

文章编号: 1000-324X(2003)02-0413-08

不同温度烧结的赧两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 电学性能崔教林^{1,3}, 钱欣², 赵新兵¹

(1. 宁波高等专科学校机械系, 宁波 315016; 2. 浙江工业大学化工学院, 杭州 310014;
3. 浙江大学材料系, 杭州 310027)

摘 要: 首次采用粉末冶金法在大成分范围内制备了赧两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ ($x=0\sim 1$), 并对其电学性能进行了系统地研究. 实验发现: 经 550°C 烧结后, 随合金中 SnTe 摩尔分数 x 增大, 合金的最大 Seebeck 系数值减小. 当摩尔分数 $x \leq 0.6$ 时, 最大 Seebeck 系数所对应的温度逐渐升高; 摩尔分数 $x > 0.6$ 时基本不变. 当摩尔分数 $x=0.6$ 时电导率达最大值. 经高温烧结后两参数值也有类似的变化规律, 但摩尔分数 > 0.2 的各合金 Seebeck 系数值高于 550°C 烧结后的合金, 电导率降低. 从而得出: 烧结温度对赧两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的综合电学性能影响不大.

关 键 词: 赧两元合金; 粉末冶金; 电学性能; 摩尔分数

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

PbTe 是一类工作中温区域 (通常为 $400\sim 800\text{K}$) 的热电材料. 为提高该类材料的热电性能, PbTe 可与其它元素或化合物固溶形成三元 PbMeTe (Me: Sn、Te 等) 热电材料. PbMeTe 合金多用 Bridgman 晶体生长法^[1~4] 制备, 而用粉末冶金法制备较少. Bridgman 法生长后晶体电学性能较好, 通常具有较高的 Seebeck 系数和电导率. 但晶体生长时间长, 制备后的材料力学性能较差, 后继制作热电器件较难. 而用粉末冶金法制作的材料属多晶结构, 声子在晶界的散射大, 有望可得较低的热导率. 研究表明^[5,6], 对已实现最佳掺杂的 PbSnTe 材料, 若采用晶粒尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ 的多晶材料, 其晶格热导率可以比相应单晶材料降低 $14\%\sim 20\%$. 另外, SnTe 和 PbTe 同属岩盐晶结构, SnTe 由于高浓度的非计量比缺陷, 使得在这种材料中阳离子浓度可达 $10^{26} \sim 10^{27}\text{m}^{-3}$ ^[7]. 因此, 用 Sn 替代 Pb 元素后, 可引进大量空穴浓度, 提高材料电学性能. 再者, 构成元素的 Sn 和 Pb 两原子质量差异较大, 可引起组成合金的严重晶格畸变, 从而又可有效地散射高频短波声子、降低晶格热导率^[5]. 因此, 用粉末冶金法制备赧两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 不仅可望得到较低的热导率, 使得整体热电性能可与单晶相比, 而且工艺简单, 材料强度较好, 适宜于工程实际应用.

但到目前为止, 采用不同的粉末冶金制作工艺或烧结温度在大成分范围内系统性地研究该赧两元合金的报道仍然较少. 例如, N.Bouad 等人用机械合金化法制备的材料其 x 值

收稿日期: 2002-05-15, 收到修改稿日期: 2002-06-19

基金项目: 浙江省自然科学基金 (501047); 宁波市博士基金 (01J20102-10)

作者简介: 崔教林 (1962-), 男, 博士, 副教授. E-mail: cuijl@nbip.net

为 $0.2 < x < 0.3$ ^[8]. M.Orihashi 等人虽在 $0 \leq x \leq 1.0$ 内研究其热电性能, 但材料用 Bridgman 晶体生长法制备^[4]. 因此, 本工作采用粉末冶金法制作工艺, 探索在不同的烧结温度下赝两元合金的电学性能.

2 实验步骤

合金 PbTe 和 SnTe 按化学计量比配制, 元素纯度均为 99.999%. 配制后的各合金元素分装在真空石英管内熔炼, 真空度大约 10^{-2} Pa. 熔炼温度除 PbTe 为 1050°C 以外均为 1000°C , 熔炼时间为 10h. 在此期间, 每隔 1h 震摇管子, 便于元素间反应和制得成分均匀的材料. 熔炼后的合金经 4h 球磨以制备粉末. 经 580MPa 冷压后的试样再次封装在真空石英管内, 在不同的温度下烧结. 由于 PbTe 和 SnTe 在整个温区完全固溶, PbTe 的熔点为 924°C , SnTe 为 806°C . 当摩尔分数 x 较小时, 液相线温度较高, 摩尔分数较大时, 液相线温度较低. 因此低摩尔分数的合金采用高温烧结. 当 $x < 0.6$ 时, 烧结温度取 725°C , 而当 $x = 0.6$ 时取 600°C ; 为统一烧结温度以便于比较, 又选择 550°C 进行烧结. 各合金的密度则根据合金重量和规则圆柱的体积计算而得. 材料 Seebeck 系数和电导率的测试方法参照文献 [9].

3 结果和讨论

3.1 不同温度烧结后合金的微观组织与物理性能

图 1 是经不同温度烧结后赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的微观形貌. 图 1 中 (a),(c),(e) 分别是摩尔分数为 0, 0.2, 0.4 经 550°C 烧结后的合金微观形貌; 图 1 中 (b),(d),(f) 是摩尔分数为 0, 0.2, 0.4 经 725°C 烧结后的合金微观形貌. 由图可见, 烧结温度越高, 晶粒尺寸及晶粒间的孔隙也越大. 晶粒长大跟晶界的移动及元素的动力学扩散现象有关. 烧结温度过高, 晶界移动及质量迁移或元素扩散容易, 导致晶粒粗化. 而在烧结期间, 孔隙成长则往往与晶粒初化同步, 是在烧结中期阶段孔隙的团聚和形成孔隙网络有关^[10], 此时, 晶界互不连续. 对于本实验材料, 在高温下所团聚的孔隙并不能迁移到表面, 仍然在材料内部. 因此在晶粒变粗的同时, 孔隙也增大, 合金的密度并不随烧结温度而增高. 对于同一烧结温度的合金系来说, 随着合金内部原子数的增多或结构的复杂, 所引进的晶格畸变相、晶界等均可增加系统的热力学能和动力扩散现象, 从而促进烧结过程, 增大材料密度^[8]. 所以当摩尔分数 x 从 0 增大到 0.2 时, 材料密度增大. 但考虑到 PbTe 密度 $(8.13 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) > \text{SnTe}(6.42 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[11], 所以随着摩尔分数的进一步增大, 密度逐渐呈下降趋势. 在实验中, 当摩尔分数 > 0.6 时, 密度开始明显下降, 见图 2.

3.2 在 550°C 烧结后合金的电学性能

经 550°C 温度烧结后, 随摩尔分数 x 增大, 各合金的电导率增大, 当摩尔分数 $x \geq 0.6$ 时, 电导率下降, 见图 3, 这与 Orihashi 等人得出的结果^[4] 不同. 他们采用 Bridgman 法生长不同摩尔分数的 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 晶体试样, 发现在整个化学比范围内电导率均随摩尔分数增大. 实验结果可以用 Dimmock 等人提出的能带倒逆模型解释^[12], 根据这一模型理论^[12], 对于赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$, 随着 SnTe 含量的增加, 带隙变小, 然后会在某一中间成分等于零. 在室温情况下, 这一成分在 $x = 0.6$ 左右, 当 $x > 0.6$ 时, 导带与价带出现倒逆. 尽管 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的带隙有其温度依赖性, 但在某一计量比处仍然存在着带隙等

于零的化学比, 此时合金处于简并状态, 由 SnTe 引进的空穴载流子极易激发到导带, 因此表现为电导率最大. 在本实验情况下, 恰好当 $x=0.6$ 时电导率处于极值, 但仍然比相同摩尔分数却由 Bridgman 法生长的晶体低数倍. 导致电导率低的原因是由于合金的密度较小以及孔隙太大. 当 $x > 0.6$ 时, 影响合金电导的主要因素是 SnTe , 因此, 电导率又随摩尔分数逐渐下降. 根据图 3 中温度与电导率的关系可以发现, 当温度低于约 300°C 时, 电导率随温度缓慢下降 ($x \geq 0.2$), 当高于 300°C 时迅速上升. 这一方面与温度升高后合金内部载流子的迁移率增大有关; 另一方面也可能来自于温度升高后测试时接触电阻的降低.

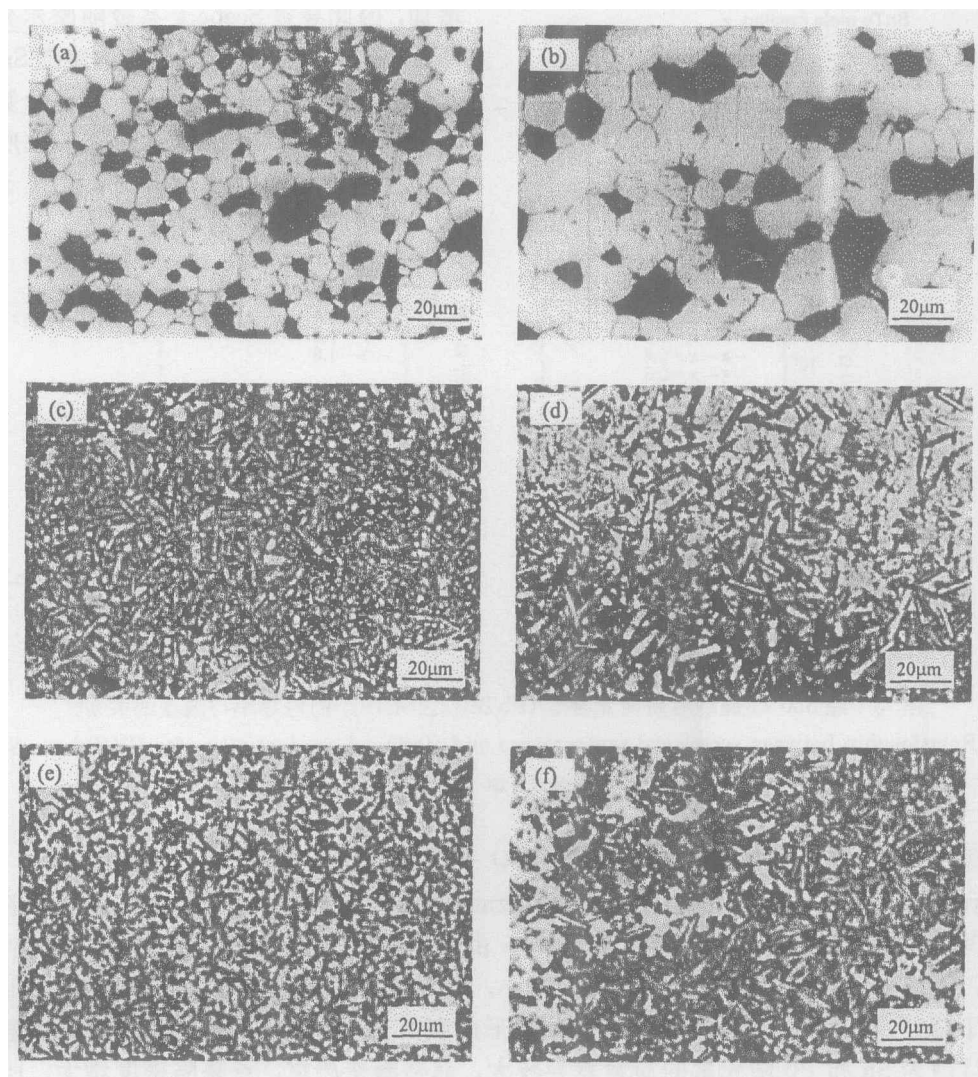


图 1 不同摩尔分数赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的微观形貌

Fig. 1 Microstructures of pseudo-binary alloys with different mole fraction x

(-), (c), (e): The alloys were sintered at 550°C with mole fractions 0, 0.2, 0.4, respectively; (b), (d), (f): The alloys were sintered at 7250°C with mole fractions 0, 0.2, 0.4, respectively

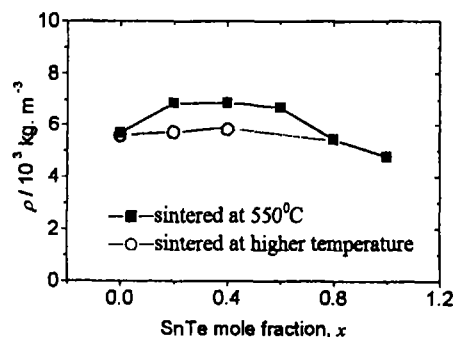


图 2 不同摩尔分数和不同温度烧结后合金密度与 SnTe 含量的关系

Fig. 2 Dependence of densities of $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ sintered at different temperatures on SnTe mole fraction

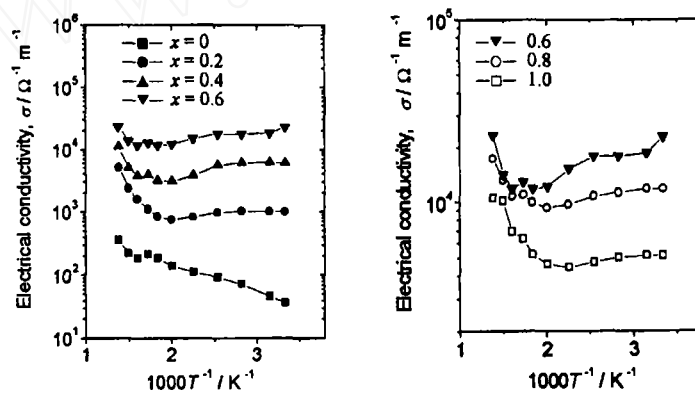


图 3 经 550°C 烧结后赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的电导率与温度的关系

Fig. 3 Relationship between reciprocal temperature and electrical conductivities for $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ sintered at 550°C

根据 p- 型半导体热电子因子 (Seebeck 系数) 与温度的关系: $\alpha \left(\frac{k}{e} \right) \left[\frac{E_F - E_V}{kT} + A \right]^{[13]}$ (其中 E_F —Fermi 能, E_V —价带顶的能量, k —Boltzman 常数, e —电子电荷, A —常数, 其值在 0~4 之间, 取决于散射过程的性质), 可见, α 由 $(E_F - E_V)/k_B T$ 值和散射机制共同决定. 一方面, $(E_F - E_V)/k_B T$ 值随温度升高而减小, 空穴传导的活化能下降, 导致 Seebeck 系数随温度下降^[13]; 另一方面, 当 PbTe 和 SnTe 形成赝两元合金后, 不仅离化杂质离子散射增大, 而且因为 Sn 和 Pb 两元素的质量差异较大, 晶格畸变严重, 点缺陷密度增大, 所以导致 Seebeck 系数上升. 由于这两方面的作用相反, 所以 Seebeck 系数会出现极值.

随摩尔分数 x 从 0 增大到 0.6, 载流子浓度增高^[4], $(E_F - E_V)$ 值随摩尔分数增大, 所以最大 Seebeck 系数所对应的温度逐渐高移; 但当 $x > 0.6$ 时, 载流子浓度增大极为缓慢^[4], 因此, 最大 Seebeck 系数所对应的温度基本不变. 这一结果和文献 [4] 所报道的一致. 由图 4 还可发现, 在约 260°C 时, PbTe 材料实现极性转变. $< 260^\circ\text{C}$ 时为 p- 型, $> 260^\circ\text{C}$ 时为 n- 型.

图 4 为在整个摩尔分数范围内 Seebeck 系数与温度的关系, 图 5 为最大 Seebeck 系数及最大 Seebeck 系数所对应的温度与摩尔分数 x 的关系曲线. 随摩尔分数 x 增大, 最大值由 $x=0$ 时的 $280 \times 10^{-6} \text{V/K}$ 逐渐下降到 $x=1.0$ 时的 $40 \times 10^{-6} \text{V/K}$. 这说明 PbTe 与 SnTe 形成赝两元合金后, 空穴浓度大量增加, 因此导致 Seebeck 系数随摩尔分数下降. 文献 [4] 也报道了载流子浓度随 SnTe 摩尔分数增大这一事实. 另外, 摩尔分数 x 在 0~0.6 范围内时, 最大 Seebeck 系数所对应的温度随摩尔分数逐渐升高; 而当 $x > 0.6$ 时, 所对应的温度基本不变.

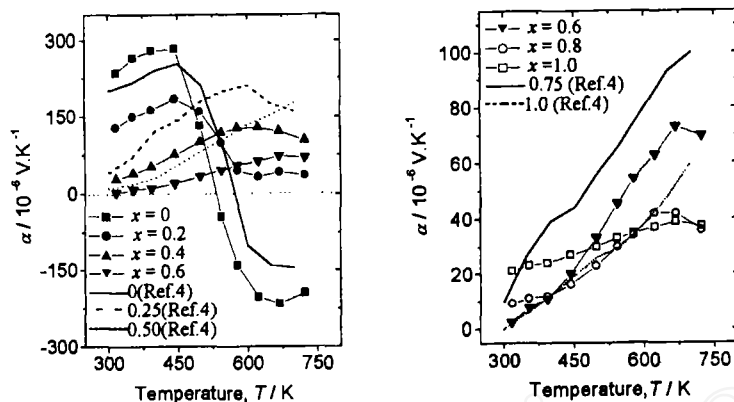


图 4 经 550°C 烧结后赭两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的 Seebeck 系数与温度的关系
Fig. 4 Relationship between temperature and Seebeck coefficients for $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ sintered at 550°C

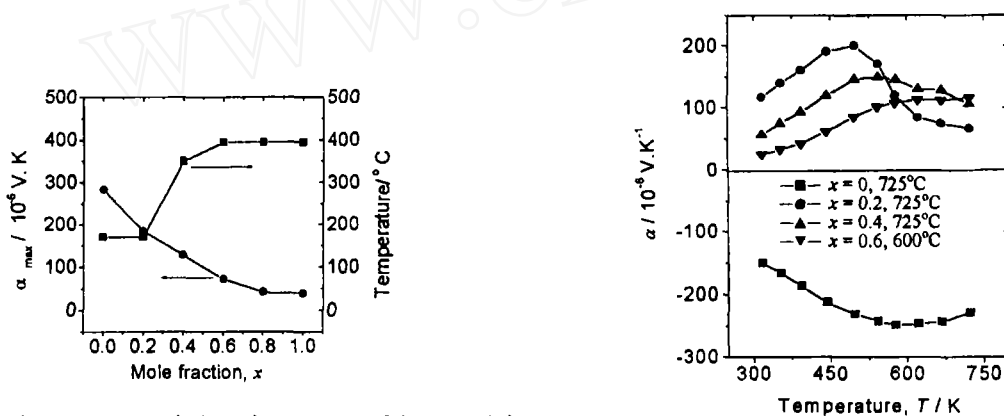


图 5 赭两元合金最大 Seebeck 系数以及最大 Seebeck 系数所对应的温度与摩尔分数 x 的关系
Fig. 5 Relationships between maximum Seebeck coefficients, the temperature corresponding maximum Seebeck coefficient and mole fraction x

图 6 经 725°C ($x=0.6$ 时为 600°C) 烧结后赭两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 6 Relationship between temperature and Seebeck coefficients for $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ sintered at 725°C (600°C for $x=0.6$)

3.3 不同温度烧结后合金的电输运性能比较

为提高各合金的电导率, 尝试采用较高的烧结温度. 当 $x < 0.6$ 时, 烧结温度取 725°C , 而当 $x=0.6$ 时, 取 600°C . 图 6 是经较高温度烧结后各合金的 Seebeck 系数与温度的关系曲线. 725°C 烧结的 PbTe 合金在整个温度段其 Seebeck 系数为负值, 说明 PbTe 材料为 n- 型半导体. 这是由于较高温度烧结后, 材料内部热激发电子和空穴的迁移率不同^[14]. 725°C 烧结后的材料晶粒尺寸较大, 电子迁移率较高, 所以为 n- 型半导体. 但与 550°C 烧结后的合金相比, 由于合金内部孔隙尺寸较大, 迁移率降低, 所以各合金的最大 Seebeck 系数提高. 图 7 是最大 Seebeck 系数及最大 Seebeck 系数所对应的温度与摩尔分数 x 的关系. 经 725°C (对于 $x=0.6$ 为 600°C) 烧结后, 最大 Seebeck 系数从 $x=0.2$ 时的 $201 \times 10^{-6} \text{V/K}$ 下降到 $x=0.6$ 时的 $116 \times 10^{-6} \text{V/K}$. 并随摩尔分数 x 增大 ($x \geq 0.2$), 两种温度烧结后各合金的最大 Seebeck 系

数所对应的温度逐渐高移. 当摩尔分数 $x \geq 0.2$ 时, 由于 SnTe 含量增高, 引进的空穴浓度增大, 材料均为 p- 型半导体. 这跟文献 [4] 所报道的吻合.

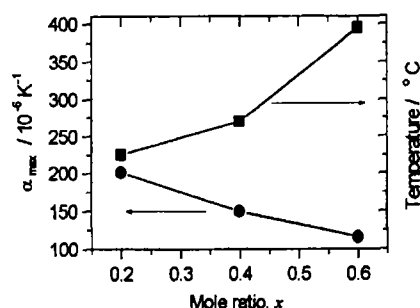


图 7 高温烧结后赝两元合金最大 Seebeck 系数以及最大 Seebeck 系数所对应的温度与摩尔分数 x 的关系

Fig. 7 Relationship between maximum Seebeck coefficient, the temperature corresponding maximum Seebeck coefficients and mole fraction x

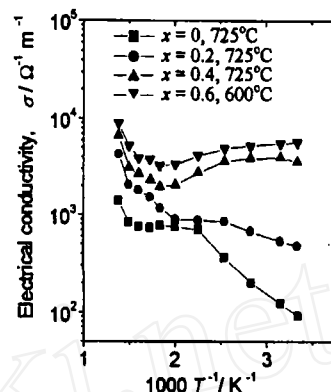


图 8 经 725°C ($x=0.6$ 时为 600°C) 烧结后赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 的电导率与温度的关系

Fig. 8 Relationship between reciprocal temperature and electrical conductivities for $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ sintered at 725°C (600°C for $x=0.6$)

经 725°C 温度烧结后, 材料电导率随摩尔分数 ($0 \leq x \leq 0.6$) 增大 (图 8), 并在 300°C 左右电导率急增, 这一点与 550°C 烧结的一致. 与经 550°C 烧结后合金不同的是, 摩尔分数 $x \leq 0.2$ 的各合金, 电导率在整个温区随温度持续升高, 而经 550°C 烧结后的合金, 只有 PbTe 一种材料发生如此变化. 这再次说明高温烧结后合金的电子浓度增大 [14].

综上所述, 与 550°C 烧结的合金相比较, 除 PbTe 合金以外, 高温烧结合金 Seebeck 系数较高而电导率较低, 反映综合电学性能功率因子均较为接近 (图 9). 说明在本实验条件下, 当摩尔分数 > 0.2 时不同的烧结温度对电学性能影响不大.

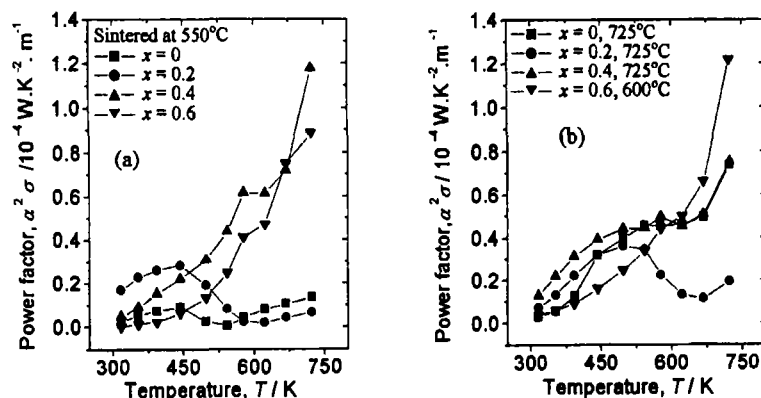


图 9 赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ 功率因子与温度的关系

Fig. 9 Dependence of power factors for $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ on temperatures
(a) Sintered at 550°C; (b) Sintered at higher temperatures

4 结论

通过粉末冶金法制备赝两元合金 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$, 发现:

1. 高温烧结后的合金晶粒尺寸与孔隙均较大.
2. 经 550°C 烧结后, 赝两元合金的最大 Seebeck 系数随 SnTe 摩尔分数 x 的增大而减小, 且在 $0 \leq x \leq 0.6$ 范围内, 最大 Seebeck 系数所对应的温度逐渐高移; 当 $x \geq 0.6$ 时基本不变. 当 $x \leq 0.6$ 时电导率随摩尔分数 x 增大, 当 $x \geq 0.6$ 时下降. 当 $x \geq 0.2$ 时, 与 550°C 烧结后合金的电学性能相比, 高温烧结的合金有较高的 Seebeck 系数和较低的电导率, 因此综合电学性能受烧结温度的影响不大.

参考文献

- [1] Yoneda S, Ohta E, Kaibe H T, et al. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **204**: 229-232.
- [2] Breschi R, Fano V. *Journal of Materials Science*, 1985, **20**: 2990-2996.
- [3] Nugraha, Tamura W, Itoh O, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **222**: 38-43.
- [4] Orihashi M, Noda Y, Chen LD, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**: 919-923.
- [5] Rowe D M, Bhandari C M. *Applied Physics Letter*, 1985, **47** (3): 255-257.
- [6] 高敏, 张景韶, Rowe D M. 温差电转换及其应用, 第一版. 北京: 兵器工业出版社, 1996. 181.
- [7] Rogacheva E, Dzyubenko N. 2000 IEEE, 18th International Conference On Thermoelectrics, 1999. 226-229.
- [8] Bouad N, Marin-Ayral R M, Tedenac J C. 2000 IEEE, 18th International Conference On Thermoelectrics, 1999. 138-141.
- [9] Zhao X B, Zhu T J, Hu S H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **306**: 303-306.
- [10] Shi J L. *Journal of Materials Research*, 1999, **14** (4): 1378-1388.
- [11] Kafalas J A, Mariano A N. *Science*, 1964, **143**: 952.
- [12] Dimmock J O, Melngailis I, Strauss A J. *Physical Review Letters*, 1966, **16** (26): 1193-1196.
- [13] Damodara Das V, Bahulayan C. *Jpn. Journal of Applied Physics*, 1995, **34**: 534-538.
- [14] Middleton A E, Scanlon W W. *Physical Review*, 1953, **92** (2): 219-226.

Electrical Properties of Pseudo-binary Alloys $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ Sintered at Different Temperatures

CUI Jiao-Lin^{1,3}, QIAN Xin², ZHAO Xin-Bing¹

(1. Mechanical Engineering Department, Ningbo College, Ningbo 315016, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Pseudo-binary alloys $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ ($x=0\sim 1$) were firstly prepared by the powder metallurgy method and their electrical properties were experimentally investigated. The results show that the grain size and pore size of the alloys sintered at higher temperature are larger than

those sintered at lower one. The maximum Seebeck coefficients decrease with mole fraction x increasing, whereas the temperature, corresponding to the maximum Seebeck coefficients, shifts to higher temperature side when x ranges from 0 to 0.6, and remains almost unchanged when $x > 0.6$. The electrical conductivity reaches the maximum when mole fraction x equals to 0.6. Besides, both Seebeck coefficients and electrical conductivities for all of the alloys sintered at high temperature reveal similar variation with the temperature to those sintered at lower one, not only the Seebeck coefficients but also the electrical resistivities for the alloys sintered at 550°C, however, are lower than those for the alloys with the same mole fraction but sintered at 725°C when $x \geq 0.2$. It can be concluded, therefore, that the resultant electrical properties are little influenced by sintering temperature for the pseudo-binary alloys $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$.

Key words pseudo-binary alloys $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$; powder metallurgy; electrical properties; mole fraction

“第五届中国国际玻璃展”将于 4 月在上海举行

第五届中国国际玻璃搪瓷工业技术及设备展览会将于 2003 年 4 月 8 日至 11 日在浦东上海新国际博览中心隆重举行。该展览会由中国硅酸盐学会和上海市硅酸盐学会共同主办,并得到国家科技部、国家信息产业部、中国科学院、中国科协、中国建材工业协会、中国轻工总会、上海市科协、中国日用玻璃协会、中国建筑玻璃和工业玻璃协会、中国玻璃纤维协会、上海建材(集团)总公司、上海轻工玻璃有限公司等 12 家单位的赞助和支持。

本届展览会的规模是历届以来最大的一次,展出面积将达到 16000 平方米,前来参展的有来自美、英、德、法、意、日、韩、奥、新、印、瑞士、瑞典、捷克、芬兰、西班牙、比利时以及港、台等二十多个国家和地区,并将有五大洲 40 多个国家和地区的同业前来参观和经贸洽谈,是一次玻璃界同行的盛会。

展出内容涵盖整个玻璃领域,如:平板玻璃、装饰玻璃、加工玻璃、日用器皿玻璃、高技术玻璃、耐火材料以及原料、各种设备、各类炉窑、自动控制系统、燃烧系统、各种辅助设备等。衷心欢迎广大厂商前来参展和参观,欢迎科研和技术人员、产业制造人员和管理人员前来参观和交流。展会期间还将举行多场技术交流讲座,欢迎参加。