

Ca 和 Ce 双原子复合填充 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的合成及热电性能^{*}

李 涵 唐新峰[†] 刘桃香 宋 晨 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 4 月 30 日收到修改稿)

用高温熔融法合成了 Ca 和 Ce 复合填充的单相 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物, 探索了两种原子复合填充对其热电性能的影响规律. 研究表明, 填充分数相同时, Ca 和 Ce 两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度和电导率介于 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物之间, 且随两种原子填充分数 $m+n$ 的增加而降低, 赛贝系数随两种原子填充总量, 尤其是 Ce 填充分数 m 的增加以及温度的上升而增加; 在相同填充分数时, 两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率较 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物的晶格热导率低, 当总填充分数 $m+n$ 为 0.3 左右, 且 Ca 和 Ce 的填充量大致相等时, 化合物的晶格热导率最低. p 型 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物的最大热电性能指数 ZT 值在 750K 时达到 1.17.

关键词: skutterudite 化合物, 双原子复合填充, 合成, 热电性能

PACC: 8120, 7215, 6590

1. 引 言

填充式 skutterudite 化合物由于表现出了电子晶体——声子玻璃^[1]的热电传输行为, 近年来作为一种新型高性能中温热电材料引起了人们的极大关注^[2-9]. 填充式 skutterudite 化合物是在 skutterudite 结构中的 Sb 原子组成的 20 面体空洞中填充有金属原子的化合物, 由于具有较小离子半径的填充原子与邻近原子结合较弱而在晶格中的扰动对声子产生强烈的散射, 从而使晶格热导率大幅度降低^[3,7,8], 此外, 填充原子可以调整和优化载流子的特性. 因此, 填充了金属原子的 skutterudite 化合物的热电性能得到了很大改善.

理论研究表明^[3,7], 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单独填充时更低, 填充化合物更明显地表现出声子玻璃(phonon glasses)的热传导特征. 此外, 多种氧化价不同的原

子的同时填充, 可在更宽的组成范围内调整和优化载流子的特性(如载流子类型、浓度、迁移率、有效质量等)和电传输性能, 因而可望得到具有更高热电性能指数的中温热电材料.

最近的一些研究表明^[10-13], 碱土金属元素(如 Ca, Sr, Ba)作为填充原子时, 填充式 skutterudite 化合物具有较好的电性能, 而稀土金属(如 La, Ce, Pr 等)作为填充原子时, 则能显著降低 skutterudite 化合物的热导率^[14-21]. 然而, 碱土金属元素和稀土金属元素, 特别是 Ca 和 Ce 复合填充对 skutterudite 化合物热电性能影响的研究尚未见报道, 因此, 本研究选用 Ca, Ce 作为填充原子, 研究双原子复合填充 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的制备技术及其复合填充对 skutterudite 化合物热电传输性能的影响规律.

另外, 用 Fe 来部分置换 Co 可产生大量空穴导致电价不平衡, 从而可以更大限度地增加金属阳离子的填充分数. 而且 Fe^{2+} 的固溶效应也可以使 skutterudite 化合物的热导率明显下降^[22,23]. 因此, 本研究通过 Fe 对 Co 的部分置换和控制 Ca 和 Ce 复合填充时的填充总量以及 Ca 和 Ce 的填充比例来调整优化 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电传输特性.

* 国家自然科学基金(批准号 50372049), 国家自然科学基金重大国际合作项目(50310353)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

2. 实 验

起始原料使用高纯颗粒状 Ca (99.0%), 切削状稀土金属 Ce (>99.0%), 块状 Fe (99.99%), 颗粒状 Co (99.96%) 和块状 Sb (99.9999%). 按化学式 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m = 0.2-0.5$, $n = 0.05-0.2$, $x = 1.5$) 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 条件下进行密封, 然后置入熔融炉内, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢加热到 1373K, 熔融 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, 再次真空条件下封入石英管中, 在 973K 扩散反应 168h 之后, 用 HCl + HNO_3 的混合酸进行处理, 最后以得到的单相的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物粉末为原料, 用放电等离子烧结方法于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 903K 和 600s, 得到的烧结体的相对密度约为 98%.

试样的相组成通过粉末 x 射线衍射法 (理学 RAD-C, $\text{CuK}\alpha$) 确定, 试样的化学组成用诱导耦合等离子 (ICPES) 发光分析法确定; 室温下霍尔系数 R_H 及载流子浓度 N_p 用 van der Pauw 技术在 Accent HL5500 Hall System 上同时测得; 电导率及赛贝克系数在热电测试系统 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. $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的合成和结构

图 1 为用高温熔融法合成的化合物在酸洗前后的 XRD 谱线. 图 1(a) 为酸洗前反应产物的 XRD 谱线, 从图中可以看出, 熔融和扩散反应后, 反应产物中除主相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 外, 还有少量的 $\text{Sb}_2(\text{Co, Fe})$ 相. 图 1(b) 为酸洗后的 XRD 谱线, 经 HCl + HNO_3 混合酸酸洗后, 得到了单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物.

3.2. $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电性能

表 1 所示为 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的名义组成, 实际组成及室温下的霍尔系数 R_H 和载流子

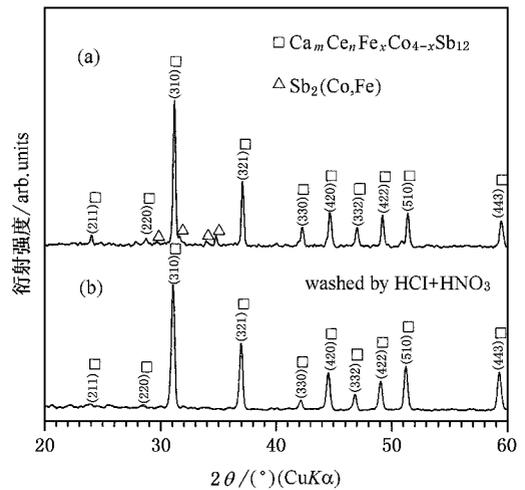


图 1 反应产物在酸洗前后的 XRD 谱线

浓度 N_p . 所有试样的霍尔系数均为正值, 因此 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 表现为 p 型传导. 从表 1 可以看出, 固定两种填充原子中的任一种而加大另一种的填充量都会使霍尔系数增加、空穴浓度降低. 例如, Ce 填充分数都为 0.07, 当 Ca 的填充量从 0.18 增加到 0.22 时, 霍尔系数从 $2.75 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ 增加到 $2.94 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$, 载流子浓度从 $2.31 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$ 减小到 $2.18 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$; 同样 Ca 的填充量为 0.18, Ce 的填充量从 0.07 增加到 0.12 时, 霍尔系数从 $2.75 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ 增加到 $1.10 \times 10^{-1} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$, 载流子浓度从 $2.31 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$ 减小到 $6.13 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$. 在 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, Ca 和 Ce 分别表现为 +2 价和 +3 价, 即分别向结构中提供 2 个和 3 个电子, 因此, 在相同填充分数时, Ce 对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电性能影响要比 Ca 大一些, 例如, $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物与 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 化合物的填充总量均为 0.3, 但由于前者 Ce 含量相对较高, 因此其霍尔系数比后者高、载流子浓度比后者低.

图 2 所示为 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物电导率 (σ) 和填充分数 $m, n, m+n$ 以及温度的关系. 如图所示, 在相同 Ca 填充分数时, 化合物的电导率随 Ce 填充分数的增加而减小; 在大致相同的 Ce 填充分数时, 化合物的电导率随 Ca 填充分数的增加而降低, 这与载流子浓度随 Ca 和 Ce 填充分数的变化规律是一致的. 此外, 在总填充量 $m+n$ 相同的情况下, Ca 和 Ce 复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于 Ca 或 Ce 单独填充的化合物

$\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ^[14] 之间. 这是因为 Ca 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 $\text{Ca} + \text{Ce}$ 向结构中提供的电子数介

于 Ca 、 Ce 单独向结构中提供的电子数之间, 因而 Ca 、 Ce 复合填充化合物的电导率也介于 Ca 、 Ce 单独填充化合物的电导率之间.

表 1 化合物 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的名义组成、分析组成及某些室温特性

试样编号	名义组成		分析组成	霍尔系数 $R_H/\text{cm}^3\text{C}^{-1}$	载流子浓度 N_p/m^{-3}
	m	n			
1	0.20	0.07	$\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$	2.54×10^{-2}	2.49×10^{26}
2	0.20	0.10	$\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.27}$	2.75×10^{-2}	2.31×10^{26}
3	0.20	0.15	$\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$	1.10×10^{-1}	6.13×10^{25}
4	0.25	0.07	$\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$	2.86×10^{-2}	2.20×10^{26}
5	0.25	0.10	$\text{Ca}_{0.22}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.07}$	2.94×10^{-2}	2.18×10^{26}
6	0.50	0	$\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$	2.50×10^{-2}	2.53×10^{26}

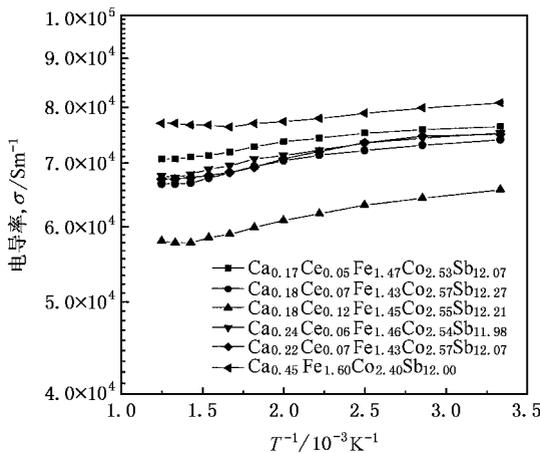


图 2 组成和温度对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物电导率的影响

图 3 所示为 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物赛贝克系数 (α) 和填充分数 $m, n, m+n$ 以及温度的关系. 从图中可以看出赛贝克系数随金属原子填充总量 $m+n$, 尤其是 Ce 填充量 n 的增加以及温度的上升而增加. 另外, 图中数据显示 Ce 原子对赛贝克系数的影响要比 Ca 原子明显得多, 例如, $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物和 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 化合物的填充总量都是 0.3, 但前者 Ce 含量大大高于后者, 因此前者的赛贝克系数明显高于后者; 一般来说, 赛贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 随载流子有效质量 m^* 增加而增加^[14]. Sales 等曾经报道^[3] 与未填充的 CoSb_3 相比, $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子有效质量因为 Ce 的填充从 0.05 增加到 8, 而 Ca 对其的影响远没这么显著, 因此, 在相同填充分数时, Ca 填充量较多的试样的赛贝克系数较小, 而 Ca 单独填充的 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 化合物的赛

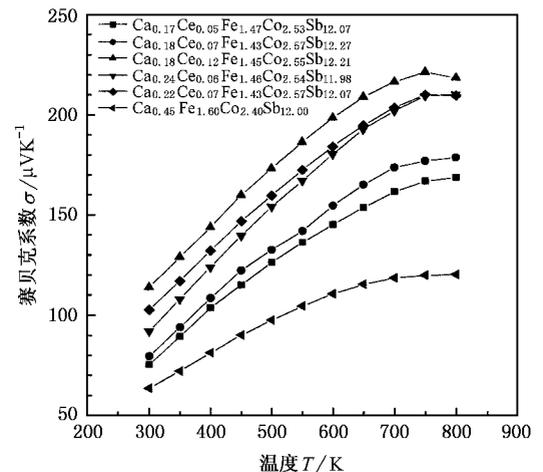


图 3 组成和温度对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物赛贝克系数的影响

贝系数最小.

3.3. $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热性能

本研究重点考察了 Ca 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; p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_p 通过公式 $\kappa_p = \kappa - \kappa_e$ 计算得到.

图 4 为 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率 (κ_p) 和填充分数 $m, n, m+n$ 以及温度的关系. 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.

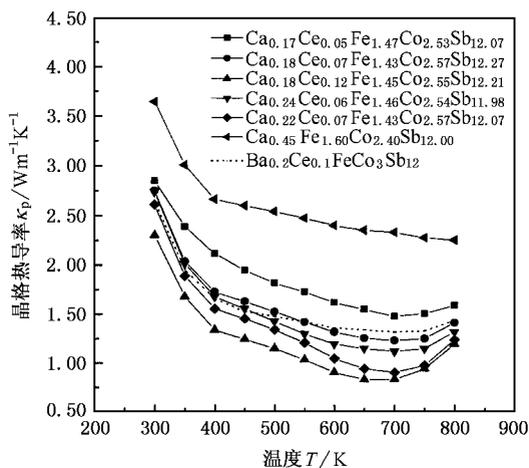


图4 组成和温度对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

另外,从图中可以看出:1)两种原子复合填充的p型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率比一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物^[14]的晶格热导率都低。如 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 化合物的晶格热导率远低于 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 化合物的晶格热导率。这可能是因为Ca,Ce混合填充时在空洞中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。2)当总填充分数 $m+n < 0.3$ 时,在Ca填充分数 m 相同时, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率随Ce的填充分数 n 的增加而减小,在Ce填充分数 n 相同时, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率随Ca的填充分数 m 的增加而减小。3)当总填充分数在0.3左右时,晶格热导率达到最低。这和Nolas^[7]和Chen等^[5]的预测以及我们以前对单原子填充的研究结果^[11-14]很符合,这说明空洞被部分填充时,填充原子对声子的散射作用比空洞被100%填充时填充原子对声子的散射作用更强。另外,在填充总量都是0.3左右时,Ce的相对含量越高,晶格热导率越低,直到Ca,Ce的填充量大致相同时,晶格热导率达到最低。例如, $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$, $\text{Ca}_{0.22}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.00}$, $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 三个试样的晶格热导率依次升高,这可能是因为当两种部分填充原子的填充量大致相等时,它们在空洞中分布的紊乱程度最大,对声子的散射作用最强。

为了比较氧化价相同,但离子半径及原子量不同的Ca和Ba与Ce复合填充对skutterudite化合物热电性能的影响,在图4中插入了Ba和Ce复合填充的 $\text{Ba}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率^[11](图中虚线所示)。从图中可以看出,在最佳填充分数(0.3左右)附近时Ca和Ce复合填充的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率明显低于Ba和Ce复合填充的 $\text{Ba}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率。这可能除了与 Ca^{2+} 的离子半径(0.099nm)小于 Ba^{2+} 的离子半径(0.134nm)有关外,还和Ca与Ce以及Ba与Ce的原子质量差异不同有关,Ca,Ba,Ce的原子质量分别为40.08,137.33,140.12,很明显,Ca与Ce的原子质量差异大大高于Ba与Ce的,由于这种原子质量的巨大差异,致使p型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中的原子质量波动加剧,这种大的原子质量波动也会对声子产生较强的附加散射,因而使晶格热导率有一定程度的下降。

3.4. $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热电性能指数(ZT值)

根据实测的电导率 σ ,赛贝克系数 α 及热导率 κ 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了p型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的无量纲热电性能指数ZT。如图5所示,所有试样的ZT值都随温度的升高而增加,并在750K附近达到最大值。总填充量在0.25—0.3的试样ZT值普遍较高,达到1.0左右。试样 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.61}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 虽然电导率很高,但较低的赛贝克系数以及较高的热导率使其ZT值并不高,试样 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.44}$

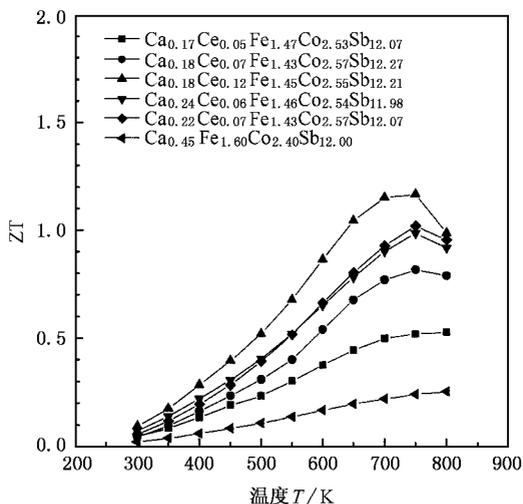


图5 组成和温度对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的ZT值的影响

$\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 虽然电导率不是最高,但其较高的赛贝克系数以及非常低的热导率使其在 750K 显示 1.17 的最大 ZT 值.

4. 结 论

用高温熔融法合成了单相 p 型的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物,研究了 Ca 、 Ce 复合填充及填充分数对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电性能的影响规律,得到了如下结论:

1. p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度随两种填充原子填充分数的增加而降低. 填充分数相同时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物之间,随着填充分数的增加,化合物的电导率

下降.

2. p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数随金属原子填充总量,尤其是 Ce 填充量的增加以及温度的上升而增加. 填充原子 Ce 对赛贝克系数的影响要比 Ca 原子显著,在总填充分数相同的情况下, p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数随 Ce 填充量增大而增加.

3. 在相同填充分数时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率较 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率低,当填充总量 $m+n$ 为 0.3 左右,且 Ca 和 Ce 的填充量大致相等时, p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率最低.

4. 在各种组成的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 试样显示最大热电性能指数,在 750K 其 ZT 值达到 1.17.

- [1] Rowe D M , Anatechuk L I , Slack G A *et al* 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (New York : CRC Press) p515
- [2] Sales B C , Mandrus D and Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [3] Sales B C , Mandrus D , Chakoumakos B C , Keppens V and Thomspon J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [4] Caillat T , Borshchevsky A and Fleurial J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442
- [5] Chen B X , Xu J H , Uher C , Morelli D T , Merisner G P , Fleurial J P , Caillat T and Borshchevsky A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476
- [6] Morelli D T , Meisner G P , Chen B X , Hu S Q and Uher C 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7376
- [7] Nolas G S , Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [8] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D and Keppens V 1999 *Acta. Cryst. B* **55** 341
- [9] Caillat T and Fleurial J P 1997 16th. *Inter. Conf. on Thermoelectric* (IEEE , Piscataway , U. S. A.) p446—453
- [10] Schmidt T , Kliche G and Lutz H D 1987 *Acta. Cryst. C* **43** 1678
- [11] Luo P F , Tang X F , Li H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3234 (in Chinese) [罗派峰、唐新峰、李 涵等 2004 物理学报 **53** 3234]
- [12] Puyet M , Lenoir B , Dauscher A , Dehmas M and Stiewe C *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4852

- [13] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2953
- [14] Tang X F , Chen L D , Goto T and Hirai T 2001 *J. Mater. Res.* **16** 837
- [15] Takao M , Masayuki H 2003 *Scripta. Materialia.* **48** 495
- [16] Jeitschko W , Fehrmann B , Anorg Z *et al* 2000 *Allg. Chem.* **626** 1112
- [17] Jung D , Whangbo M H and Alvarez S 1990 *Inorg. Chem.* **29** 2252
- [18] Feldman J L , Singh D J , Kendziora C , Mandrus D and Sales B C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094301 - 1
- [19] 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
- [20] 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
- [21] Yang L , Wu J S and Zhang L T 2004 *Chinese. Phys.* **13** 516
- [22] Tang X F , Chen L D , Goto Takashi *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、Goto Takashi 等 2000 物理学报 **49** 1120]
- [23] Tang X F , Chen L D , Goto Takashi *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2437 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、Goto Takashi 等 2000 物理学报 **49** 2437]

Synthesis and thermoelectric properties of dual-atom filled p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds^{*}

Li Han Tang Xin-Feng[†] Liu Tao-Xiang Song Chen Zhang Qing-Jie

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

(Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 30 April 2005)

Abstract

The single-phase dual-atom filled p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds were synthesized by melting reaction method. Effects of Ca and Ce filling fraction on the thermoelectric properties of the p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ were investigated. Our results indicate that with the same filling fraction , carrier concentration and electrical conductivity of p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ intervene between that of single atom filled compounds $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ and $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, and decreased with increasing Ca and Ce , especially Ce , filling fraction. With the same filling fraction , the lattice thermal conductivity of $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ is smaller than that of $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ and $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$. Furthermore , when the total filling fraction ($m+n$) is about 0.3 and the filling fractions of Ca and Ce are approximately equal , the lattice thermal conductivity is the smallest. The greatest ZT value of 1.17 was obtained at 750K for p-type $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$.

Keywords : skutterudite , dual-atom filling , synthesis , thermoelectric properties

PACC : 8120 , 7215 , 6590

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049) , the Major International Cooperation Program of the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 50310353) , and the Excellent Young Teachers Program of MOE , China .

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn