

# Sn-Sb-Te 三元合金相图 200°C 等温截面\*

## Isothermal Section of Sn-Sb-Te Ternary System at 200°C

徐飞飞, 张凡, 袁驰文, 王戎丞, 陈红梅, 欧阳义芳, 陶小马\*\*

XU Feifei, ZHANG Fan, YUAN Chiwen, WANG Rongcheng, CHEN Hongmei, OUYANG Yifang, TAO Xiaoma

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

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

**摘要:**【目的】获得在 SnTe 基热电材料中掺杂 Sb 后的相关关系。【方法】采用 X-ray Diffraction Analysis (XRD)、Scanning Electron Microscope (SEM) 及 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) 对合金样品进行测试, 绘制 Sn-Sb-Te 三元系图 200°C 等温截面并进行相关关系分析。【结果】Sn-Sb-Te 三元体系 200°C 等温截面由 3 个单相区、5 个两相区和 5 个三相区组成。其中, 5 个三相区分别是  $Sb_2Te_3 + Te + SnSb_2Te_4$ 、 $SbTe + SnSb_2Te_4 + Sb_2Te_3$ 、 $SnTe + \delta-Sb_2Te + Sb$ 、 $SnTe + SnSb + Sb$  和  $SnTe + SnSb + Sn$ 。200°C 时, Sb 元素在 SnTe 相中的固溶度为 3.57 at. %; 此外, 在 200°C 下 Sn-Sb-Te 三元系中出现文献报道的  $SnSb_2Te_4$  三元相。【结论】通过合金法测定了 Sn-Sb-Te 三元合金相图在 200°C 的相平衡关系, 为进一步开发 SbTe 基热电材料提供有益参考。

**关键词:** Sn-Sb-Te 合金相图 等温截面

**中图分类号:** TG14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2017)04-0361-05

**Abstract:**【Objective】In order to obtain the correlation after doping Sb in the thermoelectric conversion materials of the matrix SnTe. 【Methods】The isothermal section of the Sn-Sb-Te ternary system at 200°C was determined and analyzed. The alloy samples were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques. 【Results】The results show that the isothermal section of the Sn-Sb-Te system at 200°C is composed of three single phase regions, five two phase regions and five three phase regions. Where, the five three phase regions are  $Sb_2Te_3 + Te + SnSb_2Te_4$ ,  $SbTe + SnSb_2Te_4 + Sb_2Te_3$ ,  $SnTe + \delta-Sb_2Te + Sb$ ,  $SnTe + SnSb + Sb$ ,  $SnTe + SnSb + Sn$ , respectively. The solubility of Sb in SnTe phase is 3.57 at. % at 200°C. Moreover, the  $SnSb_2Te_4$  ternary compound reported in the literature appeared in Sn-Sb-Te ternary system at 200°C. 【Conclusion】The isothermal section of Sn-Sb-Te has been determined at 200°C by using alloy melting method, which can provide a useful reference for further development of the SbTe-based thermoelectric materials.

收稿日期: 2017-06-02

作者简介: 徐飞飞(1990—)女, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学研究。

\* 国家自然科学基金项目(51201039, 11464001, 51661003)和广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118308)资助。

\*\* 通信作者: 陶小马(1978—), 男, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事第一性原理计算、材料模拟、材料热力学、扩散动力学、热输运性质和嵌入原子理论的研究, E-mail: taoxiaoma@gxu.edu.cn.

ing method, which can provide a useful reference for further development of the SbTe-based thermoelectric materials.

**Key words:** Sn-Sb-Te, alloy phase diagram, isothermal section

### 0 引言

【研究意义】SnX 是典型的窄带隙半导体材料,

研究发现在半导体材料 SnTe、SnSe 和 SnS 中存在着拓扑绝缘态<sup>[1-4]</sup>。此外,SnX 材料还具有良好的热电性能<sup>[5-7]</sup>。SnTe 是 SnX 半导体材料中的一员,广泛应用于制作热电材料、太阳能电池材料、相变记忆存储材料以及红外探测器材料等<sup>[8-11]</sup>。【前人研究进展】早在 1966 年,Esaki 等<sup>[12]</sup>在通过隧道光谱学研究 SnTe 的能带结构过程中,观察到掺杂的 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnTe 体系的隧道结具有反电阻的特性,另外,从目前掌握的隧道结特性上看,这是第一次在 SnTe 中观察到的“热”能隙。1998 年,Nan 等<sup>[13]</sup>通过对 SnTe 热电材料进行 Sb 元素的外加掺杂,观察到材料的载流子浓度发生了改变,起到优化材料从而提高材料性能的作用。【本研究切入点】目前还没有关于 Sn-Sb-Te 三元系中低温条件下合金相图的相关报道,因此对低温条件下 Sn-Sb-Te 三元系合金的微观组织、转变规律和形成相的研究,对 SnTe 基热电材料的开发与实现实际应用具有重要意义。【拟解决的关键问题】本研究拟利用合金熔炼法制备合金样品,利用 X-ray Diffraction Analysis (XRD)、Scanning Electron Microscope (SEM) 及 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) 对退火后的样品进行检测分析,绘制三元体系等温截面。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

Te 块:99.999 wt.%, Sb 块:99.99 wt.%, Sn 块:99.95 wt.%。

### 1.2 方法

首先,采用电子天平进行称量,将 Sn、Sb 和 Te 按不同比例称量后装入石英管中并编号,每个样品总量均为 2.000 g,另外加入 2 wt.% Te 作为耗损量。对样品充氩气、抽真空处理及真空封管,然后将样品放入箱式电阻炉中进行高温熔融和均匀化退火。样品退火温度选择在液相线下 200℃ 左右。本实验将样品放入电阻炉中在 900℃ 温度下保温 180 min,然后以 3℃/min 的速率梯度降温到 200℃ 保温 7 d,用水作为淬火介质对合金样品进行淬火。淬火后,将合金样品从石英管中取出,分作两部分:一部分进行镶嵌,制成厚度合适的圆柱状块体,依次经过粗磨、细磨、抛光处理,用作 SEM 形貌测试;一部分块体使用玛瑙研钵研磨成粉末进行 XRD 测试。采用 Zeiss EVO18 扫描电镜 (SEM) 分析合金样品的相组成和组织形貌;采用布鲁克能谱仪 (EDS) 检测合金样品的物相成分;采用 TD-350X 型 XRD 衍射仪对合金样品

进行 X 射线衍射扫描,实验参数: X 射线源为 Cu K $\alpha$ ,管电压为 36 kV,管电流为 25 mA,扫描速度为 2°/min,扫描角度为 15°~90°。

## 2 结果与分析

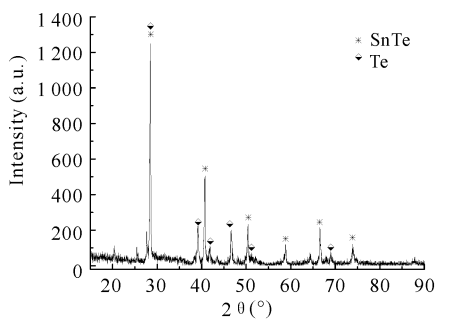
### 2.1 不同配比下合金样品的相成分分析

对 1# (Sn<sub>34</sub>Sb<sub>8</sub>Te<sub>58</sub>)、2# (Sn<sub>12</sub>Sb<sub>11</sub>Te<sub>77</sub>)、3# (Sn<sub>27</sub>Sb<sub>22</sub>Te<sub>51</sub>)、6# (Sn<sub>24</sub>Sb<sub>41</sub>Te<sub>35</sub>) 和 11# (Sn<sub>19</sub>Sb<sub>66</sub>Te<sub>15</sub>) 样品分别进行 XRD 和 SEM 检测,结果如图 1 所示。图 1a 表征了 1# 合金由 Te 和 SnTe 两相组成。由图 1b 可以看出组成 1# 合金的两相交替出现,结合图像及能谱分析可得,合金中 SnTe 相成分为 Sn<sub>46.15</sub>Sb<sub>2.21</sub>Te<sub>51.64</sub>,在图中显示为深灰色基体相;Te 相成分为 Sn<sub>2.76</sub>Sb<sub>1.69</sub>Te<sub>95.55</sub>,在图 1b 中显示为灰色条状相。

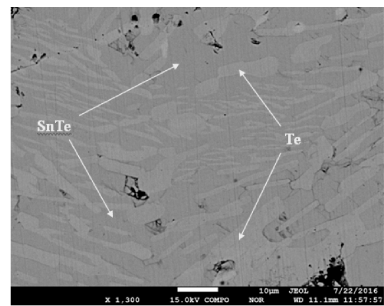
2# 合金由 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Te 和 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 三相组成。由图 1c 能谱分析可知,灰白色相为基体 Te 相,其相成分比为 Sn : Sb : Te = 0.69 : 1.47 : 97.83;浅灰色相为 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 相,成分比为 Sn : Sb : Te = 4.43 : 38.41 : 57.31。灰色相成分比为 Sn : Sb : Te = 14.92 : 29.11 : 55.97,根据已有的实验研究结果<sup>[14-16]</sup>确定灰色相为 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相。从图 1d 的 SEM 图像观察到这三相明暗程度相近,这是由于 Sn、Sb、Te 这 3 元素在元素周期表中分别处于 IV 族、V 族、VI 族连续相邻的位置,他们的相对原子质量很接近,因此他们的 SEM 图像不容易区分判定;从图像还可以看出,2# 合金在 200℃ 温度下保温 7 d 仍没有达到平衡,加之液相在淬火瞬间凝固成 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 两相时来不及扩散导致没有明显清晰的相界,这就很难确定形成相的具体形状。

3# 合金样品由 SbTe 和 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 两相组成。从图 1f 可以观察到灰白色基体相为 SnTe 相,其相成分比为 Sn : Sb : Te = 45.14 : 2.17 : 52.69;浅灰色相成分比为 Sn : Sb : Te = 17.84 : 32.18 : 49.98,确定是 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相。从 SEM 图像看出 3# 合金由于退火时间不够长,SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相的相界模糊。

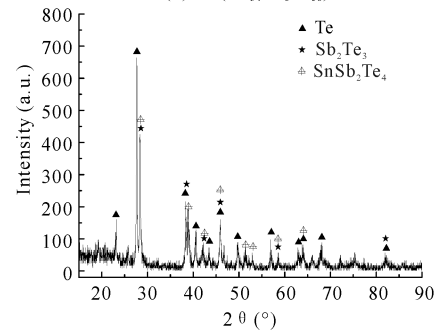
6# 合金样品由相界分明的 SnTe + Sb +  $\delta$ -Sb<sub>2</sub>Te 三相组成。结合图 1g 能谱分析,确定灰色相为  $\delta$ -Sb<sub>2</sub>Te 相,相成分比为 Sn : Sb : Te = 45.14 : 2.17 : 52.69;深灰色相成分比为 Sn : Sb : Te = 3.22 : 95.39 : 1.39,确定为单质 Sb 相,黑色相成分比为 Sn : Sb : Te = 45.51 : 3.57 : 50.92,确定为 SnTe 相。由实验结果可知,Sb 元素在 SnTe 相中的固溶度为 3.57 at.%。



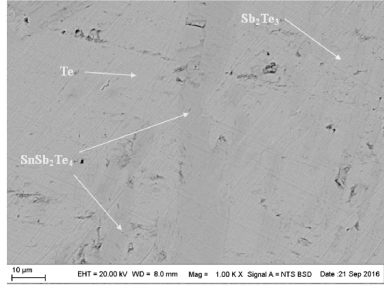
(a) 1# ( $\text{Sn}_{34}\text{Sb}_8\text{Te}_{58}$ )



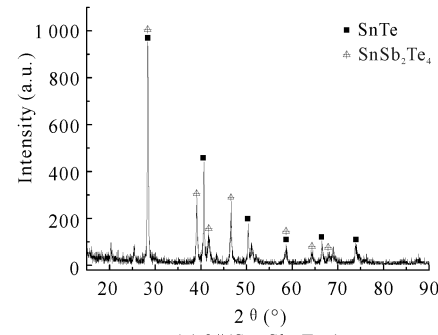
(b) 1# ( $\text{Sn}_{34}\text{Sb}_8\text{Te}_{58}$ )



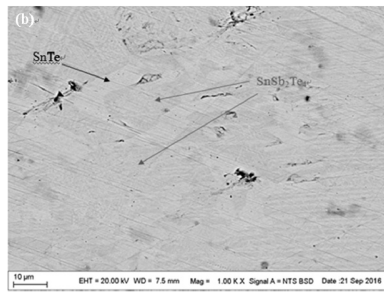
(c) 2# ( $\text{Sn}_{12}\text{Sb}_{11}\text{Te}_{77}$ )



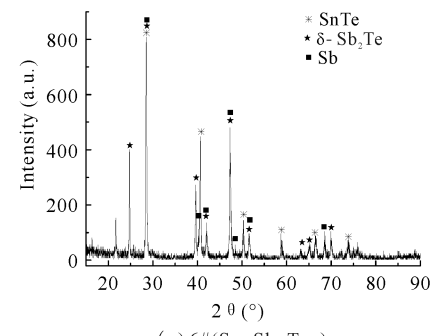
(d) 2# ( $\text{Sn}_{12}\text{Sb}_{11}\text{Te}_{77}$ )



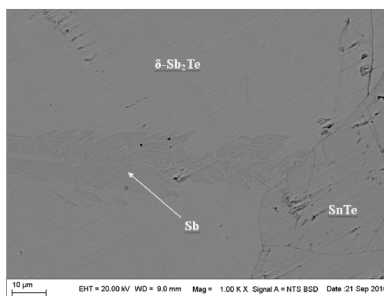
(e) 3# ( $\text{Sn}_{28}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{50}$ )



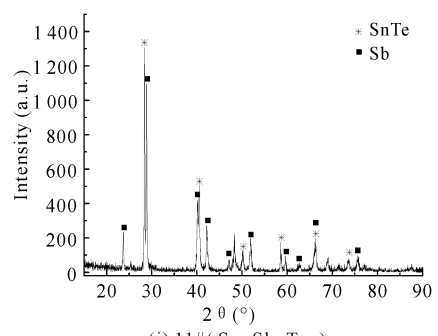
(f) 3# ( $\text{Sn}_{28}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{50}$ )



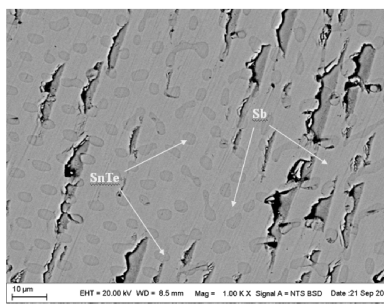
(g) 6# ( $\text{Sn}_{24}\text{Sb}_{41}\text{Te}_{35}$ )



(h) 6# ( $\text{Sn}_{24}\text{Sb}_{41}\text{Te}_{35}$ )



(i) 11# ( $\text{Sn}_{19}\text{Sb}_{66}\text{Te}_{15}$ )



(j) 11# ( $\text{Sn}_{19}\text{Sb}_{66}\text{Te}_{15}$ )

图1 不同配比下合金样品的 XRD(左)及 SEM 图(右)

Fig.1 XRD pattern (left) and BSE image (right) of different samples

11#合金样品由 SnTe 和 Sb 两相组成。根据图 1i 能谱分析,确定灰色基体相为 Sb 相,相成分比为 Sn : Sb : Te = 4.12 : 95.49 : 0.06;深灰色相为 SnTe 相,相成分比为 Sn : Sb : Te = 47.39 : 3.25 : 49.37。从图 1j 中可以看出 SnTe 相都呈圆形或者椭圆形均匀分布在基体 Sb 相上,并且还有一些孔洞存在。这是由于原子 Sn-Te 之间的结合力大于原子 Sn-Sb 之间的结合力,优先形成 SnTe 相,多余的 Sb 相则形成单质。Sb 单质比较脆,在打磨抛光的时候会有细小的颗粒跑掉,就会形成孔洞。

## 2.2 Sn-Sb-Te 三元合金相图 200°C 等温截面

由图 2 可知,该 Sn-Sb-Te 三元合金相图 200°C 等温截面共有 3 个单相区,5 个两相区和 5 个三相区。3 个单相区分别为 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、δ-Sb<sub>2</sub>Te 和 SnTe;5 个两相区分别是 SnTe + Te、SnTe + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、SnTe + Sb、SnTe + SnSb、SnTe + Sn;5 个三相区分别为 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Te + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、SbTe + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SnTe + δ-Sb<sub>2</sub>Te + Sb、SnTe + SnSb + Sb、SnTe + SnSb + Sn。图 2 中有平衡合金支持确定的三相区用实线表示;根据相律及部分合金成分分析得到的三相区用虚线表示。各个成分点所对应的生成相如表 1 所列,由表 1 可以看出每个不同的成分对应三元相图中的某个点,根据这个成分即可知道相平衡关系。

在本研究测定的 Sn-Sb-Te 三元合金 200°C 等温截面中出现了文献报道的 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 三元相。但是没有获得数量较大的 SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 三元相,主要原因是 200°C 温度下退火时间不够长,SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相没有得到充分的扩散长大,也没有清晰的相界。

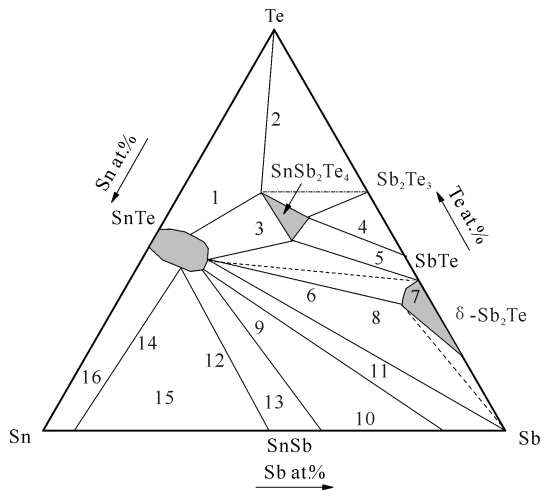


图 2 Sn-Sb-Te 三元系合金相图 200°C 等温截面

Fig. 2 Isothermal section of Sn-Sb-Te ternary system at 200°C

表 1 Sn-Sb-Te 三元合金相成分结果

Table 1 The results of Sn-Sb-Te alloys analysis

合金编号 No. of alloys	Sn-Sb-Te 三元成分配比 Sn-Sb-Te alloy composition(at. %)			相成分 Phase composition
	Sb	Te	Sn	
1#	8	58	34	SnTe+Te
2#	11	77	12	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +Te+SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
3#	22	50	28	SnTe+SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
4#	44	51	5	SbTe+SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> +Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
5#	52	42	6	SbTe+SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
6#	41	35	24	SnTe+δ-Sb <sub>2</sub> Te+Sb
7#	63	34	3	δ-Sb <sub>2</sub> Te
8#	58	28	14	SnTe+δ-Sb <sub>2</sub> Te+Sb
9#	35	25	40	SnTe+SnSb+Sb
10#	69	2	29	SnTe+SnSb+Sb
11#	66	15	19	SnTe+Sb
12#	30	18	52	SnTe+SnSb+Sn
13#	47	7	46	SnTe+SnSb
14#	9	24	67	SnTe+SnSb+Sn
15#	23	8	69	SnTe+SnSb+Sn
16#	4	14	82	SnTe+Sn

## 3 结论

本研究利用合金法结合 XRD、SEM 以及 DES 方法测定了 Sn-Sb-Te 三元系 200°C 等温截面,确定了 Sn-Sb-Te 三元合金体系 200°C 的等温截面由 3 个单相区、5 个两相区和 5 个三相区组成。其中,5 个三相区分别是 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Te + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、SbTe + SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SnTe + δ-Sb<sub>2</sub>Te + Sb、SnTe + SnSb + Sb、SnTe + SnSb + Sn。在 200°C 时,Sb 原子在 SnTe 相中的固溶度为 3.57 at. %。

## 参考文献:

- [1] KHARIF Y L, KOVTUNENKO P V, MAIER A A, et al. Calculation of the phase diagrams of the Sn-Te and Pb-Sn-Te systems[J]. Russ J Phys Chem, 1982, 56: 1414-1416.
- [2] SHARMA R C, CHANG Y A. The Se-Sn (selenium-tin) system[J]. Bull Alloy Phase Diag, 1986, 7(1): 68-72.
- [3] SCOTT G, HELMS C R. Characterization of PbTe/p-Si and SnTe/p-Si heterostructures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics, Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 1991, 9(3): 1785-1788.
- [4] HSIEH T H, LIN H, LIU J W, et al. Corrigendum: Topological crystalline insulators in the SnTe material class [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1901.
- [5] OHTANI H, OKUDA K, ISHIDA K. Thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Sn-Sb system[J]. J Phase Equilib, 1995, 16(5): 416-429.

- [6] MANASIJEVIĆ D, VREŠTAL J, MINIĆ D, et al. Experimental investigation and thermodynamic description of the In-Sb-Sn ternary system[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 450(1/2): 193-199.
- [7] LE BOUTEILLER M, MARTRE A M, FARHI R, et al. Thermodynamic measurements in liquid tin-tellurium alloys[J]. *Metall Trans B*, 1977, 8(1): 339-344.
- [8] FU L. Topological crystalline insulators[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(10): 106802.
- [9] KANISHKA B, JIAQING H, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. *Nature*, 2012, 489(7416): 414-418.
- [10] HINSCHKE N F, ZASTROW S, GOOTH J, et al. Impact of the topological surface state on the thermoelectric transport in  $Sb_2Te_3$  thin films [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4406-4411.
- [11] WUTTIG M, YAMADA N. Phase-change materials for rewritable data storage[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 824-832.
- [12] ESAKI L, STILES P J. New type of negative resistance in barrier tunneling[J]. *Physical Review Letters*, 1966, 16(24): 1108-1111.
- [13] NAN C W, BIRINGER R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(14): 8264-8268.
- [14] GONCHARUK L V, SIDORKO V R. Thermodynamic properties of  $SnSb_2Te_4$  ternary compounds[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1998, 37(11/12): 638-640.
- [15] NIESNER D, OTTO S, HERMANN V, et al. Bulk and surface electron dynamics in a p-type topological insulator  $SnSb_2Te_4$  [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(8): 081404(R).
- [16] ZHUKOVA T B, ZASLAVSKII A I. Crystal structures of  $PbBi_4Te_6$ ,  $PbBi_2Te_4$ ,  $SnBi_4Te_7$ ,  $SnBi_2Te_4$ ,  $SnSb_2Te_4$ , and  $GeBi_4Te_7$  [J]. *Kristallografiya*, 1971, 16(5): 918-922.

(责任编辑:陆雁)

(上接第 360 页 Continue from page 360)

- [4] BOUARICHA S, DODELET J P, GUAY D, et al. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297(1/2): 282-293.
- [5] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4): 1937-1943.
- [6] LEE S L, HSU C W, HSU F K, et al. Effects of Ni addition on hydrogen storage properties of  $Mg_{17}Al_{12}$  alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(1/2): 319-324.
- [7] WANG Y Q, LÜ S X, ZHOU Z Y, et al. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg-Al alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(5): 2392-2399.
- [8] HUANG Z W, ZHAO Y H, HOU H, et al. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Si$  and  $Al_2Y$  phases from first-principles calculations[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, 407(7): 1075-1081.
- [9] ZHOU D W, LIU J S, LU Y Z, et al. Mechanism of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 118-125.
- [10] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [11] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953.
- [12] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [13] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [14] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(4): 1746-1747.
- [15] ZHOU D W, LIU J S, LOU Y S. Mechanism of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 118-125.
- [16] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Limits of the Mg-Al  $\gamma$ -phase range by ball-milling[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(11): 1432-1437.
- [17] ZHANG J, SUN L Q, ZHOU Y C, et al. Dehydrogenation thermodynamics of magnesium hydride doped with transition metals: Experimental and theoretical studies [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 211-219.

(责任编辑:陆雁)