

PbTe 热电材料的合金化研究*

Alloying Investigation of PbTe Thermoelectric Materials

陶小马, 秦鹏, 王自茹, 谭旺, 王戎丞, 欧阳义芳

TAO Xiao-ma, QIN Peng, WANG Zi-ru, TAN Wang, WANG Rong-cheng,
OUYANG Yi-fang

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】探索 PbTe 热电材料的合金化方法。【方法】利用机械合金化方法和高频熔炼方法快速制备 PbTe 热电材料。首先,通过调整 Pb 和 Te 成分配比,球磨时间,制备出品质较好的 PbTe 热电材料;其次,利用高频熔炼的方法制备 PbTe 材料;最后对所制备的样品进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)测试和分析,比较两种方法制备样品的优缺点。【结果】机械合金化制备的 PbTe 样品退火时,细化的晶粒开始回复和再结晶,结晶度明显增加,但是仍然低于高频熔炼的样品,且退火后,块状 PbTe 材料中存在大量的缺陷和晶格的畸变。【结论】通过机械合金化制备的 PbTe 样品结晶度明显低于高频炉制备的样品。

关键词: PbTe 热电材料 机械合金化 高频熔炼

中图分类号: TG1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2015)05-0481-04

Abstract: 【Objective】 Alloying methods were explored for PbTe thermoelectric materials. 【Methods】 High energy mechanical ball milling method and high frequency melting method were used to prepare PbTe thermoelectric materials. Firstly, the fractions of the samples and the milling time were adjusted to obtain the high quality samples. Secondly, the high frequency melting method was used to prepare the PbTe samples. Finally, the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were employed to obtain the crystal information and micro-morphology. 【Results】 The crystallinity of the PbTe prepared by mechanical alloying was obviously lower than that of high frequency melting. After annealing, the crystallinity of mechanical alloying was also lower than that of high frequency melting, but the crystallinity of mechanical alloying was increased during the annealing. The annealed bulk PbTe had lots of defects and lattice distortion. 【Conclusion】 The crystallinity of the PbTe prepared by mechanical alloying was obviously lower than that of high frequency melting.

Key words: PbTe thermoelectric materials, mechanical alloying, high frequency melting

0 引言

【研究意义】近年来,随着热电材料研究的深入开展,其品质因数(ZT)有了大的提高。高品质的新型热电材料可将工业废热转换为电能,实现废热再利用,切实降低人类对化石燃料的需求量和减少温室气体的排放,因此制备高品质新型热电材料对节能减排

收稿日期: 2015-07-20

作者简介: 陶小马(1978-)男,博士,教授,主要从事新型功能材料微结构与性能调控研究。

* 国家自然科学基金项目(11047031, 51201039)和广西自然科学基金项目(2011GXNSFC018003)资助。

有重要意义。【前人研究进展】从 1821 年热电现象被发现,到 1995 年前后,无论是在理论方面还是在实验方面,所有研究结果得到的 ZT 值都未能超过 1。而在最近 20 年,热电材料发展迅猛,目前的研究结果显示, ZT 值已经达到 2.4^[1],甚至达到 2.6^[2]。近期关于热电材料的研究主要有两个方向,一方面是寻找 ZT 值更高的新材料,另一方面是寻找工作温度区间更广,特别是 $T < 250$ K 的低温区和 $T > 400$ K 的中高温区新材料。目前,被广泛研究和认可的较好热电材料主要有工作在低温区(室温附近)的 Bi_2Te_3 基热电材料和 Sb_2Te_3 基热电材料,工作中温区(500~900 K)的 PbTe 基热电材料以及工作在高温区(900 K 以上)的 SiGe 基热电材料。其中, Hsu 等^[3] 在 2004 年发现,适当掺杂的 n 型块状 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST) 的半导体材料在 800 K 时, ZT 值能达到 2.2。【本研究切入点】 PbTe 体系的热电材料适用于 500~900 K 的中温区间,目前由其制备的热电器件的热电品质因数最高可达 0.8,相应的热电转换效率在 7% 左右,可用于温差发电,有必要探索不同的方法制备高 ZT 的热电材料,而该类报道鲜见。【拟解决的关键问题】用机械合金化方法和高频熔炼方法快速制备 PbTe 热电材料,并进行相关的测试、分析和比较。

1 实验方法

在机械合金化制备 PbTe 时,进行了最佳原子配比和球磨时间等实验条件的筛选,并进行物相分析和形貌分析。之后,把粉末样品冷压后进行回复性退火热处理,并与直接高频感应炉熔炼的方法制备的 PbTe 合金进行对比分析。实验所用的原料为 99.99 wt% 的 Pb 粉, 99.999 wt% 的 Te 粉, 99.999 wt% 的 Te 粒和 99.99 wt% 的 Pb 粒。在机械合金化制备 PbTe 粉末时,将配置好的 Pb 和 Te 粉末样品进行抽真空高纯 Ar 洗气 3~4 次后,在高纯 Ar 气的保护下,利用行星式球磨机(QM-1SP4)进行球磨,球料比为 20:1,转速为 250 r/min。球磨一段时间,取出部分样品进行相关检测。制备的 PbTe 粉末样品用粉末压片机(769YP-24B)进行冷压,压样时使用直径为 10 mm 的圆柱形模具,压强 14 MPa,保压时间 15 min。之后,将压片后的纽扣状样品放入石英管中,抽真空高纯 Ar 洗气 3~4 次后,在真空状态下进行高温封管,再将其放入管式电阻炉(SK2-6-12)中进行回复性热处理,水淬等操作,并进行物相分析。在高频感应炉熔炼 PbTe 块状样品时,将配置好的 Pb 和 Te 粒放入石英管中,抽真空高纯 Ar 洗气 3~4 次后,

在真空状态下进行高温封管,然后放入高频感应加热设备(SP-30AB)熔炼多次,熔炼过程中注意进行翻转搅动,使样品完全反应且成分均匀化。

测试中,利用 X-射线衍射仪 XRD(TD-3500, Cu 靶材, $K\alpha$ 射线,电压 36 kV,电流 25 mA,步宽角度 0.02° ,采样时间 0.25 s, $2\theta: 20\sim 80^\circ$) 和扫描电子显微镜 SEM(Hitachi-S3400N) 等实验手段进行物相分析。其它实验仪器与设备有电子天平(METTLER AE240)、金相试样镶嵌机(XQ-1)、慢速金金刚石切割机(SYJ-160)、金相试样抛光机(P-2)等。

2 结果与分析

2.1 机械合金化制备 PbTe

2.1.1 样品最佳配比的确定

由于 Pb 和 Te 单质的饱和蒸气压不同,其中 Te 的饱和蒸汽压高,较容易挥发损耗,并且实验中所用的球磨罐较大,导致机械合金化制备过程 Te 损耗较多,故损耗不能忽略不计,因此需要先确定 Pb 和 Te 的最佳成分配比,保证制备的 PbTe 样品成分比为 1:1。图 1 为 4 个不同配比的 PbTe 粉末样品经过 40 h 球磨后的 XRD 衍射图谱, a 为 49.6 at% Pb -50.4 at% Te 粉末球磨后的 XRD 衍射图谱, b 为 49.8 at% Pb -50.2 at% Te 粉末球磨后的 XRD 衍射图谱, c 为 50 at% Pb -50 at% Te 粉末球磨后的 XRD 衍射图谱, d 为 50.2 at% Pb -49.8 at% Te 粉末球磨后的 XRD 衍射图谱。可以看出,4 个图谱中各个衍射峰与 PbTe 的衍射峰对应很好,说明可以通过球磨的方法制备 PbTe 合金样品。其中,当样品成分原子配比 $\text{Pb}:\text{Te}=49.8:50.2$ 时,衍射峰的强度略高,样品的结晶度较好,所以确定此成分配比最佳。

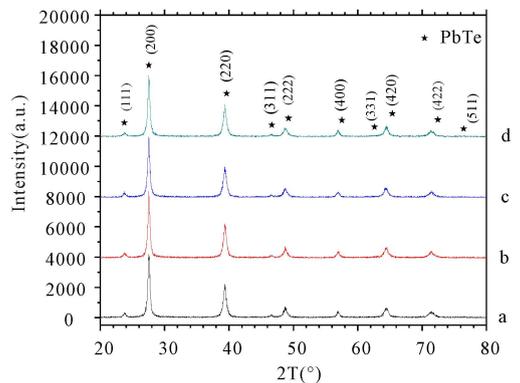


图 1 不同配比的 Pb-Te 粉末球磨 40 h 后的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of 40 h milled Pb-Te powders with different compositions

2.1.2 球磨时间的确定

在确定球磨样品成分配比之后,继续进行 PbTe

在机械合金化过程中的相转变^[4]和合金化的难易程度等研究。图2为49.8 at% Pb-50.2 at% Te粉末样品分别球磨2.5 h、5 h、10 h和20 h后的XRD衍射图谱。可以看出,样品在球磨2.5 h后已经基本完全形成了PbTe合金,XRD衍射图谱与PbTe标准谱吻合很好,没有发现Pb峰,Te峰和氧化峰,这可能是由于Pb与Te形成PbTe的反应时是放热反应。随着球磨时间的增加,由于晶粒开始细化的原因,PbTe衍射峰强度逐步降低^[5]。

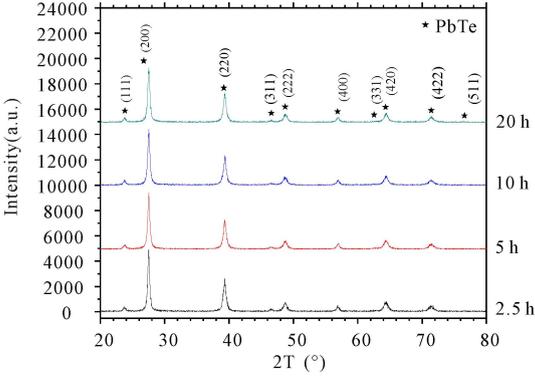


图2 粉末样品球磨不同时间后的XRD衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of powders milled for different times

2.1.3 PbTe粉末样品的形貌分析

图3为通过机械合金化的方法,球磨时间5 h,制备的PbTe合金样品粉末的扫描电子显微镜照片。图3a为放大1000倍的SEM图片,图中粉末颗粒均小于10 μm,其中大多数的颗粒都小于1 μm,相互粘连,有少量较大的粉末块体,其中最为典型的是一个

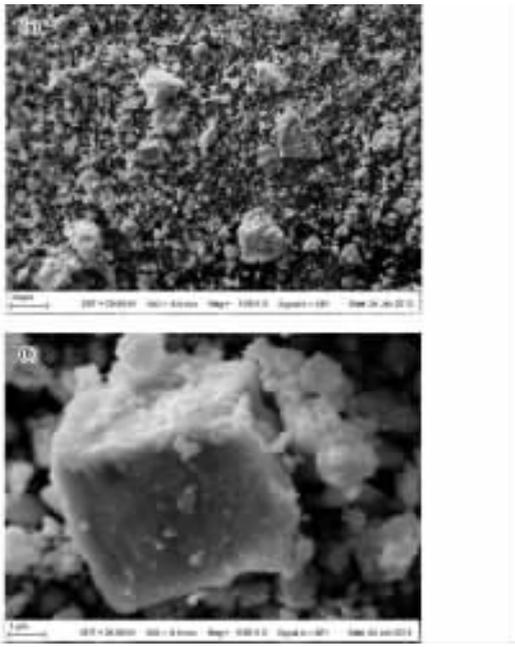


图3 机械合金化制备的PbTe粉末样品的SEM图像
Fig. 3 SEM micrographs of milled PbTe powders

立方体结构的颗粒,边长约为7 μm(图3b为该颗粒的放大SEM图像),这些特征符合PbTe具有NaCl立方结构的描述^[6]。这也证明在机械合金化的过程,Pb原子和Te原子能够得到足够的能量来形成PbTe晶核,并且长大。

2.2 高频熔炼法制备PbTe

由于Pb和Te单质的饱和蒸气压不同,且Te较为容易挥发损耗。因此,在熔炼样品之前先将样品密封在真空石英管内,然后,再用高频感应炉熔炼的方法制备PbTe块状样品。这样不仅能够有效降低Te的挥发损耗,而且能防止样品在熔炼过程中的氧化。考虑到真空密封之后的石英管长度仍然有7~8 cm,此时Te在熔炼过程中还会有少量挥发,因此配样时Te可以稍微过量。

图4中a是通过高频炉熔炼法制备的PbTe块状合金样品的XRD衍射图谱,b是通过机械合金化的方法制备的PbTe粉末合金样品的XRD衍射图谱。可以看出,两条曲线的XRD衍射峰的位置相同,并且与PbTe标准谱吻合程度好,但是a衍射峰峰值明显高于b衍射峰峰值,即通过机械合金化制备的PbTe样品的结晶度明显低于高频炉制备的样品。也说明粉末样品得到了充分细化,里面存在大量的缺陷和畸变,这样更有利于热电性能的提升^[7~9]。

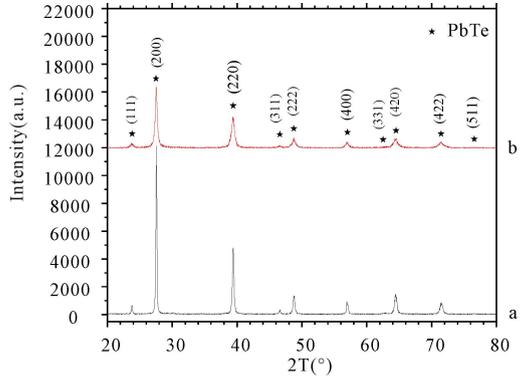


图4 通过高频炉熔炼和机械合金化制备的PbTe样品XRD衍射图谱对比
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of PbTe powders via different preparation methods

2.3 热处理后的物相分析

机械合金化制备PbTe粉末样品冷压并在500℃下退火20 h后生成XRD衍射图谱,该图谱与直接用高频感应炉熔炼法制备的PbTe块状合金的XRD衍射图谱的对比见图5,其中图5a为退火前的,图5b为退火后的,图5c为直接用高频感应炉熔炼法制备的样品的。对比图5a和图5b发现,退火后衍射峰的位置没有发生改变,但是衍射峰的强度明显增加,说明退火过程中,细化的晶粒开始回复和再结晶,使样

品的结晶度明显增加。

由于粉末样品表面吸附着空气,虽然通过冷压可以使其氧化程度有所改善,但是仍然不能阻止样品在退火过程中氧化。从图谱 5b 中看到,退火后 Pb 被氧化,形成了 PbO_2 化合物。对比图谱 5b 和 5c,可以看到粉末样品退火后的衍射强度要低于直接熔炼制备的样品。对比 3 条图谱发现,直接用高频感应炉制备的 PbTe 块材料晶体的结晶度最高,其次是机械合金化制备的 PbTe 粉末材料冷压退火后的晶体,最低的是机械合金化制备的 PbTe 粉末材料晶体。

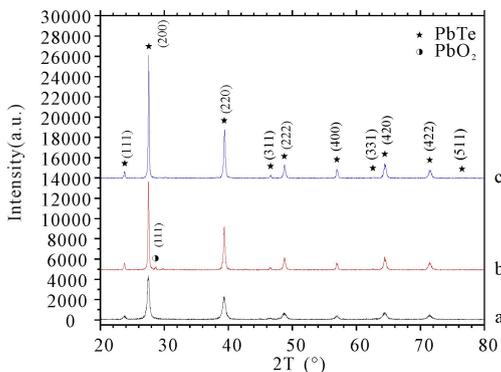


图 5 XRD 衍射图谱对比

Fig. 5 X-ray diffraction patterns

3 结论

本文分别利用机械合金化法和高频感应炉熔炼法制备了 PbTe 合金热电材料,研究其合金化过程,并且进行了热处理和相关的物相分析。其中,用机械合金化的方法制备 PbTe 时,最佳成分配比 $Pb : Te = 49.8 : 50.2$,同时发现 Pb 和 Te 之间比较容易合金化。通过 SEM 观察机械合金化制备的 PbTe 粉末时,发现通过球磨可以形成较为规整的具有立方结构的 PbTe 晶体,说明 Pb 原子和 Te 原子能够得到足够的能量来形成 PbTe 晶核,并且长大。研究还发现,通过机械合金化制备的 PbTe 样品结晶度明显低于高频炉制备的样品,在对机械合金化制备的 PbTe 样品进行退火时,细化的晶粒开始回复和再结晶,使样

品的结晶度明显增加,但是仍然低于高频熔炼的样品,且退火后的块状 PbTe 材料中存在大量的缺陷和晶格的畸变,这有利于热电性能的提升。

参考文献:

- [1] Venkatasubramanian R, Silvola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J]. *Nature*, 2001, 413: 597-602.
- [2] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals [J]. *Nature*, 2014, 508: 373-377.
- [3] Hsu K F, Loo S, Guo F, et al. Cubic $AgPb_m SbTe_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J]. *Science*, 2004, 303: 818-21.
- [4] Bouad N, Maria-ayral R M, Nabias G, et al. Phase transformation study of Pb-Te powders during mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 353: 184-192.
- [5] 路通, 秦鹏, 陈红梅, 等. β -FeSi₂ 热电材料的机械合金化-热处理制备 [J]. *广西科学*, 2013, 20(4): 303-306. Lu T, Qin P, Chen H M, et al. Preparation of thermoelectric material β -FeSi₂ by mechanical alloying and annealing treatment [J]. *Guangxi Sciences*, 2013, 20(4): 303-306.
- [6] Villars P, Calvert L D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*; Vol. 1-4 [M]. Ohio: ASM International, 1991.
- [7] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems [J]. *Science*, 2008, 321: 1457-1461.
- [8] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 105-114.
- [9] Biswas K, He J Q, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures [J]. *Nature*, 2012, 489: 414-418.

(责任编辑:尹 闯)