

In 掺杂对 n 型方钴矿化合物的微结构 及热电性能的影响规律*

周 龙 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 12 日收到修改稿)

用熔融退火法结合放电等离子烧结 (SPS) 技术成功制备了具有不同 In 含量的 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) 方钴矿化合物. X 射线衍射分析和扫描电镜分析结果表明, 当 In 的掺杂量超过一定值时, 化合物中会原位析出纳米 InSb 的第二相, 且其含量会随 In 掺杂量的增加而增大. 研究表明, InSb 第二相的存在增大了化合物的功率因子, 降低了化合物的晶格热导率, 显著提高了化合物的热电性能. 在温度为 800 K 时, $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的最大热电优值 (ZT 值) 达到了 1.21.

关键词: InSb, CoSb_3 , 热电性能

PACC: 6110M, 6116P, 6155F, 7215

1. 引 言

二元方钴矿是一种化学通式为 MX_3 (M 表示过渡金属元素, 如: Co, Fe, Rh 或 Ir; X 表示磷族元素, 如: P, As 或 Sb) 的体心立方结构化合物, 其空间群为 $Im\bar{3}$. 每个方钴矿单位晶胞中包含两个大的空位 (即 Sb 的二十面体空位), 通过引入外来原子 (如稀土金属原子 Yb, La, Ce, Pr, Eu 等) 填充到空位处就可以得到填充式方钴矿化合物^[1,2]. 由于表现出声子玻璃-电子晶体 (PGEC) 的传导特性, 填充式方钴矿化合物被认为是一种极具应用前景的热电转换材料, 并在近年来得到了广泛的关注. 理论计算及实验结果表明, 填充原子在空洞位置的强烈“扰动”效果, 使声子的散射加剧, 能显著降低方钴矿化合物的晶格热导率, 并且由于填充原子的引入能有效地提高 n 型方钴矿的载流子浓度, 从而调控材料的电传输特性, 因此填充式方钴矿化合物具有较高的热电性能^[3,4].

In 填充式方钴矿化合物由于具有很高的 Seebeck 系数及良好的综合热电性能, 近年来也激发

了人们越来越大的兴趣. Mallik 等^[5] 和 He 等^[6] 分别采用真空感应熔融法和固相反应法成功合成出了 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物. Mallik 等研究表明, $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物在 673 K 具有最大的热电优值 (ZT 值) 0.96; 而 He 等指出, 当 In 的含量大于 0.2 时, 化合物的最大热电优值 (ZT 值) 均大于 1. 他们的实验研究结果均认为, In 在填充式方钴矿中的固溶极限为 0.22, 超过其固溶极限的 In 在化合物中将以 InSb 的形式存在. 但 Shi 等^[7] 利用密度泛函理论计算表明, 由于 In 原子和 Sb 原子的电负性相差不大, 所以 In 无法填充至方钴矿结构中. 由此为了更大程度地优化材料结构, 提高材料的热电性能, 探明 In 在方钴矿中的存在形式具有重要的意义.

此外, InSb 化合物作为第二相被引入方钴矿中, 由于 InSb 化合物的电性能优异, 功率因子在 650 K 左右达到 $4.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$, 可能会提高方钴矿化合物的电性能^[8]. 同时, InSb 在化合物中的分布形态也可能对化合物的热导率产生一定的影响. 因此弄清 InSb 在 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物中的存在形式及其对热电性能的影响显得非常必要.

本实验采用熔融退火法结合放电等离子烧结

* 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) 和国家 111 计划 (批准号: B07040) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

技术 (SPS) 成功制备了具有不同 In 含量的 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) 方钴矿化合物, 并研究了 In 在化合物中的存在形式和 InSb 对热电性能的影响规律.

2. 实 验

起始原料为高纯金属 In (99.999%, 颗粒), Co (99.99%, 颗粒), Sb (99.9999%, 块体). 按化学式 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) 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 的条件下进行密封, 然后置于熔融炉内, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 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. 将冷却后得到的块体材料取出, 经粉碎研磨后压实, 再次在真空度为 10^{-3} Pa 的条件下封入石英管中, 在 973 K 扩散反应 168 h 之后, 粉碎研磨, 在真空条件下进行 SPS 烧结, 烧结温度和时间分别为 903 K 和 300 s, 得到致密度约为 94%—99% 的致密块体.

试样的相组成通过 X 射线衍射法 (XRD, PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型, $\text{Cu } K\alpha$) 获得. SPS 烧结后块体的显微结构利用场发射扫描电镜 (FESEM Hitachi 公司生产的 S-4800 型) 进行观察并结合能谱 (EDS) 测试分析其微区组成. 室温下 Hall 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 HL5500PC 型 (英国 Accent Optical 公司生产) Hall 效应测试系统上同时测得. Seebeck 系数和电导率在 ZEM-1 型热电性能测试系统 (日本 ULVAC-RIKO 公司生产) 上同时测量. 热容 C_p 采用 DSC (power-compensation differential scanning calorimeter) 差热分析测得. 热扩散系数 λ 采用激光脉冲法在 LFA457 上测得, 测试温度为

300—800 K. 密度 d 通过 Archimedes 排水法测得, 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda d$ 计算得出.

3. 实验结果和讨论

3.1. $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物 SPS 烧结产物相组成和微结构

图 1 为熔融退火法制得的 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的相组成. 可以看出, $x = 0.20$ 的样品开始出现第二相 InSb 的特征峰, 即 In 在方钴矿中的填充上限不会超过 0.20, 且随着 In 含量的增大, InSb 的特征峰愈加明显. 图 2 是 $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物 SPS 烧结后块体的

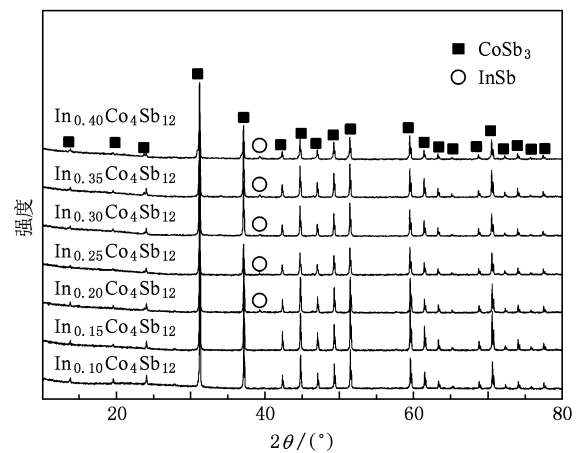


图 1 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物 SPS 烧结产物的相组成

FESEM 照片, 可以看出, 大晶粒之间的界面处形成了纳米颗粒团聚的区域. 图 3 是 $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体的 EDS 分析结果, 计算可知, 晶界处的化学组成为 $\text{In}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.67}$, 大颗粒的化学组成为 $\text{In}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.76}$, 这表明在晶界处为 In 的富集区. 结合 XRD 测试结果表明, 晶界处纳米颗粒团聚的区域即

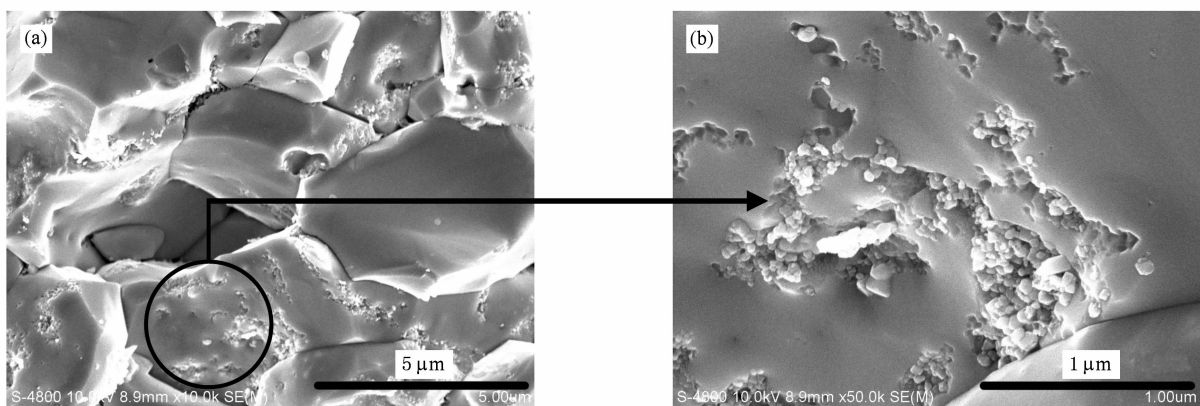


图 2 $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物 SPS 烧结块体的 FESEM 照片 (b) 为 (a) 的局部放大

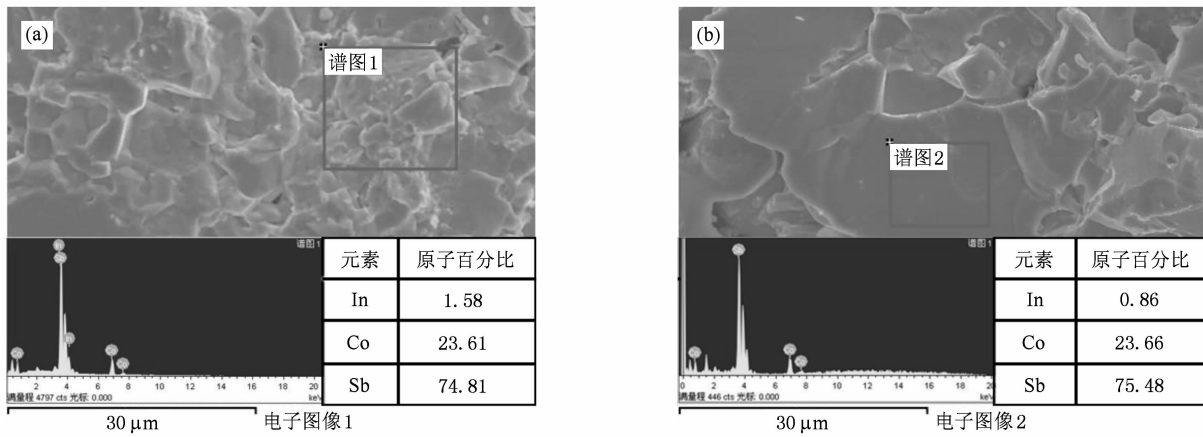


图3 In_{0.2}Co₄Sb₁₂化合物 SPS 烧结块体的能谱分析结果

为纳米第二相 InSb 聚集的区域,且其含量随 In 含量的增加而增大.

3.2. In_xCo₄Sb₁₂化合物的电传输性能

表 1 是 In_xCo₄Sb₁₂化合物的名义组成和室温下的某些物理特性. 可以看出,所有样品的 Hall 系数

为负数,均呈现出 n 型传导. 随着 In 含量的增大,样品的载流子迁移率逐渐减小,载流子浓度逐渐增大 (In_{0.10}Co₄Sb₁₂的迁移率较小,主要受其致密度的影响),尤其在 In 的含量高于 0.2 以后,载流子浓度增大的趋势变得尤为明显,表明 InSb 第二相能够显著提高化合物的载流子浓度.

表 1 In_xCo₄Sb₁₂化合物的名义组成和某些室温特性

名义组成	密度 $\rho/g \cdot cm^{-3}$	Hall 系数 $R_H/10^{-2} cm^3 \cdot C^{-1}$	迁移率 $\mu_H/cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	载流子浓度 $N_p/10^{20} cm^{-3}$
In _{0.10} Co ₄ Sb ₁₂	7.14	-8.86	5.84	0.71
In _{0.20} Co ₄ Sb ₁₂	7.34	-6.78	59.69	0.92
In _{0.30} Co ₄ Sb ₁₂	7.31	-1.34	16.05	4.57
In _{0.35} Co ₄ Sb ₁₂	7.39	-1.05	14.38	5.96
In _{0.40} Co ₄ Sb ₁₂	7.58	-0.68	8.09	9.13

图 4 为 In_xCo₄Sb₁₂化合物的电导率 σ 与 In 的含量及温度 T 之间的关系曲线. 由于过量的 In 在方钴矿中以 InSb 的形式存在,而 InSb 作为一种高电导率的化合物,其电导率在 700 K 时可达 $1.6-1.7 \times 10^5 S \cdot m^{-1}$ ^[8],因此使得化合物的电导率随着 In 含量的增加而增大,这与载流子浓度的变化趋势是一致的. 温度为 300 K 时,电导率从 $1.14 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$ 增大至 $14.44 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$,温度为 800 K 时,电导率从 $3.00 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$ 增大至 $8.37 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$. 表明由于过量的 In 而形成的 InSb 能够显著提高 In_xCo₄Sb₁₂化合物的电导率.

图 5 是 In_xCo₄Sb₁₂化合物的 Seebeck 系数 α 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系曲线. 随温度的增加, α 逐渐增大,高温下降低主要是由于本征激发而引起化合物中载流子浓度增大所致. 根据半导体理论^[9], α 的绝对值与载流子浓度成反比,与载流子的

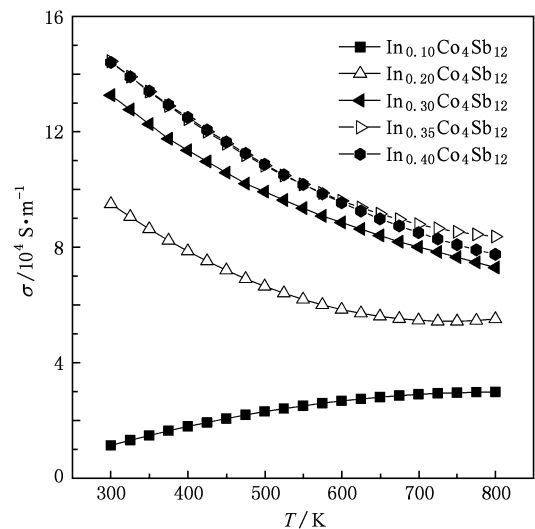


图 4 In_xCo₄Sb₁₂化合物的电导率 σ 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系

有效质量成正比. 随 In 含量的增大, InSb 向化合物内提供了更多的电子, 从而使得化合物内载流子浓度逐渐增大, 因此 α 的绝对值总体上逐渐减小.

图 6 为 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的功率因子与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系曲线. 可以看出, 随着 In 含量的增大, InSb 含量的增加, 化合物的功率因子一直增大, $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 在 650 K 左右达到了最大值 $4.15 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$. 这与其他碱金属或稀土金属单原子填充式方钴矿^[10,11]相比, 基本可以达到相当的水平.

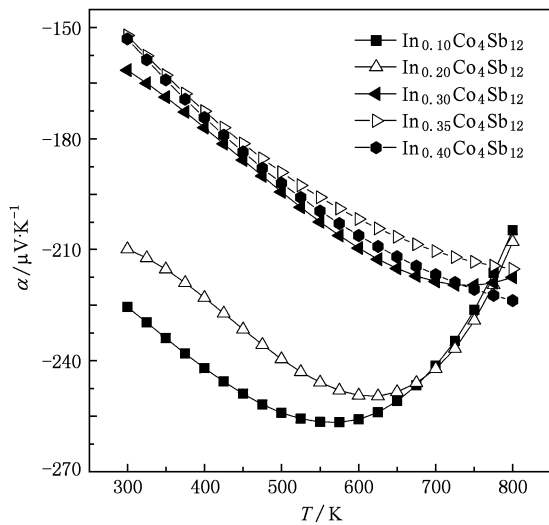


图 5 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数 α 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系

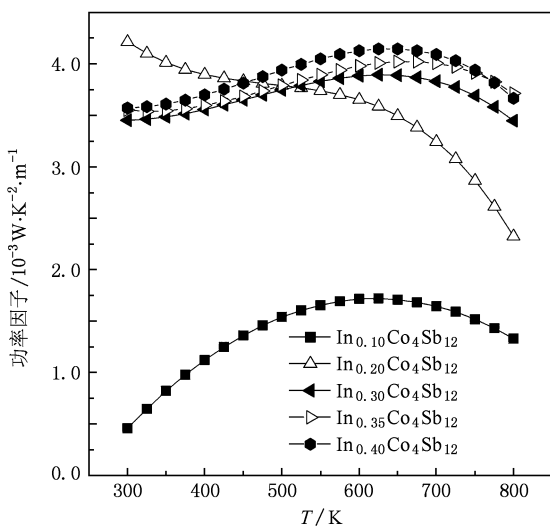


图 6 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的功率因子与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系

3.3. $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的热传输性能

图 7 为 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系曲线. 可以看出, 热导率随着温度的升高先减小后增大. 高温段热导率的小幅度升高主要是由于本征激发增大了载流子浓度, 从而增大了载流子热导率所致.

化合物的热导率 κ 由晶格热导率 κ_L 和电子热导率 κ_e 两部分组成, 即 $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$. κ_e 根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_e = L\sigma T$ 计算得到, 其中 L 为 Lorentz 常量 (L 取文献参考值 $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$), σ

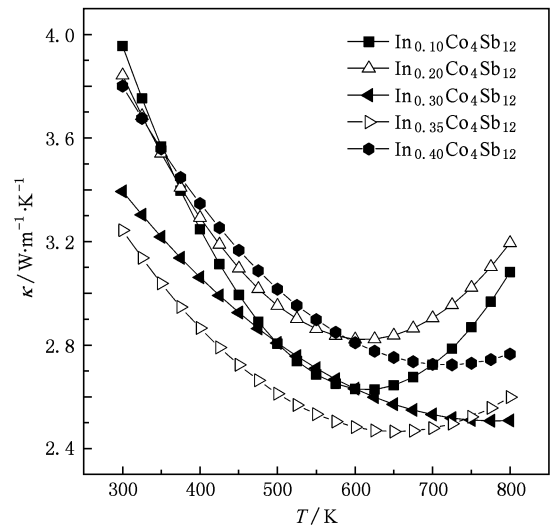


图 7 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率 κ 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系

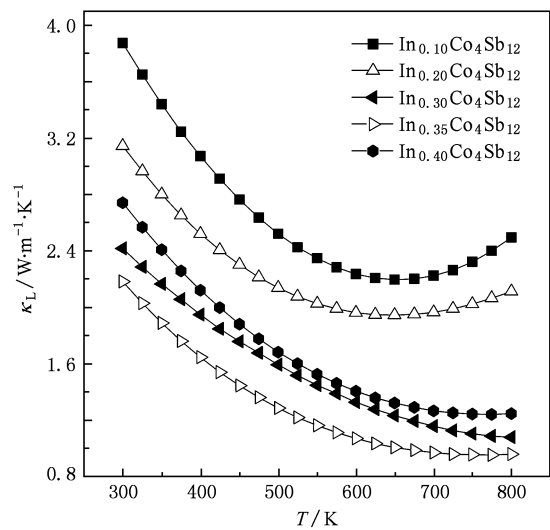


图 8 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系

为电导率(电导率用实测值), T 为绝对温度. $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率通过公式 $\kappa_L = \kappa - \kappa_c$ 计算得到.

图 8 为 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 与 In 的含量 x 及温度 T 之间的关系曲线. 所有试样的 κ_L 均随温度的升高而降低. 随着 In 含量的增加, 晶格热导率 κ_L 逐渐减小. 这是由于化合物中过量的 In 形成的 InSb 第二相富集在晶粒与晶粒之间的界面处, 从而增大了对声子的散射, 大幅度降低了化合物的晶格热导率. 室温下晶格热导率 κ_c 从 3.87 降低至 2.18 W/mK, 降幅达 44%, 高温下从 2.49 降低至 0.95 W/mK, 降幅达 62%. $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率与 $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 相比有所增大, 可能是由于此时化合物中形成的 InSb 的量较多, 使得晶界处部分 InSb 团聚严重, 对声子散射能力减弱而造成的. 因此, 今后的研究需要对 InSb 在方钴矿中的分布进行调控, 从而更大程度地降低晶格热导率, 优化热电性能.

尽管如此, 与其他碱金属、碱土金属、稀土金属单原子填充式方钴矿^[10-12]相比, $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 方钴矿在保持其优良电性能的前提下, 大大降低了晶格热导率, 提高了化合物热电性能. 图 9 为 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的 ZT 值与 In 的含量 x 及温度之间的关系. $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物在温度为 800 K 时 ZT 值达到了 1.21.

4. 结 论

本文采用熔融退火法, 结合 SPS 技术成功制备了 In 掺杂方钴矿化合物. XRD 及 FESEM 结果表明,

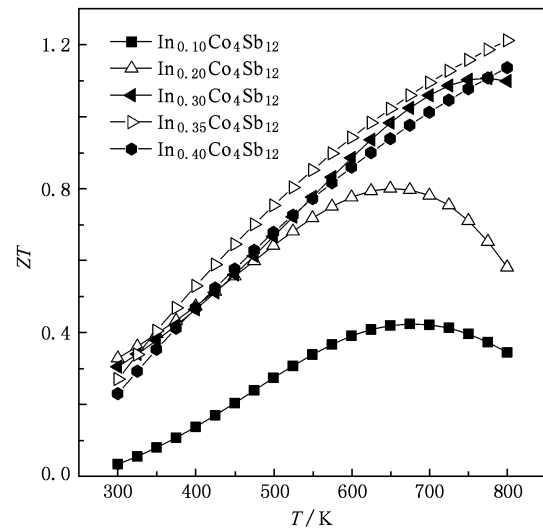


图 9 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物的 ZT 值与 In 的含量及温度 T 之间的关系

In 在方钴矿中的填充上限应小于 0.20, 过量的 In 在化合物中将以 InSb 第二相的形式存在. Hall 测试结果表明, $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) 方钴矿化合物均具有 n 型传导特性. 随着 In 含量的增加和 InSb 第二相含量的增多, 室温下载流子浓度增大, 电导率增大, Seebeck 系数减小. 由于 InSb 第二相分布在晶粒之间的界面处, 使得 $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) 方钴矿化合物在保持其优良电性能的前提下, 大大降低了化合物的晶格热导率, 提高了化合物的热电性能. $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物, 在温度为 800 K 时 ZT 值达到了 1.21. 研究还表明, 今后可通过控制 InSb 在方钴矿中的分布状态, 更大程度地降低晶格热导率, 有望进一步优化方钴矿的热电性能.

[1] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [2] Chen B X, Xu J H, Uher C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476
 [3] Luo P F, Tang X F, Li H, Liu T X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3234 (in Chinese) [罗派峰、唐新峰、李 涵、刘桃香 2004 物理学报 **53** 3234]
 [4] Li H, Tang X F, Zhao W Y, Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6505 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、赵文俞、张清杰 2006 物理学报 **55** 6505]
 [5] Mallik R C, Stiewe C, Karoinski G, Hassdorf R, Muller E 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1338
 [6] He T, Chen J Z, Rosenfeld H D, Subramanian M A 2006 *Chem. Mater.* **18** 759
 [7] Shi X, Kong H, Li C P, Uher C, Yang J, Salvador J R, Wang H, Chen L, Zhang W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 182101

[8] Su X L 2009 *M. S. Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [苏贤礼 2009 硕士学位论文(武汉: 武汉理工大学)]
 [9] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1994 *Semiconductor Physics* (Beijing: Defense Industrial Press) pp289—290 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 1994 半导体物理学(北京: 国防工业出版社)第 289—290 页]
 [10] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, Shi X, Bai S Q, Mei Z G, Li X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221107
 [11] Pei Y Z, Bai S Q, Zhao X Y, Zhang W, Chen L D 2008 *Solid State Sci.* **10** 1422
 [12] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, Goto T, Hirai T, Dyck J S, Chen W, Uher C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864

Effects of In doping on crystal structure and thermoelectric properties of n-type skutterudites^{*}

Zhou Long Li Han Su Xian-Li Tang Xin-Feng[†]

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

(Received 20 April 2010; revised manuscript received 12 May 2010)

Abstract

Skutterudite compounds $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1-0.4$) have been synthesized by a melt-quench-anneal-spark plasma sintering method. x-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) results show that doping of In results in a nano structured InSb phase distributed in the grain boundaries when the content of In exceeds its filling fraction limit in the skutterudites. Furthermore, the content of InSb increases with increasing In content. Our research indicates that the existence of nanostructured secondary phase InSb increases the power factor, decreases the lattice thermal conductivity, and therefore remarkably improves the thermoelectric properties of the compounds. The highest thermoelectric figure of merit $ZT = 1.21$ is achieved at 800 K in the $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ compound.

Keywords: InSb, CoSb_3 , thermoelectric properties

PACC: 6110M, 6116P, 6155F, 7215

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607501), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50731006) and the 111 Project of China (Grant No. B07040).

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