文章编号：1000-5773(2009)02-0087-04

高压合成 La 填充型 $CoSb_3$ 方钴矿热电材料及其电输运性能*

姜一平[1,2]，贾晓鹏[1]，马红安[1]，宿太超[1]，董 楠[1]，邓 乐[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 北华大学物理学院，吉林吉林 132013)

摘要：采用高温高压手段，在压力 3.5 GPa、温度 900 K 的条件下，成功合成出 La 填充型方钴矿热电材料 $La_xCo_4Sb_{12}$($0<x\leqslant 1.0$)，系统地研究了样品的晶体结构和电输运性能随填充分数 x 的变化关系。研究结果表明：在最大填充分数 x 为 0～1.0 的范围内，随着 La 填充分数的增加，样品的晶胞常数稍有增大，晶体结构仍为典型的方钴矿结构，没有 La 杂质相出现。室温下样品的电输运性能测试结果表明：La 填充型方钴矿为 p 型半导体；样品的电阻率和 Seebeck 系数随 La 含量的增加均呈现出先增加后逐渐降低的趋势；当填充分数 x 为 0.3 时，样品的 Seebeck 系数和电阻率均达到了最大值；功率因子在 $x=0.5$ 时达到了最大值。

关键词：La；方钴矿；高温高压；热电材料
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

热电材料是一种能够实现电能与热能之间直接转换的功能材料。由于其具有结构简单、无噪声、无污染等优点，因此具有广阔的应用前景[1-2]。然而，传统热电材料的转换效率低，使得热电材料的应用受到了很大的限制。衡量热电转换效率的物理量是无量纲品质因子 ZT，$ZT=S^2T/(\rho\kappa)$，式中：S 为 Seebeck 系数，ρ 为材料的电阻率，κ 为材料的热导率(由晶格热导率和电子热导率构成)。材料的电学特性由功率因子 P 决定，$P=S^2/\rho$。

1995 年，Slack 提出了“电子晶体-声子玻璃”的概念，即材料具有晶体的导电性能，同时又像玻璃一样具有很大的声子散射[3]。方钴矿是立方结构，空间群为 $Im3$，通常每个晶胞含有 32 个原子[4]。方钴矿具有较大的载流子迁移率、较高的电导率和 Seebeck 系数。而填充型方钴矿具有“电子晶体-声子玻璃”的特点。许多研究都集中在降低方钴矿的晶格热导率，主要方法是形成填充型方钴矿。填充型方钴矿化合物是由 Jeisch 和 Braun 于 1977 年发现的，化学式为 RM_4X_{12}。填充式 $CoSb_3$ 化合物是在 Skutteridute结构中，Sb 原子组成的二十面体空洞里填充其它原子或化合物[5-6]。

形成填充型方钴矿材料具有一个最大的优点，就是与二元方钴矿相比，填充型方钴矿化合物能够有效降低晶格热导率，大概能达到二元方钴矿的 1/10 或 1/20，使得填充型方钴矿具有较高的热电性值[7]。对于给定的方钴矿体系，较小的填充率能够导致声子热导率更大程度地降低。在方钴矿中填入其它原子，形成填充型方钴矿材料。填充原子能够调节掺杂浓度，在保持较高 Seebeck 系数的同时能够

* **收稿日期**：2008-07-14；**修回日期**：2008-10-15
基金项目：国家自然科学基金(50731006，50801030)；吉林大学 985 工程研究生创新基金(20080219)
作者简介：姜一平(1978－)，女，博士研究生，主要从事热电材料的高压合成研究.
通讯作者：马红安(1974－)，男，博士，教授，主要从事超硬和功能材料的高压合成研究. E-mail：maha@jlu.edu.cn

改善电导率，同时填充原子在晶格内的振动能够增强晶格对声子的散射，从而降低材料的热导率[4]。

高温高压方法在制备填充型方钴矿化合物方面具有独特的优势，它可有效地提高填充分数。本研究采用高温高压方法[8-9]制备不同填充比的 La 填充型方钴矿热电材料。在最大填充分数 x 为 0～1.0 的范围内，重点研究了不同填充分数对样品晶体结构和电输运性能的影响。

2 实 验

将纯度为 99.9% 的 La、Co 和 Sb 粉按 x ∶ 4 ∶ 12 的化学配比在氩气保护下充分混合后，粉压成 ∅10 mm×4 mm 的圆柱体。组装完成后，在国产六面顶液压机 SPD6X1200T 上，高温高压处理 30 min 后，淬冷到室温，合成压力和温度分别为 3.5 GPa 和 900 K。合成压力标定由 Bi、Ba、Tl 的压致相变点校正曲线获得，温度由 K 型热电偶测得。

高压合成的样品经表面抛光后，用 X 射线衍射法(XRD)进行物相分析，所用仪器为 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪，Cu 靶 12 kV。Seebeck 系数(S)的测量是在样品的两端产生 2～3 ℃的温度梯度，同时测量温差电动势 E，计算出样品的 Seebeck 系数。电阻率的测量采用四探针技术，进行多次测量取平均值。所有的测量都是在室温常压下进行的。

3 结果和讨论

$La_xCo_4Sb_{12}$ 样品的 XRD 谱如图 1 所示。从图中可以看出，随着方钴矿中 La 添加量的增加，XRD 谱中的不纯相 Sb 逐渐消失。$La_xCo_4Sb_{12}$ 具有 $CoSb_3$ 立方结构，与常压下的 $CoSb_3$ 衍射图谱吻合。衍射峰的位置随着 La 添加量的增加出现了一定程度的偏移，表明样品的晶格常数发生了变化。

样品的晶格常数随 La 填充分数 x 的变化关系如图 2 所示。从图中可以看出，随着 La 填充量的增加，晶格常数逐渐增加。晶格常数的增加说明 La 被有效地填充到 $CoSb_3$ 中。这一结果与 Yoond 等人的实验结果一致[10]。

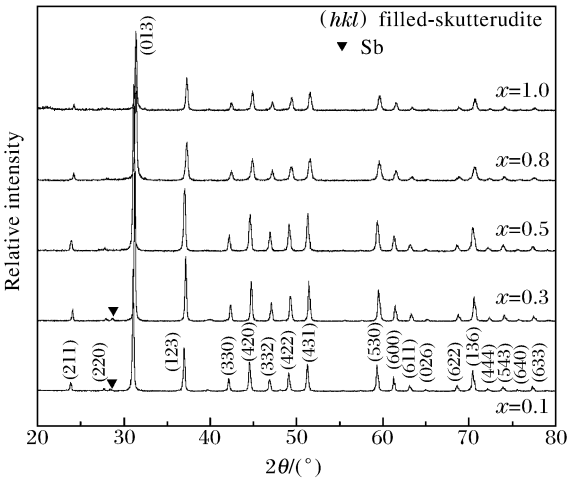


图 1 不同 La 填充量的 $CoSb_3$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD of La-filled $CoSb_3$ with different filling fraction

在高温高压下制得的 $La_xCo_4Sb_{12}$ 样品的 Seebeck 系数随 La 添加量的变化关系如图 3 所示。从图中可以看出，样品的 Seebeck 系数随着 La 添加量的增加呈交替增减，且均为正值。由此可见，高压下合成的 $La_xCo_4Sb_{12}$ 样品均为 p 型半导体。Seebeck 系数在 x=0.3 时达到最大值 116.5 μV/K；随后，Seebeck 系数随着 La 添加量的增加迅速降低；在 x=0.8时，Seebeck 系数达到最小值 62.0 μV/K。Seebeck 系数的上述变化规律与载流子的浓度和载流子的种类及迁移率有关。随着 La 添加量的增加，样品中载流子的浓度、种类和迁移率将发生变化，从而改变 $La_xCo_4Sb_{12}$ 样品的 Seebeck 系数。下述随 La 添加量的增加，样品电阻率的变化规律也进一步证实了 La 的填充对样品电学性能的影响。有关此方面更详细的研究，我们随后将结合其它填充元素，借助霍尔系数、载流子浓度及迁移率的测试分析，进行系统地报道。

高压下制得的 $La_xCo_4Sb_{12}$ 样品的电阻率与 La 添加量 x 的变化关系如图 4 所示。与 Seebeck 系数相似，随着 La 填充分数 x 的增加，$La_xCo_4Sb_{12}$ 的电阻率首先会上升，这是因为 La^{3+} 向结构中提供电子，中和了其中的部分空穴，使 $La_xCo_4Sb_{12}$ 化合物中的空穴浓度降低；在 x=0.3 时，电阻率达到最大；随后下降，在 x=0.8 时，电阻率达到最小值；随后，电阻率又有轻微增加。Seebeck 系数与电阻率呈现不规则的变化规律，可能是因为La的加入使$CoSb_3$的电子结构发生了变化以及不纯相Sb杂相对样

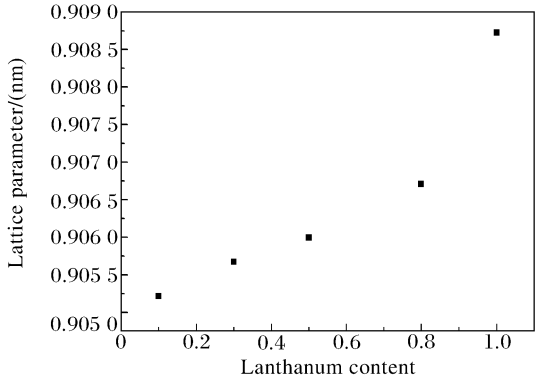


图 2　$La_xCo_4Sb_{12}$样品的晶格常数随 La 填充量 x 的变化关系

Fig. 2　Lattice parameter as a function of La content x for the La-filled $CoSb_3$

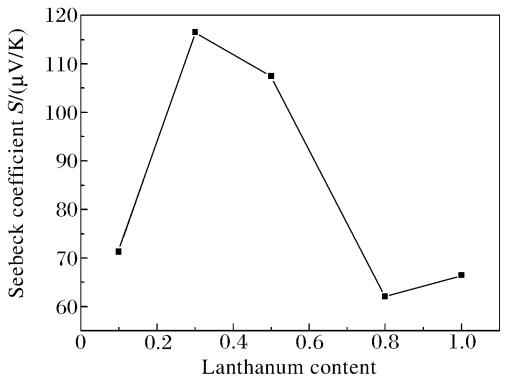


图 3　样品的 Seebeck 系数随 La 填充量 x 的变化关系

Fig. 3　The dependence of Seebeck coefficient of samples on La filling content x

品电阻率产生的影响。Godwal 将这种在半导体中出现的由压力或合金化诱导的电阻率和 Seebeck 系数的非连续变化解释为电子拓扑效应。在压力或合金化的作用下,物质的态密度发生 van Hove 奇异性质转变,该物质的能带极值将越过费米能级,导致该物质的费米面发生拓扑转变,同时伴随着电子拓扑转变 (Electronic Topology Transition,ETT)[11-12]。

由测得的样品电阻率和 Seebeck 系数的数据,通过计算得到了常温下不同 La 填充量的 $CoSb_3$ 样品的功率因子。图 5 为 $La_xCo_4Sb_{12}$功率因子与 La 添加量的关系图。从图中可以看出,当 La 的填充量 $x \leqslant 0.5$时,$CoSb_3$ 的功率因子随 La 填充量 x 的增加迅速上升;当 La 的填充量 $x > 0.5$ 时,$CoSb_3$ 的功率因子随 La 填充量 x 的增加急剧下降;当 $x = 0.5$ 时,$CoSb_3$ 的功率因子达到最大值 5.16 $\mu W/(cm \cdot K^2)$。另外,通过在 Skutterudite 结构中填充 La 原子,对晶格振动产生扰动,从而有效地降低热导率。Nolas[6] 等人研究了 La 的填充分数对 $La_xCo_4(Sb,Sn)_{12}$化合物的晶格热导率的影响,结果表明: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。因此,高温高压合成 La 填充型方钴矿也应该具有较高的品质因子。

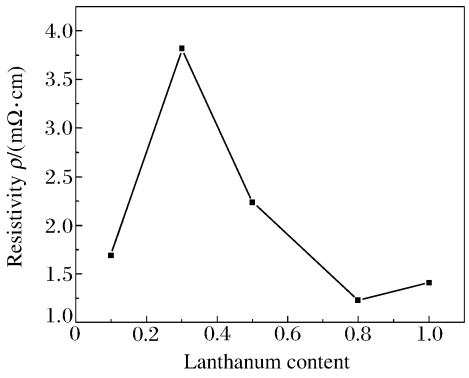


图 4　样品的电阻率随 La 填充量 x 的变化关系

Fig. 4　The dependence of electrical resistivity of samples on La filling content x

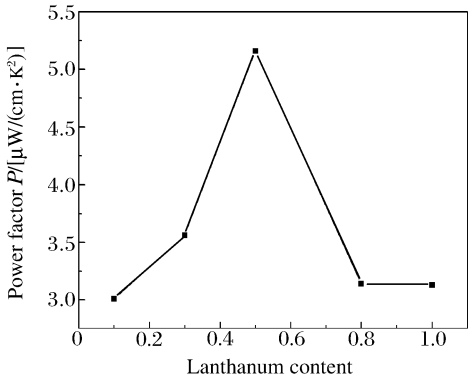


图 5　样品的功率因子随 La 填充量 x 的变化关系

Fig. 5　The dependence of power factor of samples on La filling content x

4　结　论

本研究采用高压合成方法成功地制备了高填充率的 La 填充型方钴矿 $La_xCo_4Sb_{12}$,最高填充量达到 $x=1.0$。研究了不同 La 填充量的方钴矿样品在室温下的电输运特性。在最大填充分数 x 为 0～1.0的范围内,随着 La 填充分数的增加,样品的晶胞常数稍有增大,晶体结构仍为典型的方钴矿结构,没有 La 杂质相出现。研究结果表明:高压合成方法制备的 La 填充型化合物 $La_xCo_4Sb_{12}$($0 < x \leqslant 1.0$)

为 p 型半导体;随稀土元素 La 原子在 $CoSb_3$ 笼式结构中的填充,其电阻率和 Seebeck 系数均呈现出先增加后逐渐降低的趋势;当 La 填充量为 0.5 时,样品的功率因子达最大值 5.16 $\mu W/(cm \cdot K^2)$。

References:

[1] Sales B C. Thermoelectric Materials-Smaller Is Cooler [J]. Science,2002,259(5558):1248-1249.

[2] Sales B C,Mandrus D,Williams R K. Filled Skutterudite Antiminides:A New Class of Thermoelectric Materials [J]. Science,1996,272(5266):1325-1328.

[3] Slack G A. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling [A]//Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics [M]. CRC Press,1995:407-440.

[4] Sales B C,Mandrus D,Chakoumakos B C,et al. Filled Skutterudite Antimonides:Electron-Crystals Phonon-Glasses [J]. Phys Rev B,1997,56(23):15081-15089.

[5] Chen B X,Xu J H,Ucher C,et al. Low-Temperature Transport Properties of the Filled Skutterudites $Ce_xFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ [J]. Phys Rev B,1997,55(3):1476-1480.

[6] Nolas G S,Cohn J L,Slack G A. Effect of Partial Void Filling on the Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites [J]. Phys Rev B,1998,58(1):164-170.

[7] Nolas G S,Morelli D T,Tritt T M. Skutterudites:A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications [J]. Annual Review of Matetials Science,1999,29:89-116.

[8] Zhu P W,Imai Y,Isoda Y,et al. Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Prepared by HPHT [J]. Materials Transactions,2004,45(11):3102-3105.

[9] Su T C,Zhu P W,Ma H A,et al. Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Sb_2Te_3 Prepared by High-Pressure and High-Temperature [J]. J Alloys Comp,2006,422(1):328-331.

[10] Gene Y,Heike S,Johnson D C. Calorimetric Study of the Nucleation of $La_xCo_4Sb_{12}$ Prepared from Modulated Elemental Reactants [J]. Thermochimica Acta,2002,388(1-2):151-158.

[11] Itskevich E S,Kashirskay L M,Kraidenov V F. Anomalies in the Low-Temperature Thermoelectric Power of p-Bi_2Te_3 and Te Associated with Topological Electronic Transitions under Pressure [J]. Semiconductors,1997,31(3):276-278.

[12] Polvani D A,Meng J F,Chandra S N V,et al. Large Improvement in Thermoelectric Properties in Pressure Tuned p-Type $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ [J]. Chem Matter,2001,13(6):2068-2071.

High Pressure Synthesis and Electric Transport Properties of La-Filled $CoSb_3$ Skutterudite Thermoelectric Materials

JIANG Yi-Ping[1,2],JIA Xiao-Peng[1],MA Hong-An[1],
SU Tai-Chao[1],DONG Nan[1],DENG Le[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,Changchun* 130012,*China*;
2. *Department of physics,Beihua University,Jilin* 132013,*China*)

Abstract:La-filled skutterudite compounds $La_xCo_4Sb_{12}$ ($0<x\leqslant 1.0$) were successfully synthesized at 3.5 GPa and 900 K. The X-ray diffraction results indicate that all synthesized samples exist as a single phase with a crystal structure of $CoSb_3$. The composition-dependent electric transport properties of La-filled $CoSb_3$ have been studied at room temperature. The lattice parameters of the samples increase gradually with the increasing of La content. No La phase is found in the range of x from 0.1 to 1.0. The La-filled skutterudite is p type semiconductor. The electrical resistivity and Seebeck coefficient increase firstly with the increasing of La content and then decrease. When the La content x is 0.3,the electrical resistivity and Seebeck coefficient both reach the maximum value. The maximum power factor is obtained when the La content x is 0.5.

Key words:La;skutterudite;high temperature and high pressure;thermoelectric material