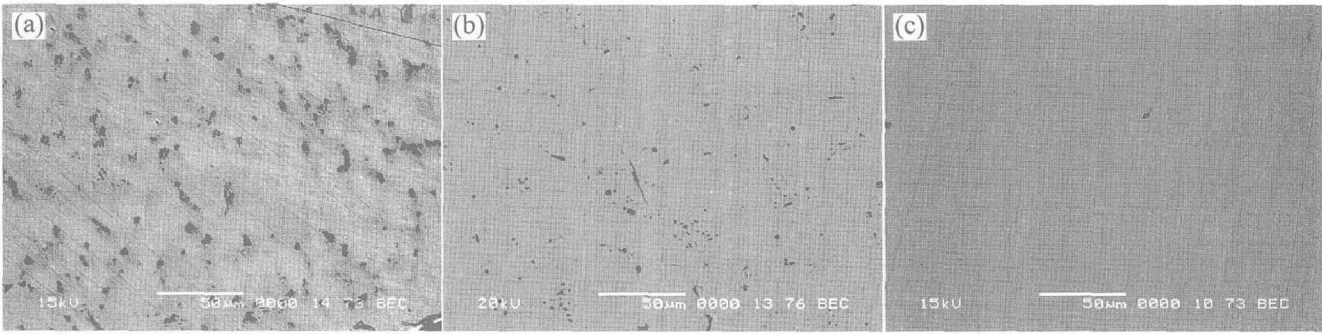


图 3 均匀化退火后 $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 的背散射照片

Fig. 3 BSE images of $\text{Ag}_{0.6}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ after homogenous annealing

(a) —Melt-quench sample annealed at 400 °C for 8 h;

(b) —Melt-quench sample annealed at 450 °C for 48 h;

(c) —Slow-cooling sample annealed at 400 °C for 8 h

表 1 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 的能谱分析结果

Table 1 EDS results of $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ (mole fraction, %)			
Element	$m=10$ (melt-quench)		$m=18, x=0.6$ (slow-cooling)
	Matrix	Second phase	Matrix
Ag	2.38	11.42	—
Pb	46.05	31.83	46.99
Sb	4.10	8.77	3.53
Te	47.46	47.99	49.48

$\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物样品的背散射电子像。与图 2(a)、(b) 比较, 发现退火后样品中的偏聚相逐渐减少或消失, 得到均匀的单相组织。由于微观组织中如存在局部的 Ag、Sb 偏聚会在该处引入微观畸变, 从而对传输性能产生影响。因此通过热处理控制 Ag、Sb 元素的偏聚为调整该化合物的热电性能提供了有效的手段。

2.3 化合物的晶格常数

通过内标法计算得到的 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 的精确晶格常数如表 2 所示, 均小于二元 PbTe 的晶格常数($0.6500 \pm 0.002 \text{ nm}$), 熔融态快速冷却和缓慢冷却样品的晶格常数没有明显差异。晶格常数与 m 、 x 的关系如图 4 所示, 可以看到晶格常数随 m 值增大而单调上升, 本研究结果与文献[4]中报道的数据完全吻合; 在 m 固定时, 晶格常数随 x 值增大而减小。由于 Ag^+ 的离子半径($1.15 \text{ \AA}$)和 Sb^{3+} 的离子半径($0.78 \text{ \AA}$)均小于 Pb^{2+} 的离子半径($1.19 \text{ \AA}$) (事实上, Ag 和 Sb 原子的共价半径也比 Pb 原子小), 随着 m 和 x 减小, Ag 和 Sb 含量增大, 故

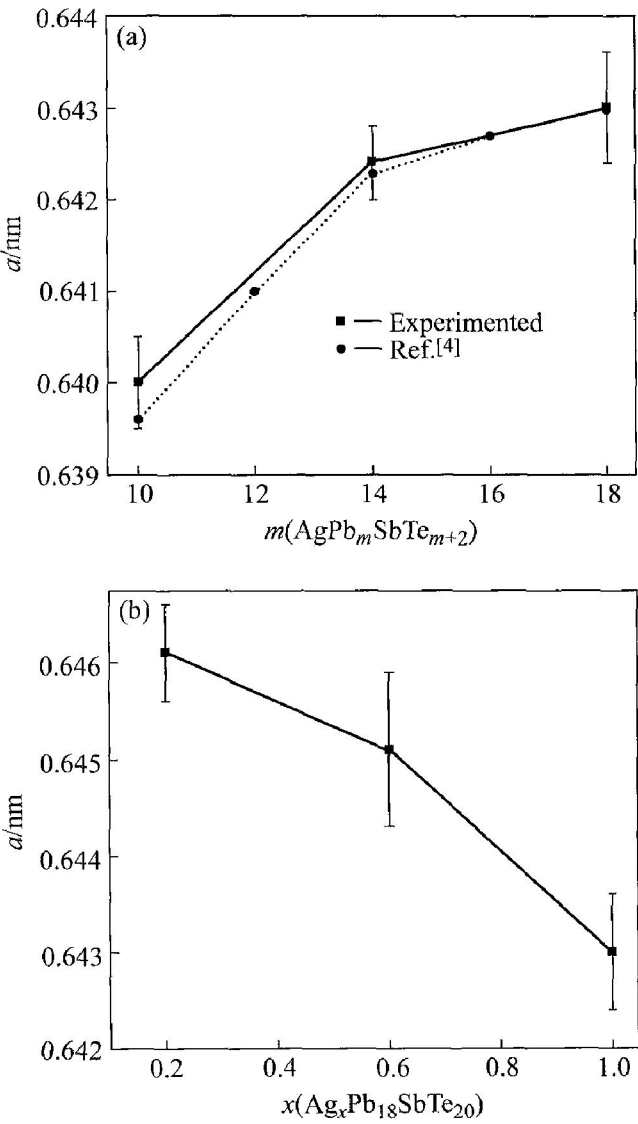


图 4 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 晶格常数与 m 和 x 的关系

Fig. 4 Lattice constant variation of $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ as function of m (a) and x (b)

表 2 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 的晶格常数
(括号中为缓慢冷却样品的数值)

Table 2 Accurate lattice constants of $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$

(data of slow-cooled compounds in parenthesis)

m, x	a_0/nm	Error
$m=10$	0.640 0	0.000 5
$m=14$	0.642 4	0.000 4
$m=18, x=0.2$	0.646 1	0.000 5
$m=18, x=0.6$	0.645 1 (0.645 8)	0.000 8 (0.000 8)
$m=18, x=1$	0.643 0 (0.643 0)	0.000 6 (0.000 6)

晶格常数呈减小趋势。

3 结论

1) $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 具有与 PbTe 相相同的面心立方晶体结构。 Ag 、 Sb 的掺入使 PbTe 化合物的晶格常数减小。 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 晶格常数随 m 增大而单调增加, 随 x 增大而单调减小。

2) 熔融态快速冷却工艺制备的 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 中存在严重的成分偏析, 晶界上有富 Ag 、 Sb 相存在; 缓慢冷却工艺制备的 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 偏析较少。2 种方法制备的 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物均为典型的枝晶结构。

3) 退火处理后, 试样中的偏聚相消失, 得到了均匀的单相组织。

4) 通过热处理控制 Ag 、 Sb 元素的偏聚为调整 $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ 化合物的热电性能提供了有效的手段, 为进一步优化材料的热电性能提供了指导。

REFERENCES

[1] Benneu G L. CRC Handbook of Thermoelectrics[M]. New York: CRC Press, 1995: 515.

[2] Dughaish Z H. Effect of temperature variation on the transport properties of fine-grained heavily doped n-type PbTe [J]. Physica B, 2001, 299: 94.

[3] Dughaish Z H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation[J]. Physica B, 2002, 322: 205 - 223.

[4] 崔教林, 杨 炜, 赵伟敏, 等. SPS 法制备 p 型四元 AtBrSbTe 合金的微结构与热电性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1526 - 1531.

CUI Jiao-lin, YANG Wei, ZHAO Wei-min, et al. Microstructures and thermoelectric properties of p-type

quaternary AtBrSbTe alloys prepared by spark plasma sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1526 - 1531.

[5] Robert F S. Temperature rises for devices that turn heat into electricity[J]. Science, 2004, 306: 806 - 807.

[6] Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M. High performance n-type PbTe -based materials for thermoelectric applications[J]. Physica B, 2005, 363: 196 - 205.

[7] Zhu P W, Imai Y, Isodal Y, et al. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb_2Te_3 [J]. J Phys: Condens Matter, 2005, 17: 7319 - 7326.

[8] Hsu K F, Sim L, Fu G, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. Science, 2004, 303: 818 - 821.

[9] Kosuga A, Kurosaki K, Uno M, et al. Electronic properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x=0, 0.1, 0.3$)[J]. Journal of Alloys and Compound, 2005, 386: 315 - 318.

[10] Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, et al. Thermoelectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x=0, 0.1, 0.3$)[J]. Journal of Alloys and Compound, 2005, 387: 52 - 55.

[11] Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, et al. Thermoelectric properties of stoichiometric $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)[J]. Journal of Alloys and Compound, 2005, 391: 288 - 291.

[12] 漆 睿, 戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992: 45 - 57.

QI Rui, RONG Yong-hua. X-ray Diffraction and Electron Microanalysis[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1992: 45 - 57.

[13] Daniel B, Mahanti S D, Eric Q, et al. Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$: The role of Ag - Sb microstructures[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(14): 146403.

[14] Peck C, Ruokolainen R. X-ray powder diffraction data for beta-lead telluride[J]. Powder Diffraction, 1987, 2: 230 - 231.

[15] 胡庚祥, 蔡 珣. 材料科学基础[M]. 上海交通大学出版社, 2000: 285 - 287.

HU Geng-xiang, CAI Xun. Foundation of Materials [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000: 285 - 287.

[16] 黄继华. 金属及合金中的扩散[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 157.

HUANG Ji-hua. Diffusion in Metals and Alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 157.

(编辑 李向群)