

# $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$ 复合材料的制备 及热电性能研究\*

周丽梅 李炜 蒋俊<sup>†</sup> 陈建敏 李勇 许高杰

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2010年3月21日收到; 2010年9月7日收到修改稿)

采用真空熔融淬火结合放电等离子烧结工艺制备了单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  以及  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$  复合热电材料, 其中第二相  $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$  (AZO) 的含量分别为 0.2 wt%, 0.4 wt% 和 0.7 wt%. 对材料的相组成和微结构进行了表征, 并在 300—673 K 的温度范围内测量了其电导率、Seebeck 系数和热导率. 结果表明, 掺杂 AZO 以后, 材料的电导率增大, 而 Seebeck 系数和热导率均有所降低. 当 AZO 的含量为 0.2 wt% 时, 复合材料的  $ZT$  值在 673 K 达到 1.16, 而单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的  $ZT$  值约为 1.03.

**关键词:**  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$ , 复合材料, 热电性能

**PACS:** 72.80.Tm

## 1. 引言

热电材料作为一种可实现热能与电能直接相互转换的环境友好材料, 在发电和制冷领域都具有广阔的应用前景, 近年来引起了极大的研究兴趣<sup>[1-5]</sup>. 热电材料的转换效率取决于无量纲优值  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  是 Seebeck 系数,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率,  $T$  是绝对温度. 而目前使用的热电材料的  $ZT$  值都不高, 约为 1, 因此需要研究和开发  $ZT$  值更高的热电材料<sup>[2,6-8]</sup>. 优良的热电材料应当具有高的 Seebeck 系数和电导率以及低的热导率, 然而这 3 个物理量相互制约, 例如电导率增大会导致 Seebeck 系数降低及热导率增大, 从而使得  $ZT$  值的提高比较困难. Slack 等<sup>[9]</sup> 提出理想热电材料应该既能像晶体那样导电又能像玻璃那样隔热, 即“电子晶体-声子玻璃”的概念.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  是一种典型的具有这种特性的热电发电材料<sup>[10]</sup>, 虽然  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  目前至少存在着 4 种晶型, 但只有  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  可以作为高性能的热电材料, 且在 263—763 K 间是稳定的<sup>[11-13]</sup>.  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  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, 其室温晶格热导率约为 0.65 W/mK, 且研究表明在 670 K 时其  $ZT$  值可达 1.35<sup>[13,14]</sup>, 因而在中温热电发电方面具有较好的应用前景.

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  是一种重掺杂半导体化合物, 目前对它的研究主要集中在通过掺杂 Mg<sup>[15]</sup>, Sn<sup>[16]</sup>, Al<sup>[17]</sup>, In<sup>[18]</sup>, Cu<sup>[19]</sup>, Cd<sup>[20]</sup>, Te<sup>[21]</sup> 取代 Zn 位或 Sb 位以引起晶格畸变, 降低晶格热导率、提高 Seebeck 系数, 从而优化其热电性能. 例如, Tsutsui 等<sup>[18]</sup> 研究了 In 掺杂  $\beta\text{-(Zn}_{1-x}\text{In}_x)_4\text{Sb}_3$  在 300—680 K 的热电性能, 发现掺杂后其 Seebeck 系数增大, 热导率和电导率同时降低,  $ZT$  有所提高. 也有人研究了第二相对  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  热电性能的影响, 发现第二相的存在可以提高材料的  $ZT$  值. 例如祁琼等<sup>[22]</sup> 发现 Zn 过量作为第二相存在时,  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  材料的热电功率因子得到了优化, Zn 过量 2at% 时在 700 K 其  $ZT$  值达到 1.10. Ueno 等<sup>[23]</sup> 报道了杂质氧浓度对  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  热电性能的影响规律, 虽然在氧浓度较高时材料的功率因子下降, 但热导率也同时降低, 从而使  $ZT$  值得到提高. Cui 等<sup>[24]</sup> 研究了  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  作为第二相时  $(\text{Cu}_2\text{Sb})_x(\text{Zn}_4\text{Sb}_3)_{1-x}$  复合材料的热电性能, 结果表

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50802102)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2009A610013) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA03Z210) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jjun@nimte.ac.cn

明,当 $x = 0.05$ 时复合材料的  $ZT$  值得到显著提高,并推测适当的第二相可以大幅度改善材料的热电性能. 迄今为止,关于纳米第二相对  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  热电输运特性影响的报道很少.

本文采用真空熔融淬火结合放电等离子烧结工艺制备了  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  (AZO) 复合热电材料,并对复合材料的热电性能进行了系统研究. 结果表明,当 AZO 含量为 0.2wt% 时,与  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  单相材料相比,在 673 K 时复合材料的  $ZT$  有所改善,达到 1.16.

## 2. 实 验

起始原料采用高纯的 Zn 粉(纯度为 99.999%)、Sb 粉(纯度为 99.99%)和 AZO 纳米粉体,按 Zn 过量 1.0at% 的化学计量比称量 Zn 粉和 Sb 粉,而 AZO 掺杂量的质量分数分别为 0,0.2%,0.4%,0.7%. 均匀混合后的粉体密封于真空 ( $10^{-3}$  Pa) 石英管中,置于摇摆炉在 1023 K 真空熔融 3 h,然后通过水冷淬火得到  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$  的复合材料. 最后将其研磨成粉末装入  $\phi 10$  mm 的石墨模具进行放电等离子烧结,烧结温度和压力分别为 400 °C 和 50 MPa,保温时间为 10 min.

本实验中所采用的 AZO 纳米粉体是通过溶胶凝胶法制备的,由粒径小于 100 nm 的颗粒组成. 大小不等的纳米颗粒可以增强对较宽波长范围内的声子散射,从而降低整体热导率.

试样的相组成和微结构采用粉末 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征. 电导率和 Seebeck 系数在 He 气氛下(压强为 0.04 MPa)采用型号为 ZEM-3 热电性能测试仪测量,测试温度范围为 300—673 K. 热导率根据公式  $\kappa = \lambda C_p \rho$  计算得到,其中  $\lambda$  为热扩散系数,  $C_p$  为热容,  $\rho$  为密度. 材料的密度采用 Archimedes 原理测试. 热扩散系数  $\lambda$  采用 LFA 427 型激光导热仪进行测量.

## 3. 结果与讨论

图 1 是通过熔融所制备的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$  复合材料的 XRD 谱,其中 AZO 质量分数分别为 0,0.2%,0.4%,0.7%. 从图 1 可以看到所有样品均具有  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的特征衍射峰. 图 2 是未掺杂的单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  材料和 AZO 质量分数为 0.7% 的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$

AZO 复合材料的背散射电子像. 由图 2(b) 可以看出,在  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$  复合材料中存在着明显的第二相,能谱分析得出其即为所添加的 AZO 颗粒.

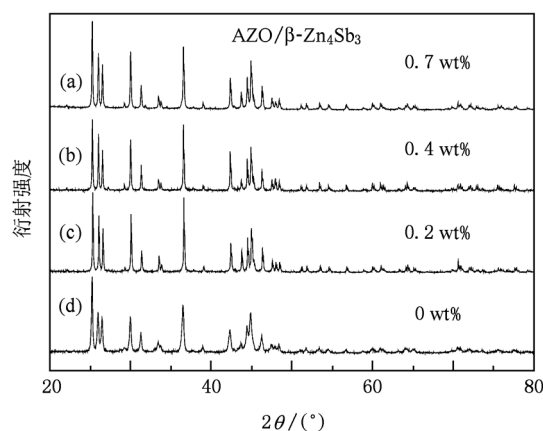


图 1 ZAO 质量分数分别为 0,0.2%,0.4%,0.7% 的样品的 XRD 谱

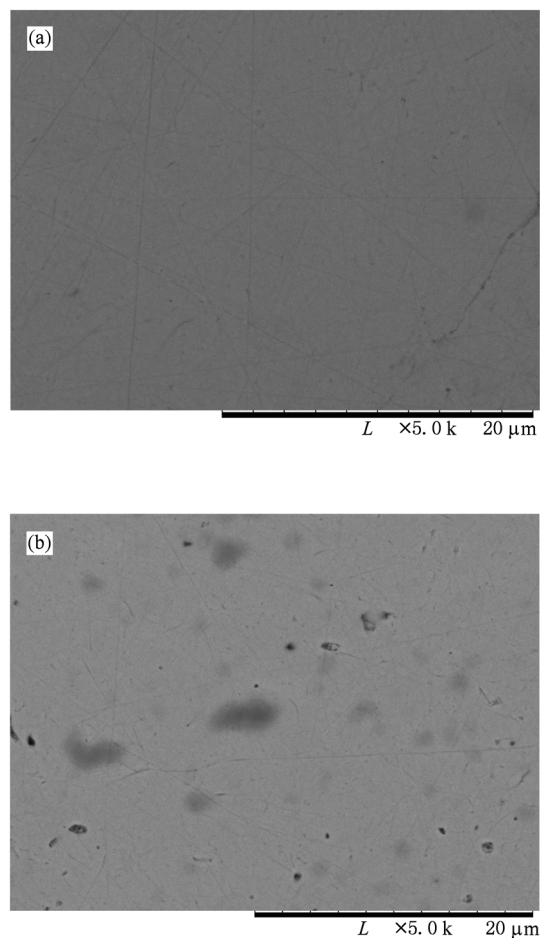


图 2 AZO 含量不同的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$  复合材料的背散射电子像 (a) 未掺杂的单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ; (b) AZO 质量分数为 0.7%

图3是 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料的电导率随温度的变化曲线. 在300—673 K温度范围内,除了AZO的质量分数为0.7%的样品外,其余材料均呈典型的半导体特性:电导率先随温度升高而降低,达到极小值后又随温度升高呈上升趋势. 而AZO的质量分数为0.7%的样品则呈金属导电性,以杂质导电为主,其电导率在整个测量温度范围内都随温度升高而降低. 掺入AZO粉体以后,复合材料的电导率均比单相 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的电导率要高,且随着AZO含量增加而增大. 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,而纳米第二相的存在,使其影响因素更为复杂. 本实验中所采用的AZO纳米粉体,其致密(大于98%)块体材料的室温电导率在 $10^5\text{--}10^6\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间,而基体材料 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的室温电导约为 $0.53\times 10^5\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,这可能是复合材料电导率增大的主要原因. 如果AZO在基体材料中均匀分布,根据无机材料电导率的对数混合法则<sup>[25]</sup>  $\ln\sigma_T = V_C \ln\sigma_C + V_B \ln\sigma_B$  (其中 $\sigma_T, \sigma_C, \sigma_B$ 分别为块体材料、基体材料和第二材料的电导率,  $V_C, V_B$ 分别为基体材料和第二相的体积分数),估算了AZO含量不同的块体材料的室温电导率. 其计算值与实验测量值变化趋势一致,但具体数值有一定的偏差,这主要是因为AZO在基体材料中分布并非完全均匀,在个别区域出现富集.

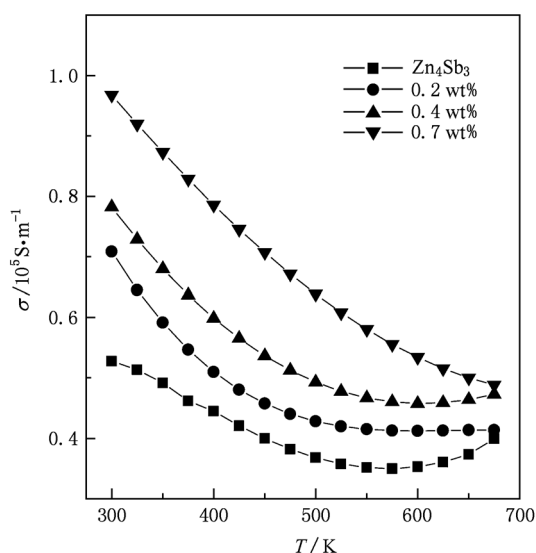


图3 AZO含量不同的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料的 $\sigma$ 随温度 $T$ 的变化曲线

图4是 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料的Seebeck系数

数与温度的关系曲线,所有样品的Seebeck系数均为正值,说明 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料均为p型半导体. 掺杂AZO样品的Seebeck系数均比单相 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 低,且随着AZO含量增加而降低. 对于AZO质量分数为0,0.2%,0.4%的试样,其Seebeck系数均随着温度的升高先增大后减小;而对于AZO质量分数为0.7%的样品,其Seebeck系数在300—673 K的温度范围内随着温度的升高而一直增大. 这些变化趋势均与电导率随AZO掺杂量及温度的变化关系一致.

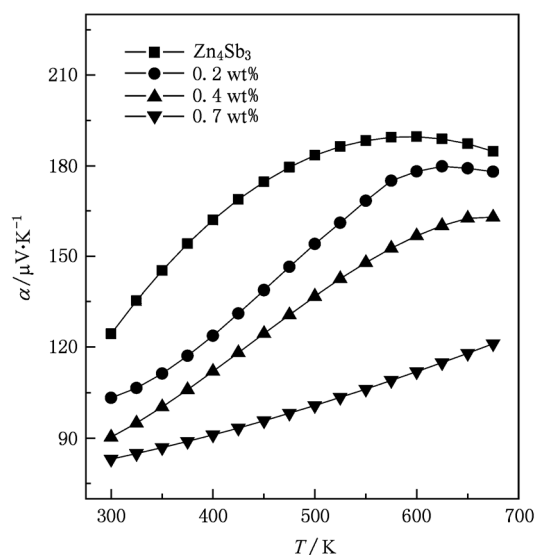


图4 AZO含量不同的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料的Seebeck系数 $\alpha$ 随 $T$ 的变化曲线

图5是各试样的功率因子 $\alpha^2\sigma$ 随温度的变化曲线. 从图5可以看出,掺入AZO纳米粉体以后,样品的功率因子均有所下降,且随着AZO含量增加而减小,例如在673 K下AZO的质量分数为0,0.2%,0.4%和0.7%的样品,其 $\alpha$ 值分别为 $13.6\times 10^{-4}$ ,  $13.1\times 10^{-4}$ ,  $12.6\times 10^{-4}$ 和 $7.2\times 10^{-4}\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . 这与Ueno等<sup>[24]</sup>报道的杂质氧浓度对 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 功率因子的影响结果一致. 其主要原因在于掺杂后样品的电导率虽有所提高,但Seebeck系数却显著降低.

图6是各试样的热导率随温度的变化曲线. 从图6可以看出,掺杂样品的热导率随着AZO含量的增大而略有增加,但是均小于未掺杂样品,例如其室温热导率由 $1.03\text{ W/mK}$ 降至 $0.88\text{ W/mK}$ . 材料的热导率 $\kappa$ 包括载流子热导率 $\kappa_c$ 和晶格热导率 $\kappa_L$ 两部分,即 $\kappa = \kappa_c + \kappa_L$ ,根据Wiedemann-Franz定律,

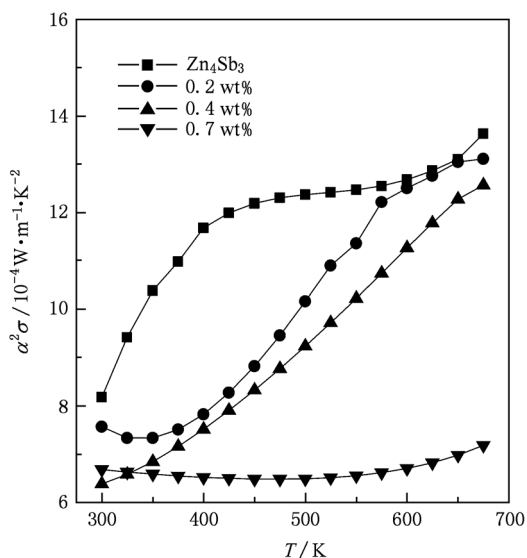


图5 AZO含量不同的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$ 复合材料的功率因子 $\alpha^2\sigma$ 随 $T$ 的变化曲线

$\kappa_c = L\sigma T$  ( $L$ 为 Lorentz 常量,  $\sigma$ 为电导率,  $T$ 为绝对温度). 因此, 样品的 $\kappa_c$ 随 AZO 含量的增大而增大. 而复合材料整体热导率的降低则主要归因于基体中的第二相颗粒以及引入的晶格缺陷等, 降低了声子平均自由程, 增强了声子散射, 从而使 $\kappa_L$ 的下降占据主导.

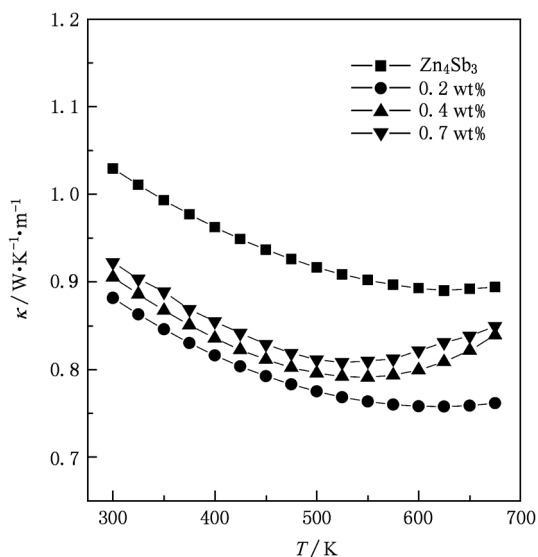


图6 AZO含量不同的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 基复合材料的热导率 $\kappa$ 随 $T$ 的变化曲线

由电导率、Seebeck 系数和热导率的实测值, 依

照公式  $ZT = \alpha^2\sigma T/\kappa$  计算得到无量纲热电优值  $ZT$ , 结果如图7所示. 从图7可以看出, 所有样品的  $ZT$  值在 300—673 K 的测量范围均随着温度的升高而增大. 当 AZO 的质量分数为 0.2% 时, 试样的  $ZT$  值在 500—673 K 范围内较单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  有所提高, 且在 673 K 时具有最大  $ZT$  值, 约为 1.16, 而单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  在同等温度下的  $ZT$  值约为 1.03. 这主要归因于前者热导率的显著降低且两者在高温端 (560—673 K) 具有相近的功率因子  $\alpha^2\sigma$ .

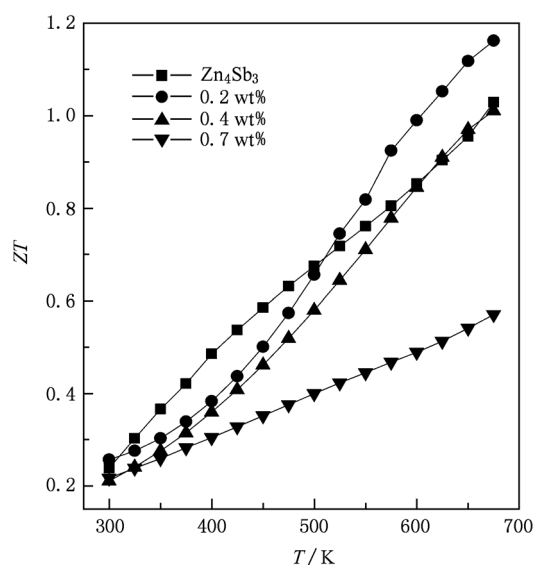


图7 AZO含量不同的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 基复合材料的 $ZT$ 值随 $T$ 的变化曲线

#### 4. 结 论

采用真空熔融淬火结合放电等离子烧结工艺制备了单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  以及 AZO 不同添加量的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{AZO}$  复合热电材料, 研究了 AZO 作为第二相对  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  热电传输性能的影响. 添加 AZO 以后材料的电导率增大, Seebeck 系数和热导率均有所降低. 而复合材料的功率因子均小于未掺杂样品, AZO 的添加并没有使材料的功率因子得到优化. AZO 的质量分数为 0.2% 的样品在 500—673 K 拥有高于单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的  $ZT$  值, 且在 673 K 时  $ZT$  值达到 1.16, 而此时单相  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  的  $ZT$  值约为 1.03.

- [1] 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]
- [2] Disalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [3] Cao W Q, Yan Y G, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 630 (in Chinese) [曹卫强、鄢永高、唐新峰 2010 物理学报 **59** 630]
- [4] Li K Z, Liang R S, Wei Z J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1349
- [5] Deng S K, Tang X F, Tang R S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3084
- [6] Xiong C, Deng S K, Tang X F, Qi Q, Zhang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1190 (in Chinese) [熊 聪、邓书康、唐新峰、祁 琼、张清杰 2008 物理学报 **57** 1190]
- [7] Chen X Y, Xu X F, Hu R X, Ren Z, Xu Z A, Cao G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1627 (in Chinese) [陈晓阳、徐象繁、胡荣星、任 之、许祝安、曹光早 2007 物理学报 **56** 1627]
- [8] Zhang X, Li J, Lu Q M, Zhang J X, Liu Y Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4466 (in Chinese) [张 忻、李 佳、路清梅、张久兴、刘燕琴 2008 物理学报 **57** 4466]
- [9] Slack G A, Tsoukala V G 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1665
- [10] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E, Caillat T, Iversen B B 2004 *Nat. Mater.* **3** 458
- [11] Caillat T, Borshchevsky A, Fleurial J P 2005 *US Patent* 6942728B2
- [12] Mozharivskiy Y, Pecharsky A O, Bud'ko S 2004 *Chem. Mater.* **16** 1580
- [13] Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsky A 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1119
- [14] Chitroub M, Besse F, Scherrer H 2008 *J. Alloys Compd.* **460** 90
- [15] Pedersen B L, Birkedal H, Nygren M, Frederiksen P T, Iversen B B 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013517
- [16] Nylen J, Lidin S, Andersson M, Liu H X, Newman N, Häussermann U 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 2603
- [17] Liu F, Qin X Y, Liu M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4386
- [18] Tsutsui M, Zhang L T, Ito K, Yamaguchi M 2004 *Intermetallics* **12** 809
- [19] Cui J L, Fu H, Chen D Y, Mao L D, Liu X L, Yang W 2009 *Mater. Charact.* **60** 824
- [20] Nakamoto G, Souma T, Yamaba M, Kurisu M 2004 *J. Alloys Compd.* **377** 59
- [21] Li W, Zhou L M, Li Y L, Jiang J, Xu G J 2009 *J. Alloys Compd.* **486** 335
- [22] Qi Q, Tang X F, Xiong C, Zhao W Y, Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5539 (in Chinese) [祁 琼、唐新峰、熊 聪、赵文瑜、张清杰 2006 物理学报 **55** 5539]
- [23] Ueno K, Yamamoto A, Noguchi T, Li C H, Inoue T, Sodeoka S, Obara H 2006 *J. Alloys Compd.* **417** 259
- [24] Cui J L, Mao L D, Chen D Y, Qian X, Liu X L, Yang W 2009 *Curr. Appl. Phys.* **9** 713
- [25] Guan Z D, Zhang Z T, Jiao J S 1992 *Physical Properties of Inorganic Material* (Beijing: Tsinghua University Press) p265 (in Chinese) [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]

# Preparation and thermoelectric properties of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}^*$

Zhou Li-Mei Li Wei Jiang Jun<sup>†</sup> Chen Jian-Min Li Yong Xu Gao-Jie

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 21 March 2010; revised manuscript received 7 September 2010)

## Abstract

Single-phased  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  and  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3/\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$  composites with different amounts of  $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$  (AZO) are prepared by the combination of vacuum melting and spark plasma sintering (SPS). Thermoelectric properties of the materials are investigated in a temperature range from 300 K to 673 K. As a result, the electrical conductivity of each sample increases while the Seebeck coefficient and the thermal conductivity decrease with the increase of AZO. The maximum  $ZT$  value of the composite reaches 1.16 at 673 K when the amount of AZO is 0.2 wt%, which is higher than that for the single-phased  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  (1.03).

**Keywords:**  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Al}_\delta\text{O}$ , composite materials, thermoelectric properties

**PACS:** 72.80.Tm

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802102), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2009A610013), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z210).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jjun@nimte.ac.cn