

Ce 填充分数对 p 型 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物热电传输特性的影响

唐新峰[†] 陈立东 後藤 孝 平井 敏雄

(日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577)

袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2000 年 4 月 25 日收到, 2000 年 7 月 14 日收到修改稿)

研究了 Ce 填充分数对富 Co 组成的填充式 skutterudite 化合物 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ ($y=0-0.46$) 的热电传输特性的影响. $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 有现为 p 型传导. 霍尔系数 R_H 随 Ce 填充分数的增加而增加, 空穴浓度 p 和电导率 σ 随 Ce 填充分数的增加而减少. 泽贝克系数 α 随 Ce 填充分数的增加及温度的上升而增加, 泽贝克系数的峰值温度随 Ce 填充量的增加向低温方向偏移. 当 Ce 填充分数大约为 0.3 时晶格热导率 κ_l 达到最小值, 表明在 skutterudite 结构中, Sb 组成的 20 面空洞的一部分被 Ce 原子填充时, Ce 的扰动对声子的散射作用最强. 在 750 K 时, 富 Co 组成的 $Ce_{0.28}Fe_{1.52}Co_{2.48}Sb_{12}$ 化合物的最大无量纲热电性能指数 ZT_{max} 达 1.1.

关键词: 填充分数, 载流子浓度, 电导率, 泽贝克系数, 晶格热导率

PACC: 7215, 6590, 6166

1 引 言

最近的一些研究工作表明^[1-16] 在 skutterudite 化合物的 Sb 组成的 20 面体空洞中金属原子(如 Ce, La 等)的填充, 将使 $(Ce, La)_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率大幅度降低. 关于填充原子对晶格热导率的影响有两种理论. 一种理论认为, 热导率的降低是由于填充原子的扰动效应^[1, 5, 8, 9, 12, 13]; 另一种理论认为, 热导率的降低起因于填充原子的固溶效应^[10, 11]. 扰动理论认为, 一般而言, 填充在 Sb 的 20 面体空洞中原子的离子半径(如 Ce^{3+} 的离子半径为 0.103 nm)远小于空洞半径(0.189 nm), 填充原子在空洞中的扰动使声子散射作用增强, 阻碍热的传输, 从而使晶格热导率降低. Sales 等^[5, 8, 12] 根据中子衍射和 X 射线衍射结果, 用计算得到的(atomic displacement parameter) (ADP) 参数证实了 Ce, La 的扰动作用. 我们^[16] 根据 X 射线 step scan 结果, 用 rietveld 结构解析方法也得到了 Ce 的原子热振动参数 B 远大于 Co/Fe 和 Sb 的原子热振动参数, 从而

也证实了 Ce 扰动作用的存在. 关于填充原子的填充分数对晶格热导率的影响也有两种观点^[9]. 一种观点认为, 当填充量达到饱和状态时, 其填充原子的扰动作用最强; 另一种观点认为, 不是在最大填充量, 而是在小于最大填充量的某一合适填充量时, 原子的扰动作用最强. 但迄今为止两种观点均未被实验结果证实. 因此, 弄清 Ce 填充分数对 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热传输特性及电性能的影响, 在理论上及材料的组成和性能的优化等方面均具有重要的意义.

此外, 对 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热电性能的研究, 迄今为止的工作大多集中于富 Fe 组成的化合物上. 然而, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的包晶反应温度随 Fe 含量增加而急剧降低, 因此, 随 Fe 含量增加, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的高温稳定性变差, 特别是在显示最大性能指数的温度区间, 组成及性能变得不稳定. 因此, 从热电材料的实用角度考虑, 研究开发高温稳定且具有高的热电性能指数的富 Co 组成的填充式 skutterudite 化合物型热电材料显得非常必要和迫切.

[†] 联系人, Tel: 0081-22-215-2106; Fax: 0081-22-215-2107; E-mail: txf@imr.tohoku.ac.jp

基于我们过去的研究工作^[17],即在 Fe/Co 比大约为 1.5/2.5 时(富 Co 组成), $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物具有最低的晶格热导率和较好的电传输性能.本研究将 Fe 含量固定在 1.5,改变 Ce 的填充分数(0—0.5),系统地研究了 Ce 填充分数对电传输特性和晶格扰动的影响,优化 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的组成,调整和控制载流子浓度和特性,以期达到材料性能的最佳化.

2 实验方法

起始原料使用高纯度切削状稀土金属 Ce (99.9%),块状 Fe(99.99%),Co(99.96%)和 Sb (99.9999%).原料称重后放入内壁预沉积碳化膜的石英管中,石英管在 10^{-3} Pa 真空条件下密封并置入熔融炉,缓慢加热至 1100°C ,熔融 30h 后将熔体在水浴中快速冷却,冷却得到的块体材料粉碎压实后再次封入石英管中,于 700°C 进行扩散反应,反应时间为 168h.反应后的产物再次被粉碎经 HCl + HNO_3 的混合酸处理后,用等离子体活化烧结法(Sodic Co. Ltd :PAS-V-K)于真空下烧结,烧结温度和时间分别为 600°C 和 900s,烧结体的相对密度约为(97—98)%.

试样的相组成用粉末 X 射线衍射方法(理学 RAD-C, $\text{CuK}\alpha$)确定,晶格常量 a 用高角度($2\theta = 70^{\circ}$ — 135°)X 射线衍射结果,根据 $a(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ 作图外推得到,试样的组成用诱导耦合等离子体发光分光(ICPES)分析方法确定.霍尔系数 R_H 用 van der Pauw 技术测定,施加电流为 100 mA,外加磁场为 0.5028 T,载流子浓度 p 根据实测的霍尔系数用 $p = 1/R_H e$ 计算得到.电导率 σ 用标准四端子法在 Ar 气氛下测定.在 5—10 K 的温差 ΔT 下,测定试样的温差热电热 ΔE ,泽贝克系数 α 根据 $\Delta E - \Delta T$ 作图得到的斜率确定.热导率 κ 用激光微扰法(真空理工:TC-7000 型)于真空下测定.

3 结果与讨论

3.1 Ce 填充分数对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 晶体结构的影响

图 1 为 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物的晶格常量 a 与 Ce 填充分数 y 的关系.从图 1 中可以看出,当 $y < 0.4$ 时, $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的晶格常量随 Ce 填充

分数增加而线性增加,当 $y > 0.4$ 时,晶格常量几乎不变,因此 Ce 在 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 中的固溶度大约为 0.4. Meisner 等^[10]用 Vegard's 法则计算得到,在稳定化合物 $(CeFe_4Sb_{12})_{\alpha}(Co_4Sb_{12})_{1-\alpha} = (CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12})$ 中 Ce 的固溶度应在 $\alpha - \alpha + 0.1(1 - \alpha)$ 之间.根据 Vegard's 法则,我们计算得到的 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 中 Ce 的固溶度在 0.38—0.44 之间,该结果与本实验所得到的大约 0.4 的固溶度非常一致.

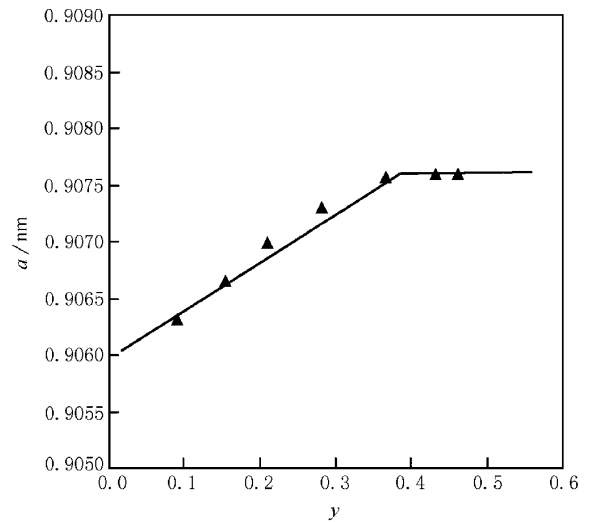


图 1 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格常量 a 与 Ce 填充分数 y 的关系 $x=1.5$

3.2 Ce 填充分数对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 电传输特性的影响

表 1 所示为 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物的名义组成,实际组成及室温下的霍尔系数 R_H 和载流子浓度 p .图 2 为 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物室温下载流子浓度 p 与 Ce 填充分数 y 的关系.所有试样的霍尔系数都为正值,因此 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 表现为 p 型传导.从表 1 和图 2 可以看出,霍尔系数随 Ce 填充分数的增加而增加,空穴浓度随 Ce 填充分数的增加而减少,当 $y < 0.4$ 时空穴浓度随 Ce 填充分数的增加从 3.4×10^{26} 减少到 $2.1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$,当 $y > 0.4$ 时空穴浓度随 Ce 填充分数的增加而急剧减少.这表明如果 Ce 的填充量进一步增加, $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的传导类型可能从 p 型转变成 n 型.的确,Morelli 等^[7]报道了当 Ce 填充量从 0.2 增加到 0.3 时, $Ce_yFe_{0.75}Co_{3.25}Sb_{12}$ 化合物的传导类型从 p 转变成 n 型.另外,我们的研究表明,当 Ce 填充量从

0.06 增加到 0.08 时, $Ce_yCo_4Sb_{12}$ 化合物的传导类型 从 p 转变成了 n 型.

表 1 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的名义组成、分析组成及某些室温特性

| 试样编号 No. | 名义组成 x y | | 分析组成 | 霍尔系数 R_H/cm^3C^{-1} | 载流子浓度 p/m^{-3} |
|-------------|-----------------|-----|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 3.0 | 1.0 | $Ce_{0.74}Fe_{2.98}Co_{1.02}Sb_{12}$ | 2.33×10^{-2} | 2.68×10^{26} |
| 2 | 2.5 | 1.0 | $Ce_{0.67}Fe_{2.55}Co_{1.45}Sb_{12}$ | 3.51×10^{-2} | 1.78×10^{26} |
| 3 | 2.0 | 1.0 | $Ce_{0.60}Fe_{2.02}Co_{1.98}Sb_{12}$ | 4.81×10^{-2} | 1.30×10^{26} |
| 4 | 1.5 | 1.0 | $Ce_{0.46}Fe_{1.45}Co_{2.56}Sb_{12}$ | 9.21×10^{-2} | 6.78×10^{25} |
| 5 | 1.0 | 1.0 | $Ce_{0.35}Fe_{0.94}Co_{3.06}Sb_{12}$ | 2.57×10^{-1} | 2.43×10^{25} |
| 6 | 0.5 | 1.0 | $Ce_{0.23}Fe_{0.51}Co_{3.49}Sb_{12}$ | — | — |
| 7 | 0.0 | 1.0 | $Ce_{0.08}Fe_{4.0}Sb_{12}$ | — | — |

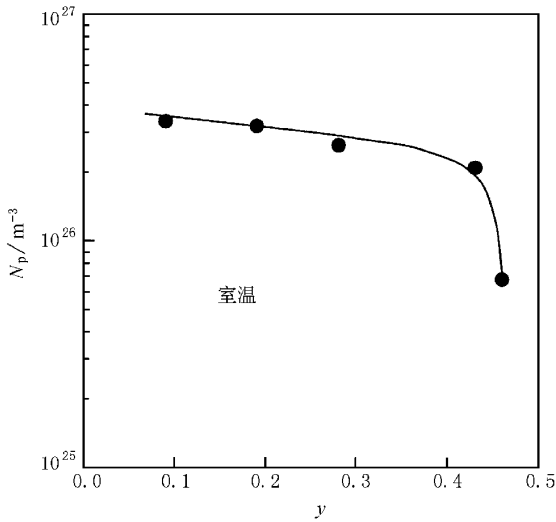


图 2 Ce 填充分数 y 对 p 型 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物载流子浓度 N_p 的影响

图 3 为 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响. 电导率随 Ce 填充分数的增加而降低, 这与空穴浓度随 Ce 填充分数增加而减少的规律是相对应的. 另外, 随 Ce 填充分数的增加, 温度对电导率影响更加显著. $Ce_{0.09}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的电导率几乎不随温度变化. 与之相比, 室温下 $Ce_{0.46}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的电导率从 9.0×10^4 减少到 $2.0 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$, 但 300—800 K 温度范围内, 该化合物的电导率从 2.0×10^4 增加到 $3.0 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$. 此结果表明, Ce 填充量基本达到饱和状态的 $Ce_{0.46}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物, 在高温下表现为本征半导体传导特征. Sales 等^[1]报道了表现为 n 型传导的 $CeFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物, 在 300—700 K 温度范围内, 电导率从 1.7×10^3 增加到 $1.0 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$. 本

研究所合成的 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ ($y = 0.09—0.46$) 化合物, 在 300—800 K 温度范围内全部表现为 p 型传导, 这些化合物的电导率在 2.0×10^4 到 $9.0 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$ 之间变化, 并且比 Sales 等所报道的结果要大.

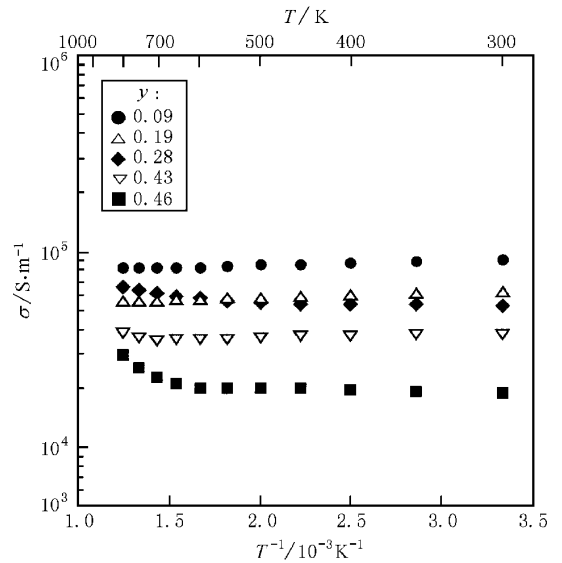


图 3 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 p 型 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响 $x = 1.5$

图 4 为 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物泽贝克系数 α 的影响. 图 4 表明, 泽贝克系数随 Ce 填充量的增加及温度的上升而增加, 且显示最大泽贝克系数的温度随 Ce 填充量的增加向低温方向偏移. 一般而言, 泽贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 随载流子有效质量 m^* 的增加而增加. Sales 等^[5]曾报道与 $CoSb_3$ 相比, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的载流子有效质量由于 Ce

的填充从 0.05 增加到 8. 因此, 本研 究 所 得 到 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 泽 贝 克 系 数 的 增 加 及 泽 贝 克 系 数 的 峰 值 温 度 向 低 温 方 向 偏 移 起 因 于 Ce 的 填 充 使 载 流 子 浓 度 减 少 和 载 流 子 有 效 质 量 的 增 加. 在 各 种 组 成 的 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化 合 物 中, $\text{Ce}_{0.46}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 显 示 最 大 的 泽 贝 克 系 数, 其 最 大 值 在 600 K 左 右 达 到 $250 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

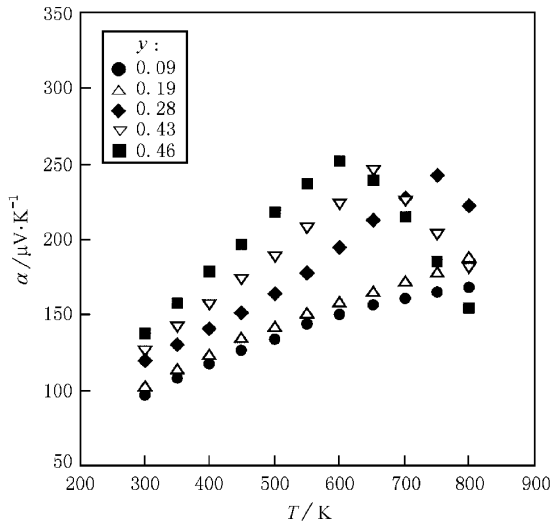


图 4 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 p 型 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物 泽贝克系数 α 的关系 $x \doteq 1.5$

3.3 Ce 填充分数对 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 热传输特性的影响

为讨论 Ce 填充分数对声子散射及晶格热导率的影响, 我们用 Wiedemann-Franz 定律估算了热导率的载流子成份 κ_c . $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率(κ_1)从实测的热导率 κ 中减去热导率的载流子成分 κ_c 而得到. $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 κ_1 与 Ce 的填充量 y 及温度 T 的关系显示在图 5 中. 室温下 Ce 的填充量 y 对 κ_1 的影响如 6 图所示. 由 6 图可以看出, 当 Ce 填充分数小于 0.3 时, 室温下 κ_1 随 Ce 填充分数的增加而减小, 当填充分数大于 0.3 时 κ_1 随 Ce 填充分数的增加而增加, 当 Ce 填充分数大约为 0.3 时 κ_1 达到最小值. 高温下 Ce 填充分数对 κ_1 的影响和室温下有类似的规律, 但随着温度的升高 κ_1 进一步降低. 以上结果表明, 在 skutterudite 结构中, Sb 组成的 20 面空洞的一部分被 Ce 原子填充时, Ce 产生的扰动对声子的散射作用最强.

Nolas 等^[9]合成 $\text{La}_x\text{Co}_4(\text{Sb}, \text{Sn})_2$ ($x = 0-0.9$) 化合物, 并研究了 La 的填充分数对该化合物晶格

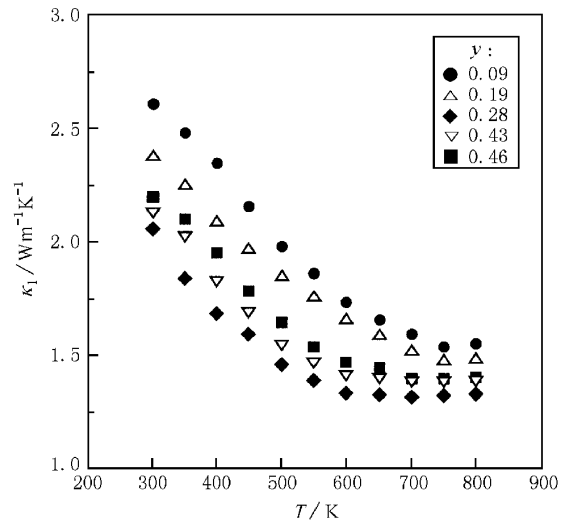


图 5 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 p 型 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物 晶格热导率 κ_1 的影响 $x \doteq 1.5$

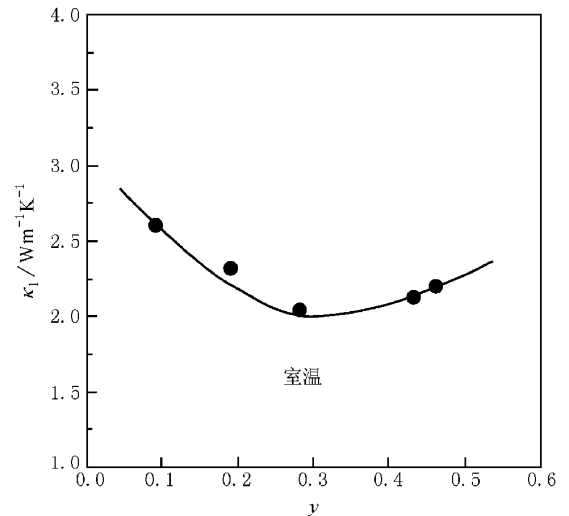


图 6 Ce 填充分数 y 对 p 型 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物室温晶格 热导率 κ_1 的影响 $x \doteq 1.5$

热导率的影响, 他们发现当 $x = 0.25-0.3$ 时, 该化合物晶格热导率最小. 根据以上结果, 他们进一步推测, 在 Sb 的 20 面空洞中, 3—4 种原子分别 (20—30%) 的混合型填充可能比一种原子 100% 的填充对声子产生的散射作用更强. 这可能是因为空洞部分填充时, Ce 的紊乱分布比空洞 100% 的填充时 Ce 的规则分布对声子产生的散射作用更强, 同时紊乱分布的空洞也引入新的声子散射. 此外, 紊乱分布的填充原子引入的原子的质量变化和晶格畸变也产生附加的声子散射.

3.4 Ce 填充分数对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 无量纲热性能指数 ZT 的影响

根据实测的电导率 σ , 泽贝克系数 α 和热导率 κ 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算得到的 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物的无量纲热性能指数 ZT 与组成 y 及温度 T 的关系如图 7 所示. 所有试样的 ZT 值都随温度升高而增加, 在 550—750 K 范围 ZT 达到最大值. Ce 填充量较少的 $Ce_{0.09}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 试样, 虽然具有最高的电导率, 但由于较小的泽贝克系数和相对高的热导率, 使其 ZT 值较低, 在 800 K 时, ZT 值仅为 0.75. Ce 填充量较多的 $Ce_{0.46}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 试样, 虽然具有最大的泽贝克系数, 但由于 Ce 接近饱

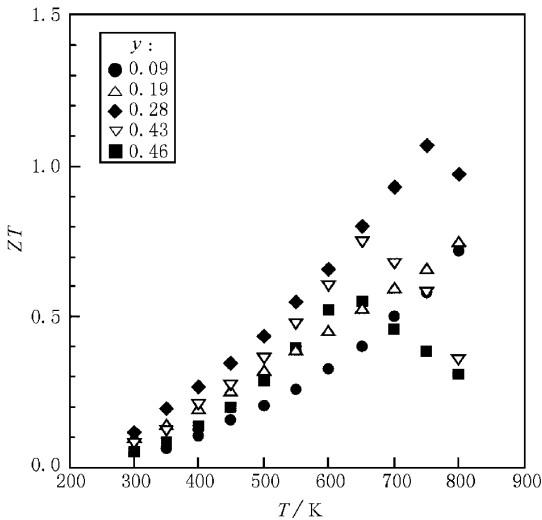


图 7 Ce 填充分数 y 及温度 T 对 p 型 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物无量纲热性能指数 ZT 的影响 $x \equiv 1.5$

和的填充使电导率大幅度降低, 因此 ZT 值也不高. 具有适中的电导率和泽贝克系数及最低热导率的富 Co 组成的 $Ce_{0.28}Fe_{1.52}Co_{2.48}Sb_{12}$ 试样具有最大 ZT 值, 在 750 K 时该试样的最大无量纲热性能指数达 1.1.

4 结 论

本文系统地研究了 Ce 对富 Co 组成的 p 型填充式 skutterudite 化合物 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物的热电传输特性的影响, 得到以下结论:

1. 当 $y < 0.4$ 时, $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的晶格常量随 Ce 填充分数的增加线性增加, 当 $y > 0.4$ 时, 晶格常量为一定值.

2. $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 表现 p 型传导. 霍尔系数随 Ce 填充分数的增加而增加, 空穴浓度和电导率随 Ce 填充分数的增加而减少, Ce 填充量接近饱和的 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物表现为本征半导体导电特性. 泽贝克系数随 Ce 填充分数的增加及温度的上升而增加, 泽贝克系数的峰值温度随 Ce 填充量的增加向低温方向偏移. 当 Ce 填充分数大约为 0.3 时, $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_1 达到最小值, 这表明, 在 skutterudite 结构中, Sb 组成的 20 面空洞的一部分被 Ce 原子填充时, Ce 的扰动对声子的散射作用最强.

3. 具有适中的电导率和泽贝克系数及最低晶格热导率的富 Co 组成的 $Ce_{0.28}Fe_{1.52}Co_{2.48}Sb_{12}$ 试样具有最大 ZT 值, 在 750 K 时其最大无量纲热性能指数 (ZT_{max}) 达 1.1.

[1] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272** (1996), 1325.
 [2] D. T. Morelli, G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3777.
 [3] J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, In Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE (1997) p. 1—11.
 [4] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, A. C. Ehrlich, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996) A002.
 [5] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 15081.
 [6] B. X. Chen, J. H. Xu, C. Uher, D. T. Morelli, G. P. Meisner, J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, *Phys. Rev.*, **B55** (1997), 1476.

[7] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. X. Chen, S. Q. Hu, C. Uher, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 7376.
 [8] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, S. Bennington, *Nature*, **395**(1998) 876.
 [9] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, *Phys. Rev.*, **B58** (1998), 164.
 [10] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Q. Hu, J. H. Yang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(1998), 3551.
 [11] C. Uher, S. Q. Hu, J. H. Yang, In Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE (1998) p. 306—309.
 [12] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. Mandrus, V. Keppens, *Acta Cryst.*, **B55**(1999) 341.

- [13] B. C. Sales , B. C. Chakoumakos , D. Mandrus , *J. Solid State Chem.* , **146**(1999) 528.
- [14] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , *J. Japan Inst. Metals* , **63**(1999) ,1412.
- [15] B. C. Sales , B. C. Chakoumakos , D. Mandrus , *Phys. Rev.* , **B61**(2000) 2475.
- [16] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , R. Z. Ruan , *Science in China* , **43**(2000) 306.
- [17] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , R. Z. Ruan , *Acta Physica Sinica* , **49**(2000) 2437(in Chinese) 唐新峰等 物理学报 **49**(2000) 2437] .

EFFECT OF Ce FILLING FRACTION ON THERMOELECTRIC TRANSPORT PROPERTIES OF p-TYPE $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$

TANG XIN-FENG CHEN LI-DONG GOTO TAKASHI HIRAI TOSHIO
(*Institute for Materials Research ,Tohoku University ,Sendai 980-8577 ,Japan*)

YUAN RUN-ZHANG

(*State Key Laboratory for Advanced Technology of Materials Compositization ,Wuhan University of Technology ,Wuhan 430070 ,China*)

(Received 25 April 2000 ; revised manuscript received 14 July 2000)

ABSTRACT

Effect of Ce filling fraction on the thermoelectric transport properties of p-type Co-rich filled skutterudite compounds : $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ ($y = 0—0.46$) were investigated. $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ showed p-type conduction. Hall coefficient R_H increased with increasing Ce filling fraction. Hole concentration p and electrical conductivity σ decreased with increasing Ce filling fraction. Seebeck coefficient α increased with increasing Ce filling fraction. when Ce filling fraction was about 0.3 , the lattice thermal conductivity κ_l reached the minimum value. It indicated that the effect of Ce rattling on phonon scattering was the strongest as Sb-dodecahedron partial voids were filled by Ce. A maximum ZT value of 1.1 was obtained for Co-rich $Ce_{0.28}Fe_{1.52}Co_{2.48}Sb_{12}$ at 750 K.

Keywords : filling fraction , carrier concentration , electrical conductivity , seebeck coefficient , lattice thermal conductivity

PACC : 7215 , 6590 , 6166