

晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响^{*}

余柏林 祁 琼 唐新峰[†] 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2004 年 9 月 8 日收到, 2005 年 7 月 11 日收到修改稿)

系统地研究了晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响规律, 结果表明晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物的晶格热导率 κ_p 、电导率 σ 、能隙宽度 E_g 和 Seebeck 系数 α 有显著影响. 当晶粒尺寸由微米尺度减小到纳米尺度时, 晶格热导率 κ_p 显著降低, Seebeck 系数 α 有较大幅度的增加, 能隙宽度 E_g 变宽, 电导率 σ 有一定程度的下降. 平均晶粒尺寸为 200 nm 的 CoSb_3 化合物在温度为 700 K 时, ZT 值达到 0.43, 比平均晶粒尺寸为 5000 nm 的试样增加了 4 倍.

关键词: 方钴矿, 晶粒尺寸, 热电性能

PACC: 6480, 6166, 6590

1. 引 言

方钴矿晶体结构化合物 MX_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir , $X = \text{P}, \text{As}$ 或 Sb) 具有大的载流子移动度、高的电导率和较大的 Seebeck 系数, 近年来, 作为一种新型高性能中温热电材料引起人们的极大关注^[1-4]. 但由于这种化合物较大的热导率制约了其热电性能的进一步提高, 为了降低热导率, 人们进行了许多探索和研究. 文献 [5-7] 研究了 CoSb_3 基三元合金固溶体的热电材料特性, 结果表明与 CoSb_3 二元合金相比, 由于固溶第三元素产生的晶格畸变对声子产生一定的散射, 因此三元合金固溶体的热导率有某种程度的降低, 但降低幅度有限. 此外, 在方钴矿晶体结构的 Sb 二十面体空洞中, 填充镧系元素的原子形成填充化合物, 通过填充原子形成新的散射中心来散射声子, 并降低晶格热导率的研究已被大量报道^[8-18]. 目前, 通过晶体结构纳米化(例如零维的纳米晶材料、一维的纳米线材料、二维的超晶格量子阱材料等)来改变和优化化合物电子及声子的传输特性已经成为研究的热点^[19-23].

对于热电材料, 热导率 κ 由载流子部分 κ_c 和声子部分 κ_p 构成, 而且声子部分 κ_p 占主要地位,

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_p. \quad (1)$$

当材料的微观尺度从微米下降到亚微米或者纳米尺

度时, 材料中的表面与界面将占据庞大的体积分数, 与粗晶材料相比, 表面和界面对声子的散射能力大大增强, 使声子的平均自由程和运动速度大幅度减小, 因此材料结构纳米化可望使热电材料的晶格热导率大大降低. 另外, 材料结构纳米化可使热电半导体材料的能级发生分裂、能隙变宽、Seebeck 系数 α 增加. 因此, 材料结构纳米化有望使材料的热电性能指数大幅度提高. 但是, 迄今为止关于 CoSb_3 化合物结构纳米化对其声子和载流子传输特性影响的研究尚未见报道.

本文在合成和制备了微米、亚微米晶 CoSb_3 化合物^[24]的基础上, 较系统地研究了晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电传输特性的影响.

2. 实 验

起始原料使用高纯度 Co (99.99%), Sb (99.999%) 粉末, 按化学计量 (CoSb_3) 称重, 均匀混合后压制成块体. 在温度为 923 K, 氩气氛中进行固相反应 24 h. 将反应后的产物采用高能球磨法进行球磨, 球磨物料比为 1:7, 球磨速度为 450 r/min, 球磨时间为 300 h. 球磨后的粉末用 HCl 和 HNO_3 的混合酸进行处理, 以除去少量的不纯相. 以酸洗后的粉末为原料, 用放电等离子烧结 (SPS) 方法制备致密块体材料, 烧结温度为 898, 923 K, 烧结时间为 7—11

^{*} 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号: 50310353)、国家自然科学基金(批准号: 50372049)和教育部跨世纪优秀人才培养计划资助的课题.

[†] E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

min, 烧结体的相对密度约为 93%—95%.

试样的相组成用粉末 x 射线衍射 (XRD) 方法 (采用日本 RAD-C 型 XRD 仪, $\text{Cu } K\alpha$) 确定, 粉末粒径用沉降法 (BI-XDC) 测定, 并结合 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测. 烧结试样的晶粒尺寸用 SEM 观察和测试. 烧结试样的定压热容 C_p 和热扩散系数 λ 采用激光微扰法测试 (采用 TC-7000 型热电性能测试仪), 热导率 κ 根据公式 $\kappa = C_p \cdot \lambda \cdot d$ (d 为试样的密度) 进行计算. 电导率和 Seebeck 系数是在 ZEM-1 型热电测试仪上同时测量的, 电导率采用标准四端子法测量, Seebeck 系数则根据在不同温差下测得的温差电势 ΔE 并用公式 $\alpha = \Delta E / \Delta T$ 计算得到, 测试的温度范围为室温至 800 K. 测试分别在真空和氦气氛下进行.

3. 结果及讨论

3.1. 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热导率的影响

图 1 所示是以平均粒径 80 nm 的 CoSb_3 粉体为原料, 在 898 K, 7 min, SPS 前后块体材料的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 烧结前后均为单相的 CoSb_3 化合物, 烧结后没有出现第二相. 由于烧结后材料的结晶性增加, 因此其 XRD 谱线尖锐化, 谱线变窄、强度增加. 其他条件烧结后材料的 XRD 谱线也只有 CoSb_3 化合物的峰, 没有出现第二相.

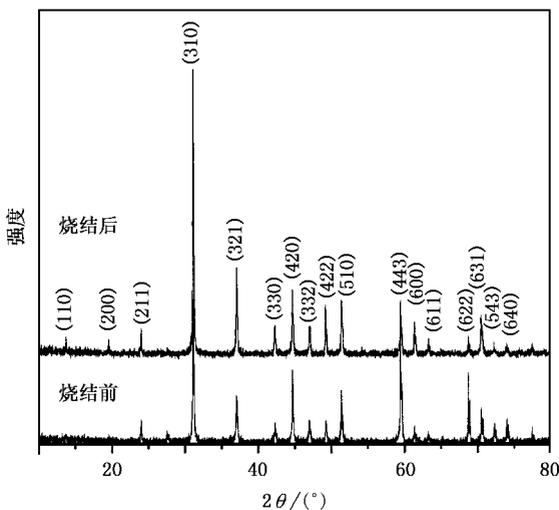


图 1 SPS 前纳米粉体和烧结后块体材料的 XRD 谱

图 2 所示为 CoSb_3 化合物的热导率与晶粒尺寸和温度的关系. 从图 2 可以看出, 当晶粒尺寸从微米

尺度降低到纳米尺度时材料的热导率显著降低. 如当晶粒尺寸从 5000 nm 减小到 500 nm 时, 室温下热导率从 10.67 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 下降到 4.14 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$. 另外, 随着晶粒尺寸的减小, 热导率进一步降低. 如当晶粒尺寸由 500 nm 降到 100 nm 时, 室温下热导率从 4.14 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 减少到 1.48 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 晶粒尺寸越小材料的热导率越低. 同时, 热导率随温度的增加而减小, 而且晶粒尺寸越小温度对热导率的影响也越小. 图 2 中 CoSb_3 化合物的热导率随晶粒尺寸和温度的变化规律表明, 当晶粒尺寸为纳米尺度时, 其声子散射机制与晶粒尺寸为微米尺度时不同.

材料热导率 κ 由载流子部分 κ_c 和声子部分 κ_p 构成, 其中 κ_c 根据 Wiedemann-Franz 法则计算^[22],

$$\kappa_c = L\sigma T. \quad (2)$$

这里, L 是 Lorenz 常数, 采用文献值 $2 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ ^[23]; σ 为实测电导率; T 为绝对温度. κ_p 用实际测试的热导率 κ 减去估算的 κ_c 而得到.

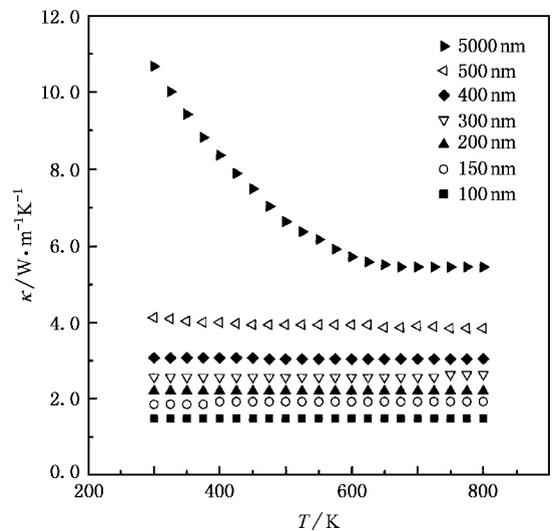


图 2 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热导率 κ 的影响

图 3 所示为室温下 CoSb_3 化合物的热导率 κ 、晶格热导率 κ_p 和载流子热导率 κ_c 与晶粒尺寸的关系. 从图 3 可以看出, 室温下 CoSb_3 化合物载流子热导率几乎不随晶粒尺寸的减小而变化, 而晶格热导率随晶粒尺寸减小而显著降低. 如当晶粒尺寸从 5000 nm 减小到 500 nm 时, 晶格热导率从 9.81 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 降低到 3.29 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$. 随着晶粒尺寸的减小, 晶格热导率进一步降低. 另外, CoSb_3 化合物的热导率随晶粒尺寸的变化关系与晶格热导率随晶粒尺寸的变化关系基本一致, 因此, CoSb_3 化合物的热导率

随晶粒尺寸的减小而降低主要是由于晶格热导率随晶粒尺寸的减小而降低所致。

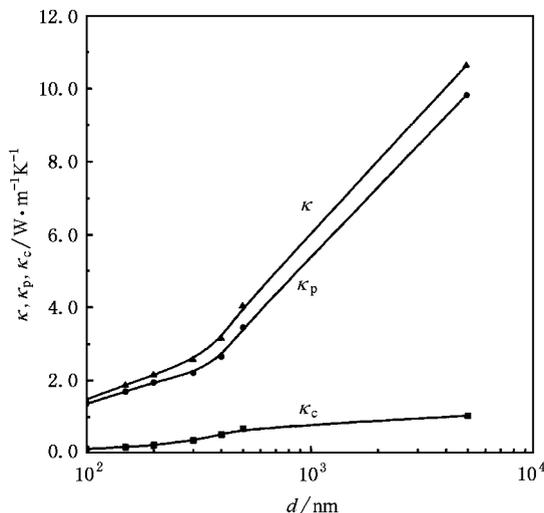


图3 室温 300 K 下晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物热导率 κ 、晶格热导率 κ_p 和载流子热导率 κ_c 的影响

图4所示为 CoSb₃ 化合物的晶格热导率 κ_p 与晶粒尺寸和温度的关系。从图4可以看出,当晶粒尺寸从微米尺度减小到纳米尺度时,晶格热导率大幅度降低,且随晶粒尺寸的减小晶格热导率进一步降低,同时随温度的升高晶格热导率降低。材料的晶格热导率 κ_p 可由下式表示:

$$\kappa_p = (1/3)C_v v_p d_p \quad (3)$$

式中, C_v 为体积热容, v_p 为声子的平均速率, d_p 为声子的平均自由程。

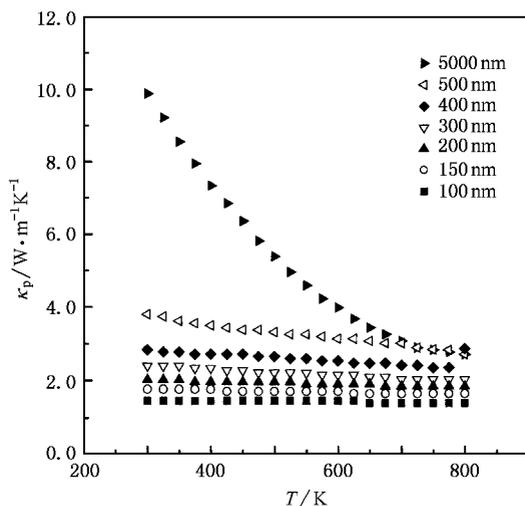


图4 晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物晶格热导率 κ_p 的影响

声子的速度与晶体的密度和弹性力学性质有关,随着晶粒尺寸的减小,试样的密度 ρ 减小,使声子的平均传播速度 v_p 减小;此外,当晶粒尺寸减小时材料表面与界面体积分数急剧增加,对声子的散射也增强,使声子的平均自由程 d_p 减小。两者的共同影响,使材料的晶格热导率大幅度降低。从图4可以看出,温度越低晶格热导率 κ_p 随晶粒尺寸减小的幅度越大。这是因为在高温下声子的最小平均自由程仅为几个晶格间距,而在低温时最长的平均自由程可达晶粒尺度,晶体表面和界面对声子散射就更加显著。另外,晶格热导率 κ_p 随温度的增加而降低,这是因为高中温时 κ_p 与 $1/T$ 成正比,即随温度的升高声子的振动能量加大、频率加快、碰撞增多,声子平均自由程 d_p 减小,从而导致晶格热导率降低。

3.2. 晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物电导率的影响

图5所示为电导率随晶粒尺寸和温度的变化关系。从图5可以看出,CoSb₃ 化合物的电导率 σ 随温度的降低有所降低,同时,随晶粒尺寸的减小电导率 σ 也有一定程度降低,特别是当晶粒尺寸下降到 100 nm 时,电导率下降比较明显。

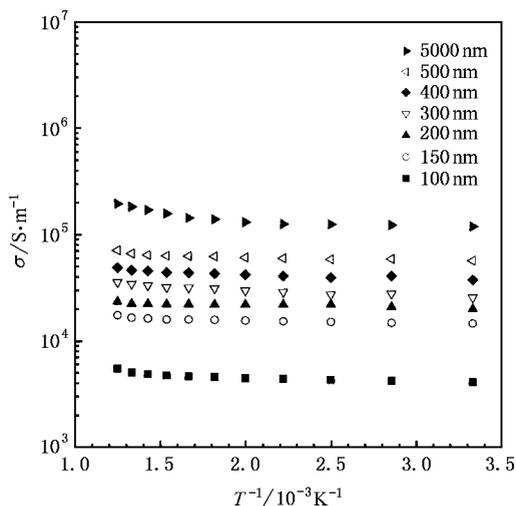


图5 晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物电导率 σ 的影响

电导率由下式表示:

$$\sigma = nq\mu \quad (4)$$

式中, n 为载流子浓度, q 为载流子所带的电量, μ 为载流子迁移率。由于 CoSb₃ 化合物是电子传导,则迁移率又可用下式表示^[25]:

$$\mu = e\tau/m^* \quad (5)$$

式中, e 为电子电荷, τ 为载流子平均自由时间, m^*

为载流子有效质量.

载流子平均自由时间取决于载流子散射,即电离杂质散射、声学波散射、缺陷散射和晶界散射等.当晶粒尺寸为纳米尺度时产生的缺陷电荷增加,缺陷电荷中心对载流子有吸引或排斥作用,当载流子经过带电中心附近就会产生散射作用.缺陷电荷散射的强弱也与温度有关,温度越高载流子运动速度越大,因而对于同样的吸引或排斥作用所受到影响相对越小,散射作用就越弱.缺陷以及晶界对迁移率的影响可表示为

$$\mu_i = bT^{3/2}, \quad (6)$$

式中 μ_i 为载流子缺陷电荷散射下迁移率.因此在低温下缺陷电荷散射较为显著.另一方面,在超细晶粒材料中,晶界与表面体积分数增大,对载流子的散射作用增强.由于载流子的平均自由程为 10—15 nm^[25],与缺陷电荷散射和声子散射相比,晶体的表面和界面对电导率的影响较小.

在高温区域,电导率随温度的变化规律表现出本征半导体的特征.在本征区域,电导率 σ 与温度 T 和能隙宽度 E_g 有以下关系:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k_B T}, \quad (7)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数.根据实测电导率与绝对温度的倒数关系,可以计算出能隙宽度 E_g .

图 6 所示为晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物能隙宽度 E_g 的影响.从图 6 可以看出,随着晶粒尺寸的减小,能隙宽度 E_g 有一定程度的增加,这可能是由于晶粒尺寸减小导致能级分裂和禁带宽度增加.

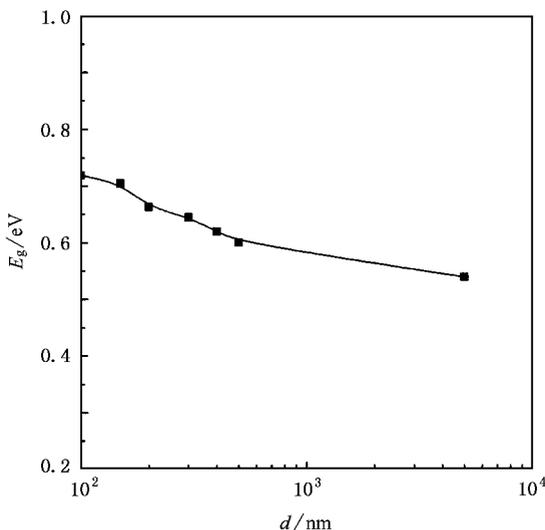


图 6 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物能隙宽度 E_g 的影响

3.3. 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物 Seebeck 系数的影响

图 7 所示为 CoSb_3 化合物的 Seebeck 系数 α 与晶粒尺寸和温度的关系.从图 7 可以看出,当晶粒尺寸一定时,温度在 300—800 K 范围内,Seebeck 系数 α 有最大值.另一方面,当晶粒尺寸从微米级下降到亚微米时,Seebeck 系数 α 明显增加,而且随着晶粒尺寸的减小,Seebeck 系数 α 进一步增加.另外,随着晶粒尺寸的减小,温度对 Seebeck 系数影响减弱. p 型半导体材料的 Seebeck 系数可以由下列公式表示^[24]:

$$\alpha_h = \frac{k_B}{e} \left(\frac{3}{2} + \frac{eV_F}{2k_B T} \right), \quad (8)$$

或者

$$\alpha_h = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\ln N_v}{n_i} + A \right), \quad (9)$$

式中 α_h 为载流子为空穴的 Seebeck 系数, V_F 为费米能级与价带之差 $E_F - E_v$, n_i 为载流子浓度, N_v 为价带的有效状态密度.随着晶粒尺寸的减小,禁带宽度 E_g 增加,使 V_F 增加,同时价带的有效状态密度 N_v 增加,从而使得 Seebeck 系数增加.这里,随着温度的增加, V_F 增加,从而使 Seebeck 系数增加;同时,随着温度的增加, $1/T$ 值减小,又导致 Seebeck 系数减小.因此, Seebeck 系数在某一温度点存在极大值.

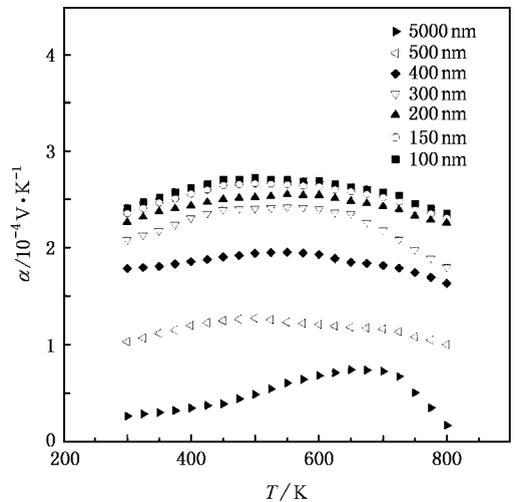


图 7 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物 Seebeck 系数 α 的影响

3.4. 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能指数 Z 的影响

材料的热电性能指数 Z 可由下式表示:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa. \quad (10)$$

图 8 所示为无量纲 ZT 值与晶粒尺寸和温度的关系.从图 8 可以看出, ZT 值在 200—700 K 温度范围内随温度增加而增加,在 700 K 左右出现最大值,当温度继续增加 ZT 值开始下降.晶粒尺寸对 ZT 值的影响非常显著:当晶粒尺寸由微米尺度减小到纳米尺度时,由于 Seebeck 系数 α 显著增加,热导率 κ 大幅度降低,从而使 ZT 值明显增加;而且随着晶粒尺寸的进一步减小, ZT 值进一步增大,当晶粒尺寸为

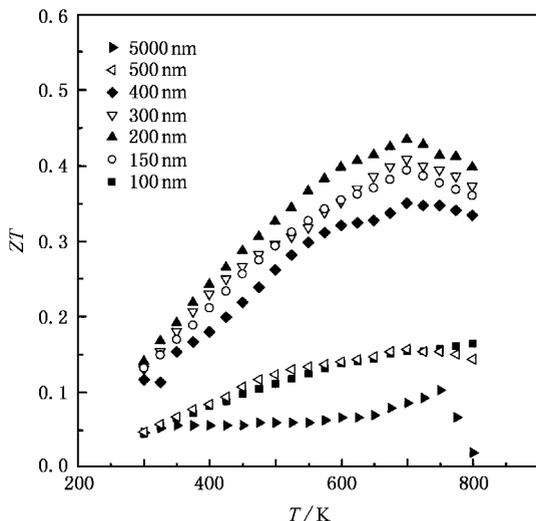


图 8 晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物热电性能指数 Z 的影响

200 nm 时, ZT 值最大,在 700 K 时, ZT 值达 0.43,这一数值约是晶粒尺寸为 5000 nm 试样 ZT 值的 5 倍.当晶粒尺寸达到 200 nm 后再继续减小时,则 ZT 值不再增加反而下降,其原因是由于晶粒尺寸的减小使得电导率 σ 下降,进而引起 ZT 值的下降.

4. 结 论

本文较系统地研究了晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物热电传输特性的影响规律.

1)晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物的热导率及晶格热导率有显著的影响,随晶粒尺寸的减小,热导率和晶格热导率显著降低;当晶粒尺寸从 5000 nm 减小到 100 nm 时,室温下材料热导率从 10.67 W/m·K 减小到 1.48 W/m·K,晶格热导率从 9.81 W/m·K 减小到 1.44 W/m·K,晶粒尺寸对载流子热导率影响不大.

2)晶粒尺寸对 CoSb₃ 化合物的能隙宽度及 Seebeck 系数有显著影响.当晶粒尺寸由 5000 nm 减小到 100 nm 时,能隙宽度 E_g 由 0.54 eV 增加到 0.71 eV;650 K 时,Seebeck 系数由 74.4 μ V/K 增加到 263 μ V/K.

3)当晶粒尺寸为 200 nm 时,CoSb₃ 化合物的 ZT 值最大,在 700 K 时 ZT 值达到 0.43.

[1] Morelli D T, Caillat T, Fleurial J P et al 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9622
 [2] Anno H, Matsubara K, Akai K et al 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10737
 [3] Ackermann J, Wold A 1977 *J. Phys. Chem. Solid* **38** 1013
 [4] Anushanov E, Fess K, Kaefer W et al 1997 *Phys. Rev. B* **56** 722
 [5] Katsuyama S, Kanayama Y, Ito M et al 1998 17th *Inter. Conf. Thermoelectric (Piscataway:IEEE)* p342
 [6] Sharp J W, Jones E C, Williams R K et al 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1013
 [7] Chen B X, Xu J H, Uher C et al 1997 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1476
 [8] Uher C, Hu S, Yang J H 1998 17th *Inter. Conf. Thermoelectric (Piscataway:IEEE)* p306
 [9] Tang X F, Chen L D, Goto T et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2437 (in Chinese)[唐新峰、陈立冬、後藤孝等 2000 物理学报 **49** 2437]
 [10] Meisner G P, Morelli D T, Hu S et al 1998 *Phys. Rev. B* **60** 3551
 [11] Tang X F, Chen L D, Goto T et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese)[唐新峰、陈立冬、後藤孝等 2000 物理学报 **49** 1120]

[12] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T et al 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4002
 [13] Tang X F, Chen L D, Goto T et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 (in Chinese)[唐新峰、陈立冬、後藤孝等 2000 物理学报 **49** 2460]
 [14] Chen L, Tang X, Goto T et al 2000 *J. Mater. Res.* **15** 2276
 [15] Nolas G S, Takizawa H, Endot T et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 52
 [16] Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D 1999 *Phys. Rev. B* **61** 2475
 [17] Chen W, Dyck J S, Uher C et al 2001 20th *Inter. Conf. Thermoelectric (Piscataway:IEEE)* p69
 [18] Feldman J L, Sing D J, Mazin I I 1998 *Phys. Rev. B* **61** 9209
 [19] Lin-Chung P J, Reinecke T L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13244
 [20] Broido D A, Reinecke T L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13797
 [21] Reinecke T L, Broido D A 1997 *Proc. MRS Res. Soc.* **478** 161
 [22] Mahan G D, Bartkowiak M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 953
 [23] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C et al 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081

- [24] Yu B L , Tang X F , Qi Q *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3130 (in Chinese) [余柏林、唐新峰、祁 琼等 2004 物理学报 **53** 3130]
- [25] Guan Z D , Zhang Z T , Jiao J S 1992 *Physical Properties of*

Inorganic Material (Beijing : Tsinghua University Press) p232 [关振铎、张中太、焦金生 1992 无机材料物理性能 (北京 清华大学出版社) 第 232 页]

Effect of grain size on thermoelectric properties of CoSb_3 compound *

Yu Bo-Lin Qi Qiong Tang Xin-Feng[†] Zhang Qing-Jie

(*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technolog , Wuhan 430070 , China*)

(Received 8 September 2004 ; revised manuscript received 11 July 2005)

Abstract

The effects of grain size on thermoelectric properties of CoSb_3 compound was investigated systematically. The results indicate that the lattice thermal conductivity κ_p of CoSb_3 compound decreases significantly , the Seebeck coefficient α increases remarkably , and the band gap E_g increases and electrical conductivity σ decreases , when the grain size decrease from μm -scale to nano-scale. The dimensionless thermoelectric figure of merit ZT of CoSb_3 compound with grain size of 200 nm reaches 0.43 at 700 K , about 4 times that of sample with grain size of 5000 nm.

Keywords : Skutterudite , grain size , thermoelectric properties

PACC : 6480 , 6166 , 6590

* Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049) , and the Trans-Century Training Program Foundation for the Talents from the Ministry of Education of China.

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn