

Ga 填充 n 型方钴矿化合物的结构及热电性能^{*}

苏贤礼 唐新峰[†] 李 涵 邓书康

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2008 年 3 月 17 日收到, 2008 年 4 月 10 日收到修改稿)

用熔融退火结合放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了具有不同 Ga 填充含量的 $Ga_xCo_4Sb_{12}$ 方钴矿化合物, 研究了不同 Ga 含量对其热电传输特性的影响规律. Rietveld 结构解析表明, Ga 占据晶体学 2a 空洞位置, Ga 填充上限约为 0.22, 当 Ga 的名义组成 $x \leq 0.25$ 时, 样品的电导率、室温载流子浓度 N_p 随 Ga 含量的增加而增加, Seebeck 系数随 Ga 含量的增加而减小. 室温下霍尔测试表明, 每一个 Ga 授予框架 0.9 个电子, 比 Ga 的氧化价态 Ga^{3+} 小得多. 由于 Ga 离子半径相对较小, 致使 Ga 填充方钴矿化合物的热导率 κ 及晶格热导率 κ_L 较其他元素填充的方钴矿化合物低. 当 $x = 0.22$ 时对应的样品在 300 K 时的热导率和晶格热导率分别为 $3.05 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $2.86 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 在 600 K 下 $Ga_{0.22}Co_4Sb_{12.0}$ 样品晶格热导率达到最小, 为 $1.83 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大热电优值 Z 在 560 K 处达 $1.31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

关键词: skutterudite 化合物, Ga 原子填充, 结构, 热电性能

PACC: 6155, 6155F, 6110M, 7215

1. 引 言

填充式 skutterudite 化合物由于表现出了电子晶体-声子玻璃^[1]的热电传输特性, 近年来作为一种潜在的新型中温热电材料引起了人们的极大关注. 填充式 skutterudite 化合物是在 skutterudite 结构中的 Sb 原子组成的 20 面体空洞中填充金属原子的化合物, 由于具有较小离子半径的填充原子与邻近原子结合较弱而在晶格中的扰动对声子产生强烈的散射, 从而使晶格热导率大幅度降低^[2-4], 此外, 填充原子可以调整和优化载流子的特性, 因此使填充式 skutterudite 化合物的热电性能可能得到大幅度的改善.

迄今为止, 以稀土、碱金属和碱土金属作为填充原子的单原子或多原子填充的化合物结构和热电性能得到广泛的研究和报道, 得到的 p 型方钴矿 $Ce_yCo_{4-x}Fe_xSb_{12}$ 化合物和 n 型方钴矿 $Ba_yCo_{4-x}Ni_xSb_{12}$ 化合物的最大 ZT 值分别达到 $1.4(1000 \text{ K})$ ^[5] 和 $1.25(900 \text{ K})$ ^[6]. Ga 原子由于其小的离子半径及与 Sb 之间小的电负性差, 有可能填充在 Sb 构成的空洞结构中(2a)位置, 并与最邻近的 Sb 原子形成较

弱的结合, 因此会更有效的对声子产生散射, 降低其晶格热导率. 此外, Ga^{3+} 掺杂有可能调整 n 型方钴矿化合物载流子浓度和电输运特性, 因此 Ga 作为填充原子有望获得热电性能优异的 n 型填充式方钴矿化合物.

然而迄今为止, 尚未见 Ga 填充式方钴矿结构和热电性能研究的报道. 本文以 Ga 作为填充原子, 研究了 Ga 填充对方钴矿化合物结构和热电性能的影响规律.

2. 实 验

起始原料为高纯金属 Ga (99.99% 块状), Sb (99.9999% 颗粒) 和 Cd (99.99% 颗粒). 按化学式 $Ga_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0-0.50$) 称重后, 置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中, 在真空度为 10^{-3} Pa 条件下进行密封, 然后置入熔融炉内, 以 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢加热到 1373 K, 熔融 30 h 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研磨压实, 再次真空条件下封入石英管中, 在 973 K 扩散反应 168 h 之后, 粉碎研磨, 用放电等离子烧结方法于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 903 K 和 300 s, 得到相对

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号 2007CB607501)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

密度约为 98% 的致密块体。

试样的相组成和晶体结构通过粉末 X 射线衍射法 (XRD, PANalytical X'Pert Pro X 射线仪) 和 Rietveld 结构解析获得。室温下霍尔系数 R_H , 载流子浓度 N_p 及载流子迁移率 μ_H 用 van der Pauw 方法在霍尔效应测量系统 Accent, HL5500PC 上同时测得; 电导率及 Seebeck 系数在热电性能测试系统 ZEM-1 上同时测得; 试样的热容 (C_p) 和热扩散系数 (λ) 用激光微扰法 (TC-7000) 测得; 热导率通过公式: $\kappa = C_p \lambda d$ (d 为密度) 计算, 测试温度为 300—800 K。

3. 实验结果与讨论

3.1. 相组成与结构

采用熔融退火及 SPS 烧结后所得到的化合物的相组成如图 1 所示, 从图中可以看出当填充量小于 0.22 时熔融退火及 SPS 后都为单相的 Ga 填充式方钴矿化合物 $Ga_x Co_4 Sb_{12}$ ($x = 0-0.22$), 当填充量大于 0.22 时样品中出现了 GaSb 第二相。图 2 所示 $Ga_x Co_4 Sb_{12}$ 化合物的晶胞参数随 Ga 填充量的变化规律。从图中可以看出, 样品的晶胞参数随 Ga 填充量的增加而增大, Ga 的填入引起了晶格长大, 这说明 Ga 填充进入了 Sb 构成的 20 面体空洞, Ga 的填充量大于 0.22 后样品的晶胞参数基本不随 Ga 含量的增加而改变, 说明 Ga 的填充上限为 0.22。当 Ga 填充量超过 0.22 时, 由于超过了其填充极限, 因此, 样品中出现了 GaSb 第二相。

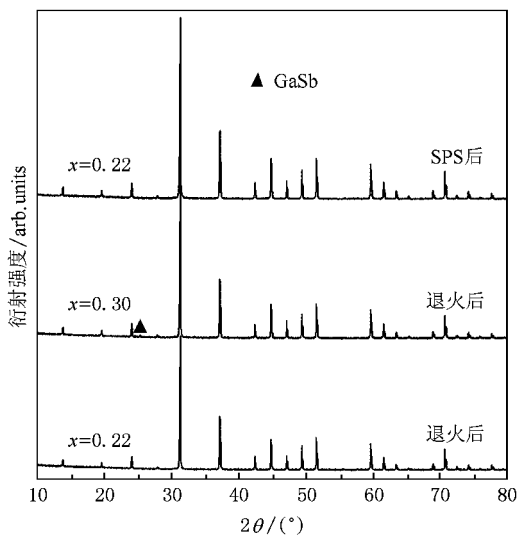


图 1 退火和 SPS 后 $Ga_x Co_4 Sb_{12}$ 方钴矿的 XRD 谱线

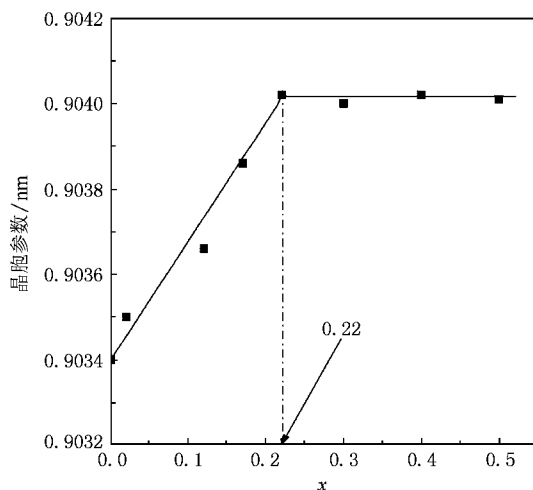


图 2 Ga 填充分数对 $Ga_x Co_4 Sb_{12}$ 方钴矿化合物的晶胞参数的影响

采用 GSAS 程序对 $Ga_x Co_4 Sb_{12}$ 样品进行了结构解析。背底采用外推法在 2θ 范围内进行线性拟合, 峰形采用 Pseudo-Voigt 函数进行拟合。作为一个例子, 表 1 为 $Ga_{0.20} Co_4 Sb_{12}$ 化合物结构解析时的数据采集和一些精修参数, 表 2 为解析后的晶体结构参数。

表 1 $Ga_{0.20} Co_4 Sb_{12}$ 化合物的一些特性参数和 step scan 数据采集条件

参数及条件	数值
空间群	$Im\bar{3}$
晶胞参数/nm	0.90385
单胞体积/nm ³	0.7383956
密度/g·cm ⁻³	7.687
X 射线	CuK α
单色仪	石墨
2θ 区间	10°—135°
步长	0.017
计数时间/(s/step)	50
温度/K	300
可靠性因子	
wR_p /%	3.05
R_p /%	2.21
$R(F^2)$ /%	5.85

从结构解析结果可知, 通过熔融退火结合放电等离子烧结后的化合物具有空间群为 $Im\bar{3}$ 的简单立方结构, Ga 在 2a 位置, 占据概率为 0.175, Ga 填充方钴矿化合物的框架原子的热振动参数与文献报道差不多^[2,7-12], 但填充原子 Ga 的热振动参数远远大于框架原子, 与框架原子的热振动参数相比几乎增加

一个数量级,比文献报道的 Ba($B_{iso} = 0.61$)^{7,11}, La ($B_{iso} = 1.6$)¹² 热振动参数高很多,与 In($B_{iso} = 3.6$)⁸, Tl($B_{iso} = 3.9$)⁹ 基本相当. 这主要是由于

Ga 小的离子半径,以及它与 Sb 小的电负性差,使其能更有效的在 Sb 构成的空洞中扰动.

表 2 Ga_{0.20}Co₄Sb₁₂ 化合物的结构参量

原子种类	原子位置	x	y	z	占有率	ADP/nm ²
Ga	2a	0	0	0	0.175	4.19(29)
Co	8c	0.25	0.25	0.25	1	0.34(18)
Sb	24g	0	0.1569(17)	0.3340(84)	1	0.44(20)

3.2. Ga_xCo₄Sb₁₂ 化合物的电性能

表 3 所示为所制备样品的名义组成,实际组成,室温 Hall 系数 R_H , 载流子浓度 N_p , 及迁移率 μ_H .

表 3 Ga_xCo₄Sb₁₂ 化合物的名义组成、实际组成和某些室温性能

名义组成	EPMA 组成	$R_H / \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	$N_p / 10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu_H / \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ga _{0.10} Co ₄ Sb ₁₂	Ga _{0.02} Co ₄ Sb _{11.70}	-2.0	0.3	40
Ga _{0.15} Co ₄ Sb ₁₂	Ga _{0.12} Co ₄ Sb _{11.72}	-0.2083	3.0	35
Ga _{0.20} Co ₄ Sb ₁₂	Ga _{0.17} Co ₄ Sb _{11.74}	-0.1488	4.2	44
Ga _{0.25} Co ₄ Sb ₁₂	Ga _{0.22} Co ₄ Sb _{11.76}	-0.1179	5.3	37
Ga _{0.30} Co ₄ Sb ₁₂	Ga _{0.22} Co ₄ Sb _{11.78} /GaSb	—	—	—

在室温下所有样品的 Hall 系数均为负值,因此所制备的样品均为 n 型传导,当名义组成 $x \leq 0.25$ 时,随 Ga 含量的增加,化合物的载流子浓度逐渐增加,当 $x = 0.25$ 时对应样品的载流子浓度 N_p 达 $5.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 与未填充方钴矿相比,由于 Ga 的填充,会增加单位晶胞中电子的数量,导致电子浓度的增加.

图 3 所示为 Ga_xCo₄Sb₁₂ 的电导率随着 Ga 填充量及温度的变化规律,从图中可以看出,随着 Ga 含量的增加,化合物的电导率显著增加,特别是在室温时,电导率从 $1492 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 增加到 $30511 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,这是由于 Ga 含量增加同时,向结构中提供了多的电子,这与载流子浓度随 Ga 含量变化规律一致. 当 Ga 实际组成为 0.02 时,化合物电导率随温度的变化规律表现为半导体特征,当 Ga 含量大于 0.02 时,化合物的电导率为随温度升高而增加后减小,表现为重掺杂半导体特性.

总体上说, Ga 填充化合物的电导率较低,这与其载流子浓度不高有关,通过对比不同填充原子的

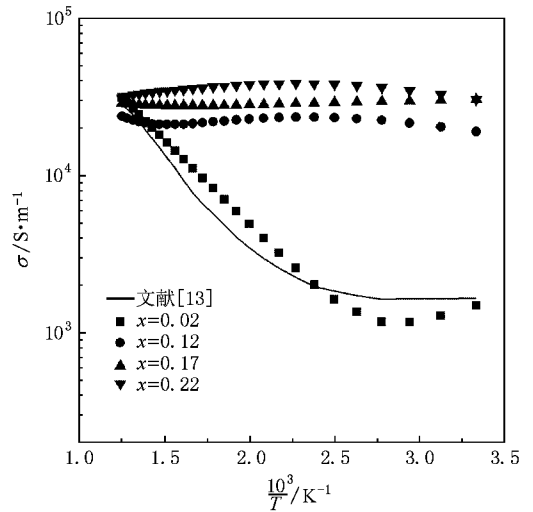


图 3 Ga 填充分数 x 及温度 T 对 Ga_xCo₄Sb₁₂ 化合物电导率 σ 的影响

填充量与实测的载流子浓度关系,可以判断填充原子的电离程度. 如图 4 所示为 Ga 填充方钴矿及文献报道的 Tl, Ce, La 填充方钴矿的填充原子填充量与载流子浓度的关系^[3,9,14]. 图中直线为每个填充原子为每个单位晶胞提供一个电子的情况下的载流子浓度随填充量的变化情况. 从图可以看出不同的填充原子对应的斜率不同,根据直线的斜率可得到,每个 Ga 原子为单位晶胞提供 0.9 个电子,每个 Ce 原子为单位晶胞提供 2.2 个电子,每个 La 和 Tl 分别产生 1.6 和 1.3 个电子. 这说明 Ga 只有部分电离,这可能是由于 Ga 与 Sb 之间电负性差较小,导致 Ga 的离子化程度较低,且部分 Ga 与近邻的 Sb 原子形成共价键结合,从而导致电子浓度和电导率较低.

通过对比由不同填充原子提供的电子的数量,可以判断其电离化程度. 在 CeFe₄Sb₁₂ 方钴矿密度泛函计算结果表明也存在部分电离的现象^[15],这与本文所得出的结果是一致的. 本文中 Ga 仅提供 30% 的价电子给单位晶胞,因此与其他填充式方钴矿相

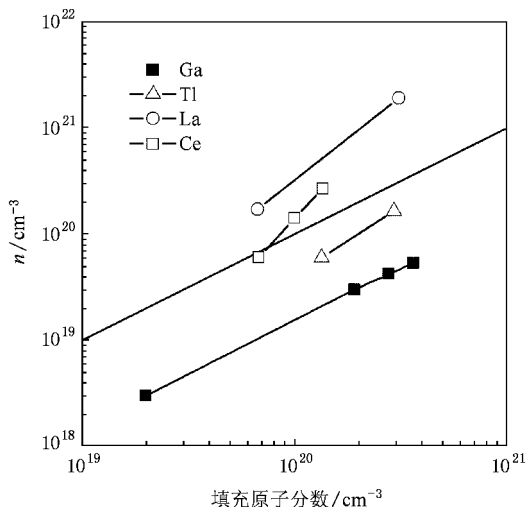


图 4 $R_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物填充量对室温下载流子浓度 n 的影响

比, Ga 填充方钴矿的载流子浓度相对较低。

图 5 为样品的 Seebeck 系数随温度变化的曲线, 所有 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数均为负值, 表现为 n 型传导。随 Ga 填充量的增加样品的 Seebeck 系数的绝对值减小, 且都随温度先增大后减小。主要由于本征激发的载流子使电导率增加, Seebeck 系数绝对值减小。在所有样品中当 $x = 0.25$ 时, 对应样品有最大功率因子 P (Power factor), 在 600 K 处达 $2.96 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ 。

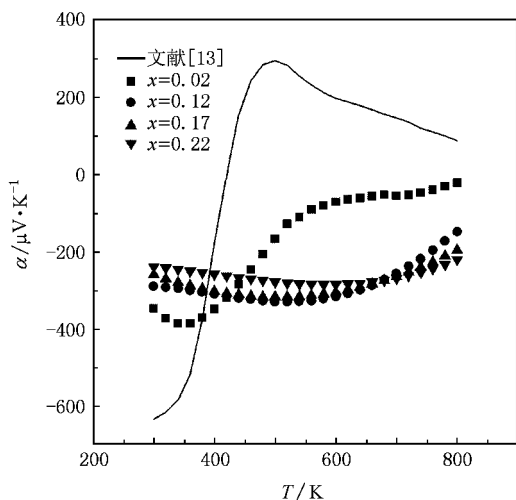


图 5 Ga 填充分数 x 及温度 T 对 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物赛贝克系数 α 的影响

3.3. $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的热性能

为研究 Ga 填充在 Sb 构成的 20 面体中对方钴

矿化合物声子传输特性的影响规律, 我们测试了 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率并计算了其晶格热导率。图 6 所示为 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物热导率 κ 与 Ga 含量及温度 T 的关系。从图中可看出, 随温度的增加, 所有样品的热导率先降低, 在 580 K 附近达到最小值后又略有增加。样品的热导率随 Ga 填充含量的增加而降低。当 $x = 0.22$ 时样品的热导率最小, 在 580 K 时最低热导率为 $2.25 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 根据 Wiedemann-Franz 定律:

$$\kappa_C = L\sigma T,$$

其中 L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度。电导率使用实测的数据; L 取文献参考值 $2.00 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 。我们计算了载流子热导率, 同时根据 $\kappa_L = \kappa - \kappa_C$, 我们计算了晶格热导率。晶格热导率与 Ga 含量和温度的关系如图 7 所示, 从图中可以看出, 晶格热导率与 Ga 含量和温度的变化关系与热导率类似, 只是其值较低, 另外由于 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率较低, 所以在总热导率 κ 中, 载流子热导率 κ_C 对其贡献较小, 均低于总热导率的 20%, 化合物的热导率主要以晶格热导率为主, 当 $x = 0.22$ 时, 晶格热导率最低值在 600 K 处为 $1.83 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

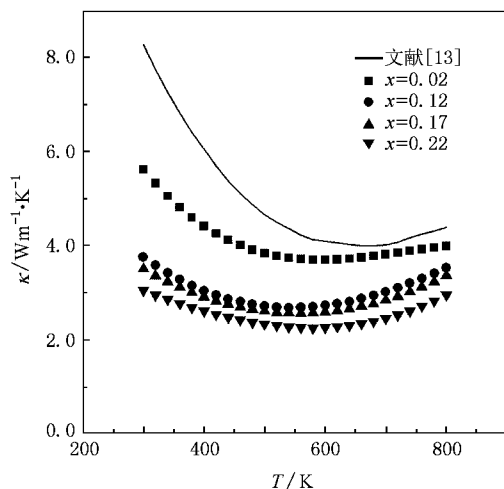


图 6 Ga 填充分数 x 及温度 T 对 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响

3.4. $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的性能指数 Z

根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α 及热导率 κ 利用公式

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

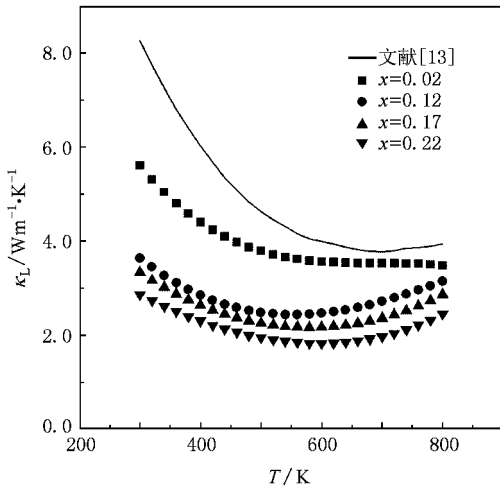


图 7 Ga 填充分数 x 及温度 T 对 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率 κ_L 的影响

计算了 Ga 填充方钴矿化合物 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热电性能指数 Z 值, 结果如图 8 所示. 从图中可以看出所

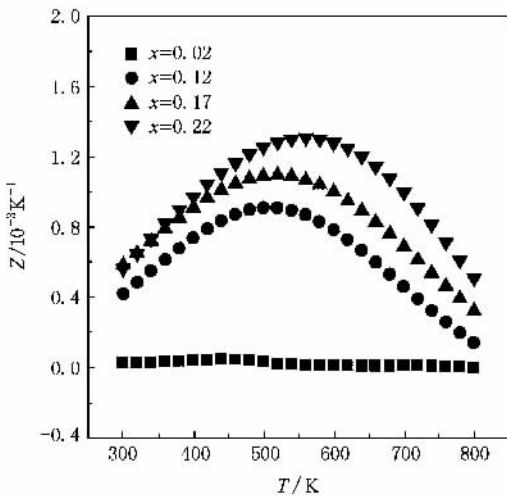


图 8 Ga 填充分数 x 及温度 T 对 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物热电优值 Z 的影响

有试样的 Z 值随温度的升高而先增加后减小, 随 Ga 填充量的增加而增大, 当 $x = 0.22$ 时, 样品在 560 K 处获得最大 Z 值 $1.31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. 比未填充的 CoSb_3 化合物的 Z 值高很多, 因此 Ga 的填充能有效的调整 n 型 CoSb_3 化合物的电热输运特性, 改善其热电性能. 由于 Ga 的离子化程度不高, 使其在调节载流子浓度和输运特性方面有一定的限制, 因此在保持 Ga 填充对降低 CoSb_3 化合物热导率方面的影响的同时, 选择离子化程度高的原子作为填充原子, 与 Ga 原子进行复合填充有望进一步提高其热电性能.

4. 结 论

1. 用高温熔融、淬火、扩散反应法制备了单相的 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0-0.22$) 化合物, Rietveld 结构解析表明 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0-0.22$) 化合物具有 skutterudite 结构, Ga 原子填充到了 Sb 的 20 面体空洞中, 填充上限为 0.22, 填充原子热振动参数 B_{Ga} 远大于框架原子的热振动参数 B_{Co} 和 B_{Sb} .

2. Ga 填充方钴矿具有 n 型传导特性, 室温下载流子浓度 N_p 随 Ga 填充量的增加而增大, 电导率随 Ga 填充量的增加而增大, 赛贝克系数随 Ga 的填充量的增加而减小, Ga 原子的电离化程度较低, 每个原子为框架原子提供 0.9 个电子.

3. $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 方钴矿化合物热导率随 Ga 填充量的增加而减小, 当 $x = 0.22$ 时, 化合物的晶格热导率最低值在 600 K 处为 $1.83 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

4. 在各种组成的 $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 方钴矿化合物中, $\text{Ga}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 试样显示最大热电性能优值, 在 560 K 处达 $1.31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

[1] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (New York: CRC Press) p515
 [2] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V, Thomspon J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
 [3] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [4] Chakoumakos B C, Sales B C, Mandrus D, Keppens V 1999 *Acta. Cryst. B* **55** 341

[5] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
 [6] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、俊藤孝、平井敏雄、袁润章 2002 物理学报 **51** 2823]
 [7] Chen L D, Tang X F, Goto T, Hirai T 2000 *J. Mater. Res.* **15** 2276

- [8] He T , Chen J H , David Rosenfeld H , Subramanian M A 2006 *Chem. Mater.* **18** 759
- [9] Sales B C , Chakoumakos B C , Mandrus D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475
- [10] Sales B C , Chakoumakos B C , Mandrus D , Sharp J W 1999 *J. Solid State Chem.* **146** 528
- [11] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T , Yuan R Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1560 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、俊藤孝、平井敏雄、袁润章 2001 物理学报 **50** 1560]
- [12] Li H , Tang X F , Zhao W Y , Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6506 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、赵文俞、张清杰 2006 物理学报 **55** 6506]
- [13] Li X Y , Chen L D , Fan J F , Zhang W B , Kawahara T , Hirai T 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 083702
- [14] Morelli D T , Meisner G P , Chen B , Hu S , Uher C 1977 *Phys. Rev. B* **56** 7376
- [15] Nordstrom L , Singh D J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1103

Structure and thermoelectric properties of n-type $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite compounds^{*}

Su Xian-Li Tang Xin-Feng[†] Li Han Deng Shu-Kang

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

(Received 17 March 2008 ; revised manuscript received 10 April 2008)

Abstract

Ga-filled $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite compounds with different Ga contents were synthesized by combining a melting quenching-diffusion-annealing procedure with spark plasma sintering (SPS). The effects of Ga content on thermoelectric properties were investigated. The results of Rietveld refinement indicated that the Ga is located in the 2a void site. The solubility limit of the Ga filling voids in CoSb_3 was found to be close to 0.22. The electrical conductivity and the room temperature carrier concentration N_p of the samples increase with the increasing Ga content for Ga filled $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite compounds with $x \leq 0.25$, while the Seebeck coefficient decreases with the increasing Ga content. Room temperature Hall measurements show that each Ga atom donates approximately 0.9 electrons , which is significantly less than that of the Ga oxidation state (3 +). Ga-filled skutterudites exhibit much lower thermal conductivity and lattice thermal conductivity in comparison with that of other partially filled skutterudites due to the smaller radius of Ga^{3+} ions compared with that of other filling atoms. The thermal conductivity and lattice thermal conductivity of $\text{Ga}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound are $3.05 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $2.86 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ respectively. The $\text{Ga}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound possesses the lowest lattice thermal conductivity at 600 K. It is as low as $1.83 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The maximum Z value of $1.31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ is obtained at 560 K for $\text{Ga}_{0.22}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Keywords : skutterudite compounds , Ga-atom filled , structure , thermoelectric properties

PACC : 6155 , 6155F , 6110M , 7215

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607501).

[†] Corresponding author. E-mail : tangxf@whut.edu.cn