

In_{0.3}Co₄Sb_{12-x}Se_x 方钴矿热电材料的制备 和热电性能*

王作成 李 涵 苏贤礼 唐新峰[†]

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2010年4月20日收到; 2010年5月15日收到修改稿)

用熔融退火结合放电等离子烧结法制备了 In_{0.3}Co₄Sb_{12-x}Se_x ($x=0-0.3$) 方钴矿热电材料, 探讨了 In 的存在形式, 系统研究了 Se 掺杂量对结构和热电性能的影响. 结果表明: In 可以填充到方钴矿二十面体空洞处, 过量 In 在晶界处形成 InSb 第二相, Se 对 Sb 的置换使晶格常数减小, In 填充上限降低; In_{0.3}Co₄Sb_{12-x}Se_x 样品呈 n 型传导, 随着 Se 掺杂量的增大, 载流子浓度降低, 电导率下降, Seebeck 系数增大, 功率因子有所降低; 由于在结构中引入了质量波动及晶格畸变, 适量的 Se 掺杂可以大幅降低材料晶格热导率; 样品 In_{0.3}Co₄Sb₁₂ 和 In_{0.3}Co₄Sb_{11.95}Se_{0.05} 的最大 ZT 值均达到 1.0 以上.

关键词: 掺杂, 填充式方钴矿, 热电性能**PACS:** 72.20.Pa, 61.05.C-, 72.10.Fk, 81.70.Pg

1. 引言

热电材料是一类能直接实现热能和电能相互转换的重要的能源转换材料, 热电器件具有清洁无污染、无传动部件、无噪音、寿命长等特点^[1,2]. 因此, 热电材料的研究和应用对不可再生资源日益匮乏、环境污染越来越严重的今天意义重大. 方钴矿材料具有高的载流子迁移率和高 Seebeck 系数, 晶体结构复杂, 是一种非常有前景的中温发电热电材料. 但是, 纯方钴矿结构中键合作用很强, 所以晶格热导率较高, 需要降低其热导率^[3]. 目前降低方钴矿晶格热导率的方法主要有两种: 一是在方钴矿结构的空洞中单填充或复合填充稀土金属 (La^[4], Ce^[5-7], Eu^[8], Yb^[9] 等)、碱土金属 (Ca^[10], Sr^[11], Ba^[12] 等) 和其他金属原子 (K^[13], Na^[14] 等), 这些填充原子与框架原子作用力很弱, 在空洞中扰动, 不仅能够降低晶格热导率, 而且还可以提高电性能; 二是对框架原子进行置换, 在晶体结构中引入点缺陷, 散射声子, 降低晶格热导率, 研究较多的是利用 Fe 或 Ni 置换 Co^[15,16], 利用 Te, Sn, Ge 等置

换 Sb^[17-19], 对框架原子的置换还可以调节载流子浓度, 对优化热电性能有很大的帮助.

目前研究发现, In 掺杂方钴矿具有较好的热电性能^[17,20], 而且有实验研究表明, In 可以原位内生纳米 InSb 第二相^[21], 对提高热电性能有重要的意义. 与 Sn, Te 等对 Sb 的置换相比, Se 与 Sb 原子质量相差较大, 声子散射更加强烈, 对降低晶格热导率可能会有更大的帮助; 同时, Se 比 Sb 多一个外层电子, 有可能改善材料的电传输性能, 但 Se 置换对热电性能的影响尚未见报道. 因此, 本文制备了名义组成为 In_{0.3}Co₄Sb_{12-x}Se_x 方钴矿热电材料, 希望能够探明 In 在方钴矿中的存在形式, 通过 Se 置换 Sb 进一步降低晶格热导率, 探索 Se 置换对填充方钴矿热电性能的影响规律.

2. 实 验

起始原料采用颗粒状 In (99.999%), 颗粒状 Co (99.99%), 块状 Sb (99.9999%) 和粉体 Se (99.995%), 将原料按化学配比 In_{0.3}Co₄Sb_{12-x}Se_x ($x=0-0.3$) 混合后真空密封于镀有碳膜的石英玻璃

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607501)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 50731006, 50672118)、国家 111 计划 (批准号: B07040)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2008lg0011) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010-IV-046) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

管中(10^{-3} Pa), 在1100 °C 保温 30 h 淬火, 然后在 700 °C 退火 168 h, 研磨后利用放电等离子烧结技术 (SPS) 于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 630 °C 和 5 min. 将烧结块体切割为 8 mm × 8 mm × 3 mm 方块和 3 mm × 3 mm × 10 mm 长条, 分别进行热扩散系数和电性能测试. 热导率 κ 利用公式 $\kappa = C_p \cdot \rho \cdot D$ 计算得到, 其中 C_p 为热容, ρ 为密度, D 为热扩散系数. 热扩散系数 D 采用激光微扰法利用 NETZSCH LFA-457 进行测试, 热容 C_p 利用 TA 公司 DSC Q20 仪器进行测试, 密度 ρ 利用阿基米德法进行测试; 电性能利用四探针法采用 ZEM-1 进行电导率和 Seebeck 系数的测试, 载流子浓度和迁移率利用 van der Pauw 模型使用霍尔效应测试仪 HL 5500PC 进行测试. 相组成通过粉末 X 射线衍射方法 (XRD) 使用 PANalytical X'Pert Pro (工作电压 40

kV, 管流 40 mA, 步长 0.017°), 形貌和化学组分利用场发射扫描电镜 S-4800 (FESEM) 和电子探针 X 射线微区分析仪 (EPMA) 进行分析.

3. 结果与讨论

3.1. 相组成分析

图 1 为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-0.3$) 样品的 XRD 分析图谱. 由图 1 (a) XRD 谱图可见, 所有样品主相皆为方钴矿相, 含有少量第二相 InSb; 由图 1 (b) 方钴矿 (136) 晶面对应衍射峰放大图可见, 随着 Se 含量的增大, (136) 衍射峰向高角度偏移, 其他各晶面对应衍射峰都与 (136) 晶面衍射峰类似, 这说明随 Se 掺杂量增大, 晶格常数逐渐减小.

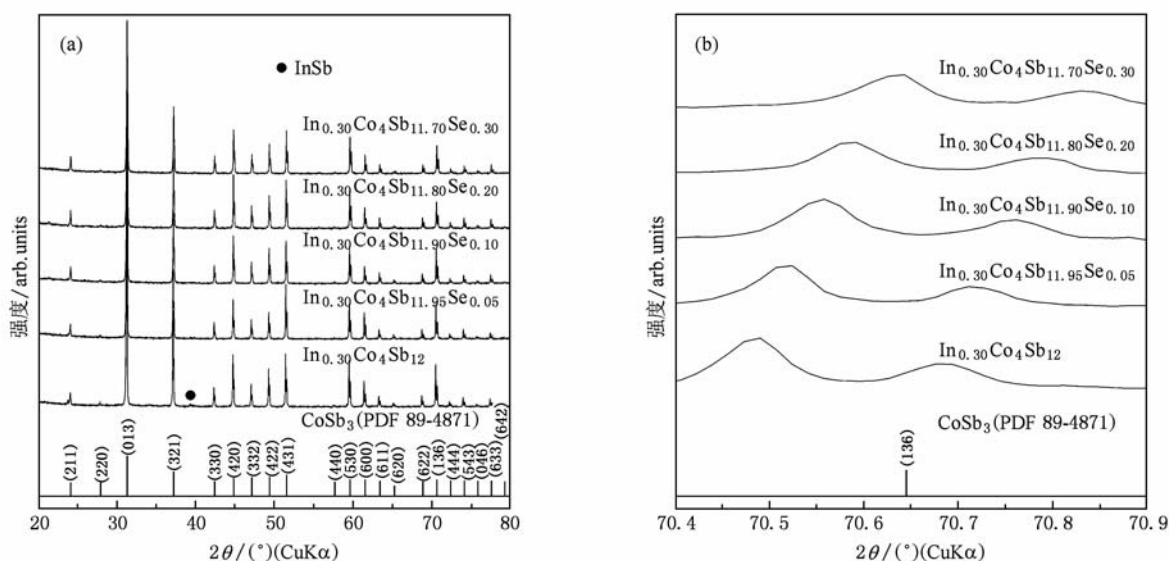


图 1 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ X 射线衍射图谱 (a) 20°—80° X 射线衍射图谱, (b) 方钴矿 (136) 晶面对应衍射峰放大图

图 2 为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-0.3$) 样品的 FESEM 照片. 由图 2 二次电子像可以看出, 微米尺度的方钴矿晶界上存在许多纳米颗粒, 且随着 Se 含量的增加, 纳米颗粒增多并产生团聚. 结合能谱分析, 微米尺度基体相为 In 和 Se 掺杂方钴矿, 且随着名义组分中 Se 含量的增多, 方钴矿基体区中 In 含量降低, Se 含量增大; 晶界处的纳米颗粒分布区中 In 和 Sb 含量富集, 纳米颗粒可能为 InSb. 对本实验中样品同时进行了电子探针微区分析 (EPMA), 所有样品中皆呈现 Sb 少量缺失现象, 可

能是由于 Sb 和 Se 易挥发所致, 同时结果显示部分区域存在 In 和 Sb 同时富集, 这也可以佐证纳米颗粒为 InSb.

以上结果可以推测出, 过量的 In 以 InSb 形式存在, Se 取代 Sb 位. Se 取代方钴矿中 Sb 后, 一方面 Se 共价半径比 Sb 共价半径小, 使晶格常数减小; 另一方面 Se 比 Sb 多一个外层价电子, 为保持电荷平衡, In 填充量降低, 过量的 In 形成杂相 InSb, 使 In 填充空洞处产生的晶格扩张减小, 晶格常数减小, 且随着 Se 含量的增大, InSb 含量增多并产生团聚.

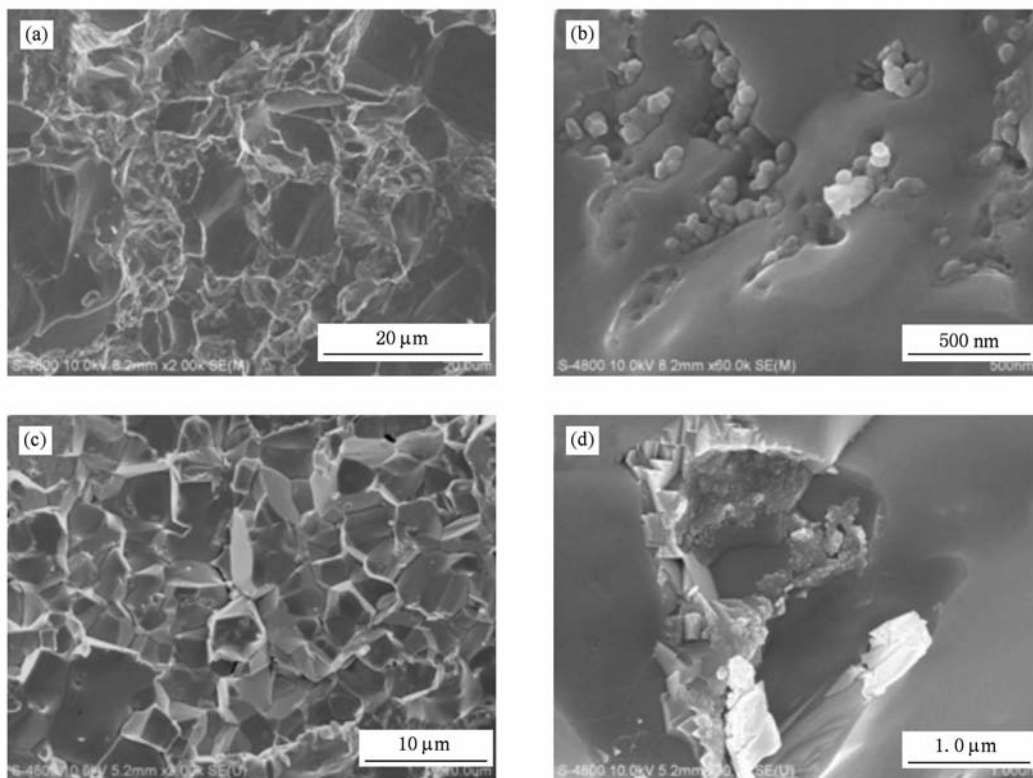


图2 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品的 FESEM 照片 (a),(b) 为 $x=0$ 样品,(c),(d) 为 $x=0.30$ 样品

3.2. 电性能

表 1 列出了 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品的一些室温物理特性. 从表 1 可以看出, 各试样的 Hall 系数均为负, 说明 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品均为 n 型传导; 随着 x 的增大, 电导率(σ)逐渐降低, Hall 系数绝对值逐渐增大, 载流子浓度(n)逐渐降低, 载流子迁移率

逐渐增大($x=0.05$ 样品的迁移率稍小于 $x=0$ 样品). Se 取代 Sb 后, 引起 In 填充量降低, In 向方钴矿导带中提供的电子数明显减少, 虽然 Se 比 Sb 多一个外层价电子, 但是 Se 电负性(2.5)比 Sb 电负性(1.8)大得多, 电离程度弱, 故 Se 置换使载流子浓度大幅降低, 电导率随 Se 掺杂量增大而明显下降.

表 1 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品室温物理特性

编号	初始化学组成 x	电导率 $\sigma / 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	Hall 系数 $R_H / 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度 $n / 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	载流子迁移率 $\mu_H / \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0	12.00	-3.86	16.21	46.37
2	0.05	9.20	-4.85	13.02	44.59
3	0.10	7.64	-7.41	8.74	56.58
4	0.20	4.40	-13.42	4.76	59.17
5	0.30	2.13	-29.81	2.10	63.32

图 3 为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品电导率随温度变化曲线图. 从图 3 可以看出, 电导率随 Se 掺杂量的增大而降低, 与载流子浓度变化趋势相一致. 当 Se 掺杂量较低时, 电导率随温度升高而降低, 呈现重掺杂半导体传导特性; 随 Se 含量的增大, 逐渐向半导体传导特性转变.

图 4 为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品 Seebeck 系数随温度变化曲线图. 从图 4 可以看出, 在本征激发温度前, $|\alpha|$ 随 x 增大而增大, 随温度的升高而增大, 与 $|\alpha| \propto 1/\sigma$ 关系相一致; 本征激发温度后, $|\alpha|$ 随温度升高而急剧降低; 且随着 x 的增大, 本征激发温度向低温偏移, 800 K 时 $x=0.3$ 样品 $|\alpha|$ 仅为 130

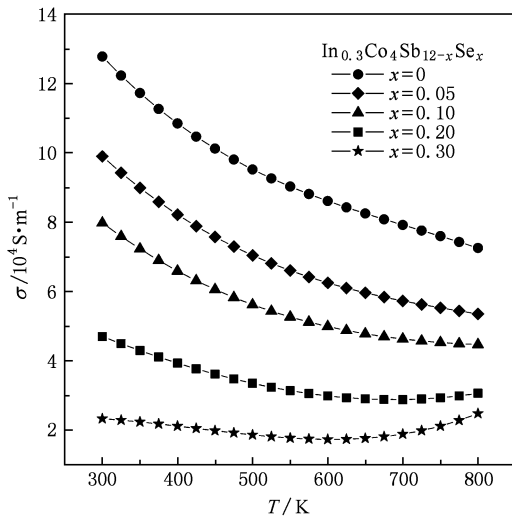


图3 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品电导率随温度变化曲线图

$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 比其余样品低约 $100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 产生这种现象的原因是, 随 x 增大, In 填充量降低, 载流子浓度降低, $|\alpha|$ 增大; 随 x 增大, 本征激发温度降低, 本征激发后, 载流子浓度急剧提高, 故 $|\alpha|$ 快速减少.

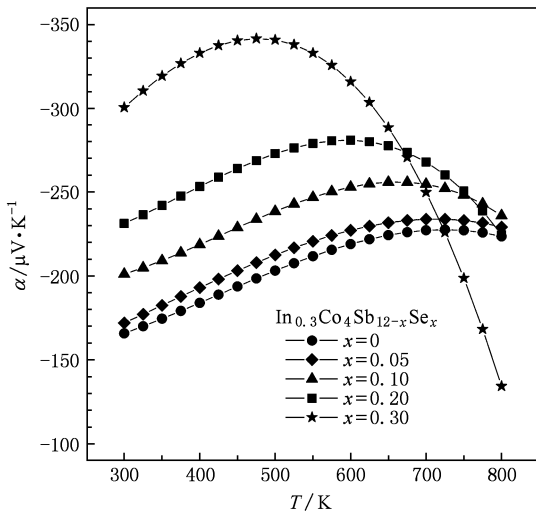


图4 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品 Seebeck 系数随温度变化曲线图

图5为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品功率因子随温度变化曲线图. 从图5可以看出, Se 置换使功率因子有所降低, 这主要是与载流子浓度变化相关. Se 置换使 In 填充量降低, 载流子浓度下降, 导致功率因子下降, $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品在 640 K 时功率因子达到最大值 $4.15 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$; 随 Se 掺杂量增大, 本征激发温度降低, 本征激发后载流子浓度快速增大, Seebeck 系数快速减小, 使高温下功率因子快速降低. 在 300—500 K 温度范围内, $x = 0.10$ 的样品功

率因子大于 $x = 0.05$ 的样品. 因此, 改变 In、Se 掺杂量能够优化载流子浓度, 可以在一定温度范围内提高功率因子.

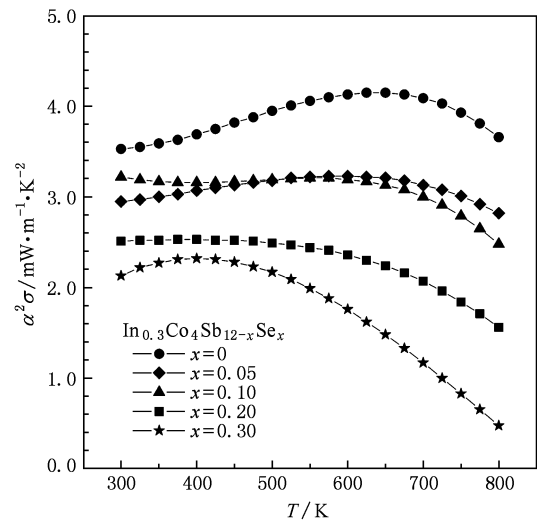


图5 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品功率因子随温度变化曲线图

3.3. 热性能

限制方钴矿材料热电性能提高的主要因素是过高的热导率. 本研究结果表明, 通过 In 和 Se 的掺杂, 方钴矿化合物的热导率有了显著降低. 图6为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品热导率随温度变化曲线图. 由图6(a)热导率随温度变化曲线图可以看出, In 填充方钴矿中进行 Se 置换后, 随 Se 含量增大, 热导率先大幅度降低, 后增大; 所有样品热导率皆随温度的升高先减小后增大.

热导率(κ)包括两部分: 载流子热导率(κ_e)和晶格热导率($\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$), 其中, $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数, 本文 L 取值 $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$, σ 为电导率, T 为开尔文温度). 降低晶格热导率是提高方钴矿热电材料热电性能的一个重要因素. 图6(b)为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品晶格热导率随温度变化曲线图, 由图可以看出, 随着 Se 掺杂量的增多, 晶格热导率先降低后逐渐增大. 这是由于 Se 置换框架原子 Sb 后, 引入了质量波动和晶格畸变, 散射声子, 降低了晶格热导率; 但是, 当 Se 置换量较大时, In 填充上限明显降低, 结构空洞中 In 填充量明显减少, 扰动效应减弱, 晶格热导率增大. 随着温度的升高, 所有样品晶格热导率都呈现先减小后增大的趋势, 因为温度升高, 晶格振动加剧, 声子平均自由程减小, 晶格热导率降低; 在高温阶段, 样品本征激发, 产生双极扩散, 晶格热导率随温度升高而大幅升高.

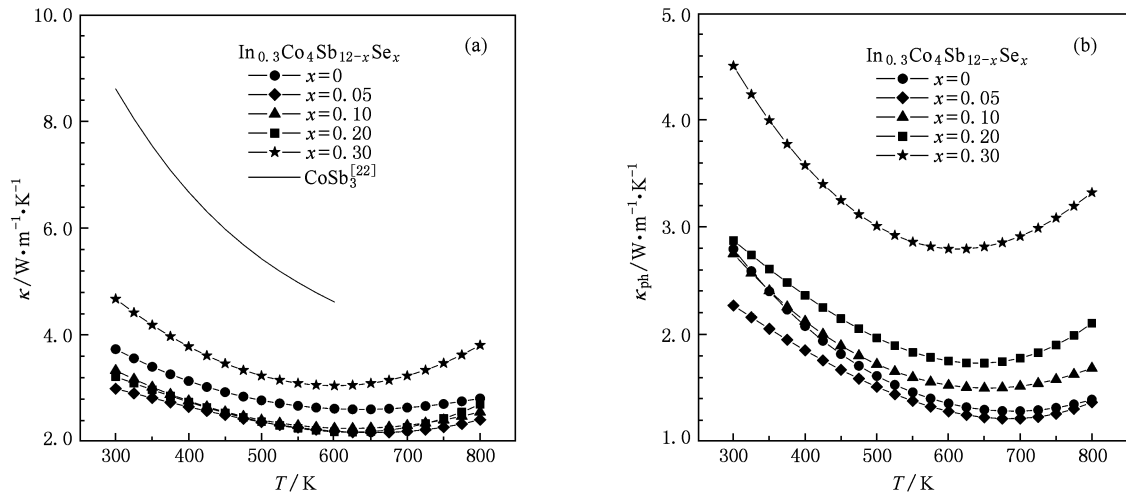


图6 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品热导率随温度变化曲线图 (a)为热导率(κ), (b)为晶格热导率(κ_{ph})

3.4. 热电性能

热电性能通过无量纲热电优值(ZT)来表示,可以利用实测的 σ, α, κ 数据通过 $ZT = \sigma \alpha^2 T / \kappa$ 计算出来.图7为 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品 ZT 值随温度变化曲线图.从图7可见, ZT 值随着温度的升高先升高后降低;随着Se含量的增大, ZT 值逐渐降低,并且 ZT 值的极大值温度点随Se含量增大向低温方向偏移,与电导率,Seebeck系数和晶格热导率的极值温度变化趋势相一致,这都与In填充上限随Se置换量的增大而减小有关. $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Se}_{0.05}$

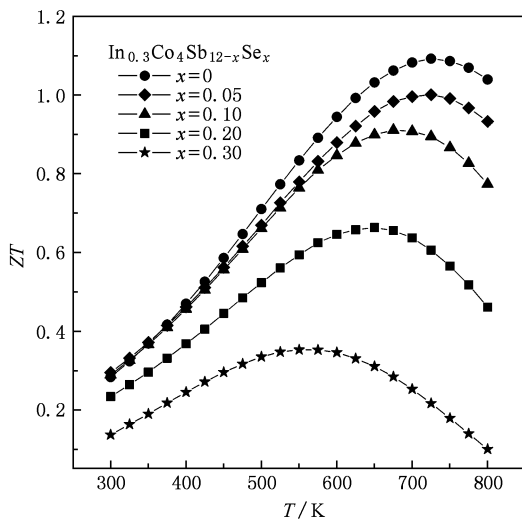


图7 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品 ZT 值随温度变化曲线图

样品在 720 K 时 ZT 值达最大 1.01, $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品在 725 K 时 ZT 值达最大 1.09.

4. 结 论

用熔融退火结合 SPS 制备了 n 型 Se 掺杂方钴矿热电材料 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$, 探讨了 In 的存在形式, 研究了 Se 掺杂量对结构和热电性能的影响. 结果表明:

- 1) In 可以填充到方钴矿二十面体空洞中, 且随着 Se 含量的增多, In 填充量降低, 衍射峰向高角度偏移, 晶格常数减小;
- 2) $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ 样品呈 n 型传导, 随着 Se 掺杂量的增大, 载流子浓度降低, 电导率下降, Seebeck 系数增大, 功率因子有所降低; $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品在 640 K 时功率因子达最大 $4.15 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$;
- 3) 微量 Se 置换可以降低晶格热导率; Se 置换量较大时, In 填充量明显降低, 扰动效应减弱, 晶格热导率升高; $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Se}_{0.05}$ 样品在整个测试温度范围内晶格热导率最低, 在 680 K 时达最低晶格热导率 $1.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- 4) 本研究中 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}\text{Se}_{0.05}$ 样品最大 ZT 值均达到 1.0 以上, $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品 ZT 值在 725 K 时达最大 1.09.

- [1] Yang J H, Thierry C 2006 *MRS Bull.* **31** 224
- [2] Cadoff J B, Miller E 1961 *Thermoelectric Materials and Device* (New York: Reinhold Pub. Corp.) p84—92
- [3] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [4] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [5] Bai S Q, Pei Y Z, Chen L D, Zhang W Q, Zhao X Y, Yang J 2009 *Acta Mater.* **57** 3135
- [6] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 2460]
- [7] Li H, Tang X F, Liu T X, Song C, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、刘桃香、宋晨、张清杰 2005 物理学报 **54** 5481]
- [8] Lamberton G A, Bhattacharya J S, Littleton R T, Kaeser M A, Yang J, Nolas G S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 598
- [9] Li H, Tang X F, Su X L, Zhang Q J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202114
- [10] Puyet M, Lenoir B, Dauscher A, Dehmas M, Stiewe C, Muller E 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4852
- [11] Zhao X Y, Shi X, Chen L D, Zhang W Q, Zhang W B, Pei Y Z 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 053711
- [12] 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]
- [13] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W Q, Shi X, Bai S Q, Zhao X Y, Mei Z G, Li X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221107
- [14] Pei Y Z, Yang J, Chen L D, Zhang W Q, Salvador J R, Yang J H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 042101
- [15] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 1120]
- [16] Berardan D, Alleno E, Godart C, Puyet M, Lenoir B, Lackner R, Bauer E, Girard L, Ravot D 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033710
- [17] Jung J Y, Chul S C, Kim I H 2008 *Mater. Chem. Phys.* **108** 431
- [18] Liu W S, Zhang B P, Zhao L D, Li J F 2008 *Chem. Mater.* **20** 7526
- [19] Lamberton G A, Tedstrom R H, Tritt T M, Nolas G S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 113715
- [20] He T, Chen J Z, Rosenfeld H D, Subramanian M A 2006 *Chem. Mater.* **18** 759
- [21] Li H, Tang X F, Zhang Q J, Uher C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102114
- [22] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, Martin P M, Sales B C 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1013

Synthesis and thermoelectric properties of thermoelectric materials of the skutterudites $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x^*$

Wang Zuo-Cheng Li Han Su Xian-Li Tang Xin-Feng[†]

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

(Received 20 April 2010; revised manuscript received 15 May 2010)

Abstract

Thermoelectric materials of the skutterudites $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-0.3$) were prepared by melt-annealing and spark plasma sintering. The existence forms of the element In were investigated, and the effect of doping Se in In filled-skutterudites on the structure and thermoelectric properties were also studied systematically. The element In could be filled into the hole structure of skutterudite, and the excessive In exists as InSb in the boundary of grains. After the substitution of Se for Sb, the lattice parameters decrease, and the filling fraction limit of In decreases. All the compounds of $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-0.3$) show n-type conduction. With the Se doping amount increasing, the carrier concentration and electrical conductivity decrease, and the Seebeck coefficient increases, and the power factor decreases slightly. Since the introduction of Se substitution brings about quality fluctuation and lattice distortion in structure, moderate amount of Se substitution can lower the thermal conductivity largely. The maximum ZT values of both $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Se}_{0.05}$ samples reach above 1.0.

Keywords: doping, filled-skutterudite, thermoelectric properties

PACS: 72.20.Pa, 61.05.C-, 72.10.Fk, 81.70.Pg

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607501), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50731006, 50672118), the 111 Project of China (Grant No. B07040), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008lg0011) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2010-IV-046).

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