

Ba 和 Ce 两种原子复合填充 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的合成及热电性能^{*}

罗派峰 唐新峰[†] 李 涵 刘桃香

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2004 年 2 月 5 日收到, 2004 年 4 月 21 日收到修改稿)

用多步固相反应法结合熔融法合成了单相的两种原子复合填充的 p 型方钴矿化合物 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$. 并探索了两种原子复合填充对其热电性能的影响规律. 研究结果表明在相同填充分数时 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的电导率介于单原子 $Ba_m FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 填充的化合物之间. 随 Ba, Ce 填充分数的增加, 电导率下降. 当填充分数相同时, 两种原子复合填充化合物的晶格热导率较单一原子填充化合物的晶格热导率低.

关键词: 方钴矿, 双原子填充, 电导率, 晶格热导率

PACC: 8120, 7215, 6590

1. 引 言

由于方钴矿(skutterudite)化合物具有较大的载流子迁移率, 高的电导率和较大的塞贝克系数而成为具有很好开发潜力的热电材料之一^[1-4]. 但该化合物的热导率较大, 因此如何降低其晶格热导率成为研究的热点. 最近的一些工作表明^[5-8], 在 skutterudite 化合物 Sb 组成的二十面体空洞中填充金属原子(如 Ce, Ba 等), 将使其晶格热导率大幅度降低. 关于填充原子对晶格热导率的影响有两种理论. 一种理论认为, 热导率的降低起因于填充原子的固溶效应^[9]; 另一种理论认为, 热导率的降低是由于填充原子的扰动效应^[10-12]. 扰动理论认为, 一般而言, 填充在 Sb 的二十面体空洞中原子的离子半径小于空洞半径, 填充原子在空洞中的扰动增强对声子的散射, 阻碍热的传输, 从而使晶格热导率降低. Sales 等^[13]根据中子衍射和 x 射线衍射结果, 用计算得到的(ADP)参数证实了 Ce, La 的扰动作用. 唐新峰等^[14]根据 x 射线 step scan 结果, 用 Rietveld 结构解析方法也得到了 Ce, Ba 的原子热振动参数 B 远大于 Co/Fe 和 Sb 的原子热振动参数, 从而也证实

了 Ce, Ba 扰动作用的存在.

理论研究^[2, 13, 15]还表明: 几种不同性质的原子分别以 20%—30% 的比例复合填充时, 由于多种不同波长的声子同时存在, 填充原子对声子的散射作用可能比一种原子 100% 填充时对声子的散射作用更强, 因而晶格热导率可能比一种原子填充时更低, 更明显地表现出声子玻璃(phonon glasses)的热传导特征. 此外, 多种不同原子同时填充, 对填充式方钴矿化合物的能带结构将产生不同的影响, 并可以在更宽的组成范围内调整和控制载流子的特性(如载流子类型、浓度、迁移率、有效质量等), 从而可以在更宽的组成范围内调整和优化化合物的电传输特性, 因而可望研制出具有更高热电性能指数的新型中温热电材料.

迄今为止, 两种以上原子复合填充的方钴矿化合物的合成及化合物声子传输特性(热性能)、载流子传输特性(电性能)等规律的研究尚未见报道; 在我们前期工作中已探明 Ba 填充的方钴矿化合物的具有较好的电性能, 而 Ce 填充能使方钴矿化合物的热导率显著降低^[14-19], 因此本研究拟用 Ba 和 Ce 两种元素进行复合填充, 研究 Ba, Ce 复合填充对化合物的电传输特性和热传输特性的影响规律.

^{*} 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号: 50310353)、国家自然科学基金(批准号: 50372049)及教育部优秀青年教师资助计划资助的课题.

[†] E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn; 电话: 027-87662832.

2. 实 验

由于 Ce 和 Sb 之间, Ba, Sb 和 Fe/Co 及大部分坩埚之间的剧烈的放热反应, 因此, 用高纯度 Ba (99.9% 块状), Ce (99.9% 块状), Sb (99.9999% 粉末) 和 Cd (99.99% 粉末) 等原料通过熔融法反应直接合成 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物非常困难, 因而本研究采用固相反应法结合熔融法合成. 第一步: 将起始原料 Sb 和 Ba 置于石墨坩埚中, 在流动的 Ar 气氛下于 903K 合成 Sb_3Ba . 第二步: 以第一步反应得到的 Sb_3Ba 和 Ce, Co, Fe, Sb 为原料, 按计量称重后置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中, 真空条件下 (真空度为 10^{-3} Pa) 密封石英管, 然后将石英管置入熔融炉内, 缓慢加热到 1100℃, 在此温度熔融反应 30h 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压实, 再次封入石英管中, 在 973K 进行扩散反应 168h 之后酸洗得到单相 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物粉末, 最后以此为原料, 用放电等离子活化烧结方法于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 600℃ 和 900s, 得到的烧结体的相对密度为 97%—98%.

试样的相组成通过粉末 x 射线衍射法确定, 试样的组成用诱导耦合等离子 (ICP) 发光分析法确定; 电导率及塞贝克系数是在热电测试仪 ZEM-1 上同时测得, 使用激光微扰法 (TC-7000) 测试试样的热容 (C_p) 和热扩散系数 (λ), 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda \rho$ (ρ 为密度) 计算, 测试温度在 300—800K.

3. 结果与讨论

3.1. 双原子填充 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的合成和结构

图 1 为用固相反应法和熔融法合成的化合物 Sb_3Ba 和 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 酸洗前后的 XRD 物相分析图谱. 图 1(a) 为 Sb 和 Ba 第一步固相反应后的 XRD 谱线, 从图中可以看出第一步固相反应后反应产物主要为 Sb_3Ba 相, 同时含有少量的 Sb 和 Ba 的峰. 图 1(b) 为第二步反应后得到的 XRD 谱线, 由图可见, 反应产物中除 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 之外, 还含有少量的 Ba 和 $Sb_2(Co, Fe)$ 相. 图 1(c) 为酸洗后的 XRD 谱线, 经 HCl + HNO₃ 混合酸酸洗之后, 除去了少量的杂相 Ba 和 $Sb_2(Co, Fe)$, 得到了单相 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化

合物.

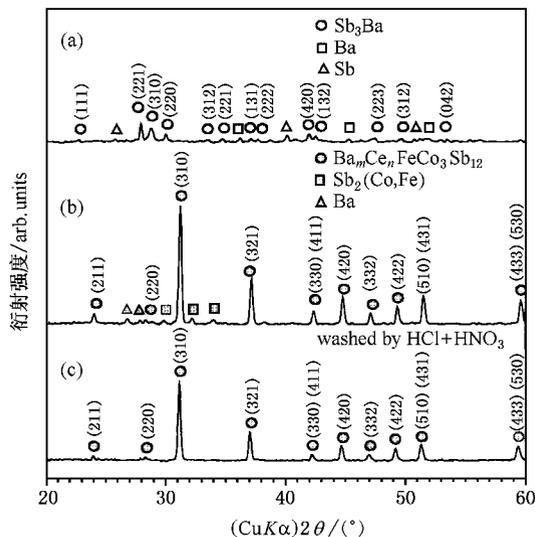


图 1 Sb_3Ba 和 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的 XRD 图谱

3.2. $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的电性能

由于所有试样的塞贝克系数值均为正值, 因此 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物为 p 型传导. 图 2 为不同填充原子和填充分数化合物的电导率 σ 随温度 T 的变化情况. 从图中可看出当填充分数为 0.2 时, 两种原子复合填充的方钴矿化合物 $Ba_{0.1} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的电导率介于一种原子填充的方钴矿化合物 $Ba_{0.19} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.19} FeCo_3 Sb_{12}$ 之间; 同样填充分数同为 0.3 的化合物 $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的电导率介于 $Ba_{0.27} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.28} FeCo_3 Sb_{12}$ 之间; 填充分数同为 0.4 的化合物 $Ba_{0.2} Ce_{0.2} FeCo_3 Sb_{12}$ 的电导率也介于 $Ba_{0.4} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.43} FeCo_3 Sb_{12}$ 之间. 这主要是因为 Ba 和 Ce 分别向结构中提供 2 个和 3 个电子, 在相同填充分数时 Ba + Ce 向结构中提供的电子数介于 Ba, Ce 单独向结构中提供的电子数之间, 因而 Ba 和 Ce 复合填充化合物的电导率也介于 Ba, Ce 单独填充化合物的电导率之间.

另外, 由图可知 $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的电导率介于 $Ba_{0.1} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ba_{0.2} Ce_{0.2} FeCo_3 Sb_{12}$ 的电导率之间, 随着 Ba, Ce 填充分数的增加, 电导率下降. 这是因为在 p 型传导的情况下, 结构中填充分数的增加导致空穴浓度降低, 从而使得 p 型 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的电导率下降.

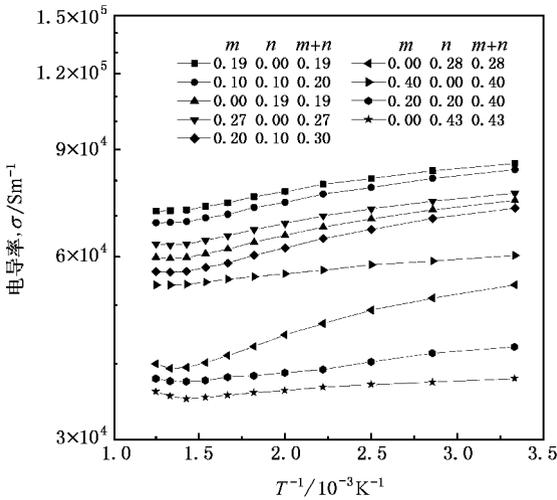


图 2 组成和温度对 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物电导率的影响

3.3. $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的热性能

研究中重点考察 Ba 和 Ce 的填充分数对声子散射及晶格热导率的影响. 用 Wiedemann-Franz 定律: $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度) 估算了热导率的载流子部分, 电导率使用实测的数据. $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率通过公式 $\kappa_p = \kappa - \kappa_e$ 计算得到.

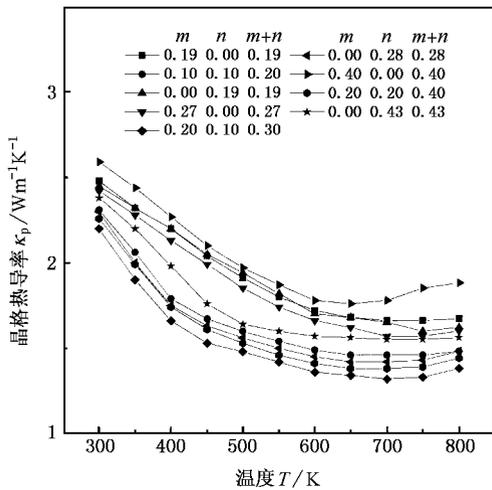


图 3 组成和温度对 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

图 3 为 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物晶格热导率随温度的变化情况. 从图中可看出在中低温领域晶格热导率随温度的升高而降低, 这是由于声子散射随温度升高而增强; 在中高温领域晶格热导率随温度

的升高而增加, 主要是光学声子参与热传导.

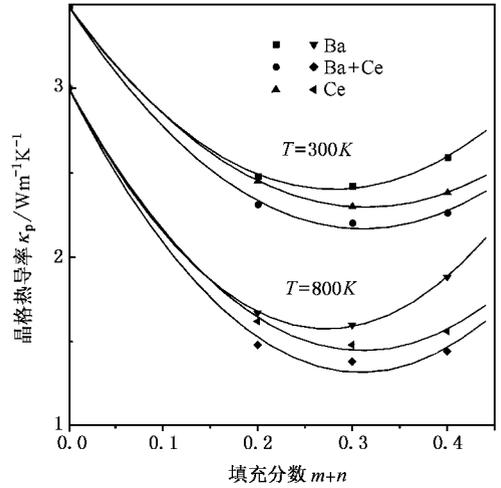


图 4 填充分数对 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

图 4 为在 300K 和 800K 时填充分数对化合物 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 晶格热导率的影响. 从图中可看出填充分数为 0.2 的两种原子填充的方钴矿化合物 $Ba_{0.1} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率比一种原子填充的 $Ba_{0.19} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.19} FeCo_3 Sb_{12}$ 晶格热导率都低; 填充分数为 0.3 的两种原子复合填充的方钴矿化合物 $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率比一种原子填充的方钴矿化合物 $Ba_{0.27} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.28} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率低; 同样填充分数同为 0.4 的化合物 $Ba_{0.2} Ce_{0.2} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率也低于 $Ba_{0.4} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_{0.43} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率. 填充分数相同的两种原子复合填充的方钴矿化合物 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率比一种原子填充的方钴矿化合物 $Ba_m FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率都低. 这一结果与 Nolas 等的预测相一致, 即两种不同原子的同时部分填充比一种原子的 100% 填充的晶格热导率要低. 这可能是因为空洞部分填充时, Ce, Ba 混合型的紊乱分布比一种原子 100% 填充时的规则分布对声子产生的散射作用更强; 同时, 紊乱分布的空洞和填充原子也引入新的声子散射, 因而两种原子复合填充的方钴矿化合物的晶格热导率更低.

另外, 从图中还可以看出, $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率最低, 低于 $Ba_{0.1} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ba_{0.2} Ce_{0.2} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率. 这是因为在一种原子 Ba 填充的体系中, 当填充分数大约为 0.27 时

晶格热导率最小 ;而一种原子 Ce 填充的体系中 ,当填充分数大约为 0.28 时晶格热导率最小^[14-17] ,使晶格热导率最小的 Ba 和 Ce 的填充分数分别为 0.27 和 0.28 , $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的填充分数恰好在 0.3 附近 ,而 $Ba_{0.1} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 和 $Ba_{0.2} Ce_{0.2} FeCo_3 Sb_{12}$ 却偏离了最佳填充分数 ,因此 $Ba_{0.2} Ce_{0.1} FeCo_3 Sb_{12}$ 的晶格热导率最低 .

4. 结 论

本文用固相反应法和熔融法合成了 p 型的 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物 ,研究了 Ba ,Ce 复合及填充分数对方钴矿化合物 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 热电性能的影响规律 ,得到了如下结论 :

1. 本文所得到的 $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ 化合物的塞

贝克系数均为正 ,故为 p 型传导 .

2. 相同填充分数的两种原子复合填充的方钴矿化合物的电导率介于一种原子填充的方钴矿化合物之间 ,同时随着填充分数的增加 ,电导率下降 .

3. 两种原子同时填充的化合物的晶格热导率较一种原子相同分数填充时的晶格热导率低 ,即在相同填充分数时 ,两种原子同时填充时对声子产生的散射作用比一种原子填充时产生的散射作用更强 .

本研究得到的两种原子复合填充的方钴矿化合物的热电性能明显优于一种原子填充的方钴矿化合物的热电性能 ,可通过进一步调整和控制 Ba ,Ce 填充分数和比例 ,来优化载流子的传输特性 ,降低晶格热导率 ,以期获得更高热电性能的填充式方钴矿化合物 .

- [1] Sales B C , Mandrus D and Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [2] Sales B C , Mandrus D , Chakoumakos B C , Keppens V and Thomson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [3] Morelli D T and Meisner G P 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3777
- [4] Nolas G S , Slack G A , Morelli D T and Ehrlich A C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4002
- [5] Sales B C , Chakoumakos B C and Mandrus D 1999 *Phys. Rev. B* **61** 2475
- [6] Nolas G S , Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [7] Maple M B , Dilley N R , Gajewski D A , Bauer E D , Freeman E J , Chau R , Mandrus D and Sales B C 1999 *Phys. Rev. B* **256** 8
- [8] Caillat T and Fleurial J P 1997 16th Inter. Conf. on Thermoelectric (IEEE , Piscataway , U. S. A.) p.446—453
- [9] Meisner G P , Morelli D T , Hu S , Yang J and Uher C 1998 *Phys. Rev. B* **80** 3551
- [10] Nolas G P , Morelli D T and Tritt T M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 89

- [11] Feldman J L , Sing D J and Mazin I I 1998 *Phys. Rev. B* **61** 9209
- [12] Gajewski D A , Dilley N R , Bauer E D and Freeman E J 1998 *J. Phys. Condens. Matter* **10** 6973
- [13] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D G and Nolas G S 2000 *J. Alloys and Compounds* **296** 80
- [14] Tang X F , Chen L D , Goto T and Hirai T 2001 *J. Mater. Res.* **16** 837
- [15] Tang X F , Chen L D , Zhang L M , Goto T , Hirai T , Yuan R Z , Dyck J S , Chen W and Uher C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3343
- [16] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2953
- [17] Chen L D , Kawahara T , Tang X F , Goto T , Hirai T , Dyck J S , Chen W and Uher C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864
- [18] Tang X F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese) [唐新峰等 2002 物理学报 **51** 2823]
- [19] Tang X F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1463 (in Chinese) [唐新峰等 2004 物理学报 **53** 1463]

The synthesis and thermoelectric properties of double-atom-filled $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ compounds^{*}

Luo Pai-Feng Tang Xin-Feng[†] Li Han Liu Tao-Xiang

(*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing*,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 5 February 2004; revised manuscript received 21 April 2004)

Abstract

The single-phase double-atom-filled p-type $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ compounds were synthesized using the solid-state reaction method and also the melt reaction method. Thermoelectric properties of the p-type $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ compound were investigated, and the results indicated that the electrical conductivity of the p-type $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ is intervenient between the electrical conductivities of single-atom-filled compounds $Ba_m FeCo_3 Sb_{12}$ and $Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$. It decreased with increasing Ba and Ce filling fraction. With the same filling fraction, the lattice thermal conductivity of $Ba_m Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$ is found to be smaller than that of $Ba_m FeCo_3 Sb_{12}$ and $Ce_n FeCo_3 Sb_{12}$.

Keywords : skutterudite, double atoms filled, electrical conductivity, lattice thermal conductivity

PACC : 8120, 7215, 6590

^{*} Project supported by the Major International Cooperation Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049), and by the Teaching and Research Foundation for Outstanding Young Teachers in Higher Education Institutions, Ministry of Education, China.

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn ; Tel : 027-87662832.