

Co_{1-x}Ni_xSb_{3-y}Se_y 热电输运中晶界 和点缺陷的耦合散射效应*

刘玮书^{1)†} 张波萍¹⁾ 李敬锋^{2)†} 张海龙¹⁾ 赵立东¹⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系, 北京 100083)

2) (清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家实验室, 北京 100084)

(2007 年 8 月 30 日收到, 2007 年 11 月 16 日收到修改稿)

结合机械合金化与放电等离子烧结工艺制备了 Ni 和 Se 共掺的细晶方钴矿化合物 Co_{1-x}Ni_xSb_{3-y}Se_y, 研究了晶界和点缺陷的耦合散射效应对 CoSb₃ 热电输运特性的影响. 通过 Ni 掺杂优化载流子浓度提高功率因子. 在 $x = 0.1$ 时, 功率因子达到最大值 $1750 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (450°C), 是没有掺 Ni 试样的两倍. 晶界和点缺陷的耦合散射机理使晶格热导率急剧下降, 其中 Co_{0.9}Ni_{0.1}Sb_{2.85}Se_{0.15} 的室温晶格热导率降低至 $1.67 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 接近目前单填充效应所能达到的最低值 $1.6 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. 其热电优值 ZT 在 450°C 时达到最大值 0.53. 将 Callaway-Von Baeyer 点缺陷散射模型嵌入到 Nan-Birringier 有效介质理论模型, 对晶界散射和点缺陷散射的耦合效应对热导率的影响进行了定量分析, 模型计算与实验结果符合. 理论模型计算表明, 当晶粒尺寸下降到 50 nm 同时掺杂引入点缺陷散射后, Co_{0.9}Ni_{0.1}Sb_{2.85}Se_{0.15} 的晶格热导率下降到 $0.8 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

关键词: CoSb₃, Ni 和 Se 掺杂, 热电性能, 耦合散射效应

PACC: 7210, 7215, 6590, 6166

1. 引 言

随着人们对环境和能源问题的日渐重视, 基于 Seebeck 效应的热电转换技术受到各国能源环境材料研究界极大地关注^[1]. 将大量的工业废热直接转换成电能的热电转换效率取决于相应热电材料的热电优值

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho\lambda}, \quad (1)$$

其中 α 是 Seebeck 系数, ρ 是电阻率, λ 是热导率, 它包括载流子热导率 λ_{car} 和晶格热导率 λ_{lat} 两部分. CoSb₃ 基化合物在中温区具有较高的功率因子 (α^2/ρ), 有望在工业废热利用方面得到广泛地应用^[2]. 但是 CoSb₃ 的热导率较高, 其晶格热导率 ($\sim 10 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 比传统的热电材料 Bi₂Te₃ 高了近一个数量级. 因此, 降低热导率成为 CoSb₃ 基热电材料的

研究重点, 其主要途径包括通过细化晶粒引入晶界散射以及掺杂引入点缺陷散射.

目前通过纳米结构(例如, 零维的纳米晶, 纳米量子点; 一维的纳米线; 二维的超晶格)来优化热电材料中电子和声子的输运特性成为研究的热点^[3-5]. 我们在前期工作中用机械合金化(MA)和放电等离子烧结(SPS)相结合的工艺, 通过调节 SPS 温度($300\text{--}600^\circ\text{C}$), 获得了平均晶粒尺寸在 $50\text{--}300 \text{nm}$ 范围的细晶 CoSb₃, 强烈的晶界散射效应使室温晶格热导率下降到 $2.86 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (100nm , SPS 温度 400°C)^[6]. 虽然与传统粉末冶金方法制备的大晶粒 CoSb₃ ($8\text{--}10 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 相比, 细晶 CoSb₃ 的热导率相比有很大的降低, 但是这个数值仍高于 Bi₂Te₃, PbTe 等传统热电材料. 因此有必要通过引入新的声子散射机理来进一步降低材料的晶格热导率.

Slack^[7]预言在 CoSb₃ 晶格的 $2a$ 位置引入填充原子, 处于弱束缚状态下的填充原子会发生扰动

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2007CB607504 和 2007CB607505)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jingfeng@mail. tsinghua. edu. cn

(rattling) 将会对声子产生强烈的散射,从而有望使晶格热导率大幅度下降.随后,人们对填充型化合物 $R_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 做了大量地研究,填充原子由最初的稀土元素^[8-10]扩展到了 III 族元素^[11]、IV 族元素^[12]、碱土金属^[13,14]、碱金属^[15].由于受到填充极限和合成工艺的限制,单填充效应只能将室温晶格热导率从 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[16] 下降到 $2.5\text{--}4.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Nolas 等^[17]通过高压 (8 GPa) 原子注入的方法得到 Sn 完全填充化合物 $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ 的热导率可降低到 $1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,这是目前能够达到的最好水平.但是 Sn 填充 CoSb_3 的功率因子不高,无法获得高 ZT 值. Wojciechowski 等^[18]发现 Se 掺杂的 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Se}_x$ 在 $x = 0.16$ 时晶格热导率为 $3.77 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,较 CoSb_3 ($9.47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 降低了近 60%.但是 Se 所能提供有效载流子很少 (0.025 自由电子/Se),无法将载流子浓度调节到最佳值,从而影响功率因子的提高.

本研究以细晶 CoSb_3 基体为研究对象,在 Sb 位掺入 Se 引入点缺陷散射来进一步降低材料的晶格热导率,同时在 Co 位置掺入 Ni 调节载流子浓度提高功率因子,建立晶界散射和点缺陷散射的耦合效应模型并讨论实验结果.

2. 实 验

Co ($200^\#$, > 99.5%), Ni ($200^\#$, 99.99%), Sb ($100^\#$, > 99.99%) 和 Se ($200^\#$, 99.99%) 为原料粉末,按照 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.15$; $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 配料.将混合粉末装入不锈钢球磨罐中,抽真空后通入 Ar 气保护.将球磨罐装入行星式球磨机 (QM-1SP, 南京大学仪器厂) 在 450 r/min 转速下球磨 15 h 后得到合金化粉末.然后将球磨后的粉末分别装入内径为 20 mm 和 12.7 mm 的石墨模具进行 SPS 烧结 (SPS1010, Sumimoto, 日本).在压力 50 MPa, 温度 500 °C 下保温 5 min, 获得致密度 > 95% 的块体材料,其平均晶粒尺寸约为 160 nm. $\Phi 20$ mm 的试样打磨后切成 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 17 \text{ mm}$ 的方柱,用于 Seebeck 系数和电阻率的测试; $\Phi 12.7$ mm 的样品打磨成 $\Phi 12.7 \times 1 \text{ mm}$ 的薄片用于热导率的测试.试样的相分析用 XRD (Rigaku2500, $\text{CuK}\alpha$, 日本理学, 日本); Seebeck 系数和电阻率的测试用 Seebeck 系数/电阻率测试系统 (ZEM-2, Ulvac-Riko, 日本); 热导率的测试用激光热导仪 (LFA 427, NETZSCH, 德国).

3. 实验结果

图 1 是 SPS 烧结后的 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的 XRD 图谱.从图中可以看出 SPS 烧结后均为单一的 CoSb_3 相,没有出现第二相,表明 MA-SPS 方法可以很好地实现 CoSb_3 的多元掺杂.在 MA 过程中^[19,20],由于球磨介质间的碰撞和摩擦使得粉末混合物发生反复地变形、冷焊和断裂,并促使原子间相互扩散形成固溶体.以 MA 过程代替传统的高温熔融,可以避免元素偏析,同时容易获得细晶组织^[21],有利于降低晶格热导率.

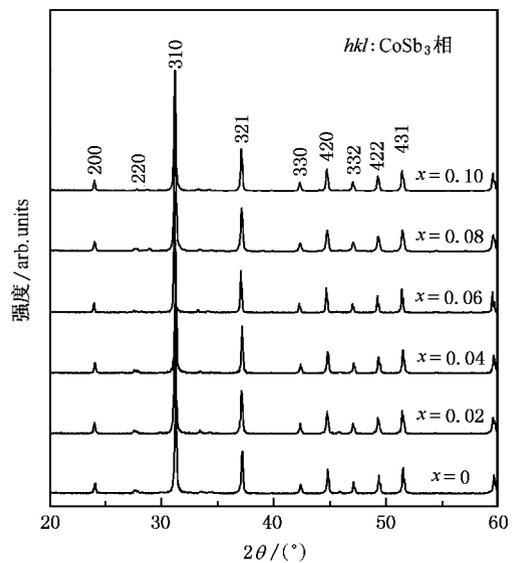
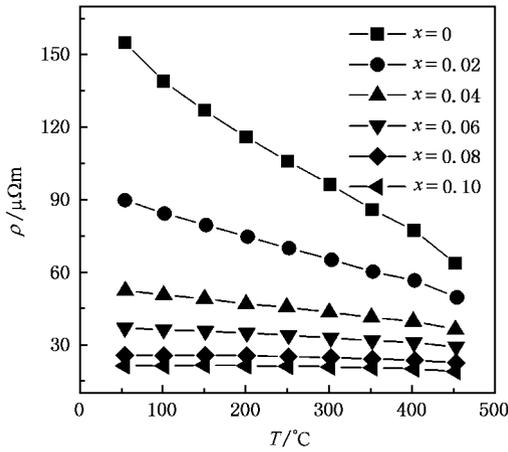


图 1 SPS 烧结后的 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的 XRD 图谱

图 2 是 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的电阻率随温度的变化.当 $x = 0$ 时,在 50 °C 时的电阻率为 $155 \mu\Omega\text{m}$,随着温度从 50 °C 增加到 450 °C,样品的电阻率近线性地从 $155 \mu\Omega\text{m}$ 下降到 $63.6 \mu\Omega\text{m}$;电阻率随温度变化的梯度 ($k = \Delta\rho/\Delta T$) 为 $-22.85 \times 10^{-8} \Omega\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$.随 Ni 含量从 $x = 0.02$ 增加到 $x = 0.10$,其 50 °C 附近的电阻率也相应地从 $89.8 \mu\Omega\text{m}$ 降低到 $21.3 \mu\Omega\text{m}$,电阻率随温度变化的梯度从 $-5.05 \times 10^{-8} \Omega\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ 变化为 $-0.58 \times 10^{-8} \Omega\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$,仍然为负值,说明本实验的样品保持着其半导体特性.图 3 是 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的 Seebeck 系数随温度的变化情况.所有样品在测试温度区 (50—450 °C) 显示负值,说明样品均为 n 型.当 $x = 0$ 时,Seebeck 系数的绝对值 ($|\alpha|$) 在 50 °C 时为 $248 \mu\text{V/K}$;随着温度的增加, $|\alpha|$ 缓慢增加,在 250 °C 时达到最大值 $305 \mu\text{V/K}$;当温度高于 250 °C

图2 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 电阻率随温度的变化

时, $|\alpha|$ 开始降低. 当 Ni 掺量从 $x = 0.02$ 增加到 $x = 0.10$, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的 $|\alpha|$ 也相应地从 $216\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$ 降低到 $117\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$. 随着 Ni 掺杂量的增加, 电阻率和 Seebeck 系数均减小, 但功率因子 (α^2/ρ) 因为载流子浓度的

优化明显得到了增加. 在 $x = 0.1$ 时, 试样 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的功率因子达到最大值 $1750\text{ }\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ($450\text{ }^\circ\text{C}$), 是没有掺 Ni 试样 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的两倍.

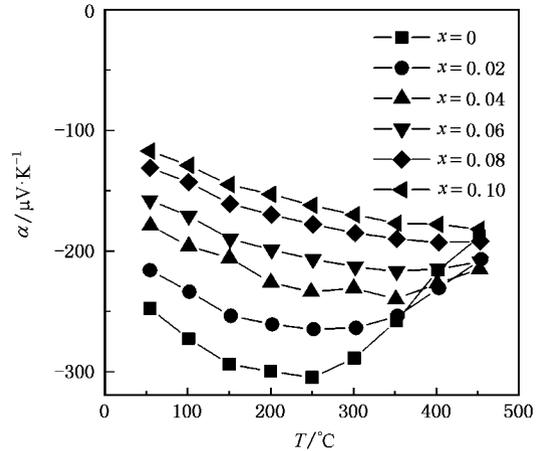
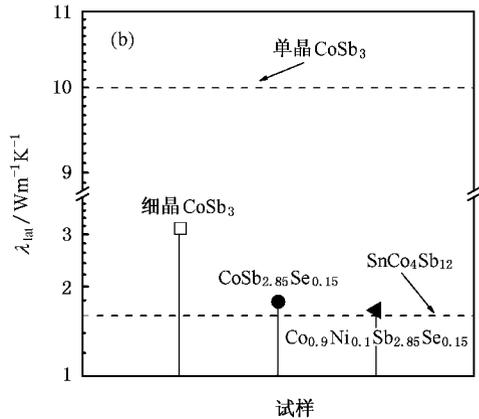
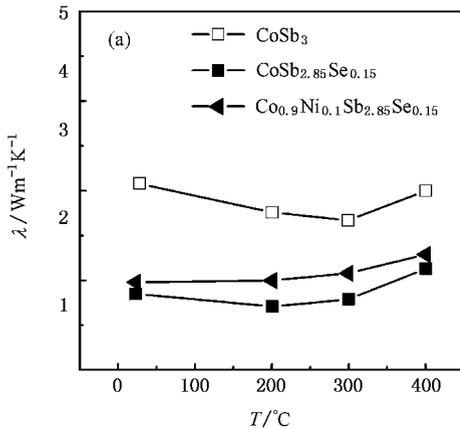
图3 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的 Seebeck 系数随温度的变化

图4 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 热导率 (a) 部分试样 ($x = 0$ 和 $x = 0.10$) 总热导率随温度变化与纯 CoSb_3 的比较 (b) 部分试样 ($x = 0$ 和 $x = 0.10$) 室温晶格热导率与单晶 CoSb_3 ^[16] 和 SnCoSb_3 ^[17] 的比较

图4(a)是 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 和 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 热导率随温度的变化, 并与 CoSb_3 进行比较. $\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的热导率较 CoSb_3 有很大降低, 表明 Se 所引入的点缺陷对声子有很强的散射作用. Ni 加入使热导率略有增加, 是由于载流子对热导率的贡献所致. 载流子热导率 (λ_{carr}) 可以根据 Wiedeman-Franz 法则计算,

$$\lambda_{\text{carr}} = LT/\rho, \quad (2)$$

其中的 L 为洛伦兹常数, $L = 2.0 \times 10^{-8}\text{ V}^2\text{K}^{-2}$ ^[5]. 将总热导率 (λ) 减去载流子热导率 (λ_{carr}) 得到晶格热导率 (λ_{lat}). 从图4(b)中可以看到, 细晶 CoSb_3 的室

温晶格热导率 ($3.12\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 比单晶 CoSb_3 的晶格热导率 ($10\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 下降了 68.8%. 由于 Se 的掺入使 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的室温晶格热导率下降至 $1.77\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 在细晶 CoSb_3 的基础上又下降了 43.3%. 这是由于 Se (原子半径 = 1.22 \AA ($1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$), 原子量 = 78.96) 与 Sb (原子半径 = 1.53 \AA , 原子量 = 121.75) 的原子大小和重量差异较大, 因此 Se 的掺入使 CoSb_3 局部发生晶格畸变, 对声子输运产生强烈散射. 掺入 Ni 的主要目的是调节载流子浓度, 然而 Ni (原子半径 = 1.62 \AA , 原子量 = 58.70) 与 Co (原子半径 = 1.67 \AA , 原子量 = 58.93) 的原子尺寸与重量

仍然存在微小的差异,因此 Ni 的掺入会使晶格热导率进一步小幅度下降. $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的晶格热导率为 $1.67 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 仅为纯 CoSb_3 的晶格热导率 ($10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 的 1/6, 该值已经非常接近由填充效应所能达到的最低水平 $1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [17]. 目前我们所制备 CoSb_3 材料的平均晶粒尺寸在 160 nm 左右, 如果将其晶粒尺寸降低到 100 nm 或者更小, 则可能获得更低的晶格热导率, 这种趋势将在后面详细讨论.

图 5 是部分 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 样品的热电优值 ZT 随温度的变化. 从图中可以看出, Se 掺杂样品 ($\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$) 具有较低的晶格热导率, 其 ZT 值有较大提高, 在 300 °C 时达到最大 0.28, 比纯的 CoSb_3 在相同温度下的 ZT 值 (0.026) 提高了十倍. Ni 的加入增加了载流子浓度, 使功率因子 (α^2/ρ) 增加, 因此其 ZT 值也相应增加. $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的 ZT 值在 450 °C 达到 0.53, 比 Se 掺杂样品 ($\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$) 所能达到的 ZT 值提高了一倍. 进一步增加载流子浓度, 将电导特性调节到简并半导体态, 有望获得更高的功率因子, 最终进一步提高 ZT 值.

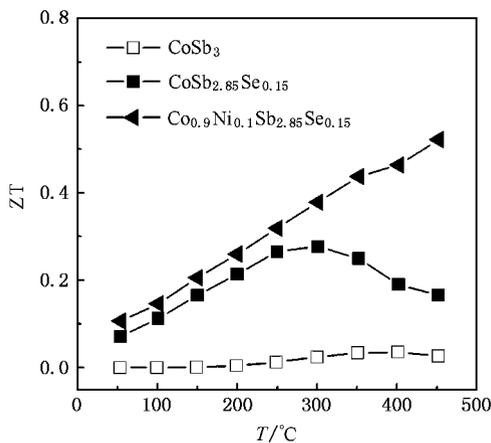


图 5 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的热电优值 ZT 随温度的变化

4. 理论模拟

通过 Se 和 Ni 共掺杂, CoSb_3 的功率因子得到提高的同时, 晶界散射和点缺陷散射共同作用使热导率显著减低, 最终使 ZT 值得到提高. 本实验获得的晶格热导率接近目前报道的单填充效应所能达到的最小值[17], 下面将从理论上讨论晶界散射和点缺陷散射耦合作用对热导率的影响. 虽然晶界散射和点缺陷散射都能降低材料的晶格热导率, 但是单一散射效应会受到一定的限制. 晶界散射效应受到制备

工艺的限制, 当晶粒尺寸减小到纳米尺度以后, 进一步地减小晶粒尺寸变得困难, 而点缺陷散射则受到固溶极限的约束. 如果将这两种散射效应组合在一起, 就有可能获得更低的晶格热导率. 根据 Callaway 模型[22], 混合散射机理下的晶格热导率可通过求解弛豫时间近似下声子输运的 Boltzmann 方程得到, 但是相应散射机理对应的特征参数确定困难, 并且热导率的计算需要涉及积分计算, 其计算过程比较复杂[23,24]. 下面我们将分别讨论单一晶界散射和点缺陷散射对晶格热导率的影响, 然后再考虑两者的耦合效应.

4.1. 晶界散射效应

Nan 和 Birringer[25] 将 Kapitza 阻尼引入到有效介质近似模型中, 得到了一个简单的可描述多晶体热导率随晶粒尺寸变化的模型. 与弛豫时间近似下的 Callaway 模型[22] 相比, Nan-Birringer 模型更为宏观, 能够更好地考虑晶粒的尺寸、形状和取向等对热导率的影响. 考虑各项同性, 且尺寸均匀的球形晶粒, 其晶格热导率 λ 与晶粒尺寸 d 的关系可表示为

$$\frac{1}{\lambda_{\text{lat}}} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{2R_K}{d}, \quad (3)$$

其中 λ_0 为单一晶粒的热导率 (可以用单晶热导率来代替), R_K 为 Kapitza 阻尼, d 为晶粒尺寸. 对于 CoSb_3 , 单晶热导率为 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [16], R_K 可以通过拟合不同晶粒尺寸下材料的晶格热导率得到. 图 6 给出文献所报道的不同晶粒尺寸 CoSb_3 的晶格热导率[6,18]. 根据 (3) 式经拟合后得到 $R_K = 1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$. 晶界散射的特征尺寸 Kapitza 长度 $L_K = R_K \lambda_0 = 150 \text{ nm}$, 该 L_K 值大于 Toprak 等[26] 所计算的纳米晶 CoSb_3 的 L_K (约为 60 nm). 这主要是由于 Toprak 等的试样致密度较低 (相对密度 65%—70%) 而引入误差, 使得单一晶粒的热导率 λ_0 远小于单晶 CoSb_3 . 根据 (3) 式预测: 当晶粒尺寸 $d = 2L_K$ 时, 多晶材料晶格热导率下降为单晶材料晶格热导率的 1/2; 当晶粒尺寸下降为 $d = L_K/2$ 时, 晶格热导率应该可以下降到单晶材料晶格热导率的 1/5. 因此, 降低晶粒尺寸将有效地降低材料的晶格热导率.

4.2. 点缺陷散射效应

点缺陷散射也称为合金化散射. 在德拜温度以上, 并且不考虑声子散射 N 过程对热阻的贡献时, 根据 Callaway 和 Von Baeyer 的理论[27], 含有点缺陷

的固溶体合金的晶格热导率为

$$\lambda_{\text{alloy}} = \frac{\tan^{-1}(u)}{u} \lambda_{\text{pure}}, \quad (4)$$

$$u = \left(\frac{\pi^2 \theta_D \Omega}{h\nu^2} \lambda_{\text{pure}} \Gamma \right)^{1/2}, \quad (5)$$

其中 θ_D , Ω , h , ν 分别为德拜温度, 平均原子体积, Plank 常数, 晶格声速; λ_{pure} 为母相的晶格热导率; Γ 是点缺陷散射参数^[28, 29]. 以二元化合物 A_aB_b 为例

$$\Gamma(A_aB_b) = \frac{a}{a+b} \left(\frac{M_A}{M} \right)^2 \Gamma(A) + \frac{b}{a+b} \left(\frac{M_B}{M} \right)^2 \Gamma(B), \quad (6)$$

其中的 M_i ($i = A, B$) 为 i 位的平均原子质量; M 为总的平均原子质量 ($M = (aM_A + bM_B) / (a + b)$); $\Gamma(i)$ ($i = A, B$) 表示 i 位的散射强度(扰动强度). 假设在 A 位置存在 j 个元素 A_j , 其相应浓度分数为 f_j , 则

$$\Gamma_A = \sum_j f_j^A \left(\left(1 - \frac{M_{A_j} - M_A}{M_A} \right)^2 + \epsilon_A \left(1 - \frac{r_{A_j} - r_A}{r_A} \right)^2 \right), \quad (7)$$

其中 ϵ_A 为调节参数, M_{A_j} 和 r_{A_j} 分别为 A 位置的第 j 元素原子质量和原子半径, r_i ($i = A, B$) 为 i 位的平均原子半径.

CoSb_3 的德拜温度为 306.8 K, 平均原子体积为 $23.08 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, 晶格声速为 $2.935 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ ^[30], 因此可以计算出 $\frac{\pi^2 \theta_D \Omega}{h\nu^2} = 12.24 \text{ mKW}^{-1}$. 根据已知的 $(\text{CoSb}_3)_{1-x}(\text{CoSe}_3)_x$ 和 $(\text{CoSb}_3)_{1-x}(\text{NiSb}_3)_x$ 的晶格热导率, 由(4)–(7)式分别求出 CoSb_3 中 Co 位和 Sb 位的调节参数为 $\epsilon_{\text{Co}} = 400$, $\epsilon_{\text{Sb}} = 82$. 根据所求的晶格调节参数 ϵ_{Co} 和 ϵ_{Sb} , 可以计算出 Se 和 Ni 共掺化合物 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的晶格热导率为 $3.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 低于 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_3$ ($6.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 和 $\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ($3.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 的晶格热导率.

4.3. 晶界与点缺陷的耦合散射效应

现在我们考虑晶界和点缺陷的耦合散射效应. 由于含有点缺陷的合金体系能够由 Callaway-Von Baeyer 理论求得, 我们将含有点缺陷的合金体系的热导率(λ_{alloy})作为 Nan-Biringer 模型中的单一晶粒的热导率(λ_0). 将(4)式代入(3)式得

$$\frac{1}{\lambda_{\text{lat}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{pure}}} + \left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right) \frac{1}{\lambda_{\text{pure}}} + \frac{2R_K}{d}, \quad (8)$$

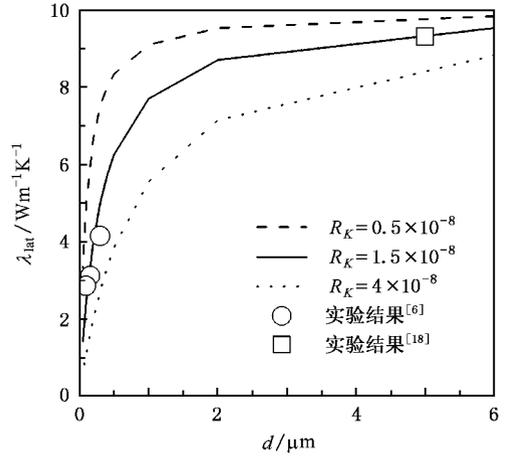


图6 晶格热导率随晶粒尺寸和 Kapitza 阻尼的变化与试验结果^[6, 18]的比较

其中 λ_{pure} 为单一 CoSb_3 晶粒的热导率(与(3)式中的 λ_0 的物理意义相同). (8)式中右边第一项的物理意义是声子-声子散射对热阻的贡献; 第二项表示点缺陷散射对热阻的贡献; 第三项表示晶界散射对热阻的贡献. (8)式与弛豫时间近似下的 Callaway 模型在处理混合散射耦合对热输运特性的影响相比, 将复杂的积分过程简化为各散射机理对热阻贡献的线性叠加, 其物理意义更清晰. 将 4.1 节中所计算得到的 $R_K = 1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$, 以及 4.2 节所计算得到的 u ($\text{CoSb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$: 3.297, $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$: 3.556) 分别代入(8)式就可以得到 Se 掺杂, 以及 Ni 和 Se 共掺 CoSb_3 的晶格热导率随晶粒尺寸的变化, 在图 7 中分别以 mod1_Se 和 mod1_Ni&Se 表示. 从图中可以看出(8)式所计算的结果略大于实验值. 这个差异来源于上述计算采用纯的 CoSb_3 的 Kapitza 阻尼来代替合金体系的 Kapitza 阻尼, 忽略了点缺陷散射对晶界的作用.

Nan 等^[25]的研究表明, 合金的 R_K 与掺杂浓度相关. 因此需要对(8)式的 R_K 进行修正. 由于点缺陷散射在晶粒内部所引起热阻的增加因子为 $\left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right)$, 我们引入一个与 $\left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right)$ 相关的 R_K 修正因子 g , 则

$$R_K = gR_{K0} = R_{K0} + a \left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right) R_{K0}, \quad (9)$$

其中 R_{K0} 为不含点缺陷的 CoSb_3 的 Kapitza 阻尼, a 为调节参数, 它与点缺陷在晶界的分布有关. 将(9)代入(8)式, 并以 λ_0 表示单一 CoSb_3 晶粒的热导率,

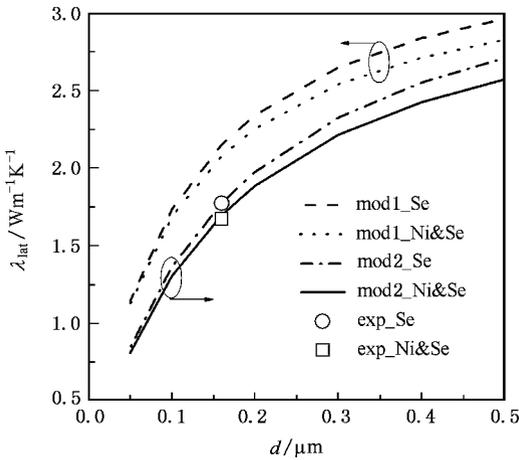


图7 用晶界和合金化的耦合散射效应模型理论计算的晶格热导率与试验值的比较(mod1为不考虑晶界和缺陷耦合情形,mod2为考虑晶界和点缺陷耦合情形)

$$\frac{1}{\lambda_{\text{lat}}} = \frac{1}{\lambda_0} + \left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right) \frac{1}{\lambda_0} + \frac{2R_{\text{K0}}}{d} + a \left(\frac{u}{\tan^{-1} u} - 1 \right) \frac{2R_{\text{K0}}}{d}, \quad (10)$$

式中右端前三项的物理意义与(8)式相同(10)式右端第四项表示晶界和点缺陷的耦合散射效应对热阻的贡献.取 $a = 1/3$, 并将4.1节中所计算得到的 R_{K} 以及和4.2节所计算得到的 u 代入(10)式得到修正后的结果 mod2_Se 和 mod2_Ni&Se.从图中可以看出,经过修正后的模型计算与试验结果符合良好.根

据(10)式预测,当晶粒尺寸下降到50 nm, $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的晶格热导率可以下降至 $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 该值与具有纳米量子点 Ag-Pb-Sb-Te 的晶格热导率相当^[4].因此,通过细化晶粒和合金化掺杂可将 CoSb_3 基热电材料的晶格热导率降低到较低的水平.

5. 结 论

本文通过机械合金化与放电等离子烧结相结合 的工艺,制备了具有 Ni 和 Se 共掺的细晶(160 nm)方 钴矿化合物 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{3-y}\text{Se}_y$. Ni 的加入优化了载 流子浓度,使功率因子增加,在 $x = 0.1$ 时功率因子 达到最大 $1750 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (450 °C).进一步增加载流 子的浓度,将其电导特性调节到简并半导体态,将有 望获得更高的功率因子.晶界和点缺陷的耦合散射 机理使 $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 室温晶格热导率降低至 $1.67 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 接近目前报道单填充效应所能达到的 最低值 $1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 其无量纲热电优值 $ZT = 0.53$ (450 °C). 本文将 Callaway-Von Baeyer 点缺陷散 射模型嵌入到 Nan-Birringer 有效介质理论模型,定 量分析了晶界和点缺陷的耦合散射效应对热导率的 影响,理论计算结果与试验符合很好.根据理论模型 预测,当晶粒尺寸下降到50 nm, $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 的晶格热导率下降到 $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. 因此,进一步降 低晶粒尺寸将得到更高 ZT 值.

- [1] DiSalvo F J 2001 *Science* **285** 703.
- [2] Uher C 2003 *Proc. 22nd Inter. Conf. on Thermoelectrics* (IEEE, Piscataway) p42.
- [3] Dresselhaus M S, Chen G, Tang Y M, Yang R, Lee H, Wang D, Ren Z, Fleurial J P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [4] Wang H, Li J F, Nan C W, Zhou M, Liu W S, Zhang B P, Kita Takuji 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092104
- [5] Yu B L, Qi Q, Tang X F, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5763 (in Chinese) [余柏林、祁琼、唐新峰、张清杰 2005 物理学报 **54** 5763]
- [6] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Zhao L D 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 566
- [7] Slack G A, Tsoukala V G 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1665
- [8] Sales B C, Mandrus D, William R K 1996 *Science* **272** 1325
- [9] Lambertson G A, Jr., Bhattacharya, Littleton IV R T, Kaeser M A, Tedstrom R H, Tritt T M, Yang J, Nolas G S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 598
- [10] Yang J, Morelli D T, Meisner G P, Chen G, Dyck J S, Nolas G S, Uher C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 165207
- [11] Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475
- [12] Takazawa H, Miura K, Ito M, Suzuki T, Endo T 1999 *J. Alloys Compd.* **282** 79
- [13] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, Goto T, Hirai H, Dyck J S, Chen W, Uher C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **90** 1864
- [14] 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、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2002 物理学报 **51** 2823]
- [15] Pei Y Z, Chen, Zhang W, Shi X, Bai S Q, Zhao X Y, Li X Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221107
- [16] Caillat T, Borschchovsky A, Fleurial J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442
- [17] Nolas G S, Takizawa H, Endo T, Sellinschegg H, Johnson D C

- 2000 *J. Appl. Phys.* **77** 52
- [18] Wojciechowski K T, Tobola J, Leszyński 2000 *J. Alloys Comp.* **315** 193
- [19] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Liu J 2005 *Rare Metal Mater. Eng.* **34** 999 (in Chinese)[刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2005 稀有金属材料与工程 **34** 999]
- [20] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Liu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 471 (in Chinese) [刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2006 物理学报 **55** 471]
- [21] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Wang H 2007 *Key Eng. Mater.* **336—338** 834
- [22] Callaway J 1959 *Phys. Rev.* **113** 1046
- [23] Yang L, Wu J S, Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 0516
- [24] Zhou Z, Uher C, Jewell A, Caillat T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235209
- [25] Nan C W, Birringer R 1998 *Phys. Rev. B* **57** 8264
- [26] Toprak M S, Stiewe C, Platzek D, Williams S, Bertini L, Müller E, Gatti C, Zhang Y, Rowe M, Muhammed M 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 1189
- [27] Callaway J, Von Baeyer H C 1960 *Phys. Rev.* **120** 1149
- [28] Slack G A 1962 *Phys. Rev.* **126** 427
- [29] Abeles B 1963 *Phys. Rev.* **131** 1906
- [30] Borshchevsky A, Caillat T, Fleurial J P 1996 *Proc. 15th Inter Conf. on Thermoelectrics (IEEE, Piscataway)* p112

Coupling scattering effect between grain boundary and point defect on the thermoelectric transport process in



Liu Wei-Shu^{1,2)} Zhang Bo-Ping¹⁾ Li Jing-Feng^{2)†} Zhang Hai-Long¹⁾ Zhao Li-Dong¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

2) (State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing , Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 30 August 2007 ; revised manuscript received 16 November 2007)

Abstract

Ni and Se co-doped skutterudite compounds $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{3-y}\text{Se}_y$ with fine grains were fabricated by combining mechanical alloying and spark plasma sintering. The coupling effect between grain boundary scattering and point defect scattering on the thermoelectric transport properties was focused. The enhanced power factor by co-doping is twice that of the sample without Ni and achieved a maximum value of $1750 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at 450°C for $x = 0.1$. Due to the coupling scattering effect, the lattice thermal conductivity at room temperature decreased to $1.67 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, which approach the reported minimum of $1.60 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, whereas the improved ZT value reached 0.53 at 450°C for the $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$. A suggested model shows that the decreased thermal conductivity is due to the coupling effect between grain boundary scattering and point defect scattering, The calculated values are in good agreement with experimental results. The simulated results also suggest that the lattice thermal conductivity could be further decreased to $0.8 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ when the grain size was reduced to 50 nm.

Keywords : CoSb_3 , Ni & Se co-doping, thermoelectric, coupling scattering effect

PACC : 7210, 7215, 6590, 6166

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2007CB607504 and 2007CB607505).

† Corresponding author. E-mail : jingfeng@mail. tsinghua. edu. cn