

# 稀土元素 Ce 填充 p 型方钴矿化合物的热电性能<sup>\*</sup>

王 唐新峰<sup>†</sup> 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)

摘要: 用高温熔融-退火扩散法合成了富 Co 组成的方钴矿化合物  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  ( $y = 0 \sim 0.42$ ), 并对化合物的结构和热电性能进行了研究. 结果表明: 化合物的晶格常数随 Ce 填充量的增加而线性增加. 霍尔系数  $R_H$  为正值,  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  化合物表现 p 型传导. 载流子浓度和电导率随 Ce 填充量的增加而减少. Seebeck 系数随 Ce 填充量的增加及温度的上升而增加. 晶格热导率在 Ce 填充量约为 0.29 时达到最小值, 说明在 Sb 组成的二十面体空洞中部分填充时, Ce 的扰动对声子的散射作用最强. 在 725K 时, 组成为  $Ce_{0.29} Fe_{1.41} Co_{2.59} Sb_{12.32}$  化合物的最大无量纲热电性能指数达到 0.65.

关键词: p 型方钴矿; 合成; 热电性能

PACC: 8120; 7215; 6590

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-01021-05

## 1 引言

自 1823 年 Thomas Seebeck 首次发现热电效应以来, 开始了人们对热电材料的研究和应用. 而热电转换技术正是利用这种材料来实现热能与电能的转换. 热电材料的性能由无量纲优值  $ZT$  来表征:  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为材料的温差电动势(即 Seebeck 系数),  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率,  $T$  为绝对温度. 从热力学角度讲,  $ZT$  值是没有上限的<sup>[1]</sup>, 如果能将  $ZT$  值提高到 3, 那么热电装置的热电转换效率将会接近于理想卡诺机.

近年来, 由于方钴矿(skutterudite)晶体化合物具有大的载流子移动度, 高的电导率和较大的 Seebeck 系数而引起人们的极大关注<sup>[2~21]</sup>. 然而, 因其具有大的热导率而导致它的  $ZT$  值并不高. 降低方钴矿化合物热导率有以下几种途径: 一是在二元合金中固溶其他元素形成三元合金固溶体, 依靠固溶产生的晶格畸变增加对声子的散射使热导率降低<sup>[3,4]</sup>, 然而这种方法非常有限; 二是通过结构低维化增加对声子的散射来降低热导率<sup>[1,5]</sup>, 这种方法在降低热导率的同时使电导率也有某种程度的降低; 三是在 skutterudite 结构中的两个空洞位置上填充镧系元素原子 Ln(Ln: La, Ce, Eu, Yb 等), 依靠填充原子对晶格振动产生扰动来降低热导率. Sales 等人<sup>[6,8]</sup> 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.

Tang 等人<sup>[18]</sup> 根据 X 射线 step scan 结果, 用 Rietveld 结构解析方法也得到了 Ce 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 扰动作用的存在. 此外, 填充在 Sb 二十面体空洞中的原子具有调整和优化载流子传输特性的作用.

本文以 Ce 作为填充原子, 研究了 Ce 填充分数对材料的电性能及晶格热导率的影响规律, 优化材料的组成和性能, 以期达到材料性能的最佳化.

## 2 实验

起始原料采用切削状稀土金属 Ce(99.9%), 颗粒状 Fe(99.99%), Co(99.96%) 和 Sb(99.9999%). 按化学计量比 Ce:Fe:Co:Sb =  $y:x:4-x:12$  称重后置于内壁预沉积炭化膜的石英管中, 在真空度为  $10^{-3}$  Pa 条件下密封并置于熔融炉中, 缓慢升温至  $1100^\circ\text{C}$ , 反应 24h 后, 在水浴中快速冷却, 将得到的块体粉碎压实再次封入石英管中, 在  $700^\circ\text{C}$  退火进行扩散反应, 时间为 168h. 反应后的产物再次粉碎用 HCl + HNO<sub>3</sub> 混合酸洗除杂, 采用放电等离子体烧结法将粉末进行烧结, 温度和时间分别为  $600^\circ\text{C}$  和 900s, 烧结体的相对密度约为 97%~98%.

试样的相组成用粉末 X 射线衍射方法确定, 晶格常量  $a$  用高角度 ( $2\theta = 70 \sim 135^\circ$ ) X 射线衍射结果, 用外推法得到; 试样的组成用诱导耦合等离子发

\* 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(批准号:50310353)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: tangxf@mail.whut.edu.cn

2005-10-27 收到, 2006-02-17 定稿

光分光(ICPES)分析方法确定;霍尔系数  $R_H$  及载流子浓度  $N_p$  根据 Van der Pauw 法在 Accent HL5500 Hall System 上同时测得(施加电流为 15mA,外加磁场为 0.513T);电导率  $\sigma$  及 Seebeck 系数  $\alpha$  采用直流四端子法在热电测试系统(真空理工;ZTM-1)上同时测得;热导率  $\kappa$  用激光微扰法(真空理工;TC-7000 型)于真空中测定.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的合成和结构

图 1 给出了通过高温熔融-退火扩散法合成的化合物在酸洗前后及烧结后的 XRD 谱线.从图中可以看出化合物在退火后除主相为  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ,还存在少许的  $Sb_2(Co,Fe)$  杂相;经过  $HCl + HNO_3$  混合酸酸洗后,得到单相化合物;烧结后的块体材料也呈单相.

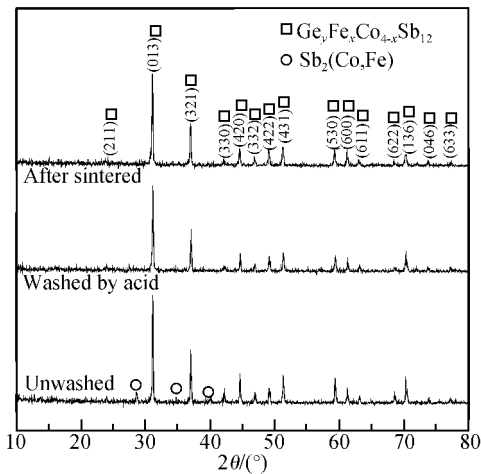


图 1 反应产物酸洗前后及烧结后的 XRD 谱线

Fig.1 XRD pattern of  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  compounds after sintered and washed by  $HCl$  and  $HNO_3$

化合物晶格常数是随着 Ce 掺杂量的增加而线性增加的.当 Ce 填充量超过 0.4,晶格常数几乎恒定不变,这说明 Ce 在化合物中的固溶度大约为 0.4,这与 Meisner 等人<sup>[11]</sup>用 Vegard's 法则计算的结果“在稳定化合物  $(CeFe_4Sb_{12})_a(Co_4Sb_{12})_{1-a} = (CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12})$  中 Ce 的固溶度应在  $a \sim a + 0.1$  之间”是一致的.

#### 3.2 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的电性能

表 1 给出了化合物的分析组成及室温下的霍尔系数  $R_H$  和载流子浓度  $N_p$ .从表 1 可以看出:所有试样的霍尔系数均为正值,因此  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物表现为 p 型传导;霍尔系数随着 Ce 填充量

的增加而增加,空穴浓度随 Ce 填充量的增加而减少.据 Tang 等人<sup>[19]</sup>的研究,当  $y > 0.4$  时,空穴浓度随 Ce 填充量的增加会急剧减少,说明随着 Ce 填充量的进一步增加, $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  化合物的传导类型有可能从 p 型转变为 n 型. Morelli 等人<sup>[7]</sup>也报道了当  $y$  从 0.2 增加到 0.3 时, $Ce_yFe_{0.75}Co_{3.25}Sb_{12}$  化合物的传导类型从 p 型转变为 n 型.

表 1 化合物  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  的分析组成及室温特性

Table 1 Characteristic at room temperature and analysis composes for  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  compounds

试样编号	分析组成	霍尔系数 $R_H / (cm^3 \cdot C^{-1})$	载流子浓度 $N_p / m^{-3}$
1	$Ce_{0.13}Fe_{1.29}Co_{2.71}Sb_{12.73}$	$9.05 \times 10^{-2}$	$6.96 \times 10^{26}$
2	$Ce_{0.16}Fe_{1.33}Co_{2.67}Sb_{12.56}$	$9.67 \times 10^{-2}$	$5.56 \times 10^{26}$
3	$Ce_{0.18}Fe_{1.49}Co_{2.51}Sb_{12.39}$	$10.09 \times 10^{-2}$	$5.33 \times 10^{26}$
4	$Ce_{0.29}Fe_{1.41}Co_{2.59}Sb_{12.32}$	$10.78 \times 10^{-2}$	$4.99 \times 10^{26}$
5	$Ce_{0.42}Fe_{1.44}Co_{2.56}Sb_{12.51}$	$11.34 \times 10^{-2}$	$4.74 \times 10^{26}$

图 2 所示为 Ce 填充分数及温度对  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物电导率的影响.电导率随 Ce 填充分数的增加而降低,这与空穴浓度随 Ce 填充分数增加而减少的变化规律是一致的.另外,温度对所有样品电导率的影响还是比较显著的,电导率的变化幅度均在  $1.0 \times 10^4$  之间.除  $Ce_{0.42}Fe_{1.44}Co_{2.56}Sb_{12.51}$ ,所有样品的电导率均随着温度的升高而降低,表现为金属的传导特征; $Ce_{0.42}Fe_{1.44}Co_{2.56}Sb_{12.51}$  在 700K 附近出现拐点,随温度升高而升高,说明在 Ce 填充量基本达到饱和时, $Ce_{0.42}Fe_{1.44}Co_{2.56}Sb_{12.51}$  在高温时表现为本征半导体传导特征.在  $300 \sim 700K$  温度范围内, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物的电导率在  $4.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4 S/m$  之间变化,这比 Tang 等人<sup>[18]</sup>报道的  $2.0 \times 10^4 \sim 9.0 \times 10^4 S/m$  要小,而比 Sales 等人<sup>[9]</sup>报道的 n 型  $CeFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  在  $300 \sim 700K$  温度范围内,电导率的变化范围在  $1.7 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4 S/m$  之间要大.这主要是由 Ce 的掺杂量引起的,当 Ce 的掺杂量为 1 时,大大降低了  $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$  化合物的空穴浓度,从而导致电导率出现大幅度降低.

图 3 所示为 Ce 填充分数及温度对  $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  化合物 Seebeck 系数的影响.从图中可以看出,Seebeck 系数随 Ce 填充量的增加而增加,随温度的升高先增加后降低,在 700K 附近达到最大值. Seebeck 系数的上述变化规律与载流子浓度和载流子种类有关,即随载流子浓度的增加而降低,随载流子有效质量  $m^*$  的增加而增加.在本实验中, $Ce_{0.42}Fe_{1.44}Co_{2.56}Sb_{12.51}$  显示最大 Seebeck 系数,其最大值在 650K 左右达到  $185 \mu V/K$ .

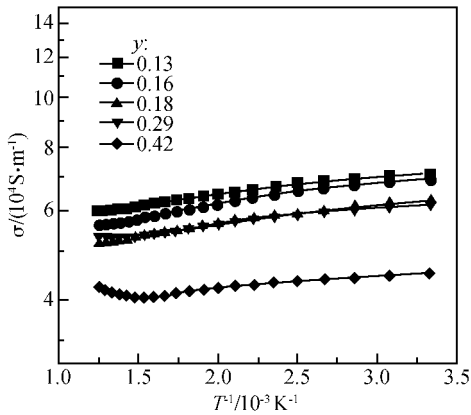


图 2  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  的电导率与 Ce 填充量及温度的关系  
Fig.2 Dependence of electrical conductivity for p-type  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  compounds on Ce filling fraction and temperature

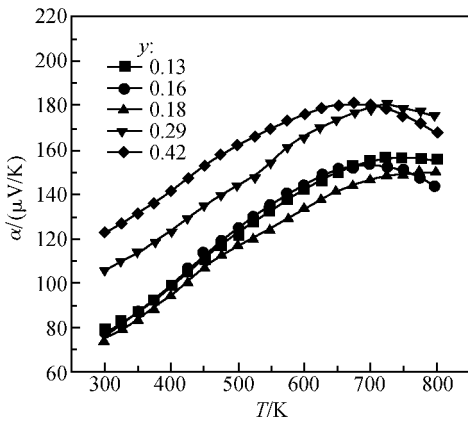


图 3  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  的塞贝克系数与 Ce 填充量及温度的关系  
Fig.3 Dependence of Seebeck coefficient for p-type  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  compounds on Ce filling fraction and temperature

### 3.3 $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ 化合物的热性能

关于材料的热导率可由下式表示：

$$\kappa = \kappa_{\text{lattice}} + \kappa_{\text{carrier}} \quad (1)$$

即热导率是由声子部分  $\kappa_{\text{lattice}}$  (即晶格热导率) 和载流子部分  $\kappa_{\text{carrier}}$  (即载流子热导率) 组成的。 $\kappa_{\text{carrier}}$  可根据 Wiede mann-Franz 法则估算，

$$\kappa_{\text{carrier}} = L\sigma T \quad (2)$$

其中  $L$  是 Lorenz 数； $\sigma$  是电导率； $T$  是绝对温度。Lorenz 数取文献值<sup>[6]</sup>  $2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 。晶格热导率由实测的热导率减去载流子热导率获得，图 4 给出了  $\kappa$  与 Ce 填充量及温度的关系。如图所示，在室温下，当 Ce 填充量小于 0.29 时， $\kappa_1$  随 Ce 填充分数的增加而减小；当填充分数大于 0.29 时有增加的趋势；在 Ce 填充分数为 0.29 时  $\kappa_1$  获得最小值。而在高温时， $\kappa_1$  则随着温度的升高而增大。其载流子热导

率是随着温度线性增加。以上结果说明，当方钴矿的 Sb 二十面体空洞被部分填充时，产生的扰动对声子的散射作用最强。这与 Nolas 等人<sup>[10]</sup> 在研究 La 的填充分数对  $La_x Co_4(Sb, Sn)_{12}$  化合物的晶格热导率的影响时获得的结论是一致的。

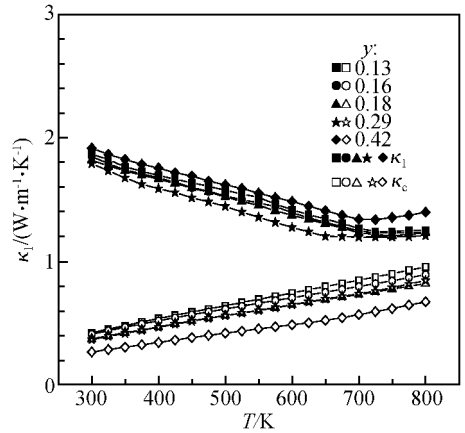


图 4  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  的热导率与 Ce 填充量及温度的关系  
Fig.4 Dependence of thermal conductivity (including lattice thermal conductivity and carrier thermal conductivity) for  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  compounds on Ce filling fraction and temperature

### 3.4 无量纲热电性能指数 ZT

图 5 给出了  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  化合物的无量纲热电性能指数  $ZT$  与填充量  $y$  及温度的关系。 $ZT$  值是根据实测的电导率  $\sigma$ 、Seebeck 系数  $\alpha$  和热导率  $\kappa$ ，按  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  计算得到。所有样品的优值都随温度的升高先增大后减小，在 700K 附近获得最大值。在本研究中，对于  $Ce_{0.29} Fe_{1.41} Co_{2.59} Sb_{12.32}$  试样，在 725K 时得到最大无量纲热电性能指数 0.65。

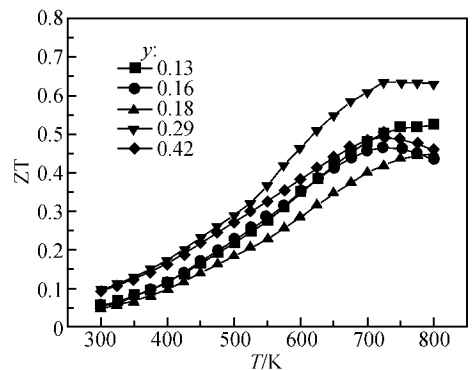


图 5  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  的热电优值与 Ce 填充量及温度的关系  
Fig.5 Dependence of ZT for p-type  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  compounds on Ce filling fraction and temperature

## 4 结 论

本研究用高温熔融-退火扩散法在  $y = 0 \sim 0.42$  范围内合成了富钴组成的方钴矿化合物  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ , 并系统研究了其热电传输性能.

所有样品的霍尔系数均为正值, 故  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  均表现为 p 型传导. 载流子浓度和电导率随 Ce 填充量的增加而减小. Seebeck 系数随 Ce 填充量的增加而增加, 随温度的升高而先增加后降低, 在 700K 附近达到峰值. 当 Ce 的填充分数大约为 0.29 时,  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  化合物的晶格热导率达到最小值, 这说明, 当方钴矿的 Sb 二十面体空洞被部分填充时, 由于扰动作用而对声子产生的散射最强. 对于  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  化合物, 获取最大 ZT 值的成分为  $Ce_{0.29} Fe_{1.41} Co_{2.59} Sb_{12.32}$ , 其值在 725K 达到 0.65.

## 参 考 文 献

- [1] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, 413(10): 597
- [2] Morelli D T, Meisner G P. Low temperature properties of the filled skutterudite  $CeFe_4Sb_{12}$ . *J Appl Phys*, 1995, 77(8): 3777
- [3] Fleurial J P, Caillat T, Borshchevsky A. Skutterudite, an update. *Proc 16th Inter Conf on Thermoelectrics IEEE, Piscataway, USA*, 1997; 1
- [4] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, et al. Thermoelectric properties of  $CoSb_3$  and related alloys. *J Appl Phys*, 1995, 78: 1013
- [5] Anno H, Hatada K, Shimizu H, et al. Structural and electronic transport properties of polycrystalline p-type  $CoSb_3$ . *J Appl Phys*, 1998, 83: 5720
- [6] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, et al. Filled skutterudite antimonides; electron crystals and phonon glasses. *Phys Rev B*, 1997, 56: 15081
- [7] Morelli D T, Meisner G P, Chen Baoxing, et al. Cerium filling and doping of cobalt triantimonide. *Phys Rev B*, 1997, 56: 7376
- [8] Keppens V, Mandrus D, Sales B C, et al. Localized vibration-
- al modes in metallic solids. *Nature*, 1998, 395: 876
- [9] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides; a new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, 272: 1325
- [10] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Phys Rev B*, 1998, 58(1): 164
- [11] Meisner G P, Morelli D T, Hu S, et al. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites; solid solutions of fully filled and unfilled end members. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 3551
- [12] Chen B X, Xu J H, Uher C, et al. Low-temperature transport properties of the filled skutterudites  $CeFe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ . *Phys Rev B*, 1997, 55: 1476
- [13] Singh D J, Mazin I I. Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites. *Phys Rev B*, 1997, 56: R1650
- [14] Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D. Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites. *Phys Rev B*, 2000, 61: 2475
- [15] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Synthesis and thermoelectric properties of p-type barium-filled skutterudite  $Ba_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ . *J Mater Res*, 2002, 17: 2953
- [16] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich  $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ . *J Mater Res*, 2001, 16: 837
- [17] Chen L D, Tang X F, Goto T, et al. Synthesis of filled skutterudite compounds:  $Ba_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ . *J Mater Res*, 2000, 15: 2276
- [18] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Solid state reaction synthesis of filled skutterudite compounds ( $Ce$  or  $Y$ ) $_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$  and the effect of filling atoms  $Ce$  or  $Y$  on lattice thermal conductivity. *Science In China Series B-Chemistry*, 2000, 43: 306
- [19] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Effect of Ce filling fraction on thermoelectric transport properties of p-type  $Ce_y Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$ . *Acta Physica Sinica*, 2000, 49: 2460 (in Chinese) [唐新峰, 陈立东, 后藤孝, 等. Ce 填充分数对 p 型  $Ce_y Fe_{1.5} Co_{2.5} Sb_{12}$  化合物热电传输特性的影响. *物理学报*, 2000, 49: 2460]
- [20] Tang X F, Chen L D, Wang J, et al. Effects of filling atoms Ba, Ce, Y and substituting atoms Fe, Ni on lattice thermal conductivity of  $R_y M_x Co_{4-x} Sb_{12}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 394: 259
- [21] Tang X F, Zhang Q J, Chen L D, et al. Synthesis and thermoelectric properties of p-type and n-type-filled skutterudite  $R_y M_x Co_{4-x} Sb_{12}$  ( $R$ : Ce, Ba, Y;  $M$ : Fe, Ni). *J Appl Phys*, 2005, 97: 093712

# Thermoelectric Properties of p-Type Rare-Earth Element Cerium-Filled Skutterudite $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ \*

Wang Kun, Tang Xinfeng<sup>†</sup>, and Zhang Qingjie

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

**Abstract:** Cobalt-rich filled skutterudite compounds  $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  ( $y = 0 \sim 0.42$ ) are synthesized using the melting-diffusion method. The structure and thermoelectric properties of the compounds are investigated. Results indicate that the lattice constants increase linearly with the Ce filling fraction. Hall coefficient is positive. Hole concentration and electrical conductivity decreased as the Ce filling fraction increases. Seebeck coefficient increase with the Ce filling fraction. The lattice thermal conductivity reached the minimum value when the Ce filling fraction was about 0.29, indicating that the effect of Ce rattling on phonon scattering is the strongest as Sb-dodecahedron partial voids are filled by Ce. A maximum ZT value of 0.65 is obtained for  $\text{Ce}_{0.29}\text{Fe}_{1.41}\text{Co}_{2.59}\text{Sb}_{12.32}$  at 725K.

**Key words:** p-type skutterudite; synthesis; thermoelectric properties

**PACC:** 8120; 7215; 6590

**Article ID:** 0253-4177(2006)06-1021-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No.50372409) and the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China(No.50310353)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: tangxf@mail.whut.edu.cn

Received 27 October 2005, revised manuscript received 17 February 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics