

# p 型 $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的热电性能

唐新峰<sup>1)</sup> 陈立东<sup>2)</sup> 後藤 孝<sup>3)</sup> 平井 敏雄<sup>3)</sup> 袁润章<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

<sup>2)</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

<sup>3)</sup> 日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577)

(2000 年 10 月 31 日收到)

以 2+ 价的 Ba 作为填充原子, 在  $x = 1.0-1.6$ ,  $y = 0-0.63$  的组成范围内, 系统地研究了 Ba 填充分数及 Fe 含量对 p 型  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物电性能及热性能的影响, 探讨了填充原子的氧化价对电性能的影响规律, 优化了 p 型  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物的组成和热电性能, 对于富 Co 组成的  $Ba_{0.27}FeCo_3Sb_{12}$  试样, 本研究得到了 0.9 最大无量纲热电性能指数 ( $ZT$ ).

关键词: 填充分数, 载流子浓度, 电导率, 赛贝克系数, 晶格热导率

PACC: 7215, 6590, 6166

## 1 引 言

填充式 skutterudite 化合物  $M_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  ( $M$ : Ce, La, Yb 等) 表现出电子晶体-声子玻璃的热电传输特性<sup>[1-4]</sup>, 近年来作为一种新型中温高性能热电材料引起了人们的极大关注<sup>[1-13]</sup>. 尤其是富 Co 组成的填充式 skutterudite 化合物具有较大的赛贝克系数<sup>[11]</sup>, 较高的熔点和较好的高温稳定性<sup>[5]</sup>, 因此具有更好的实用化前景. 然而, 迄今为止所研究的填充式 skutterudite 化合物大多是以氧化价为 3+ 价或 3+ 价以上(即该原子向结构中提供 3 个或 3 个以上电子)的稀土金属作为填充原子<sup>[1-19]</sup>, 当以 3+ 价的 Ce, La, Yb 等作为填充原子时, 这些原子在 Sb 的 20 面体空洞中的填充分数随 Fe/Co 比的减小, 即 Co 含量的增加而显著降低<sup>[5, 15, 18]</sup>, 这对优化材料的组成和性能很不利. 因此, 寻找具有大的原子填充范围的新型填充式 skutterudite 化合物, 对于在更广的范围内调整材料的组成和优化材料的性能显得非常必要. 从晶体化学的角度考虑, 如果 2+ 价的碱土金属作为填充原子(即该原子向结构中提供 2 个电子), 其填充量可能会在更宽的范围内变化, 从而可能在更宽的组成范围内优化材料的性能.

我们以 2+ 价的 Ba 作为填充原子, 在  $x = 0-3.0$ ,  $y = 0-0.7$  组成范围内, 用多步固相反应法合成了单相  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物, 对 Ba 填充极限和

Fe/Co 比的关系, Ba 填充对化合物结构的影响进行了研究<sup>[20-22]</sup>. 本文在  $x = 1.0-1.6$ ,  $y = 0-0.63$  组成范围内, 系统地研究了 Ba 填充分数及 Fe 含量对 p 型  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物电性能及热性能的影响, 优化了材料的组成和性能, 同时探讨了填充原子的氧化价对化合物电性能的影响规律.

## 2 实 验

Ba 填充式 skutterudite 化合物  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  用多步固相反应法合成. 第一步, 以 Sb 和 Ba 为起始原料, 于 903 K 反应 96 h 合成  $Sb_3Ba$ , 同时, 以 Fe, Co 和 Sb 作为起始原料, 在 Ar 气氛下, 于 973 K 反应 168 h 合成  $Fe_xCo_{1-x}Sb_2$ . 第二步, 以以上合成得到的  $Sb_3Ba$ ,  $Fe_xCo_{1-x}Sb_2$  及 Sb 为起始原料, 按  $Ba:(Fe + Co):Sb = y:4:13$  摩尔比进行配料, 在 973 K 反应 168 h, 以反应后得到单相化合物粉末  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  为原料, 用等离子体活化烧结法(Sodic Co. Ltd: PAS-V-K) 烧结得到相对密度为 (97-98)% 的烧结体. 试样的相组成用粉末 X 射线衍射方法(理学: RAD-C,  $CuK\alpha$ ) 确定, 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, 载流子浓度根据实测的霍尔系数用  $N_p = 1/R_H e$  计算得到, 这里  $N_p$  和  $e$  分别是载流子浓度和电子电量. 电导率  $\sigma$  用标准四端子法在 Ar 气氛下测定, 在 5-10 K 的温差  $\Delta T$  下, 测定试样的温差热电势  $\Delta E$ , 赛贝克系数  $\alpha$  根据  $\Delta E-\Delta T$  作图得到

的斜率确定. 试样的比热容 ( $C_p$ ) 和扩散系数  $\lambda$  用激光微扰法(真空理工:TC-7000 型)于真空下测定. 热导率  $\kappa$  根据实测的比热容  $C_p$ , 扩散系数  $\lambda$  及密度  $d$ , 用  $\kappa = C_p \lambda d$  计算得到.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 电性能

表 1 所示为  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  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  $N_p$ . 所有试样的霍尔系数均为正值, 因此  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  表现为 p 型传导. 图 1 所示为  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物室温下载流子浓度和 Ba 填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  的关系. 从表 1 和图 1 可以看出, 霍尔系数随 Ba 填充分数  $y$  的增加而增加, 空穴浓度都随 Ba 填充分数  $y$  的增加而减少. 例如: Fe 含量等于 1.0 时, 当 Ba 填充分数  $y$  从 0.1 增加至 0.46

时, 空穴浓度从  $2.02 \times 10^{26}$  减少到  $2.95 \times 10^{25} m^{-3}$ . 另外, 随着 Fe 含量增加, 霍尔系数减小, 空穴浓度增加. 例如: 在 Ba 填充分数  $y$  大约为 0.4 时, 当 Fe 含量  $x$  从 1.0 增加至 1.6 时, 霍尔系数从  $6.79 \times 10^{-2}$  减小到  $2.26 \times 10^{-2} cm^3 C^{-1}$ , 而空穴浓度则从  $9.2 \times 10^{25}$  增加至  $2.76 \times 10^{26} m^{-3}$ . 在  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物中, Fe 通常表现为 2+ 价, 即向结构中提供 2 个电子, 而 Co 通常表现为 3+ 价<sup>[5, 44]</sup>, 即向结构中提供 3 个电子. 在相同填充分数时, 与 Co 相比 Fe 向结构中提供较少的电子, 因此, 随着 Fe 含量  $x$  增加, 空穴浓度增加. 另一方面, 与 Ce 作为填充原子相比, 在相同填充分数并保持 p 型传导的条件下, Ba 作为填充原子时, 获得与  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  相同载流子浓度的 Fe 含量  $x$  可以更低, 即组成向富 Co 方向移动. 富 Co 组成的填充式 skutterudite 化合物具有更高的熔点和更好的高温稳定性<sup>[5]</sup>, 因此, 从热电材料的实用性考虑 Ba 作为填充原子的填充式 skutterudite 化合物可能更为有利.

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

试样编号	名义组成		分析组成	霍尔系数 $R_H/cm^3 C^{-1}$	载流子浓度 $N_p/m^{-3}$
	$x$	$y$			
1	1.6	0.1	$Ba_{0.13}Fe_{1.57}Co_{2.43}Sb_{12}$	$1.86 \times 10^{-2}$	$3.36 \times 10^{26}$
2	1.6	0.2	$Ba_{0.26}Fe_{1.56}Co_{2.44}Sb_{12}$	$1.91 \times 10^{-2}$	$3.05 \times 10^{26}$
3	1.6	0.3	$Ba_{0.38}Fe_{1.57}Co_{2.43}Sb_{12}$	$2.26 \times 10^{-2}$	$2.76 \times 10^{26}$
4	1.6	0.4	$Ba_{0.54}Fe_{1.57}Co_{2.43}Sb_{12}$	$3.28 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^{26}$
5	1.6	0.5	$Ba_{0.63}Fe_{1.60}Co_{2.40}Sb_{12}$	$1.28 \times 10^{-1}$	$4.88 \times 10^{25}$
6	1.0	0.1	$Ba_{0.10}Fe_{0.93}Co_{3.07}Sb_{12}$	$3.08 \times 10^{-2}$	$2.02 \times 10^{26}$
7	1.0	0.2	$Ba_{0.19}Fe_{0.92}Co_{3.08}Sb_{12}$	$3.17 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{26}$
8	1.0	0.3	$Ba_{0.27}Fe_{0.98}Co_{3.02}Sb_{12}$	$3.65 \times 10^{-2}$	$1.72 \times 10^{26}$
9	1.0	0.4	$Ba_{0.38}Fe_{1.01}Co_{2.99}Sb_{12}$	$6.79 \times 10^{-2}$	$9.20 \times 10^{25}$
10	1.0	0.5	$Ba_{0.41}Fe_{0.98}Co_{3.02}Sb_{12}$	$1.03 \times 10^{-1}$	$6.07 \times 10^{25}$
11	1.0	0.6	$Ba_{0.46}Fe_{0.98}Co_{3.02}Sb_{12}$	$2.13 \times 10^{-1}$	$2.95 \times 10^{25}$

图 2 所示为 Ba 填充分数  $y$  及温度对  $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的影响. 与 Ba 填充分数  $y$  对  $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的影响类似<sup>[22]</sup>,  $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  的电导率  $\sigma$  也随 Ba 填充分数  $y$  的增加而降低, 这与空穴浓度随 Ba 填充分数  $y$  的增加而减少的规律是相对应的. 但与  $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$  不同的是,  $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$  所有试样的电导率  $\sigma$  都随温度  $T$  的升高而降低, 而对  $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  化合物而言, 当 Ba 填充分数  $y$  达到接近饱和状态时,  $Ba_{0.46}Fe \cdot$

$Co_3Sb_{12}$  化合物在高温下 ( $> 600 K$ ) 其电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的升高而增加, 表现为本征半导体传导特征, 即载流子浓度  $N_p$  由热激发产生. 这与 Ce 作为填充原子的  $Ce_{0.46}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的温度  $T$  依存性有类似的倾向<sup>[19, 23]</sup>. 根据本征区内实测的电导率, 我们用下式<sup>[22]</sup>计算了  $Ba_{0.46}FeCo_3Sb_{12}$  的禁带宽度  $E_g$ :

$$\sigma = A \exp(-E_g/2k_B T),$$

其中  $A$  是常数,  $k_B$  是玻耳兹曼常量 ( $1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ),  $T$  是绝对温度. 计算得到的  $E_g$  为 0.29 eV. 此

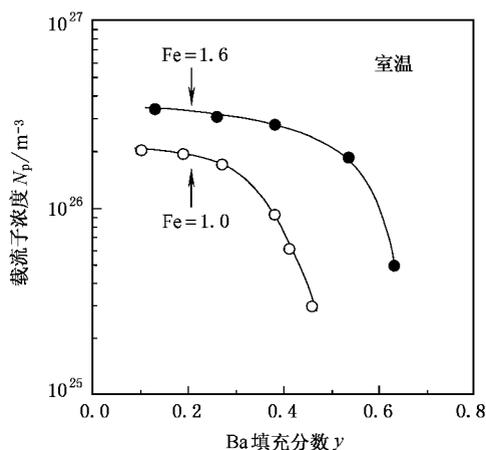


图1 Ba 填充分数  $\gamma$  和 Fe 含量  $x$  对 p 型  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物载流子浓度  $N_p$  的影响

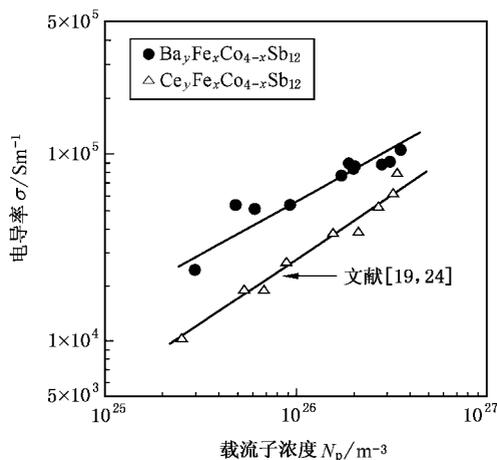


图3 载流子浓度  $N_p$  对 p 型  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的影响

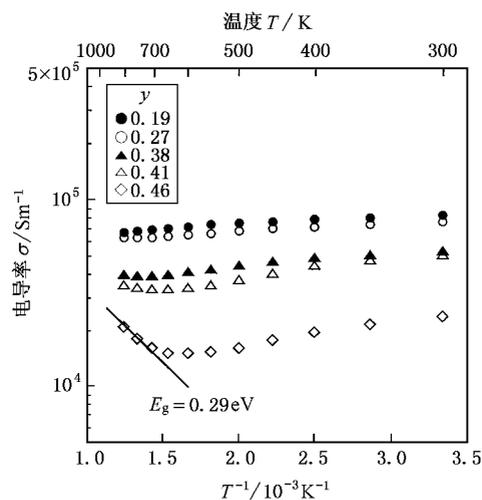


图2 Ba 填充分数  $\gamma$  及温度  $T$  对 p 型  $\text{Ba}_\gamma\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  化合物电导率  $\sigma$  的影响

结果小于  $\text{CoSb}_3$  的禁带宽度 ( $0.63 \text{ eV}$ )<sup>[5]</sup> 与 Ce 或 La 作为填充原子的填充式 skutterudite 化合物的禁带宽度 ( $(0.4 \pm 0.1) \text{ eV}$ )<sup>[2]</sup> 非常接近, 并略低于该值. 这表明 Ba 的填充对 skutterudite 化合物的能带结构产生了重要影响, 并且其影响可能略不同于 Ce 和 La.

图3所示为 p 型  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物室温下电导率  $\sigma$  和载流子浓度  $N_p$  的关系, 为比较填充原子的氧化价对电导率  $\sigma$  的影响,  $\text{Ce}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物室温电导率  $\sigma$  和载流子浓度  $N_p$  的关系也插入图3中<sup>[19, 23]</sup>.  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  及  $\text{Ce}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  室温电导率  $\sigma$  都随载流子浓度  $N_p$  的增加而增加. Ba 作为填充原子时, 化合物的室温电导率  $\sigma$  几乎随载流子浓度  $N_p$  增加线性增加, 同样, Ce 作为填充原子

时, 电导率  $\sigma$  和载流子浓度  $N_p$  也呈线性关系. 但载流子浓度  $N_p$  相同时,  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的电导率  $\sigma$  高于  $\text{Ce}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的. Jung 等<sup>[24]</sup> 曾经报道, 在 skutterudite 化合物  $\text{CoSb}_3$  及填充式 skutterudite 化合物  $\text{Ln}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  结构中, 4 个 Sb 原子构成的 4 边形的形状对化合物的电传输特性有重要影响. 在  $\text{CoSb}_3$  及  $\text{LaFe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  中, Sb 原子构成的 4 边形为矩形 (例如,  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  中矩形的两条边长, 即两个 Sb-Sb 原子间距分别为  $0.2932$  和  $0.2980 \text{ nm}$ ). 但在被 Ba 填充的  $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$  化合物中, Sb 原子构成的 4 边形几乎为正方形 (两个 Sb-Sb 原子间距分别为  $0.2952$  和  $0.2959 \text{ nm}$ )<sup>[25]</sup>. 本研究中, Ba 和 Ce 对电性能的不同影响可能与它们对 Sb 原子构成的 4 边形的形状的影响不同有关. 关于 Sb 原子构成的 4 边形的形状对化合物电性能的影响的原因目前还不清楚. 有待于进一步从化合物的能带结构方面进行探讨.

图4所示为 Ba 填充分数  $\gamma$  及温度  $T$  对  $\text{Ba}_\gamma\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  化合物赛贝克斯系数  $\alpha$  的影响. 与 Ba 填充分数  $\gamma$  及温度  $T$  对  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$  的赛贝克斯系数  $\alpha$  的影响类似<sup>[22]</sup>,  $\text{Ba}_\gamma\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  的赛贝克斯系数  $\alpha$  随 Ba 填充分数  $\gamma$  的增加及温度  $T$  的上升而增加, 显示最大赛贝克斯系数  $\alpha$  的温度随 Ba 填充分数  $\gamma$  的增加略向低温方向偏移. 这些结果均起因于  $\text{Ba}_\gamma\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  的载流子浓度  $N_p$  随 Ba 填充分数  $\gamma$  的增加而减少.

图5所示为 p 型  $\text{Ba}_\gamma\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物在  $300\text{--}800 \text{ K}$  温度范围内得到的最大赛贝克斯系数  $\alpha$  与载流子浓度  $N_p$ , 填充原子的种类及 Fe 含量  $x$  的

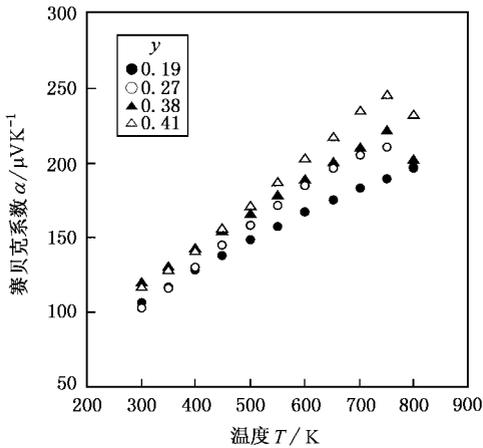


图4 Ba 填充分数  $y$  及温度  $T$  对 p 型  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物赛贝克斯系数  $\alpha$  的影响

关系.为比较填充原子的氧化价对赛贝克斯系数  $\alpha$  的影响, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物最大赛贝克斯系数  $\alpha$  与载流子浓度  $N_p$  的关系也插入图 5 中<sup>[19,23]</sup>. ( $Ba$  或  $Ce$ ) $_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  的最大赛贝克斯系数  $\alpha$  随载流子浓度  $N_p$  的增加而减少,在相同载流子浓度  $N_p$  条件下, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  的最大赛贝克斯系数  $\alpha$  大于  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  的最大赛贝克斯系数  $\alpha$ .与图 3 所示填充原子对电导率的影响一样,填充原子对赛贝克斯系数的上述影响,其原因还不清楚,可能也与填充原子对  $Sb$  原子构成的 4 边形的形状有着不同的影响有关.另外, $Ba$  作为填充原子时,载流子浓度相同时, $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  的最大赛贝克斯系数大于  $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$  的,即最大赛贝克斯系数  $\alpha$  随  $Fe$  含量  $x$  的增加而减少.

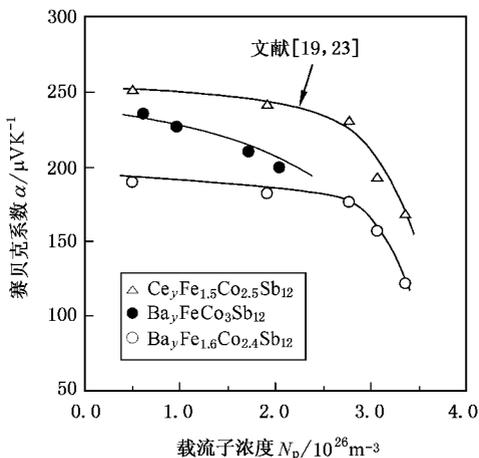


图5 载流子浓度  $N_p$  对 p 型  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物最大赛贝克斯系数  $\alpha$  的影响(300—800 K)

以上结果表明, $Ba$  填充的  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物,在较低的  $Fe$  含量  $x$  和较高的  $Ba$  填充分数  $y$  的组成范围内,得到了较大的赛贝克斯系数  $\alpha$  和高电导率  $\sigma$ .因此,可望在此组成范围内得到高的热电性能指数.

### 3.2 热导率

图 6 所示为  $Ba$  填充分数  $y$  及温度  $T$  对  $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  化合物晶格热导率  $\kappa_1$  的影响.在中低温领域 ( $< 650$  K) 晶格热导率随温度  $T$  的升高而降低,这是由于声子散射随温度升高而增强;在中高温领域 ( $> 650$  K) 热导率  $\kappa_1$  随温度  $T$  的升高而增加,表现为光子参与热传导.与  $Sb$  组成的 20 面空洞未被外来原子填充的  $FeCo_3Sb_{12}$  相比,当空洞被  $Ba$  填充时,晶格热导率  $\kappa_1$  大幅度下降.例如,在 300—800 K 温度范围内, $FeCo_3Sb_{12}$  的晶格热导率  $\kappa_1$  为 3.5—3.0  $Wm^{-1}K^{-1}$ ,而  $Ba_{0.19}FeCo_3Sb_{12}$  的晶格热导率  $\kappa_1$  则下降至 2.5—1.8  $Wm^{-1}K^{-1}$ ,并随  $Ba$  填充分数  $y$  的增加,晶格热导率  $\kappa_1$  进一步下降,当  $Ba$  填充分数  $y$  大约为 0.27 时晶格热导率  $\kappa_1$  达到最小值.

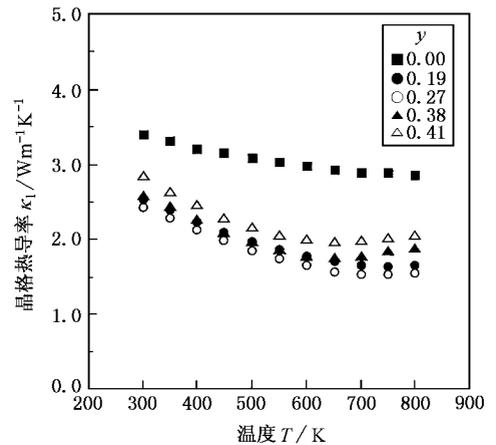


图6 Ba 填充分数  $y$  及温度  $T$  对 p 型  $Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  化合物晶格热导率  $\kappa_1$  的影响

$Ba_yFeCo_3Sb_{12}$  及  $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$  室温和 800 K 时的晶格热导率  $\kappa_1$  和  $Ba$  填充分数  $y$  的关系显示在图 7 中.室温下, $Fe$  含量  $y$  为 1.6 时,当  $Ba$  填充分数  $y$  约 0.38 时,晶格热导率  $\kappa_1$  达到最小值; $Fe$  含量  $x$  为 1.0 时,当  $Ba$  填充分数  $y$  约 0.27 时,晶格热导率  $\kappa_1$  达到最小值.800 K 时的晶格热导率  $\kappa_1$  和  $Ba$  填充分数  $y$  的关系与室温  $T$  下有类似的规律,但随温度的升高晶格热导率  $\kappa_1$  进一步降低.以上结果表明,无

论 Fe 含量如何变化,晶格热导率  $\kappa_1$  都在一定的 Ba 填充分数时达到最小值,即在某一填充分数时, Ba 对晶格的扰动效果最强.这一结果与 Nolas<sup>[3]</sup>和 Chen 等<sup>[14]</sup>的预测和结果及我们曾经报道<sup>[19-23]</sup>的 Ce 的填充分数  $y$  对晶格热导率  $\kappa_1$  的影响规律相似.随 Fe 含量  $x$  降低,晶格热导率  $\kappa_1$  达到最小值的 Ba 填充分数  $y$  减小,这是由于 Ba 的固溶度随 Fe 含量  $x$  降低而减小,因而扰动效果最强时 Ba 填充分数  $y$  也减小.另外,随 Fe 含量  $x$  降低,晶格热导率  $\kappa_1$  的最小值变大,这是由于使晶格热导率  $\kappa_1$  降低的 Fe 的固溶效果随 Fe 含量  $x$  降低而减弱.

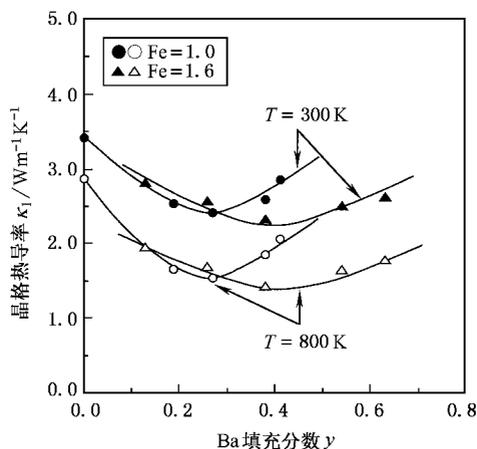


图7 Ba填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  对 p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物晶格热导率  $\kappa_1$  的影响

### 3.3 无量纲热电性能指数 $ZT$

根据实测的电导率  $\sigma$ , 赛贝克系数  $\alpha$  和热导率  $\kappa$  按  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  式计算了  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的无量纲热电性能指数  $ZT$ . 所有试样的  $ZT$  值都随温度  $T$  升高而增加, 在 550—750 K 温度范围内  $ZT$  达到最大值. 图 8 所示为 300—800 K 温范围内 p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的最大无量纲热电性能指数  $ZT$  和 Ba 填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  的关系. 随 Fe 含量  $x$  增加, 显示最大热电性能指数  $ZT$  的 Ba 填充分数  $y$  也增加. 当 Fe 含量  $x$  为 1.6 时, Ba 填充分数  $y$  为 0.38 的  $\text{Ba}_{0.38}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$  试样显示 0.7 最大  $ZT$  值. 当 Fe 含量  $x$  为 1.0 时, Ba 填充分数  $y$  为 0.27 的  $\text{Ba}_{0.27}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  试样显示 0.9 最大  $ZT$  值.

以上研究结果表明, 当 Ba 作为填充原子时, 在较低的 Fe 含量  $x$  和较高的 Ba 填充分数  $y$  组成范围内, 得到了高的电导率, 较大的赛贝克系数, 并且由

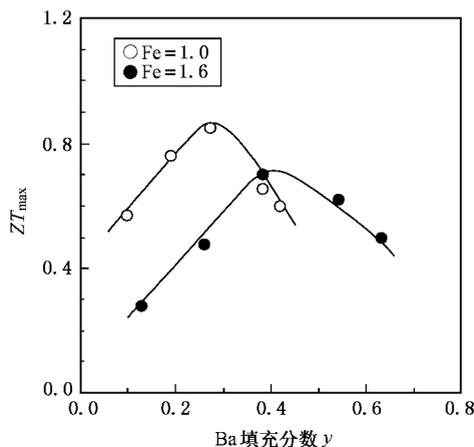


图8 Ba填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  对 p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物最大无量纲热电性能指数  $ZT_{\max}$  的影响 (300—800 K)

于填充在 Sb 的 20 面体空洞中的 Ba 的扰动使晶格热导率大幅度下降, 从而得到了较高的热电性能指数.

## 4 结 论

本文以 2+ 价的 Ba 作为填充原子, 研究了 Ba 填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  对 p 型填充式 skutterudite 化合物  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的电性能及热性能的影响, 并探讨了填充原子的氧化价对电性能的影响规律, 得到以下结论.

1. 在  $x = 1.0-1.6$ ,  $y = 0-0.63$  的组成范围内,  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  表现为 p 型传导. p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的载流子浓度  $N_p$  强烈依赖于 Ba 填充分数  $y$  和 Fe 含量  $x$ . 随 Ba 填充分数  $y$  的增加而降低, 随 Fe 含量  $x$  的增加而增加. 在相同填充分数  $y$  及 Fe 含量  $x$  时, Ba 填充化合物的载流子浓度  $N_p$  高于 Ce 填充的化合物载流子浓度  $N_p$ .

2. p 型 (Ba 或 Ce)  $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的室温电导率随载流子浓度  $N_p$  的增加而增加, 并依赖于填充原子的氧化价. 在相同载流子浓度  $N_p$  时,  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的室温电导率  $\sigma$  高于  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的室温电导率  $\sigma$ .

3. p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的赛贝克系数  $\alpha$  随 Ba 填充分数  $y$  的增加及温度  $T$  的上升而增加, 显示最大赛贝克系数  $\alpha$  的温度  $T$  随 Ba 填充分数  $y$  的增加向低温方向偏移.  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的最大赛贝克系数  $\alpha$  随 Fe 含量  $x$  的增加而减少. (Ba 或

$\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的最大赛贝克系数  $\alpha$  随载流子浓度  $N_p$  的增加而减少, 载流子浓度相同时, 与  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  相比  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  具有更大的最大赛贝克系数  $\alpha$ 。

4. p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的晶格热导率  $\kappa_1$  在 Ba 填充分数  $y$  为 0.3—0.4 时达到最小值。晶格热导率

$\kappa_1$  达到最小值的 Ba 填充分数  $y$  随 Fe 含量  $x$  降低而减小, 晶格热导率  $\kappa_1$  的最小值随 Fe 含量  $x$  降低而增加。

5. 在各种组成的 p 型  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物中,  $\text{Ba}_{0.27}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  试样显示最大热电性能指数 ( $ZT$ ) 最大  $ZT$  值达 0.9。

- [ 1 ] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272**(1996), 1325.
- [ 2 ] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 15081.
- [ 3 ] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 164.
- [ 4 ] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, *Phys. Rev.*, **B61**(2000), 2475.
- [ 5 ] J. -P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, In Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE(1997), p.1.
- [ 6 ] D. T. Morelli, G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3777.
- [ 7 ] L. Nodstrom, D. J. Singh, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 1103.
- [ 8 ] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, A. C. Ehrlich, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4002.
- [ 9 ] D. J. Singh, I. I. Mazin, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 1650.
- [ 10 ] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. X. Chen, S. Q. Hu, C. Uher, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 7376.
- [ 11 ] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Q. Hu, J. H. Yang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(1998), 3551.
- [ 12 ] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer, M. B. Maple, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 6287.
- [ 13 ] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. Mandrus, V. Keppens, *Acta Cryst.*, **B55**(1999), 341.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] L. D. Chen, *J. Jpn. Soc. Powd. Metallurgy*, **46**(1999), 921.
- [ 16 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Japan Inst. Metals*, **63**(1999), 1412.
- [ 17 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, R. Z. Yuan, *Science in China*, **B43**(2000), 306.
- [ 18 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, R. Z. Yuan, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 2437 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 物理学报, **49**(2000), 2437].
- [ 19 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, R. Z. Yuan, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 2460 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 物理学报, **49**(2000), 2460].
- [ 20 ] L. D. Chen, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, *J. Mat. Res.*, **15**(2000), 2276.
- [ 21 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, R. Z. Yuan, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 物理学报, **49**(2000), 1120].
- [ 22 ] X. F. Tang, Ph. D. Thesis (Tohoku University 2000).
- [ 23 ] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Mat. Res.*, **16**(2001), 837.
- [ 24 ] D. Jung, M. H. Whangbo, S. Alvarez, *Inorg Chem.*, **29**(1990), 2252.
- [ 25 ] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich, H. Hope, *J. Solid State Chem.*, **91**(1991), 140.

## THERMOELECTRIC PROPERTIES OF p-TYPE $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$

TANG XIN-FENG<sup>1)</sup> CHEN LI-DONG<sup>2)</sup> T. GOTO<sup>3)</sup> T. HIRAI<sup>3)</sup> YUAN RUN-ZHANG<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China* )

<sup>2)</sup>( *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China* )

<sup>3)</sup>( *Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan* )

( Received 31 October 2000 )

### ABSTRACT

Effects of Ba filling fraction and Fe content on thermoelectric properties of  $\text{Ba}^{2+}$ -filled p-type skutterudite compounds  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  ( $x = 1.0-1.6$ ,  $y = 0-0.63$ ) were investigated. Effects of oxidation valence of filling atoms on electrical transport properties of filled skutterudite compounds were also discussed. The greatest  $ZT$  value of 0.9 was obtained for Co-rich  $\text{Ba}_{0.27}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ .

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

**PACC** : 7215 , 6590 , 6166