

文章编号: 1000-324X(2006)02-0392-05

Ni 掺杂对 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 热电转换性能的影响

赵雪盈^{1,2}, 史 迅^{1,2}, 陈立东¹, 唐新峰³

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 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: 采用熔融法合成了 Skutterudite 化合物 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$, 并研究了 Ni 掺杂对该化合物的高温热电性能的影响. 实验结果表明: 由于 Ni 向 Skutterudite 结构中提供电子, 导致化合物的载流子浓度和电导率随 Ni 置换量的增加而增加, Seebeck 系数为负值, Seebeck 系数的峰值温度随 Ni 置换量的增加向高温方向移动; Ni 置换引入了电子-声子散射, 导致晶格热导率降低. 对于 Skutterudite 化合物 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$, 得到的最大热电性能指数 ZT 约为 0.55.

关 键 词: Ni 掺杂; Skutterudite; 热电性能

中图分类号: O 482, TN 37 **文献标识码:** A

1 引言

热电转换技术是利用半导体材料的赛贝克 (Seebeck) 效应和帕耳帖 (Peltier) 效应进行热能与电能相互转化的技术. 热电转换装置具有结构简单、可靠性高、寿命长、无污染、无噪音等优点, 主要应用于电子元件的局部冷却或高精度控温和深空探测等领域的特殊电源. 热电装置的转换效率主要由材料的性能决定, 通常用无量纲热电优值 (ZT) 来表示热电材料的性能, 即 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中, α 为赛贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 高性能的热电材料必须具有较高的电传输性能和较低的热导率^[1~4].

Skutterudite 结构化合物的分子通式为 MX_3 ($M = \text{Co}$ 、 Rh 或 Ir , $X = \text{P}$ 、 As 或 Sb), 具有体心立方晶体结构, 单位晶胞中含有 8 个 MX_3 分子式, 计 32 个原子, 每个晶胞中含有两个较大的空隙. 由于该化合物具有较大的载流子迁移率, 较高的电导率, 因此, 近十年来, 作为一种新型中温区热电发电材料引起世界各国研究者的极大关注. 但是, 该化合物的热导率较大 (室温下大约是 Bi_2Te_3 的 4~6 倍)^[4~6], 为降低热导率, 可以在空隙中填充稀土或碱土金属^[5~7] 或制备纳米结构化合物^[8], 也可以固溶其他元素 (Fe 、 Ni 、 Pd 、 Pt 等) 形成三元合金固溶体. 文献 [9~12] 报道了 Co 基 Skutterudite 化合物固溶 Fe 后由于引入点缺陷散射使晶格热导率大大降低, 得到了 ZT 值为 0.5 的良好 P 型热电材料. 目前关于 Ni 掺杂的 Co 基 Skutterudite 化合物的报道主要是研究其低温性能及散射机理^[12~14], 关于高温热电性

收稿日期: 2005-04-28, 收到修改稿日期: 2005-06-28

基金项目: 杰出青年科学基金 (50325208); 国家自然科学基金 (50272077); 武汉工业大学材料复合新技术重点实验室开放基金 (50310353)

作者简介: 赵雪盈 (1974-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 陈立东. E-mail: cld@mail.sic.ac.cn.

能的报道很少. 本文系统研究了 Ni 掺杂对 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 的高温热电转换性能的影响.

2 实验

起始原材料采用高纯度 Co(99.99%, 粉末), Ni(光谱纯, 粉末), Sb(99.9999%, 粒状), 原料按化学式 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ ($x=0\sim0.2$) 称重 (因 Sb 具有很高的蒸汽压, 所以 Sb 过量 1mass%), 封装入石英管中, 在 1080°C 熔融 24h 后淬火, 随后在 757°C 退火 5 天, 为了得到均匀的材料, 退火后所得到的材料粉碎、冷压成块体后, 再在 757°C 退火 5 天, 最后进行 SPS 烧结获得块体材料, 烧结温度和时间分别为 575°C 和 15min.

合成的粉末及烧结体的相组成用粉末 X 射线衍射方法 ($\text{CuK}\alpha$)(Rigaku RINT2000) 确定. 电导率 (σ) 采用直流四端子法在 Ar 气氛下测定. 赛贝克系数 (α) 通过测量给定温差下 ($0 \leq \Delta T \leq 2^\circ\text{C}$) 产生的热电势得到. 热扩散系数采用激光脉冲法 (NETZSCH LFA427) 在 Ar 气氛下测定, 热导率 (κ) 根据公式: $\kappa = \rho\lambda C_p$ (其中 ρ 为材料的密度, λ 为热扩散系数, C_p 为热容) 计算得到. 所有测量都在室温至 850K 的温度范围内进行. 室温载流子浓度和载流子迁移率采用 Van de Pauw 方法测试.

3 结果和讨论

图 1 是所制备化合物的 X 射线衍射结果, 从图中可以看出, 所制备样品除含有少量 Sb 杂质相外, 均得到了 Skutterudite 相; $x=0.2$ 的样品中还含有少量 NiSb 杂质相, 说明 Ni 的固溶极限低于 5% ($x=0.2$). 表 1 所示是各样品的室温载流子浓度和载流子迁移率. 从表中可以看出, 掺入 Ni 后, 材料由空穴导电变为电子导电, 并且载流子浓度随着 Ni 掺杂量的增加而增加. 由于电子的有效质量大于空穴的有效质量^[14], 故电子载流子迁移率远远小于空穴载流子迁移率; 并且随 Ni 掺杂量的增加, 由于载流子浓度的增加, 使得载流子迁移率进一步降低.

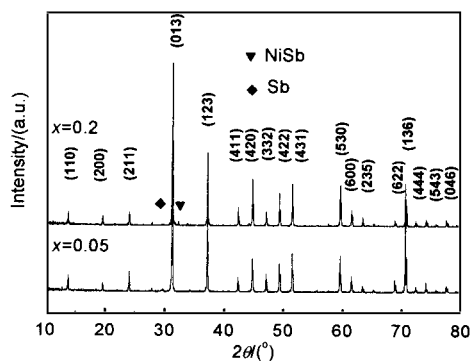


图 1 合成化合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

Impurity phase is pointed out by the marks

The (hkl) numbers of CoSb_3 skutterudite phase are indicated

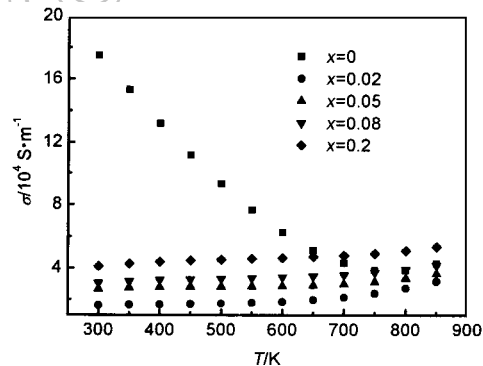


图 2 各样品电导率与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

$\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率与 Ni 的置换量及温度的关系如图 2 所示, 对于 Ni 掺杂的样品, 随着 Ni 掺杂量的增加电导率增加; 随温度的升高电导率增加, 呈半导体导电特征. 室温下, CoSb_3 具有较高的载流子迁移率 (表 1), 所以电导率比较高, 随着温度的升高电导率大大降低, 此结果与文献报道的具有近似载流子浓度的 CoSb_3 的电导率与温度的关系类似^[15]. 由于 NiSb 杂质相具有非常高的电导率^[16], 故 Ni 掺杂量为 0.2 的试样的载流子浓度异常增加, 电导率增加.

表 1 各试样的室温载流子浓度和载流子迁移率

Table 1 Carrier concentration and carrier mobility of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ at room temperature

Samples	Carrier mobility/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Carrier concentration/ 10^{19}cm^{-3}
$\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1.07×10^3	+1.02
$\text{Co}_{3.98}\text{Ni}_{0.02}\text{Sb}_{12}$	90	-1.02
$\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$	32	-4.5
$\text{Co}_{3.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{12}$	22	-8.03
$\text{Co}_{3.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$	14	-14.7

$\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数与 Ni 置换量及温度的关系如图 3 所示, Ni 置换 Co 后, 赛贝克系数由正值变为负值, 证明化合物由 P 型半导体变为 N 型半导体, 与表 1 中 Hall 效应的测试结果一致; 并且赛贝克系数随 Ni 置换量的增加而降低. 其原因是 Ni 的最外层比 Co 多一个电子, 掺入 Ni 后, 它向 Skutterudite 结构中提供电子, 从而改变了载流子浓度及导电本质. 赛贝克系数的峰值温度随 Ni 掺杂量的增加向高温方向偏移, 这也是由载流子浓度的增加引起的. 根据文献 [14] 报道, P 型 CoSb_3 的空穴有效质量仅为 $0.175m_e$ (m_e 为自由电子质量), 少量 Ni 置换 Co 后, 即变为 N 型半导体, 其电子有效质量为空穴有效质量的 30 倍. 因此, $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物均具有比较大的赛贝克系数.

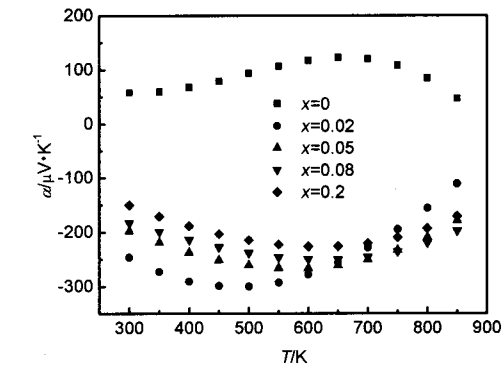


图 3 各样品赛贝克系数与温度的关系
Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

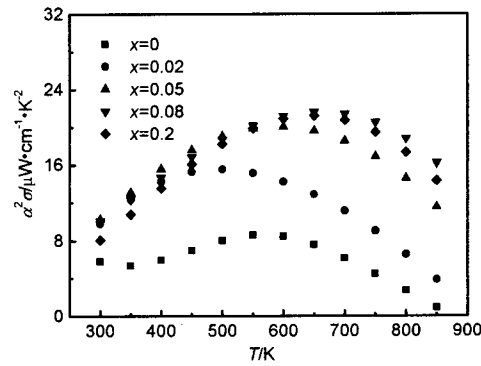


图 4 各样品功率因子与温度的关系
Fig. 4 Temperature dependence of power factor of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

$\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的功率因子与 Ni 置换量及温度的关系如图 4 所示, 掺入 Ni 后, $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的功率因子明显增大, 并且随 Ni 掺杂量的增加而增加 ($x=0.2$ 样品除外), 随温度的升高而增加, 在某一温度达到最大值, 随后降低. 对于 $\text{Co}_{3.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{12}$ 样品, 在 650K 得到的最大功率因子约为 $22\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

图 5 是 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率与 Ni 置换量及温度的关系图. 材料的热导率 κ 由晶格热导率 (κ_L) 和电子热导率 (κ_E) 两部分组成, 即 $\kappa = \kappa_L + \kappa_E$. 其中, 电子热导率根据 Wiedemann-Franz 法则 $\kappa_E = LT\sigma$ (L 是 Lorenz 常数, $L=2.44 \times 10^{-8}/\text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$, σ 是电导率, T 是绝对温度) 计算得出, 根据实际测定的热导率减去电子热导率所得到的 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率如图 6 所示. Ni 置换 Co 后, 试样的热导率和晶格热导率均低于 CoSb_3 化合物的热导率, 尤其在室温更为明显; 当 Ni 掺杂量 < 0.08 时, 随着 Ni 掺杂量的增加, 热导率和晶格热导率都进一步降低. 由于 NiSb 化合物具有非常高的热导率^[16], 故 Ni 掺杂量为 0.2 的试样的热导率有所提高. 由于 Ni 与 Co 的质量差很小, Ni 掺杂引起的质量起落散

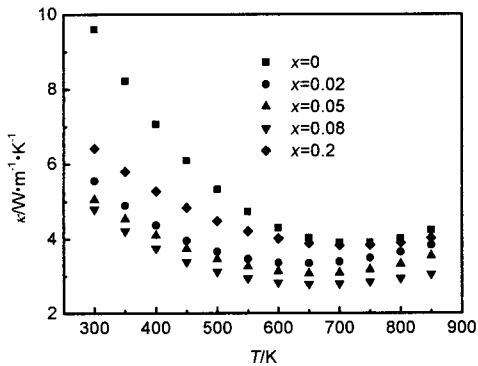


图 5 各样品热导率与温度的关系

Fig. 5 Temperature dependence of thermal conductivity of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

射小. Yang Jihui 等^[14]认为, Ni 置换 Co 后, 在 Skutterudite 晶体结构中引入了电子-声子相互作用, 由此引起的电子-声子散射有效阻碍了声子传输, 降低了晶格热导率.

根据实际测得的电导率、赛贝克系数和热导率, 计算得到试样的热电性能指数 ZT 值如图 7 所示. 对所有样品, ZT 值随着温度的升高而增大, 在某一温度达到最大值, 随后降低. Ni 的掺入有利于 ZT 值的提高, 且在 $x \leq 0.08$ 的范围内随着 Ni 含量的增加其值也增加; 对于 $\text{Co}_{3.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{12}$ 试样, 在 750K 时, 得到了约为 0.55 的最大热电性能指数.

4 结论

采用熔融法合成了 Co 基 Skutterudite 化合物 $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ ($x=0 \sim 0.2$), 探讨了 Ni 对该化合物的高温热电性能的影响. 由于 Ni 向 Skutterudite 结构中提供电子, 导致材料的载流子浓度随 Ni 置换量的增加而增加, 因此, 电导率随 Ni 掺杂量的增加而增加, 赛贝克系数的绝对值随之降低, 赛贝克系数的峰值温度随 Ni 置换量的增加向高温方向移动. Ni 掺杂引入了

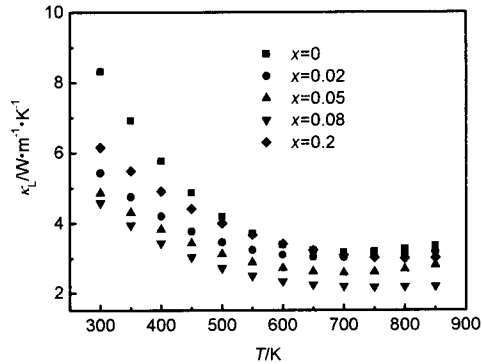


图 6 各样品晶格热导率与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence of lattice thermal conductivity of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

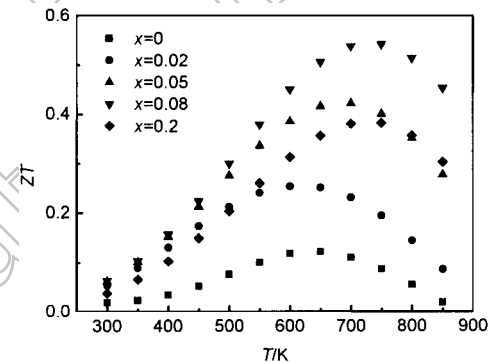


图 7 各样品 ZT 值与温度的关系

Fig. 7 Temperature dependence of ZT of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

电子-声子散射, 导致晶格热导率降低. 成分为 $\text{Co}_{3.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{12}$ 的样品的最大 ZT 在 750K 时可达 0.55.

参考文献

- [1] 刘 宏, 王继杨. 功能材料, 2000, **31** (2): 116–118.
- [2] 朱 文, 杨君友, 崔 昆, 等. 材料科学与工程, 2002, **20** (4): 585–588.
- [3] 胡淑红, 朱铁军, 赵新兵, 等. 功能材料, 2001, **32** (2): 113–114.
- [4] 刘 宏, 王继杨, 张承乾, 等. 高技术通讯, 2001, (5): 104–107.
- [5] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*, 1996, **272** (31): 1325–1328.
- [6] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (23): 15081–15089.
- [7] 唐新峰, 陈立东, 後腾孝, 等. 物理学报, 2001, **50** (8): 1560–1565.
- [8] Bertini Luca, Stiewe Christian, Toprak Muhammet, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (1): 438–447.
- [9] 唐新峰, 陈立东, 後腾孝, 等. 物理学报, 2000, **49** (6): 1120–1123.
- [10] Yang J, Meisner G P, Morelli D T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, **63** (1): 014410-1-11.
- [11] Katsuyama S, Shichijo Y, Lto M, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **84** (12): 6708–6712.
- [12] Anno H, Akai K, Nagao J, *et al.* *Proc. Int. Conf. Thermoelectr.* (20th), 2001. 101–104.
- [13] Dyck J S, Chen W, Yang J, *et al.* *Proc. Int. Conf. Thermoelectr.* (20th), 2001. 65–68.
- [14] Yang J, Morelli D T, Meisner G P, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, **65** (9): 094115-1-5.
- [15] Caillat T, Borshchevsky A, Fleurial J P. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80** (8): 4442–4449.
- [16] Katsuyama S, Watanabe M, Kuroki M, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (5): 2758–2764.

Influence of Ni Doping on the Thermoelectric Properties of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$

ZHAO Xue-Ying^{1,2}, SHI Xun^{1,2}, CHEN Li-Dong¹, TANG Xin-Feng³

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Skutterudite compound $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ was synthesized by the melting method and its thermal and electrical properties were measured in the temperature range of 300~850K. The carrier concentration and electrical conductivity increase with increasing Ni content substituting for Co. The absolute value of Seebeck coefficient decreases and T_{opt} of Seebeck coefficient shifts to a higher temperature with the increase of Ni content. These different transport behaviors in the samples are ascribed to the introduction of extra electrons to the Skutterudite structure by Ni substitution. The lattice thermal conductivity of $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ is significantly depressed as compared to that of CoSb_3 by introducing extra electron-phonon scattering mode. The maximum ZT value obtained for $\text{Co}_{3.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{12}$ at 750K is about 0.55.

Key words Ni doping; skutterudite; thermoelectric transport properties