

# 过量 Zn 对 $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 热电性能影响的研究\*

祁 琼 唐新峰† 熊 聪 赵文俞 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)

(2006 年 1 月 6 日收到, 2006 年 3 月 26 日收到修改稿)

采用真空熔融缓冷方法制备了单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 以及含有过量 Zn 的  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体热电材料. 在 300—700K 的温度范围内测试了材料的电导率、Seebeck 系数和热导率, 研究了  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物中过量 Zn 的分布状态及其对材料热电性能的影响规律. 结果表明, 过量的 Zn 作为第二相较均匀的分布在  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的晶界上. 随着 Zn 含量增加, 材料电导率和热导率上升, Seebeck 系数下降, Zn 第二相的引入能有效提高材料的功率因子, Zn 过量 2at% 的材料在 700K 时其 ZT 值达到 1.10.

关键词:  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 电导率, Seebeck 系数

PACC: 8120, 8630M, 7215

## 1. 引 言

近年来由于环境污染以及能源危机的加剧, 热电转换技术及高性能新型中温热电材料的研究引起了人们的极大关注<sup>[1-6]</sup>, 其中  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 是国内外公认的性能最好、最具应用前景的中温热电材料之一.

Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 具有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  三种晶型, 分别在 263 K, 263—765 K, 高于 765 K 以上稳定存在<sup>[7,8]</sup>, 其中  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 是 p 型化合物半导体, 属于六方晶系, R3C 空间群, 每个晶胞内有 66 个原子, 具有非常低的热导率和较好的电性能, 室温下其晶格热导率仅为  $0.65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 在 670 K 时其 ZT 值可达 1.3, 远高于目前实用化的中温热电材料<sup>[9]</sup>.  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 是 20 世纪 60 年代被人们发现的<sup>[10-12]</sup>, 30 多年以来, 人们对该化合物的结构研究并未能解释该化合物热导率异常低的原因<sup>[13,14]</sup>. 最近的研究结果表明<sup>[15]</sup>,  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 是一种理想化学式为 Zn<sub>13</sub>Sb<sub>10</sub> 的半导体, 在其结构中间隙位置无序且弥散分布的 Zn 原子能显著的降低声子平均自由程是其热导率低的主要原因.

1997 年 Caillat 等人<sup>[9]</sup>报道他们采用熔融热压法制备得到了具有较高 ZT 值的  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体热电材料. 但是, 该化合物从高温相向低温相转变过程中热膨胀系数的变化以及热处理过程中 Zn 元素的挥发,

使得制备性能优良的无裂纹  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 材料非常困难. 至今仍然是人们研究的热点. 目前, 人们制备  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的方法主要是真空熔融热压法<sup>[9,16-19]</sup>, 该方法的优点是较易得到块体无裂纹材料, 但是由于热压过程中 Zn 元素的挥发很难得到单相材料. 另外, 也有人尝试采用机械合金化<sup>[20]</sup>以及固相合成<sup>[21]</sup>的方法来合成  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 并未得到很好的结果. 2001 年, Izard 等人<sup>[22]</sup>指出熔融缓冷亦能得到单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 但是没有报道工艺控制条件以及材料性能的测试结果. 除了优化制备工艺外, 也有人<sup>[23-25]</sup>尝试采用引入掺杂元素 (Cd, In) 来优化  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的热电性能. 而关于第二相对  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 热电性能影响的系统研究还未见报道.

本文采用一种非常简单的制备工艺——真空熔融缓冷的方法, 通过控制保温时间和降温速率得到了单相无裂纹  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体热电材料. 同时考虑到 Zn 优良的电性能, 我们在制备过程中添加了过量的 Zn 单质, 系统地研究了良导体 Zn 作为第二相存在对这种材料热电性能的影响规律.

## 2. 实 验

起始原料采用高纯的 Zn 粉 (99.999%) 和 Sb 粉 (99.99%) 按化学计量比 Zn 分别过量 0at%—9at%,

\* 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号 50310353)和国家自然科学基金(批准号 50372049)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

混合后密封于真空石英管中( $10^{-3}$  Pa),在熔融炉内 2 h 升温到 1023 K,保温 2 h,缓慢冷却到室温,得到致密无裂纹块体材料,然后对块体材料进行测试.

试样的相组成和相分布采用粉末 X 射线衍射 (XRD)方法和扫描电子显微镜 (SEM)确定,试样的定压热容  $C_p$  和热扩散系数  $\lambda$  采用激光微扰法测试 (TC-7000),热导率  $\kappa$  根据公式( $\kappa = C_p \lambda d$  ( $d$  为试样的密度))进行计算.电导率和 Seebeck 系数是在 ZEM-1 型热电性能测试仪上同时测量的,电导率采用四端子法测量,Seebeck 系数则根据在不同温差下测得的温差电势  $\Delta E$  并用公式  $\alpha = \Delta E / \Delta T$  计算得到.测试的温度范围为 300—700 K,测试分别在真空和氦气气氛下进行.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 材料的相组成

图 1 是 Zn 分别过量 0%、4%、7% 时真空熔融缓冷得到的样品的粉末 XRD 图.从图中可以看出,当名义组成为  $Zn_4Sb_3$  时,反应得到了很好的单相

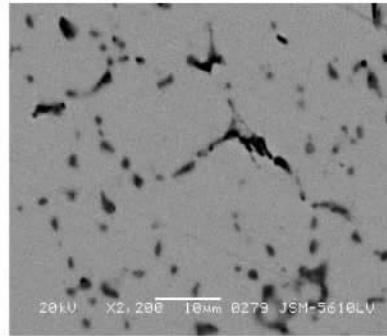
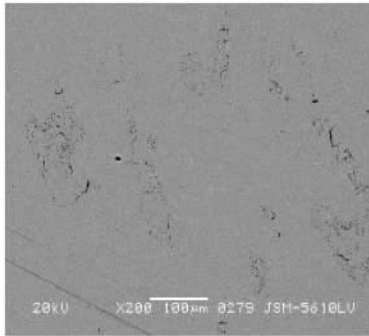


图 2 Zn 过量 4at% 时材料的 SEM 照片

#### 3.2. 电性能

图 3 是 Zn 过量 0—9% 时材料的电导率随温度的变化关系.从图 3 中可以看出,在 300—700 K 的温度范围内,单相  $\beta-Zn_4Sb_3$  的电导率与温度的关系表现出明显的重掺杂半导体的电导率特性,随着温度的增加电导率几乎呈直线下降,由室温时的  $4.01 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  降低到 600 K 时的  $3.38 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,这与 Caillat 等人<sup>[9,17]</sup>报道的结果一致;当温度进一步上升,单相  $\beta-Zn_4Sb_3$  的电导率略有升高,这可能是由于高温下材料组成的微小变化引起的.随着 Zn 含量

$\beta-Zn_4Sb_3$ , 没有其他杂相;随着 Zn 含量的增加,样品 XRD 图谱中出现了第二相 Zn 的峰,并且随着 Zn 含量的增加,峰的强度逐渐增强.图 2 是 Zn 过量 4% 时材料的 SEM 照片.从图 2 中可看出过量 Zn 是作为第二相分布在  $\beta-Zn_4Sb_3$  的晶界上,Zn 在晶界上的分布比较均匀,在个别区域有少量富集.

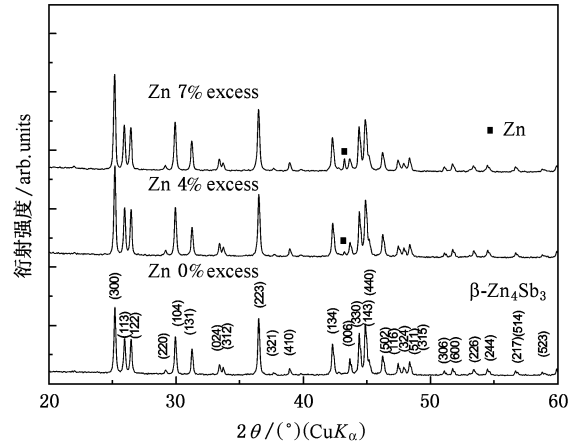


图 1 Zn 分别过量 0%、4%、7% 时真空熔融缓冷得到的样品的粉末 XRD 谱线

的增加  $\beta-Zn_4Sb_3$  的电导率显著提高,当 Zn 过量 9% 时,其室温下的电导率是单相  $\beta-Zn_4Sb_3$  的 4 倍;并且随着温度的上升, $\beta-Zn_4Sb_3$  的电导率与含第二相的材料之间的差额减小,700 K 时 Zn 过量 9% 的材料的电导率为  $6.00 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  是单相  $\beta-Zn_4Sb_3$  的 1.7 倍.

影响半导体材料电导率的因素很多,如载流子类型、浓度、迁移率,以及缺陷等,而材料中含有第二相,其影响因素更为复杂.一般认为由于金属第二相的高电导率,其存在会增加复合材料的电导率,也有人推测<sup>[21]</sup>金属第二相的存在会使自由电子与 p

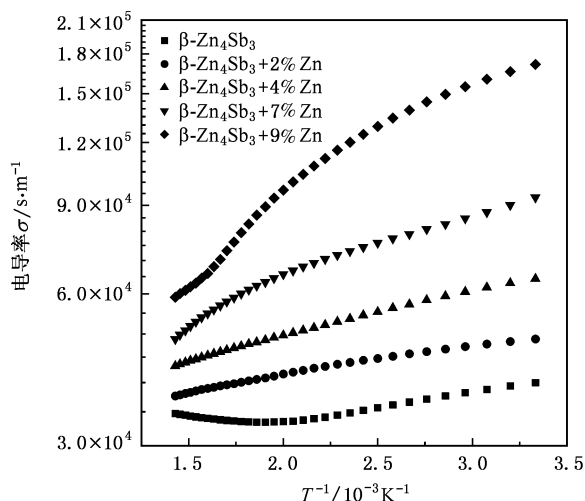


图3 Zn 过量 0—9% 时材料的电导率随温度的变化关系

型半导体中空穴结合使载流子浓度降低进而使材料的电导率降低. 从本研究的结果来看, 随着 Zn 含量的增加电导率上升的主要原因是 Zn 作为良导体其室温下的电导率为  $1.92 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  是基体  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的电导率的 500 倍, Zn 的复合大大提高了材料的电导率.

假设 Zn 在基体中是均匀分布的, 根据无机材料电导的对数混合法则<sup>[26]</sup>:

$$\ln \sigma_T = V_C \ln \sigma_C + V_B \ln \sigma_B, \quad (1)$$

式中  $\sigma_T$ ,  $\sigma_C$ ,  $\sigma_B$  分别为块体材料、基体材料和第二相材料的电导率,  $V_C$ ,  $V_B$  分别是基体材料和第二相的体积分数. 根据上式计算了不同 Zn 含量材料的室温电导率, 其结果显示室温附近 Zn 含量较低时材料的电导率与计算结果较为符合; 当 Zn 含量较多时, 实验值高于计算值, 并且随着 Zn 含量的增加它们之间的差值逐渐增大. 这可能与 Zn 含量较大时, Zn 在基体中的分布状态与 Zn 含量低时不同有关, Zn 可能在基体中出现局部富集及局部连通, 因此上述计算公式可能要进行修改.

图 4 是 Zn 过量 0—9% 时材料的 Seebeck 系数随温度的变化关系. 从图 4 中可以看出所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 表明为 p 型传导, 且所有样品的 Seebeck 系数均随温度升高而增加. 在相同温度下, 随着第二相 Zn 含量的增加, Seebeck 系数下降.

图 5 是 Zn 过量 0—9% 时材料的功率因子随温度的变化关系. 从图 5 中可以看出, 随着 Zn 含量的增加, 材料的功率因子上升. Zn 过量 0—7% 时材料

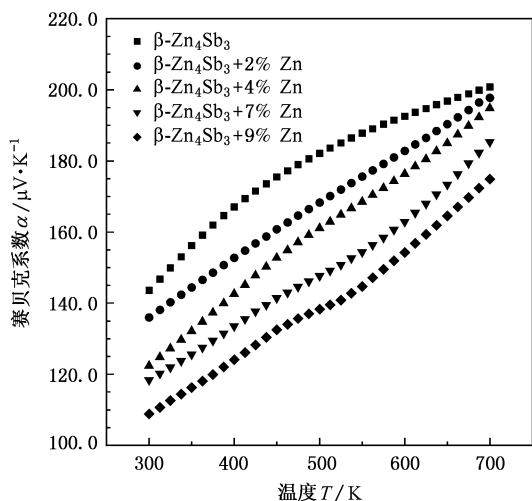


图4 Zn 过量 0—9% 时材料的 Seebeck 系数随温度的变化关系

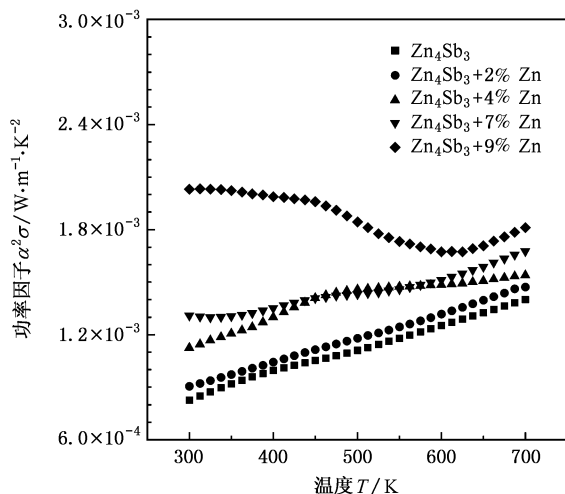


图5 Zn 过量 0—9% 时材料的功率因子随温度的变化关系

的功率因子随温度升高而上升, 而 Zn 过量 9% 时样品的功率因子随温度升高先减小后增大, 且低温时的功率因子比高温要高, 这主要是由于该样品低温下很高的电导率所致. Zn 过量 9% 时样品的功率因子在室温时达到  $2.05 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 是单相  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的 2.5 倍, 即使在 700 K 时, 其功率因子为  $1.82 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  也是单相  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的 1.3 倍.

### 3.3. 热性能

图 6 是名义组成 Zn 过量 0—9% 时材料的热导率随温度的变化关系. 单相  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的热导率室温下为  $0.96 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 随着温度的升高变化不大, 在 700 K 时为  $0.93 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 该结果比 Caillat 等

人用熔融热压得到的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的热导率略高<sup>[9]</sup>, 这可能是由于缓冷较热压得到的样品晶粒尺寸大所致. 随着 Zn 含量的增加材料的热导率上升, 当 Zn 过量 2% 和 4% 时材料的热导率上升幅度较小, 当 Zn 含量超过 7% 时热导率迅速上升; 室温下 Zn 过量 9% 时材料的热导率为单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的 1.5 倍.

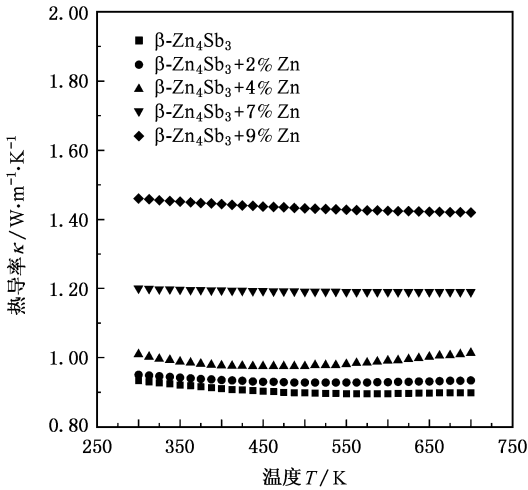


图 6 Zn 过量 0—9% 时材料的热导率随温度的变化关系

对热电材料来说, 材料热导率  $\kappa$  由载流子部分  $\kappa_c$  和声子部分  $\kappa_p$  构成:

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_p, \tag{2}$$

而声子部分  $\kappa_c, \kappa_p$  分别由以下两式表示:

$$\kappa_c = L \sigma T, \tag{3}$$

$$\kappa_p = (1/3)C_v \nu_L d_L, \tag{4}$$

其中  $L$  为洛伦兹常量,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $C_v$  为体积热容,  $\nu_L$  为声子的平均速率,  $d_L$  为声子的平均自由程. 根据以上三式,  $L$  采用文献值<sup>[9]</sup>, 估算了不同 Zn 含量样品的载流子热导率和晶格热导率.

图 7 是室温下材料的载流子热导率和晶格热导率与 Zn 含量的关系. 从图中可以看出: Zn 含量较低时晶格热导率占主导, 随着 Zn 含量的增加材料的晶格热导率下降, 载流子热导率上升, 当 Zn 过量 9% 时载流子热导率比晶格热导率高是晶格热导率的 2 倍. 这可能是因为, 基体中第二相 Zn 作为杂质对声子的散射能降低声子的平均自由程使晶格热导率降低, 同时 Zn 第二相中质量较轻的自由电子又能迅速实现热量的传递, 使材料的载流子热导率上升.

### 3.4. 无量纲热电性能指数 $ZT$ 值

根据材料的实测电导率 Seebeck 系数、热导率,

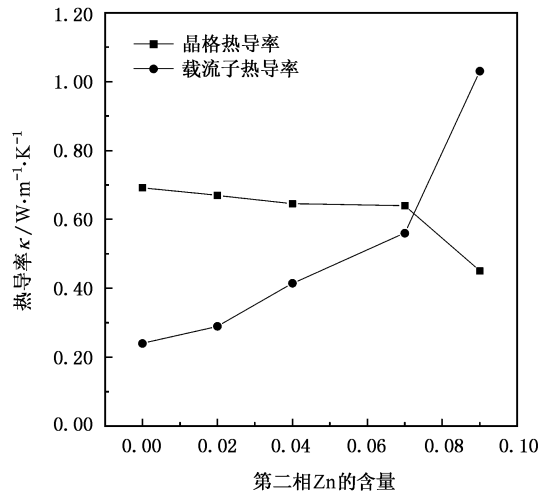


图 7 室温下材料的载流子热导率和晶格热导率与 Zn 含量的关系

按  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  式计算了 Zn 过量 0—9% 时材料的  $ZT$  值, 如图 8. 从图 8 中可以看出: 所有样品的  $ZT$  值都是随温度增加而增加的. 单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的最大  $ZT$  值(700 K)为 1.09, Zn 过量 2% 和 4% 时材料的最大  $ZT$  值分别为 1.10 和 1.01; 当 Zn 含量继续增加, 材料的最大  $ZT$  值下降. 这是因为虽然随着 Zn 含量的增加材料的功率因子显著提高, 但同时也提高了材料的热导率, 当 Zn 含量较低时热导率上升幅度较小, Zn 含量较高时热导率上升幅度较大. 同时从图中可以看出, 功率因子最大的样品(Zn 过量 9% 时)的  $ZT$  值随温度的变化较为平缓, 这主要是由于该样品低温下较高的电导率所致.

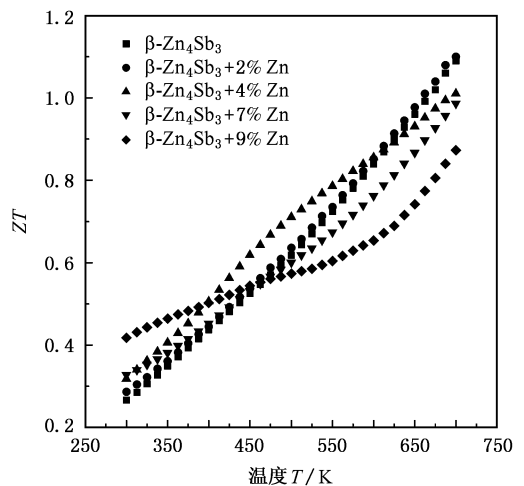


图 8 Zn 过量 0—9% 时材料的  $ZT$  值随温度的变化关系

## 4. 结 论

采用一种非常简单的制备工艺——即真空熔融缓冷的方法制备了单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 以及 Zn 过量 2at%—9at% 的  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体无裂纹材料,系统地研究了在  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物中过量 Zn 的分布状态及对  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物热电传输特性的影响规律,得到以下结论:

(1) 在 Zn 过量较低时,过量 Zn 作为第二相较均

匀的分布在  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的晶界上,当 Zn 过量较多时,可能在基体中出现局部富集和连通。

(2) 过量 Zn 对  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物的电导率 Seebeck 系数、热导率有显著的影响。随 Zn 含量增加材料的电导率和热导率上升,Seebeck 系数下降。

(3) Zn 第二相的加入能有效提高材料的功率因子。随着第二相 Zn 含量的增加材料的功率因子增加,Zn 过量 2at% 的材料在 700 K 时其 *ZT* 值达到 1.10。

- [ 1 ] Tang X F, Chen L D, Goto T *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2437 (in Chinese)[唐新峰、陈立东、後藤孝等 2000 物理学报 **49** 2437]
- [ 2 ] Tang X F, Chen L D, Goto T *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese)[唐新峰、陈立东、後藤孝等 2000 物理学报 **49** 1120]
- [ 3 ] Tang X F, Chen L D, Goto T *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese)[唐新峰、陈立东、後藤孝等 2002 物理学报 **51** 2823]
- [ 4 ] Zhang Y, Lee P L, Nolas G S, Wilkinson A P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2931
- [ 5 ] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Kaliazin A E *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [ 6 ] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G *et al* 2003 *International Materials Review* **48** 45
- [ 7 ] Mayer H W, Mikhail I, Schubert K 1978 *J. Less Common Metals* **59** 43
- [ 8 ] Tapiero M, Tarabichi S, Gies J G *et al* 1985 *Solar Energy Mater* **12** 257
- [ 9 ] Caillat T, Fleurial J P, Borahchevsky A 1997 *J. Phys. Chem Solids* **58**(7) 1119
- [ 10 ] Ugai Y A, Averbakh E A, Lavrov V V 1963 *Sov. Phys. Solid State* **4** 2393
- [ 11 ] Psarev V I, Kostur N L 1967 *Izv. Vyssh. Uchebn. ZaVed. Fiz.* **10** 34
- [ 12 ] Ugai Y A, Marshakova T A, Shevchenko V Y, Demina N P 1969 *Inorg. Mater* **5** 1180
- [ 13 ] Mayer H W, Mikhail I, Schubert K 1978 *J. Less-Common Met.* **59** 43
- [ 14 ] Seong-Gon K, Mazin I I, Singh D J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6199
- [ 15 ] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E *et al* 2004 *Nature materials* **3** 458
- [ 16 ] Ueno K, Yamamoto A, Noguchi T *et al* 2004 *J. Alloys Compd* **384** 254
- [ 17 ] Zhang L T, Tsutsumi M, Ito K *et al* 2003 *J. Alloys Compd* **358** 252
- [ 18 ] Ur S, Nash P, Kim I 2003 *J. Alloys Compd.* **361** 84
- [ 19 ] Ur S, Nash P, Kim I 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 3553
- [ 20 ] Izard V, Record M C, Tedenac J C 2002 *J. Alloys Compd.* **345** 257
- [ 21 ] Ur S, Nash P, Kim I 2003 *J. Alloys Compd.* **361** 84
- [ 22 ] Veronique I, Marie C R 2001 *Calphad* **25** 567
- [ 23 ] Tsutsui M, Zhang L T, Ito K *et al* 2004 *Intermetallics* **12** 809
- [ 24 ] Kuznetsov V L, Rowe D M 2004 *J. Alloys Compd.* **372** 103
- [ 25 ] Go N K, Takeshi S, Masasuke Y *et al.* 2004 *J. Alloys Compd.* **377** 59
- [ 26 ] Guan Z D, Zhang Z T, Jiao J S 1992 *Physical properties of inorganic material* (Beijing: Tsinghua University Press) p265 [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 265 页]

# Effects of excessive Zn on the thermoelectric properties of $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> \*

Qi Qiong Tang Xin-Feng<sup>†</sup> Xiong Cong Zhao Wen-Yu Zhang Qing-Jie

( *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing* ,

*Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China* )

( Received 6 January 2006 ; revised manuscript received 26 March 2006 )

## Abstract

Single-phase  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> bulk sample and several samples based on  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> with different amounts of Zn were produced by melting in an evacuated quartz ampoule followed by slow cooling and their thermoelectric properties were investigated at 300 to 700K. The distribution of Zn in the samples was observed and the effects of excess of Zn on thermoelectric properties of  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> compound were investigated systematically. With the amount of Zn increasing , electrical and thermal conductivities of the sample increase , and the Seebeck coefficient declines. The excess of Zn leads to an obvious improvement to the power factor of the  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> based materials. The  $ZT_{\max}$  of the sample is 1.10 at 700K when the amount of excessive Zn is 2at% .

**Keywords** :  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> , electrical conductivity , Seebeck coefficient

**PACC** : 8120 , 8630M , 7215

\* Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Nature Science Foundation of China ( Grant No. 50310353 ) and the National Nature Science Foundation of China ( Grant No. 50372049 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn