

文章编号: 1000-324X(2007)05-0869-04

Te 掺杂方钴矿 CoSb_3 的溶剂热合成及电学性能

糜建立, 赵新兵, 朱铁军, 曹高劭

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 以 CoCl_2 , SbCl_3 和 Te 粉为原料, NaBH_4 为还原剂, 用溶剂热方法合成了 Te 掺杂方钴矿 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) 纳米粉末. 研究发现, Te 含量较高的样品 ($x \geq 0.2$) 有明显的 CoTe_2 等杂相存在. $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 合成粉末的粒径大小在 40nm 左右, 热压后晶粒发生长大, 平均晶粒尺寸约为 300nm. 电学性能测试表明 Te 掺杂方钴矿 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的导电类型为 n 型, Seebeck 系数的绝对值随着 Te 含量的增加而变小, 电导率随着 Te 含量的增加而增大. 在测试温度范围内, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 具有最高的功率因子, 在 773K 温度下达到 $2.3 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

关键词: 方钴矿; 溶剂热合成; Te 掺杂 CoSb_3 ; 热电材料

中图分类号: O 482, TN 37 **文献标识码:** A

Solvothermal Synthesis and Electrical Transport Properties of Te-doped CoSb_3 Skutterudites

MI Jian-Li, ZHAO Xin-Bing, ZHU Tie-Jun, CAO Gao-Shao

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nanosized Te-doped skutterudites $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) were prepared by a solvothermal method using CoCl_2 , SbCl_3 and pure telluride powder as precursors and NaBH_4 as reductant. It is found that trace of other impurity phases such as CoTe_2 are coexisted for $x \geq 0.2$. The size of synthesized $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ powders is about 40nm, and the grains are grown up to an average size of about 300nm after hot-pressing. Transport properties measurements indicate that the Te-doped $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ have n-type conduction. As the Te fraction increases, the values of electrical conductivity increase, while the absolute Seebeck coefficient values decrease. A maximum power factor of $2.3 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ is obtained at 773K for $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$.

Key words: skutterudite; solvothermal synthesis; Te-doped CoSb_3 ; thermoelectric materials

1 引言

方钴矿材料作为最有应用前景的新型热电材料之一引起了人们的极大关注^[1-5]. 这类材料具有立方结构, 空间群为 $Im\bar{3}$, 每个晶胞由 4 个 X ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 原子形成的 6 个平行四边形环在金属原子 M ($M = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir) 组成的简单立方亚晶格的 8 个亚晶胞内沿 (100), (010) 或 (001) 方向排布, 剩下 2 个亚晶胞没有磷族原子环排布而形成空洞, 可以引入稀土金属原子形成填充方钴矿化合物^[6]. 二元方钴矿化合物具有较大的 Seebeck 系数和较高的电导率, 然而其相对较高的热导率导致了它低的热电性

能, 限制了它在热电领域的实际应用^[7]. 已有研究表明, 通过掺杂^[8-10], 形成同构固溶体化合物^[11], 合成“声子玻璃-电子晶体”型填充化合物^[4]等方法, 能够显著降低方钴矿材料的热导率, 从而提高其热电性能.

CoSb_3 是一种典型的二元方钴矿化合物. 通过半金属原子 Se、Te 等取代 CoSb_3 中的 Sb 原子, 可以影响 CoSb_3 的电子结构, 增加载流子浓度, 提高电导率, 同时少量掺杂原子能够增加声子散射, 降低材料的晶格热导率, 从而改善 CoSb_3 的热电性能^[8]. 制备纳米结构的材料, 可望进一步增加其声

收稿日期: 2006-09-10, 收到修改稿日期: 2006-10-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50471039); 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室课题 (SKL200508SIC)

作者简介: 糜建立 (1981-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 赵新兵, 教授. E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

子散射,降低热导率. 理论研究表明^[12],由于纳米材料对声子的散射要比对载流子的散射更强,由纳米结构引起的高晶界密度能够显著降低材料的热导率. Zheng 等^[13]认为当块体热电材料的晶粒尺寸低于 500 nm 时,随着晶粒尺寸的减小,热导率将大大降低. 因此制备纳米材料对提高材料的热电性能有显著影响.

目前主要采用熔融-退火法^[14]和固相反应合成^[15]制备多晶方钴矿材料. 放电等离子体烧结技术 (SPS) 近来在方钴矿材料制备中也有应用^[9]. 利用低温合成方法可以制备得到纳米尺寸的方钴矿材料. Toprak 等人利用热化学分解和氢气还原前驱体的化学合成方法制备了平均尺寸在几百纳米的方钴矿材料 CoSb_3 ^[16], Liu 等用水热法合成了纳米结构的方钴矿材料 $\text{NaFe}_4\text{P}_{12}$ ^[17], 余等报道用高能球磨方法获得了纳米尺寸的 CoSb_3 ^[18]. 我们在以前的研究中用溶剂热方法合成了纳米结构的 CoSb_3 ^[19]和 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_3$ ^[20]. 这里我们用类似方法合成了 Te 掺杂的 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 化合物,并将溶剂热制备得到的粉末进行热压,对其物相、形貌和不同 Te 含量对 CoSb_3 电学性能的影响作了对比研究.

2 实验

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 SbCl_3 (分析纯) 和 Te (99.999%) 粉按 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) 的化学计量比称量后放入有石英内衬的高压反应釜 (WDF-0.25L 型), 加入溶剂无水乙醇至容器容量的 85%, 加入足够的还原剂 NaBH_4 后立刻密封反应釜. 将反应釜升温至 523K 保温 72h, 然后自然冷却至室温, 反应产物经过过滤, 依次用去离子水和乙醇反复清洗数次后, 所得粉末在 353K 下干燥 5h.

为测试材料的性能, 将溶剂热合成的粉末在 773K、50MPa 下真空热压 30min. 热压得到的样品为直径 $\phi 16\text{mm} \times (1 \sim 2)\text{mm}$ 的圆片, 从圆片上切割出 $12\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的长方形状体用来进行电学性能测试.

用 Rigaku-D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射 (XRD) 仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=1.5406\text{\AA}$) 对 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 粉末样和热压样进行物相分析. 用 FEI Sirion 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析了粉末和块体样的微观形貌. 由计算机控制的电学性能测试仪对样品的电导率和 Seebeck 系数进行同时测量.

3 结果和讨论

在我们以前的工作中, 以 CoCl_2 和 SbCl_3 为原

料, NaBH_4 为还原剂, 乙醇为溶剂, 用溶剂热方法合成了单相的 CoSb_3 ^[19]. 这里我们采用相似方法合成 Te 掺杂方钴矿 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$). 图 1 是 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 合成粉末的 XRD 谱线, 可以发现其主要相为 skutterudite 相, 有微量 CoTe_2 和 CoSb_2 相的存在, CoSb_3 的衍射峰与 JCPDS 83-0055 标准谱线基本重合, 尖而强的衍射峰说明反应产物具有良好的结晶.

为测试样品的性能, 将溶剂热制备的粉末进行热压, 热压温度为 773K, 远比溶剂热反应温度 523K 要高, 热压过程对合成产物相组成、晶粒大小等都会有进一步的影响, 从而影响材料的性能. 图 2 显示了不同组成 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 热压样的 XRD 图谱. 发现热压后所有产物 XRD 图谱的主要衍射峰都可以检索为 skutterudite 结构. Te 含量较低的样品得到单一的 skutterudite 相; Te 含量增加到 $x=0.2$ 时, 可以看到有微量的 CoTe_2 相的出现; 当 Te 含量高达 $x=0.4$ 时, 可以发现 CoTe_2 , SbTe 等多种不纯相的存在, 并且含量较高. Wojciechowski 等人^[8]提出 Te 在 CoSb_3 中的固溶极限为 1.5at%. 所以 Te 含量较高的样品, 过量的 Te 将发生偏析, 生成其他化合物, 不再取代 CoSb_3 中的 Sb 原子. 对于低 Te 含量样品, 其性能的影响主要是由 Te 原子取代 Sb 原子引起, 而对于高 Te 含量样品, 其性能也受 CoTe_2 等其它相影响.

图 3 给出了名义成分为 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 样品的 FESEM 照片, 其中 (a) 为溶剂热合成粉末形貌, (b) 为热压样的断面形貌. 从 FESEM 照片可以看出, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 溶剂热合成粉末颗粒尺寸非常均匀, 粒径在 40nm 左右. 经过热压以后样品的晶粒长大明显, 晶粒大小从 100 到 400nm 不等, 平均尺寸约为 300 nm 左右. 其他组分样品的 FESEM 照片

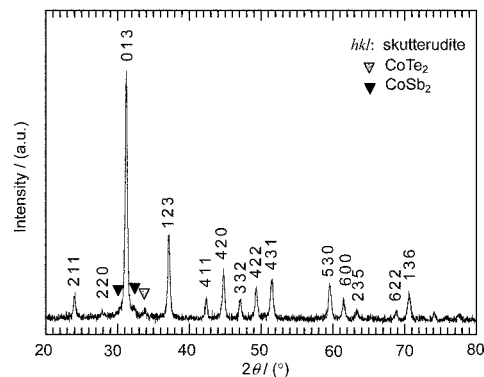


图 1 溶剂热制备名义成分为 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of solvothermally synthesized powders of the nominal composition $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$

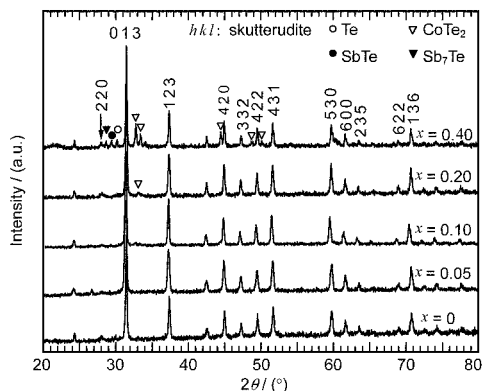


图 2 不同 Te 含量热压样 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the hot-pressed samples $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ with different Te contents

和 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 的结果相近. 测量密度发现所有组分的热压样的密度为 CoSb_3 理论密度的 85%~89%.

热电性能用无量纲优值 ZT 来衡量, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 、 σ 和 κ 分别是 Seebeck 系数、电导率和热导率, T 为绝对温度, $\alpha^2 \sigma$ 也被称为热电功率因子. 图 4 为不同 Te 含量 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品的 Seebeck 系数 α 随温度变化的关系图. 所有样品具有负的 Seebeck 系数, 表明 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 具有 n 型导电特征, 随着 Te 含量的增加, Seebeck 系数的绝对值呈下降趋势, 未掺杂 CoSb_3 具有最大的 Seebeck 系数绝对值, 在 540K 时达 $230 \times 10^{-6} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. 随着 Te 含量的增多, 样品的 α 值达到最值点的温度向高温方向移动. 通过理论推导^[21], 得到 n 型半导体的 Seebeck 系数值 α 可以表示为:

$$\alpha = -k_0 / e [2 + (E_c - E_F) / k_0 T] \quad (1)$$

式中 k_0 为玻耳兹曼常量, e 为电子电量, E_c 为导带底能量, E_F 为费米能级, T 为绝对温度. 公式 (1) 可以用来定性解释实验所测到的 Seebeck 系数随温度及 Te 含量的变化关系. 一方面随着温度的升高, 费米能级 E_F 从杂质能级附近向禁带中线附近移动, 离导带底的距离变大, 在一定温度范围内, E_c 和 E_F 的差值与 T 的比值增大, 从而 α 的绝对值增大. 当温度继续升高, E_F 趋于一极限值, 即禁带中线的能量值, 这时材料达到本征激发阶段, 空穴浓度增加很快, 导致 α 开始减小. 由于杂质浓度越高, 费米能级达到稳定值的温度越高, 所以随着 Te 含量的增多, 样品的 α 值达到最值点的温度向高温方向移动. 另一方面, 掺杂浓度越高, 费米能级越向导带底靠近, E_c 和 E_F 的差值变小, 从而 α 的绝对值越小.

图 5 显示了 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的电导率 (σ) 随温度变化的关系曲线图, 其中右上角为 $x=0.1$ 样品电导率曲线的局部放大图. 除 $x=0.05$ 的样品, 其他样品

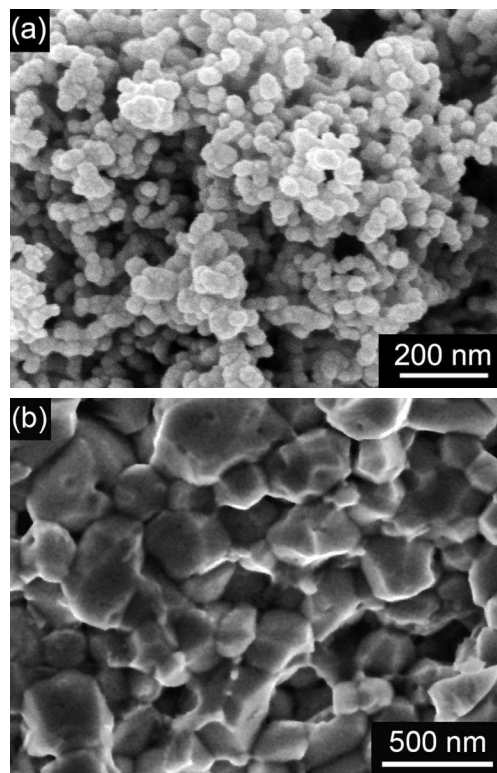


图 3 名义成分为 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 样品的 FESEM 照片
Fig. 3 FESEM images of the nominal composition $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$

(a) The solvothermally synthesized powders; (b) The section of hot-pressed disk

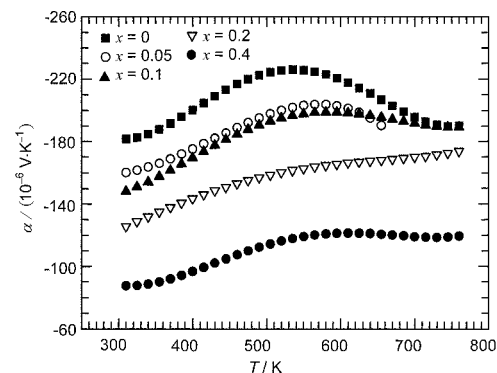


图 4 不同 Te 含量样品 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的 Seebeck 系数 (α) 随温度变化的关系图

Fig. 4 Seebeck coefficient (α) as a function of temperature for $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$

测量了从室温到 773K 温度范围内的电导率. 从图中可以看出随着 Te 含量的增加, 导带中的载流子浓度升高, 电导率增加, 从约 3×10^4 增加到 $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右. Te 掺杂样品 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的电导率在高温时都随温度的升高而升高, 这是半导体材料的典型特征, 表明所有样品具有半导体性质. 开始阶段, 样品 $\text{CoSb}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 和 $\text{CoSb}_{2.6}\text{Te}_{0.4}$ 的电导率 σ 随温度的升高而下降, 这一过程杂质基本已经电离, 而晶格振动对载流子的散射是主要因素, 所以

引起电导率随温度升高而下降. 随着温度的进一步升高, 材料的本征激发变得显著, 大量本征载流子的产生超过了晶格振动对电导率的影响. 图中标出了 $\text{CoSb}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 和 $\text{CoSb}_{2.6}\text{Te}_{0.4}$ 的电导率极小值出现的温度, 可以看到随着 Te 含量的增加 α 的极小值点向高温方向移动, 这是因为杂质浓度越高, 本征激发的温度也越高.

各种材料的功率因子如图 6 所示. 与 CoSb_3 相比, $\text{CoSb}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 和 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 的功率因子有显著提高, 尤其是在较高的温度下提高更明显, 电学性能有明显的改善. $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 具有最高功率因子, 在 773K 达到 $2.3 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. 通过改进热压工艺, 或采用 SPS 技术, 有望控制材料的晶粒大小, 使其具有合适的晶粒尺寸, 对声子和载流子的选择性散射达到一个较优的比值, 在保持优良电学性能的前提下进一步降低其热导率, 从而改善其热电性能.

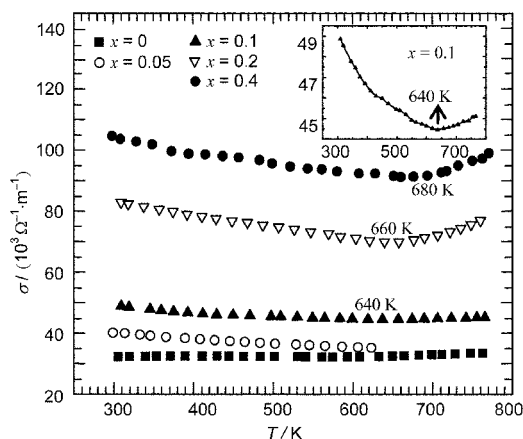


图 5 不同 Te 含量 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的电导率 (σ) 随温度变化的关系曲线图

Fig. 5 Electrical conductivity (σ) as a function of temperature for $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$

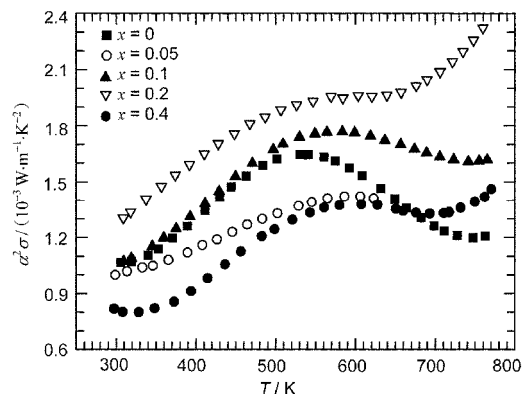


图 6 计算所得不同 Te 含量 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 的功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 随温度变化的关系曲线

Fig. 6 Calculated power factor ($\alpha^2\sigma$) as a function of temperature for $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$

4 结论

用溶剂热方法合成了 Te 掺杂方钴矿 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) 纳米粉末. Te 含量较高的样品 ($x \geq 0.2$), 有微量 CoTe_2 等不纯相的存在. 电学性能测试表明 Te 掺杂方钴矿 $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 具有负的 Seebeck 系数值, 其导电类型为 n 型, 随着 Te 含量的增加, 由于费米能级位置的变化, Seebeck 系数的绝对值变小. 电导率随着 Te 含量的增加而增大. $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 具有最高功率因子, 在 773K 时达到 $2.3 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

参考文献

- [1] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*, 1996, **272** (5266): 1325–1327.
- [2] Tritt T M. *Science*, 1999, **283** (5403): 804–805.
- [3] Lamberton G A Jr, Tedstrom R H, Tritt T M, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (11): 113715.
- [4] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (23): 15081–15089.
- [5] Shi X, Zhang W, Chen L D, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95** (18): 185503.
- [6] Jung D, Whangbo M H, Alvarez S. *Inorg. Chem.*, 1990, **29** (12): 2252–2255.
- [7] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78** (2): 1013–1018.
- [8] Wojciechowski K T, Tobola J, Leszczyński J. *J. Alloys Compd.*, 2003, **361**: 19–27.
- [9] Li X Y, Chen L D, Fan J F, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (8): 083702.
- [10] 赵雪盈, 史迅, 陈立东, 等 (Zhao Xue-Ying, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 392–396.
- [11] Caillat T, Kulleck J, Borshchevsky A. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (11): 8419–8426.
- [12] Sharp J W, Goldsmid H J. Proc. 18th Inter. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, 2000. 709–712.
- [13] Zheng X J, Zhu L L, Zhou Y H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87** (24): 242101.
- [14] Li L X, Liu H, Wang J Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **347**: 373–377.
- [15] Anno H, Hatada K, Shimizu H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (10): 5270–5276.
- [16] Toprak M S, Stiewe C, Platzek D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2004 **14** (12): 1189–1196.
- [17] Liu H, Wang J, Hu X, et al. *J. Alloys and compd.*, 2002 **334**: 313–316.
- [18] 余柏林, 唐新峰, 祁琼, 等, 物理学报, 2004, **53** (9): 3130–3135.
- [19] Mi J L, Zhao X B, Zhu T J, et al. *J. Alloys Compd.*, 2006, **417**: 269–272.
- [20] Mi J L, Zhao X B, Zhu T J, et al. *J. Alloys Compd.*, 2005, **399**: 260–263.
- [21] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 第 4 版, 北京: 国防工业出版社, 1997. 292.