

Sm 和 Ce 复合掺杂 Skutterudite 化合物的 制备及热电性能*

刘桃香 唐新峰† 李 涵 宋 晨 杨秀丽 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)

(2005 年 11 月 16 日收到 2006 年 3 月 24 日收到修改稿)

用熔融法结合放电等离子快速烧结 (SPS) 制备出了单相的 Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$, 研究了 Sm 和 Ce 复合掺杂总量对其热电性能的影响规律. 结果表明, 随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加, p 型 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数增加、电导率和热导率降低. 当掺杂总量相近时, 和 Sm、Ce 单原子掺杂相比, Sm 和 Ce 复合掺杂使 Skutterudite 化合物的热导率低 10%—40%. $\text{Sm}_{0.22}\text{Ce}_{0.20}\text{Fe}_{1.54}\text{Co}_{2.46}\text{Sb}_{11.89}$ 化合物的最大热电性能指数 ZT_{\max} 值在 775K 时为 0.84.

关键词: 复合掺杂, 方钴矿, 热电性能

PACC: 7215, 8120, 6590

1. 引 言

掺杂式 Skutterudite 化合物由于具有较好的中温热电性能而受到人们的极大关注^[1-3]. Skutterudite 化合物通式为 MX_3 , 其中 $M = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir ; $X = \text{P}, \text{As}$ 或 Sb 为立方晶格 (Pearson 符号为 $cI32$), 在每个单位晶胞内存在两个由磷族类原子组成的二十面体空洞. 有许多外来原子可以掺进这两个空洞, 从而改变材料的性能. 迄今为止, 人们已经研究了单一稀土元素 (Yb, Ce, La, Eu, Nd 等)^[4-8]、碱土元素 (Ca, Ba 等)^[9, 10] 和其他金属元素 (如 Sn, In 等)^[11, 12] 部分掺杂时对 Skutterudite 化合物热电性能的影响, 其中以 Ce 和 Ba 为掺杂原子的 p 型和 n 型掺杂式 Skutterudite 化合物, 其最大热电性能指数 (ZT_{\max}) 分别达到了 1.1^[13] 和 1.2^[14]. 但它们的晶格热导率仍然很高, 还有进一步降低的可能.

理论研究表明^[15]: 当几种原子复合掺杂 Skutterudite 结构的二十面体空洞时, 掺杂原子对声子的散射作用可能比相同掺杂量的单一原子所产生的散射作用更强, 晶格热导率可能会降低得更多. 此外多种原子复合掺杂时, 与单一原子相比, 可以在更

宽的范围调整和控制载流子的特性, 从而可以在更宽的组成范围内调整和优化化合物的电传输特性, 因此有可能研制出具有更高热电性能指数的新型热电材料. Bérardan 等人报道了两种不同稀土元素 Ce 和 Yb 复合掺杂到 Skutterudite 结构的二十面体空洞中, 并改善其热电性能的可能性^[16, 17]. 唐新峰等人研究了 Ce 和 Ca 复合掺杂对 Skutterudite 化合物热电性能的影响^[18], 并在 750K 得到了 1.17 的最大热电性能指数 ZT_{\max} 值. 由于 Ce 掺杂 Skutterudite 时, 在高温下呈 +3 价, 低温下向 +4 价移动^[19], 而 Sm 掺杂 Skutterudite 时则在 +2 价到 +3 价之间变化^[20], 迄今为止, 尚未见有关 Sm 和 Ce 复合掺杂 Skutterudite 化合物的研究报道, 本文拟研究 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物热电性能的影响规律.

2. 实 验

起始原料使用高纯片状的 Sn (>99.0%)、切削状的 Ce (>99.9%)、颗粒状的 Fe (99.99%), Co (99.96%) 和 Sb (99.9999%). 上述金属元素按 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 称重后置于内壁预先沉积碳膜

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

† E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

的石英管中,石英管在 10^{-3} Pa 真空条件下密封后置入熔融炉内,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 缓慢加热到 1100°C ,熔融 24h 后将熔体在水浴中快速冷却,冷却得到的块体材料取出粉碎、酸洗、压实,再次封入真空石英管中,在 973K 进行扩散反应 168h. 反应后的产物再次被粉碎后,用放电等离子快速烧结方法 (SPS) 于真空下烧结,烧结温度和时间分别为 630°C 和 600s ,得到的烧结体的相对密度约为 98%.

烧结以后的试样相组成通过 X 射线衍射法 (理学 RAD-C, $\text{CuK}\alpha$) 确定;试样的实际组成用诱导耦合等离子 (ICPES) 发光分析法确定;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,这里的 N_p 和 e 分别是载流子浓度和电子质量;电导率 σ 用标准四端子法在 Ar 气氛下测定,在 $5\text{—}40\text{K}$ 的温差 ΔT 下,测定试样的温差热电势 ΔE , Seebeck 系数 α 根据 $\Delta E\text{—}\Delta T$ 作图得到的斜率确定;使用激光微扰法 (TC-7000) 测试试样的热容 (C_p) 和热扩散系数 (λ),热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda \rho$ (ρ 为密度) 计算,测试温度在 $300\text{—}800\text{K}$.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶体结构

图 1 是经过熔融、退火和 SPS 烧结后各个试样的 XRD 图谱,从 XRD 分析结果可以看出,用上述工艺制备出了单相的 Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物.

3.2. Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物电性能的影响

表 1 列出了各试样的分析组成、室温下的霍尔

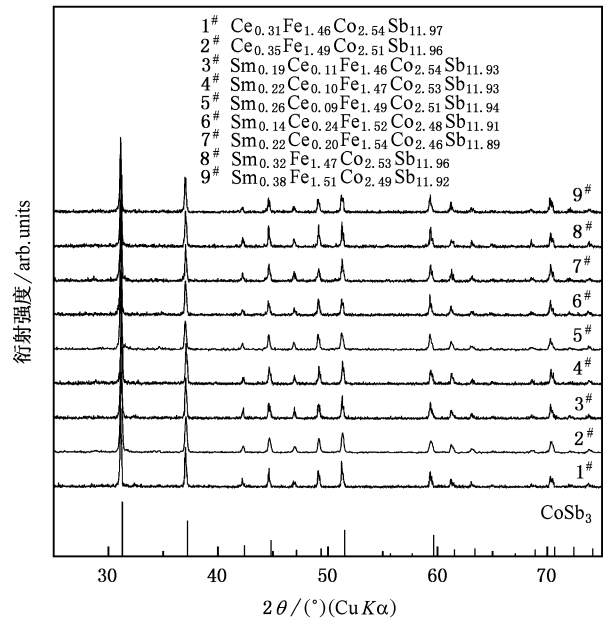


图 1 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 的 X 射线衍射图谱

系数 R_H 、载流子浓度 N_p 和载流子迁移率 μ 。

从表 1 可以看出:各试样的霍尔系数均为正值,说明 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 呈 p 型传导;随着掺杂总量的增加,霍尔系数增加,载流子浓度减小,这是因为在 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物中,Fe 通常为 +2 价,即向化合物结构中提供二个电子,而 Co 通常为 +3 价,即向结构中提供 3 个电子,所以 Fe 置换 Co 可以向结构中提供较少的电子即提供较多的空穴,而掺杂的 Sm 和 Ce 原子向结构中提供电子,这样由 Sm 和 Ce 原子提供的电子抵消部分 Fe 置换 Co 提供的空穴,所以随着掺杂总量的增加,空穴浓度降低。当掺杂总量相近时,Sm 掺杂分数多的化合物其载流子浓度要大,这说明每个 Ce 原子比 Sm 原子向结构中提供的电子数相对要多,这可能与 Ce 在 +3 价到 +4 价之间变化^[19]、而 Sm 在 +2 价到 +3 价之间变

表 1 $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 的分析组成及某些室温特性

编号	ICP 分析组成	掺杂总量	霍尔系数 $R_H / (\text{cm}^3/\text{C})$	载流子浓度 N_p / cm^{-3}	载流子迁移率 $\mu / (\text{cm}^2/\text{Vs})$
1	$\text{Ce}_{0.31}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.97}$	0.31	5.10×10^{-2}	1.22×10^{20}	32.6
2	$\text{Ce}_{0.35}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.96}$	0.35	1.40×10^{-1}	4.48×10^{19}	44.26
3	$\text{Sm}_{0.19}\text{Ce}_{0.11}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.93}$	0.30	4.27×10^{-2}	1.46×10^{20}	25.6
4	$\text{Sm}_{0.22}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{11.93}$	0.32	9.11×10^{-2}	6.85×10^{19}	35.6
5	$\text{Sm}_{0.26}\text{Ce}_{0.09}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.94}$	0.35	1.31×10^{-1}	4.75×10^{19}	41.3
6	$\text{Sm}_{0.14}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.52}\text{Co}_{2.48}\text{Sb}_{11.91}$	0.38	2.15×10^{-1}	2.92×10^{19}	48.85
7	$\text{Sm}_{0.22}\text{Ce}_{0.20}\text{Fe}_{1.54}\text{Co}_{2.46}\text{Sb}_{11.89}$	0.42	2.43×10^{-1}	2.56×10^{19}	51.76
8	$\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{11.96}$	0.32	7.54×10^{-2}	8.29×10^{19}	33.71
9	$\text{Sm}_{0.38}\text{Fe}_{1.51}\text{Co}_{2.49}\text{Sb}_{11.92}$	0.38	1.77×10^{-1}	3.52×10^{19}	46.7

化有关^[20]. 载流子迁移率随着载流子浓度的增加而减小, 这可能是因为载流子的有效质量随着其浓度的增加而增大, 这与 Bérardan 等人观察到的一致^[17].

图 2 为 Sm 和 Ce 复合掺杂对 $Sm_m Ce_n Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响. 从图中可以看出: 随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加, $Sm_m Ce_n Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ 化合物的电导率下降, 这是因为电导率随着载流子浓度的减小而降低. 在测试温度范围内, Ce 掺杂的 Skutterudite 化合物的电导率随着温度的升高而降低, 表现出半金属特征, 而 Sm 掺杂的、Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物的电导率则是随着温度的升高而增加, 表现出明显的半导体特征. 当掺杂总量相近时(如为 0.32, 0.35, 0.38), 和单原子 Sm, Ce 分别掺杂相比, Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物的电导率要低.

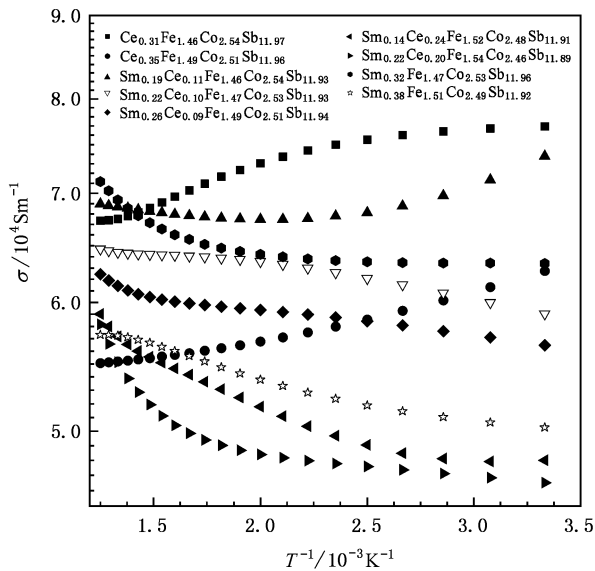


图 2 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物电导率的影响

图 3 为 Sm 和 Ce 复合掺杂对 $Sm_m Ce_n Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ 化合物 Seebeck 系数的影响. 从图 3 可以看出: 随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加, Seebeck 系数增大, 这主要是因为 $Sm_m Ce_n Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ 的载流子浓度随着掺杂总量的增加而降低造成的. 当掺杂量达 0.38 之后, Seebeck 系数增长得很小. 掺杂总量相近时(如均为 0.32, 0.35, 0.38), 和单原子 Sm, Ce 分别掺杂相比, Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物的 Seebeck 系数要高. 所有试样的 Seebeck 系数都先随着温度的升高而增加, 达到最大值后再随温度的升高而下降, 而且随着掺杂量的增加, 达到 Seebeck 系数最大值的温度向低温方向移动. 比较 $Ce_{0.31} Fe_{1.46} Co_{2.54} Sb_{11.97}$

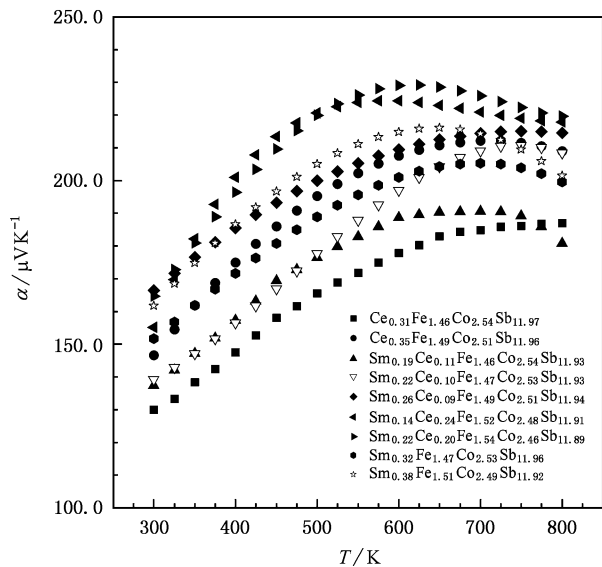


图 3 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物 Seebeck 系数的影响

和 $Sm_{0.32} Fe_{1.47} Co_{2.53} Sb_{11.96}$ 两个试样, 它们的掺杂量相近, 但在整个测试温度范围内, 后者的 Seebeck 系数都要大, 可能 Sm 的掺杂更有利于 Seebeck 系数的提高. 本研究的试样中, $Sm_{0.22} Ce_{0.20} Fe_{1.54} Co_{2.46} Sb_{11.89}$ 的 Seebeck 系数最大, 在 625K 时为 $229 \mu VK^{-1}$.

3.3. Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物热性能的影响

图 4 至图 6 分别为 Sm 和 Ce 复合掺杂对 $Sm_m Ce_n Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ 化合物总热导率、载流子热导率

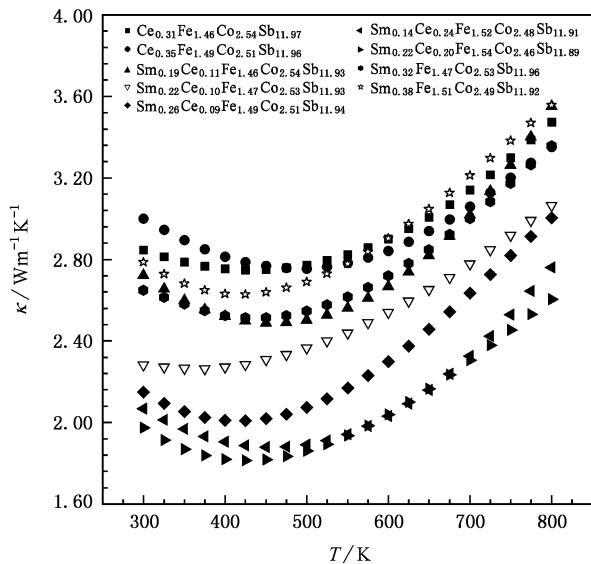


图 4 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物总热导率的影响

κ_c 和晶格热导率 κ_L 的影响.

从图 4 可以看出,在测试温度范围内,所有试样的总热导率都先随着温度升高而降低,然后随着温度的升高而增加,这是由于声子的散射随着温度的升高而增强^[21],但在较高温度下光子参与了传导.随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加,Sm_mCe_nFe_{1.5}Co_{2.5}Sb₁₂化合物的总热导率下降,当掺杂总量超过 0.38 时,总热导率不再下降,掺杂总量增加到 0.42 时,总热导率变化不大.当掺杂总量相近时(0.32, 0.35, 0.38),和 Sm, Ce 单一原子分别掺杂相比,Sm 和 Ce 复合掺杂能使 Skutterudite 化合物的总热导率多降低 10%—40%.

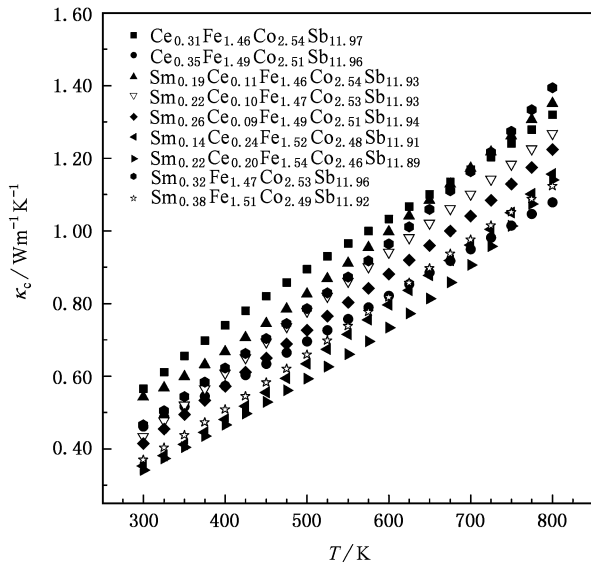


图 5 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物载流子热导率的影响

从图 5 可以看出,所有试样的载流子热导率 κ_c (材料的载流子热导率 κ_c 是根据 Wiedemann-Franz 法则估算的, $\kappa_c = L\sigma T$, 式中 L 是 Lorenz 常数,取 2.45×10^{-8} , σ 是电导率, T 是绝对温度)都随着温度的升高而增加,掺杂量对载流子热导率 κ_c 的影响规律与电导率类似.

材料的晶格热导率 κ_L 是用实验测得的材料的热导率 κ 减去材料的载流子热导率 κ_c 得到的.复合掺杂量与温度对晶格热导率 κ_L 的影响如图 6 所示,影响规律与总热导率的相似.单原子掺杂时,使晶格热导率达到最低的掺杂量一般在 0.30 左右,然后随着掺杂量的增加,晶格热导率反而会增加.最佳掺杂量的可调范围比较小,难以控制.而 Sm 和 Ce 复合掺杂时,使晶格热导率达到最低的掺杂总量范围较

宽如本文中 Ce 和 Sm 的掺杂总量在 0.38—0.42 时,晶格热导率变化不大.这说明最佳复合掺杂总量比最佳单原子掺杂量容易调控.

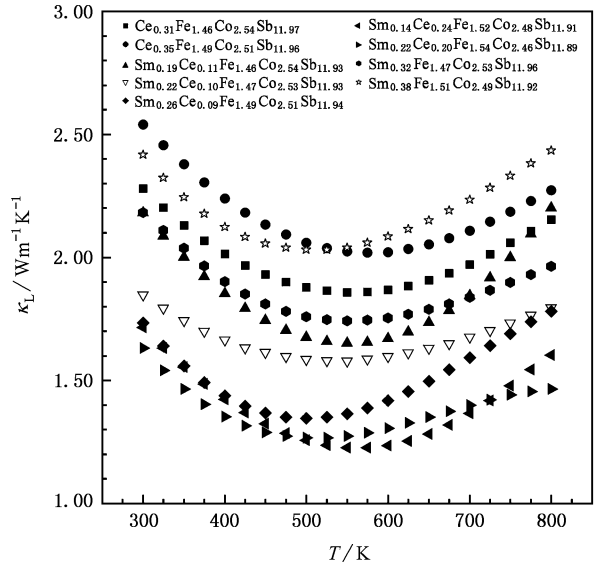


图 6 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物晶格热导率的影响

比较 Ce_{0.31}Fe_{1.46}Co_{2.54}Sb_{11.97} 和 Sm_{0.32}Fe_{1.47}Co_{2.53}Sb_{11.96} 二个试样,可以发现和 Ce 掺杂相比,Sm 掺杂更有利于降低 Skutterudite 化合物的晶格热导率,这可能是因为 Sm 的离子半径(0.96Å)比 Ce 的离子半径(1.03Å)小,在 Sb 的二十面体空洞中与邻近原子结合更弱,其扰动作用更加显著,从而对声子的散射作用也更强.

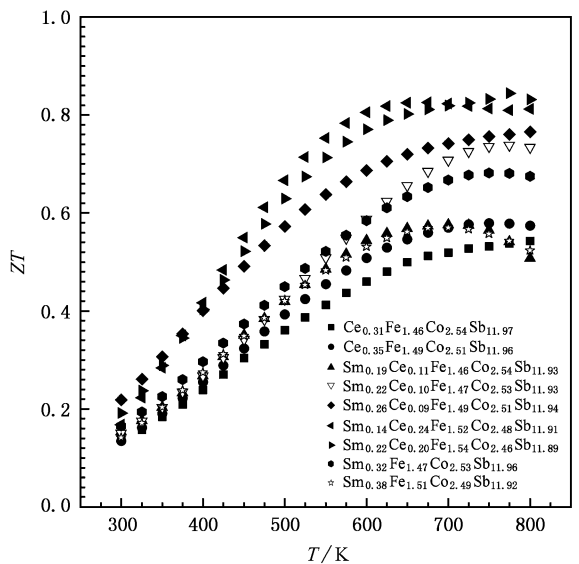


图 7 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物 ZT 值的影响

3.4. Sm 和 Ce 复合掺杂对热电性能指数值的影响

图 7 是根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α 和热导率 κ , 用公式 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 计算得到的 $\text{Sm}_m \text{Ce}_n \text{Fe}_{1.5} \text{Co}_{2.5} \text{Sb}_{12}$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT. 从图中可以看出 所有试样的 ZT 值先随着温度的增加而增加 达最大值后 随着温度的增加而降低. 随着复合掺杂总量的增加, Skutterudite 化合物的 ZT 值增加, 当掺杂总量达到 0.38 以后, ZT 值几乎不再增加. 在掺杂总量相近的情况下 (0.32, 0.35, 0.38) 和 Ce, Sm 单原子掺杂相比, Ce 和 Sm 复合掺杂更能提高 Skutterudite 化合物的 ZT 值. 比较 $\text{Ce}_{0.31} \text{Fe}_{1.46} \text{Co}_{2.54} \text{Sb}_{11.97}$ 和 $\text{Sm}_{0.32} \text{Fe}_{1.47} \text{Co}_{2.53} \text{Sb}_{11.96}$ 两个试样, 可以发现在本研究条件下, 和 Ce 掺杂相比, Sm 掺杂更有利于提高 Skutterudite 化合物的 ZT 值. 本研究中, 试样 $\text{Sm}_{0.22} \text{Ce}_{0.20} \text{Fe}_{1.54} \text{Co}_{2.46} \text{Sb}_{11.89}$ 的 ZT_{\max} 值在 775K 时为 0.84.

4. 结 论

本文用熔融法结合 SPS 技术制备出了单相的

Sm 和 Ce 复合掺杂的 Skutterudite 化合物 $\text{Sm}_m \text{Ce}_n \text{Fe}_{1.5} \text{Co}_{2.5} \text{Sb}_{12}$, 研究了 Sm 和 Ce 复合掺杂对 Skutterudite 化合物热电传输性能的影响, 得到了以下结论:

1. $\text{Sm}_m \text{Ce}_n \text{Fe}_{1.5} \text{Co}_{2.5} \text{Sb}_{12}$ 呈 p 型传导, 随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加, 霍尔系数增加, 载流子浓度减小.
2. 随着 Sm 和 Ce 复合掺杂总量的增加, $\text{Sm}_m \text{Ce}_n \text{Fe}_{1.5} \text{Co}_{2.5} \text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数增加, 电导率、总热导率和晶格热导率降低.
3. 在掺杂总量相近的情况下, 和 Ce, Sm 单原子相比, Ce 和 Sm 复合掺杂的 Skutterudite 化合物电导率较低、Seebeck 系数较高、总热导率低 10%—40%.
4. 本研究条件下, 试样 $\text{Sm}_{0.22} \text{Ce}_{0.20} \text{Fe}_{1.54} \text{Co}_{2.46} \text{Sb}_{11.89}$ 的最大热电性能指数 ZT_{\max} 值在 775K 时为 0.84.

[1] Caillat T, Borshchevsky A, Fleureau J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442
 [2] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M 1999 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **29** 89
 [3] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T IV, Tritt T M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1855
 [4] Yang J, Morelli D T, Meisner G P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 165207
 [5] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
 [6] Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475
 [7] Lambertson G A, Yang J, Nolas G S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 598
 [8] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Rowe D M 2003 *J. Phys: Condens. Matter* **15** 5035
 [9] Puyet M, Lenoir B, Dauscher A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4852
 [10] Tang X F, Zhang L M, Yuan R Z 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3343
 [11] Noals G S, Takizawa H, Endo T, Sellinshchegg H, Johnson D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 52

[12] Noals G S, Kendziora C A, Takizawa H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7440
 [13] Tang X F, Chen L D, Takashi G et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤 孝等 2004 物理学报 **49** 2460]
 [14] Tang X F, Chen L D, Takashi G 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]
 [15] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [16] Bérardan D, Godart C, Alleno E et al 2003 *J. Alloys Comp.* **351** 18
 [17] Bérardan D, Alleno E, Godart C 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033710
 [18] Li H, Tang X F, Liu T X et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、刘桃香等 2005 物理学报 **54** 5481]
 [19] Chen B X, Xu J H, Citrad Uher et al 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476
 [20] Takeda N, Ishikawa M 2003 *J. Phys: Condens. Matter* **15** L229
 [21] Yang L, Wu J S, Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 516

Synthesis and thermoelectric properties of the Sm and Ce multiple doping skutterudites^{*}

Liu Tao-Xiang Tang Xin-Feng[†] Li Han Song Chen Yang Xiu-Li Zhang Qing-Jie

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

(Received 16 November 2005 ; revised manuscript received 24 March 2006)

Abstract

Multiple-doped skutterudites $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ were prepared by melting and spark plasma sintering method , and the effects of doping atoms Sm and Ce on the thermoelectric properties of these compounds were investigated. For p-type $\text{Sm}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$, with the Sm and Ce multiple-doping amount increasing , the electrical conductivity and the thermal conductivity decrease and the Seebeck coefficient increases. When the doping amount is similar , in comparison with the Sm or Ce doping , the Sm and Ce multiple-doping can lower the thermal conductivity of skutterudites 10%—40% . At 775K , the ZT_{max} value of 0.84 was obtained for $\text{Sm}_{0.22}\text{Ce}_{0.20}\text{Fe}_{154}\text{Co}_{2.46}\text{Sb}_{11.89}$.

Keywords : multiple doping , skutterudite , thermoelectric properties

PACC : 7215 , 8120 , 6590

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049) and the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353) .

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn