

熔体旋甩工艺对 Zn 掺杂 I -型 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物 微结构及热电性能的影响^{*}

曹卫强 邓书康 唐新峰[†] 李 鹏

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2008 年 5 月 12 日收到, 2008 年 7 月 11 日收到修改稿)

采用新颖的熔体旋甩(MS)结合放电等离子烧结(SPS)技术制备了单相 Zn 掺杂的 I -型 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物, 研究了熔体旋甩工艺对其微结构以及热电性能的影响. 结果表明, MS 得到的薄带自由面主要由 300 nm—1 μ m 的小立方体单晶组成, 薄带经 SPS 烧结后得到了具有大量层状精细结构的致密块体. 与熔融 + SPS 工艺制备的试样相比, 熔融 + MS + SPS 制备的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物室温载流子浓度增加而迁移率降低, 在测试温度范围内, 试样的电导率略有下降, Seebeck 系数增加, 热导率和晶格热导率显著降低, 900 K 时其晶格热导率从 1.06 W/mK 降低至 0.42 W/mK. 熔融 + MS + SPS 制备的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物试样在 900 K 时其最大 ZT 值达到 0.90, 与熔融 + SPS 试样相比提高了 75%.

关键词: 熔体旋甩, I -型笼合物, 热电性能

PACC: 8120, 6865, 6155H, 7215E

1. 引 言

高效热电材料作为一种环境友好的新能源材料在热电发电和热电致冷领域具有广阔的应用前景^[1-3]. 热电材料的转化效率与其无量纲热电性能指数 ZT 密切相关, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 材料的 ZT 值越大, 转化效率越高. 由于目前热电材料 ZT 值还较低, 从而限制了其大规模应用. 因此, 大幅度提高热电材料的 ZT 值成为目前国内外研究的主要课题.

I 型笼合物由于具有声子玻璃-电子晶体(PGEC)的热电传输特性^[4], 作为一种具有潜在应用前景的热电材料引起了人们广泛的关注^[5-7]. I -型笼合物的一般通式为 $A^{II} 8B^{III} 16B^{IV} 30C$ ($A^{II} = Ba, Sr$ 等; $B^{III} = Al, Ga, In$ 等; $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ 等). 单位元胞中包含由 B^{III} 和 B^{IV} 原子构成的 6 个十四面体和 2 个十二面体, 十四面体和十二面体之间通过共面连接, 多面体内填充碱土金属或碱金属原子. 由于填充

原子在多面体形成的“笼子”内振动, 从而对声子产生散射, 降低晶格热导率. 另一方面, 框架结构通过 $B^{III} - B^{IV}$ 原子的 sp^3 杂化, 使其具有较好的电性能, 因而有望得到较高的 ZT 值.

研究表明^[8-12], I -型锗基笼合物比其他 I -型(如 Si 基、P 基、Sn 基)笼合物具有更好的热电性能, 特别是 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 在 I -型锗基笼合物中表现出较好的综合热电性能^[8]. 最近, 唐新峰等^[13]在 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物中, 用适量 Zn 作为掺杂原子取代框架原子 Ga, 可以改善其热电性能. 另外, 理论计算和实验结果表明热电材料的结构低维化有利于提高材料的 ZT 值^[14-17]. 因而, 可以在优化组分的基础上通过对材料微结构的调控来进一步提高材料的热电性能. 近年来, 熔体旋甩(melt spinning, MS)结合放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)作为一种低维结构热电材料制备新技术受到国内外的广泛关注, 它可以有效调控热电材料的微结构, 从而可望优化其热电传输特性. Tang 等^[18]采用 MS 结合 SPS 制备了具有纳米结构的 p 型 Bi_2Te_3 , 其 ZT 值在 300 K 达到 1.35, 与区熔试样相比提高了 73%. 但是将该

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号 50731006)和国家自然科学基金(批准号 50572082)资助的课题.

[†] E-mail: tangxf@whut.edu.cn

技术用于制备具有低微结构的 I - 型笼合物特别是掺杂笼合物的研究尚未见报道. 本文采用 MS 结合 SPS 技术制备了 Zn 掺杂的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物, 研究了 MS 工艺对 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物微结构及热电传输特性的影响规律, 以期获得具有纳米结构的高性能 I - 型锆基笼合物热电材料.

2. 实 验

采用熔融法制备 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 母合金. 以高纯块状 Ba(99%), 块状 Ga(99.99%), 块状 Ge(99.99%) 和粒状 Zn(99.999%) 为起始原料, 按化学式 $Ba_{8.8}Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 称量, 然后置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中真空密封. 将石英管放入熔融炉内以 300 K/h 的速度升温至 1323 K, 保温 5 h 后随炉冷却至室温.

以熔融法合成的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 块体为起始原料, 放入 MS 设备中的石英管中, 采用高频感应加热方式熔融, 在一定的喷射气体压力下将熔体喷射到高速旋转的铜辊表面甩出, 得到薄带状材料, 其中接触铜辊的一面称为接触面, 另一面称为自由面. 喷射气体为高纯 Ar 气, 压力为 0.04 MPa. 熔体的冷却速度通过改变铜辊的旋转速度来调节, 旋转速度越高, 冷却速度越大. 本文选择铜辊的旋转速度为 3000 r/min(线速度为 30 m/s).

将得到的薄带状材料在研钵中磨细后, 于真空下 SPS 烧结成块体. 烧结温度和时间分别为 1073 K 和 240 s, 压力为 30 MPa, 得到相对密度大于 98% 的致密块体.

试样的相组成在 PANalytical X'Pert Pro X-射线仪(Cu $K\alpha$ 射线)上通过粉末 XRD 法确定. 室温霍尔系数 R_H 、电阻率 ρ 、载流子(电子)浓度 N 及载流子迁移率 μ_H , 用 Van der Pauw 方法在英国 Accent Optical 公司生产的 HL5500PC 型霍尔效应测量系统上同时测得. 薄带试样的接触面和自由面以及烧结块体样品的断面形貌用日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM)观察. 电导率和 Seebeck 系数在日本真空理工株式会社生产的 ZEM-1 型热电性能测试系统上同时测得. 试样的定压热容 C_p 和热扩散系数 λ 用激光微扰法在日本真空理工株式会社生产的 TC-7000 型激光热常数测试仪上测得. 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda d / \rho$ (d 为密度)计算, 测试温度为 300—900 K.

3. 结果与讨论

3.1. MS 对 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物相组成及微结构的影响

图 1 所示为熔融反应、MS 以及 SPS 后 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的 XRD 图谱. 从图 1 可见, 通过熔融法制备的母合金为单相的具有空间群为 $Pm\bar{3}n$ 的简单立方结构的 I - 型笼合物, MS 以及 SPS 后试样仍为单相, 表明 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物在 MS 以及 SPS 过程中未发生相变. 另外从图中可以看出, 试验中加入的过量的 Ba 并未引入其他的杂质相, 这是由于 Ba 的反应活性大, 在熔融过程中将有少量的 Ba 与接触的石英管反应而缺失, 实验中加入的过量的 Ba 正好可以弥补这种缺失.

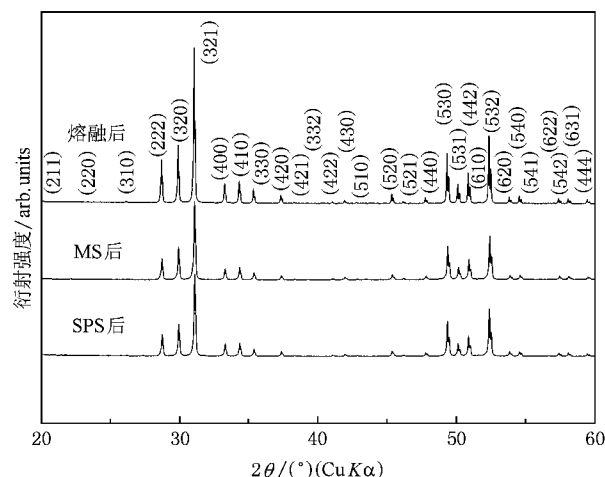


图 1 熔融、MS 以及 SPS 后 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的 XRD 谱

图 2(a)(b)所示为 MS 后 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物薄带自由面不同放大倍数的 FESEM 照片, 从图中可见, 薄带的自由面主要由粒径为 300 nm—1 μ m 左右的小立方体单晶组成, 而且在小单晶之间弥散分布着更加细小的晶粒. 图 2(c)(d)为薄带接触面不同放大倍数的 FESEM 照片, 从图中可以看出, 当放大倍数为 40000 倍时, 未看到薄带中的微细结构, 表明薄带的接触面无明显的晶化或晶粒非常细小. 可见 MS 可以使 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的晶粒得到显著细化, 且薄带的自由面和接触面的微结构存在明显差异. 这是由于当 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 熔体被高压气体喷射至铜辊表面时, 与铜辊接触的熔体过冷度非

常大,冷却速度可达 10^6 K/s 以上,使其在铜辊表面大量成核的微小晶核来不及长大,因而得到晶粒尺寸非常细小的纳米晶甚至非晶.从接触面到自由

面,由于成核速率及熔体的冷却速度逐渐变小,因此晶粒尺寸逐渐变大.

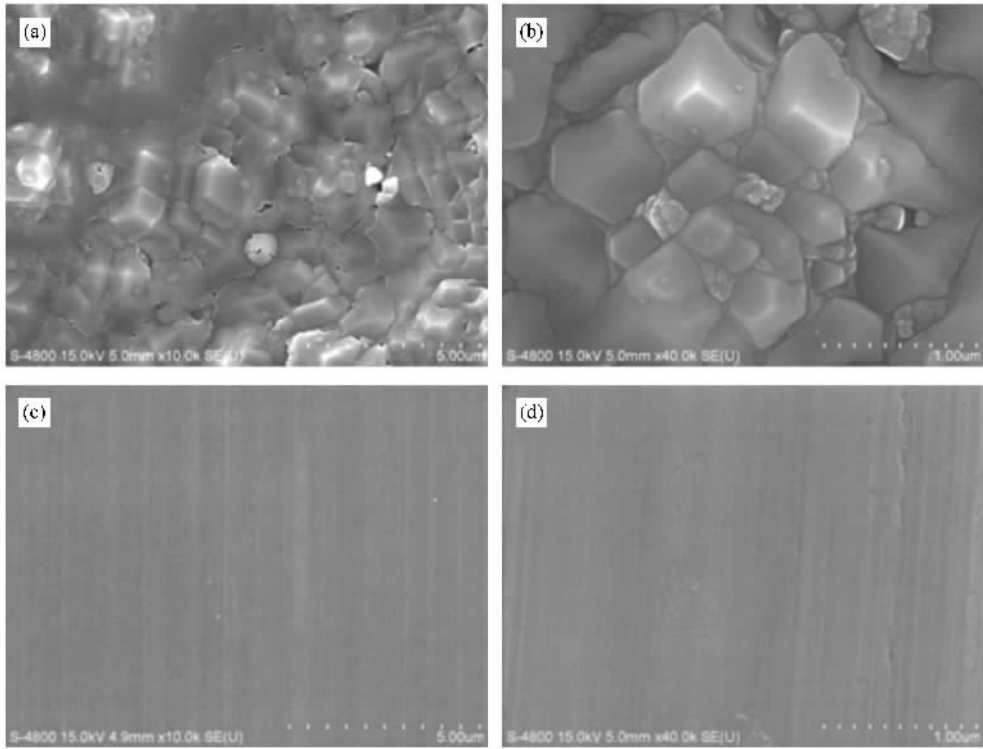


图 2 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物薄带试样的 FESEM 照片 (a)(b)自由面 (c)(d)接触面

图 3 (a)为熔融 + SPS 试样断面的 FESEM 照片.从图中可见,试样的晶粒粗大而且分布不均,虽然试样的相对密度达到 98%,但仍然可以在晶界处看到明显的空隙.图 3 (b)为熔融 + MS + SPS 试样断面的 FESEM 照片,从图中可见,试样的致密度明显大于

前者,且试样的断面呈现出层状结构,这可能与 SPS 过程中晶粒的长大机理有关. MS 后试样的晶粒非常细小,在 SPS 烧结过程中晶粒生长有可能受到垂直单向压力的作用而形成这种层状结构.这种层状微细结构会对材料的热电性能产生重要影响.

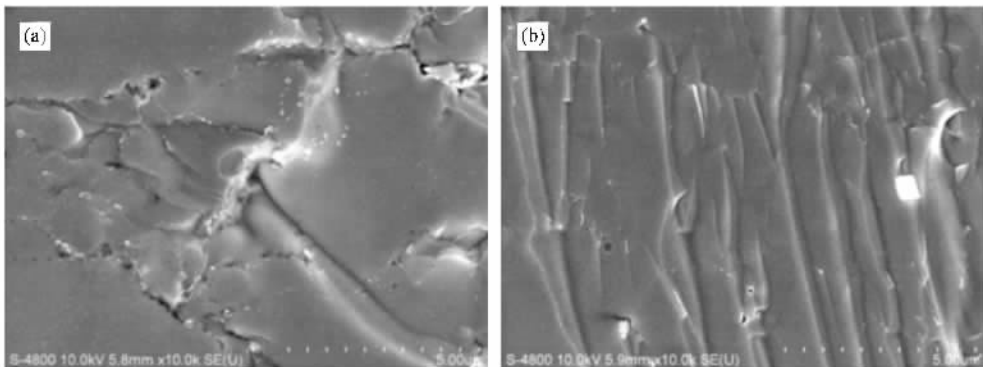


图 3 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物 SPS 烧结块体断面的 FESEM 照片 (a)熔融 + SPS (b)熔融 + MS + SPS

3.2. MS 对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物电传输特性的影响

表 1 所列为不同制备工艺得到的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的室温电阻率 ρ 、霍尔系数 R_H 、载流子浓度 N 和载流子迁移率 μ_H 。试样的霍尔系数均为负值,表现为 n 型传导。室温下,虽然熔融 + MS + SPS 试样与熔融 + SPS 试样相比载流子浓度增大但载流子迁移率显著降低,使两者的室温电阻率大致相等。

电荷补偿理论^[19,20]认为,在 I-型笼合物中,填充原子作为施主提供电子,框架原子由于存在悬挂键而作为受主接受其电子。对于 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 化合物,由于 Ga 和 Ge 的价电子不同,16 个 Ga 原子与 Ge 原子通过共价键结合将在框架上产生 16 个孤立电子对,8 个 Ba 原子提供的 16 个电子完全补偿框架上的电子缺失,因此,按照这一理论在 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 化合物中应该没有过剩的电子,表现为本征半导体。但是大量实验证明^[8,13,21],Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 化合物表现为 n 型传导和金属特性。Okamoto 等^[21]的研究表明,在 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 化合物框架上的 6c 位置随机分布着一定量的 Ge 空位,正是由于这些 Ge 空位的存在导致 Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ 化合物中存在过剩电子,从而表现为 n 型传导和金属特性。对于 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物,由于 Zn 取代 Ga 为等电子取代,因此在化合物框架上也应该存在一定量的 Ge 空位。在 MS 过程中由于熔体的冷却速度很快,使得材料体系中产生大量的晶界和点缺陷,有可能导致 Ge 空位的增加,从而使得 MS 后试样的过剩电子增加,表现为熔融 + MS + SPS 试样的载流子浓度大于熔融 + SPS 试样。由于在熔融 + MS + SPS 试样中存在大量的精细层状结构,对载流子产生较强的散射,导致试样载流子迁移率的降低。

表 1 不同工艺制备的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的某些室温特性

试样	$\rho/\text{m}\Omega\text{cm}$	$R_H/\text{cm}^3\text{C}^{-1}$	$N/10^{20}\text{cm}^{-3}$	$\mu_H/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
熔融 + SPS	1.03	-1.94×10^{-2}	3.22	18.8
熔融 + MS + SPS	1.04	-0.52×10^{-2}	12.0	5.0

图 4 所示为不同制备工艺得到的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的电导率 σ 随温度 T 的变化关系。从图 4 可以看出,试样的电导率在测试温度范围内均随温度的升高而降低,表现出重掺杂半导体的特性。熔融 + MS + SPS 试样的电导率略低于熔融 + SPS 试

样,这是由于前者结构中存在大量的精细层状结构,增加了对载流子的散射,导致试样载流子迁移率有所降低所致。

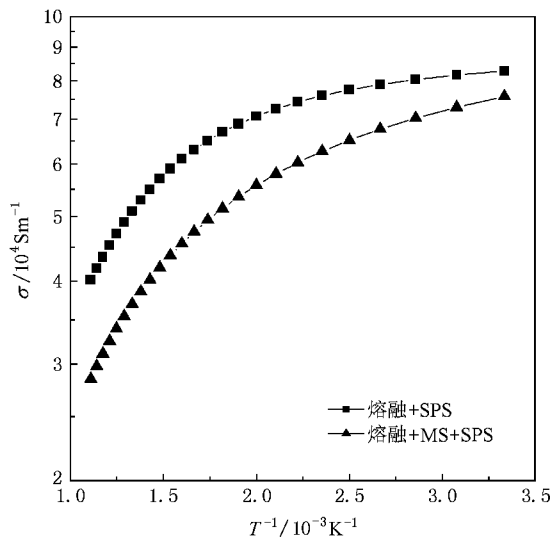


图 4 MS 和温度对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物电导率的影响

图 5 所示为不同制备工艺得到的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的 Seebeck 系数 α 随温度 T 的变化关系。从图 5 可以看出,试样的 Seebeck 系数在测试温度范围内均为负值,且绝对值随温度的升高而增加,与熔融 + SPS 试样相比,熔融 + MS + SPS 试样的 Seebeck 系数有所增加。一般而言,材料的 Seebeck 系数随载流子浓度的增加而降低,随载流子有效质量的增加而增加。前面的室温载流子浓度测试结果表明,熔融 + MS + SPS 后试样的载流子浓度增加,试样的 Seebeck 系数应降低,其 Seebeck 系数的增加可能是由于 MS + SPS 后结构中产生了大量的层状精细结构,层状结构产生界面势垒所致。

3.3. MS 对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物热性能的影响

图 6 所示为不同制备工艺得到的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的热导率 κ 随温度 T 的变化关系。从图中可以看出,试样的热导率均随着温度的升高而逐渐降低。与熔融 + SPS 试样相比,熔融 + MS + SPS 试样的热导率显著降低,在 900 K 时,热导率的最小值仅为 0.94 W/mK。

根据 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)和公式 $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ 。计算了不同工艺制备的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的晶格热导率。电导率使用实测的数据,洛伦兹常

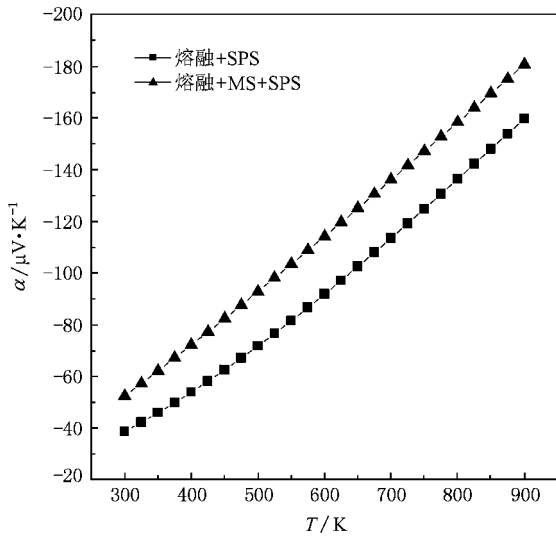


图 5 MS 和温度对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物 Seebeck 系数的影响

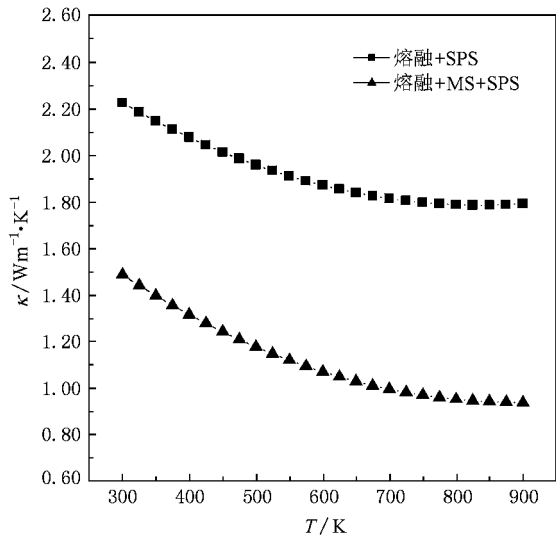


图 6 MS 和温度对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物热导率的影响

量 L 取 $2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$.

图 7 所示为不同制备工艺得到的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的晶格热导率 κ_L 随温度 T 的变化关系. 从图中可以看出, 熔融 + MS + SPS 试样的晶格热导率较熔融 + SPS 试样有大幅度的降低. 这主要是由于 MS 后 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的晶粒得到明显细化, 特别是在 SPS 后试样中形成了大量的精细层状结构, 这种精细层状结构能对声子产生更强烈的散射, 从而大幅度降低试样的晶格热导率. 另外, 框架上的 Ge 空位也会对声子产生散射, 有利于晶格

热导率的降低.

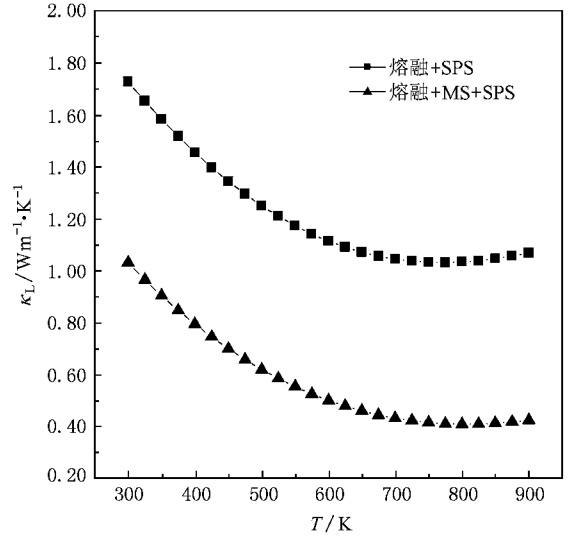


图 7 MS 和温度对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物晶格热导率的影响

3.4. MS 对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物热电性能指数 (ZT 值) 的影响

根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α 及热导率 κ 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了不同工艺制备的 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 值. 如图 8 所示, 试样的 ZT 值均随温度的升高而增加, 在测量的温度范围内未出现最大值. 熔融 + MS + SPS 试样由于较大的 Seebeck 系数以及显著降低的热导率使其在 900 K 时最大 ZT 值达 0.90, 与熔融 + SPS 试样相比 ZT 值提高了 75%.

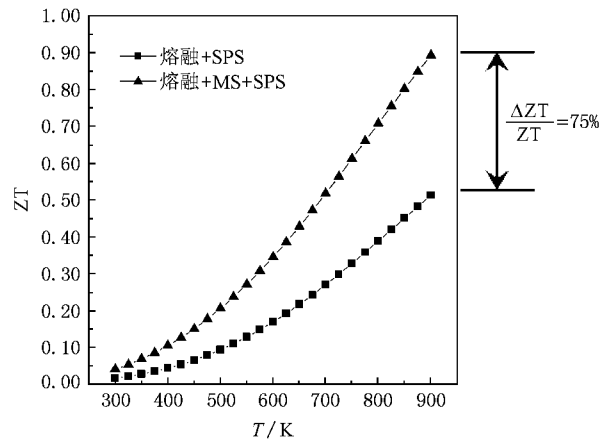


图 8 MS 和温度对 Ba₈Ga₁₂Zn₂Ge₃₂ 化合物 ZT 值的影响



4. 结 论

用高温熔融、MS 结合 SPS 方法制备了单相 n 型的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物,研究了 MS 对 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 笼合物微结构及热电性能的影响,得到了以下结论:

1. MS 后薄带的自由面主要由 300 nm—1 μ m 的小立方体单晶组成,接触面则无明显成晶现象. 薄带经 SPS 烧结后得到了具有大量层状精细结构的致密块体.

2. 与熔融 + SPS 工艺制备的试样相比,熔融

+ MS + SPS 制备的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的室温载流子浓度增加而迁移率显著降低,在测试温度范围内,试样的电导率略有下降,Seebeck 系数增加.

3. MS 工艺对 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的热性能有较大影响,与熔融 + SPS 工艺制备的试样相比,熔融 + MS + SPS 制备的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物的热导率和晶格热导率显著降低,900 K 时其热导率和晶格热导率分别为 0.94 W/mK 和 0.42 W/mK.

4. 熔融 + MS + SPS 制备的 $Ba_8Ga_{12}Zn_2Ge_{32}$ 化合物试样在 900 K 时其最大 ZT 值达到 0.90,与熔融 + SPS 试样相比提高了 75%.

-
- [1] Ioffe F 1961 *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (New York : Interscience , 1961)
- [2] Rowe D W , Bhandari C M 1983 *Modern Thermoelectricity* (Holt , Rinchalt and Wiston , London)
- [3] Tritt T M 1999 *Science* **283** 804
- [4] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A , Schujman S B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [5] Nolas G S 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **545** 435
- [6] Nolas G S , Vanderveer D G , Wilkinson A P , Cohn J L 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8970
- [7] Kim S J , Hu S , Uher C , Hogan T , Huang B , Corbett J D , Kanatzidis M G 2000 *J. Solid State Chem.* **153** 321
- [8] Kuznetsov V L , Kuznetsova L A , Kaliazin A E , Rowe D M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [9] Blake N P , Mollnate L , Kresse G 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3133
- [10] Myles C W , Dong J , Sankey O F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 165202
- [11] Nolas G S , Cohn J L , Dyck J S , Uher C , Yang J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165201
- [12] Nataraj D , Nagao J , Ferhat M , Ebinuma T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2424
- [13] 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]
- [14] Chen G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 991
- [15] Vashaee D , Shakouri A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1233
- [16] Broido D A , Reinecke T L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 705
- [17] Yang R G , Chen G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195316
- [18] Tang X F , Xie W J , Li H , Zhao W Y , Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102
- [19] Cabrera W C , Budnyk S , Prots Y , Grin Y , Anorg Z 2004 *Allg. Chem.* **630** 2267
- [20] Zhao J T , Corbett J D 1994 *Inorg. Chem.* **33** 5721
- [21] Okamoto N L , Oh M W , Nishii T , Tanaka K , Inui H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073504

The effects of melt spinning process on microstructure and thermoelectric properties of Zn-doped type-I clathrates^{*}

Cao Wei-Qiang Deng Shu-Kang Tang Xin-Feng[†] Li Peng

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

(Received 12 May 2008 ; revised manuscript received 11 July 2008)

Abstract

The single-phase Zn-doped type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Zn}_2\text{Ge}_{32}$ clathrates have been prepared by a novel melt spinning (MS) technique combined with spark plasma sintering (SPS) method, and the effects of melt spinning process on their microstructure and thermoelectric transport properties have been investigated. The results show that the free surface of ribbon obtained by MS consists of cubic grains with the size of 0.3—1.0 μm , and after SPS a highly dense bulk material with lots of fine-layered structure has been obtained. Compared with the bulk $\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Zn}_2\text{Ge}_{32}$ material prepared by melting method combined with SPS (MM + SPS sample), the bulk $\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Zn}_2\text{Ge}_{32}$ material obtained by melting method combined with MS and SPS (MM + MS + SPS sample) has higher carrier concentration and lower carrier mobility at room temperature. Furthermore, the MS process leads to a slight decrease of electrical conductivity, somewhat increase of Seebeck coefficient, as well as a remarkable decrease of lattice thermal conductivity for bulk $\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Zn}_2\text{Ge}_{32}$ clathrates in the testing temperature range of 300—900 K. At 900 K, the lattice thermal conductivities of MM + SPS sample and MM + MS + SPS sample are 1.06 and 0.42 W/mK respectively. As a result, the maximum dimensionless figure of merit ZT of 0.90 is obtained at 900 K for the MM + MS + SPS sample. Compared with that of MM + SPS sample, it increases by 75% at the same temperature.

Keywords : melt spinning, type-I clathrate, thermoelectric properties

PACC : 8120, 6865, 6155H, 7215E

^{*} Project supported by the State Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50731006) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572082).

[†] E-mail : tangxf@whut.edu.cn