

包含纳米 CoSb_3 的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基复合材料的合成和热电性能

糜建立, 赵新兵, 朱铁军

(浙江大学材料科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 在块体材料中引入纳米组元构建微纳复合材料是热电研究的一个新方向。本文合成了包含纳米 CoSb_3 的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基复合材料, 系统研究了不同含量的纳米 CoSb_3 对 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料热电性能的影响。将溶剂热合成的 CoSb_3 粉末和熔炼/退火方法合成的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末进行放电等离子体烧结, 制备了包含纳米 CoSb_3 晶粒的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基微纳复合材料。复合材料由小于 100 nm 的细小晶粒和微米级别的粗大晶粒组成。少量纳米晶粒的掺入能够提高材料的 Seebeck 系数。虽然掺入的纳米晶粒为未填充的 CoSb_3 , 但是它们的掺入仍然有效地降低了材料的热导率。微纳复合结构引入了大量晶界, 增强了声子散射, 从而降低了材料的热导率。复合材料的最高 ZT 值达到 0.9, 与基体材料 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 相比增加了 10%。

关键词: 半导体物理学; 热电性能; 溶剂热合成; 微纳复合; 方钴矿

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2008)08-0724-5

Preparation and thermoelectric properties of $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ based nanocomposites with CoSb_3 nano-inclusion

MI Jianli, ZHAO Xinbing, ZHU Tiejun

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Nanocomposites offer a promising approach to incorporate nanostructured constituents to bulk thermoelectric materials. Bulk skutterudite nanocomposites of $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with different contents of CoSb_3 nano-inclusion were prepared by spark plasma sintering. The nanocrystals in the bulk composites are less than 100 nm. The Seebeck coefficient is enhanced by potential barrier scattering with incorporating a small amount of CoSb_3 nanoparticles into the bulk materials, but depressed with further increasing content of the nanoparticle. Though the nano-inclusion is the unfilled CoSb_3 , it is effective in reducing thermal conductivity. The highest figure of merit reaches 0.9 for nanocomposites, about 10% increase compared with the $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ matrix.

Key words: semiconductor physics; thermoelectric properties; solvothermal synthesis; nanocomposite; skutterudite

0 引言

热电材料是一种能够实现电能与热能之间直接相互转换的功能材料。热电材料的性能常用无量纲优值 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。方钴矿化合物作为一种新型的热电材料, 具有很好的应用前景^[1~2]。在方钴矿结构中填入其它原子形成的填充方钴矿材料能够有效降低材料的热导率。Yb 作为方钴矿化合物的填充元素已有广泛地研究。其中 Yb 部分填充的 CoSb_3 化合物被报道具有较好的热电性能^[3]。然而对于大多数填充方钴矿来

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20060335126); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2007CB607502)

作者简介: 糜建立 (1981—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 热电材料

通信联系人: 赵新兵, 博士生导师, 主要研究方向: 热电材料、锂离子材料, E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

说，其热导率与 Bi_2Te_3 基热电材料相比仍然较高。

纳米化能够有效降低材料的热导率，从而提高材料的热电性能^[4]。微纳复合是热电材料研究的一个新方向，对提高材料热电性能具有很好的效果^[5]。在块体材料中引入纳米组元形成微纳复合材料能够制成各种所需形状，具有很好的实用前景，没有低维材料的应用局限。近年来，已有对各种高性能微纳复合材料的报道，如 $\text{Ag}_i\text{Pb}_m\text{Sb}_n\text{Te}_{m+2n}$ 体系中的 AgSb 纳米晶^[6] 和本课题报道的 Bi_2Te_3 微纳复合材料^[7] 等。在微纳复合结构中引入了大量的晶界。一方面，由于晶界对声子的散射比对载流子的散射更强烈，由晶界引起的热导率下降比电导率下降更显著；另一方面，由微纳复合结构引起的量子效应也能提高材料的 Seebeck 系数，所以微纳复合结构能够有效地改善材料的热电性能。

本文中，将溶剂热合成的 CoSb_3 粉末和熔炼/退火方法合成的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末进行放电等离子体烧结，制备了微纳复合材料，系统研究了不同纳米 CoSb_3 含量对 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料热电性能的影响。

1 实验

用于制备微纳复合材料的 CoSb_3 纳米粉和 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 微米粉分别由溶剂热方法和熔炼/退火法合成。以 CoCl_2 和 SbCl_3 为原料， NaBH_4 为还原剂，乙醇为溶剂，通过溶剂热过程制备纳米级别的 CoSb_3 粉末，具体过程见文献 [8]。 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 微米粉以金属单质 Yb (99.99%)， Co (99.9%) 和 Sb (99.5%) 为原料，将原料放入石墨坩埚，再真空封入石英管中，在 1373 K 保温 30 h，再在 973 K 退火 120 h。将真空熔炼/退火方法合成的产物研磨成粉。将上述两种粉末分别命名为 N-CS 和 M-YCS。将 N-CS 和 M-YCS 两种粉末按不同比例混合，用放电等离子体烧结 (SPS) 的方法烧结成块体材料。样品烧结温度为 580°C，以保证不同纳米粉末含量的烧结样品均具有较高的密度，保持压力 40~70 MPa，烧结时间 10 min。将烧结样品命名为 N $_{xx}$ ，其中 N $_{xx}$ 代表纳米粉末在烧结样品中的含量。所有烧结样品的密度比较接近，相对密度为 (95±2)%。

用 Rigaku-D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射 (XRD) 仪， CuK_α 射线， $\lambda=0.15406\text{ nm}$ ，进行物相分析。用 FEI Sirion 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析了材料的微观形貌。用自制电学性能测试仪测量了热压试样的电导率和 Seebeck 系数。由激光脉冲仪 (Netzsch LFA 457) 和热分析仪 (Netzsch DSC 404C) 分别测量了热压试样的热扩散系数 a 和热容 C_p 。热导率由公式 $\kappa=aC_p d$ 计算得到，其中 d 为试样密度。

2 结果和讨论

图 1 (a) 和图 1 (b) 分别是样品 N-CS 和 M-YCS 的粉末 XRD 图谱。如图 1 所示，熔炼/退火方法合成的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末样品 M-YCS 是由结晶完好、纯度较高的方钴矿相组成，而溶剂热合成的 CoSb_3 粉末样品 N-CS 除了主要产物方钴矿相，还有少量金属相 CoSb_2 和 Sb 存在。图 1 (c) 为烧结样品 N10 的 XRD 图谱。可以看出纳米粉末 CoSb_3 中存在的杂质相在烧结过程中得到进一步转化，与基体 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 复合得到纯度较高的方钴矿相材料。

图 2 (a) 是溶剂热方法合成 CoSb_3 粉末形貌的 TEM 照片图。图 2 (b) 是含 10 wt% 纳米粉末的样品 N10 断面形貌的 FESEM 照片图。如图 2 所示，溶剂热合成的 CoSb_3 粉末由均匀细小的颗粒组成，平均颗

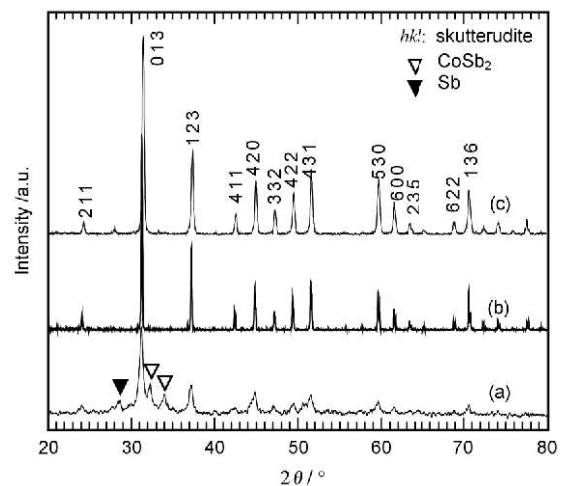


图 1 (a) N-CS、(b) M-YCS 和 (c) N10 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of N-CS (a), M-YCS (b) and N10 (c)

粒尺寸约为 10 nm。由于颗粒非常细小，细小颗粒之间存在团聚现象。如图 2 (b) 所示，N10 烧结样品由细小的纳米晶和较大的微米晶组成，形成微纳复合结构。溶剂热合成的粉末在 SPS 烧结以后发生长大，但晶粒尺寸仍然非常细小，平均晶粒尺寸小于 100 nm。虽然纳米粉末的存在增强了样品致密化的难度，但是可以看出 SPS 烧结的样品致密度非常高，样品中不存在大量的孔隙。其它不同纳米粉末含量的样品具有类似的微纳复合结构。

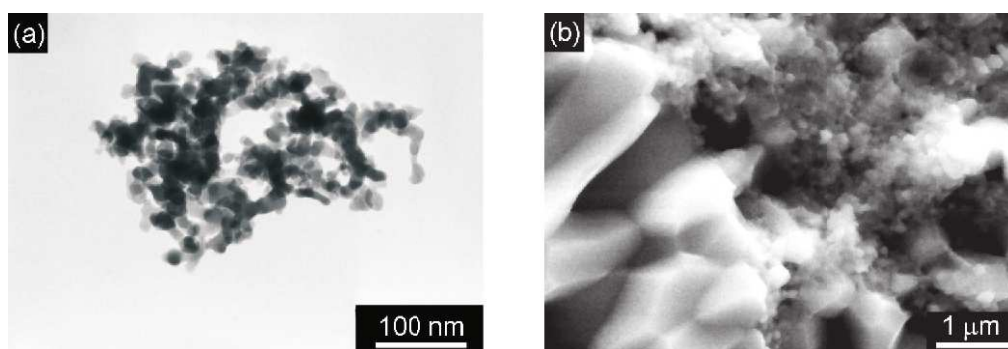


图 2 (a) 溶剂热合成 CoSb_3 粉末形貌的 TEM 照片图；(b) N10 复合样品断面形貌的 FESEM 照片图
Fig. 2 (a) Typical TEM image of solvothermally synthesized CoSb_3 powders;
(b) FESEM image of the fracture surface of N10

图 3 (a) 展示了不同纳米复合材料的 Seebeck 系数 α 随温度变化的关系曲线。在测试温度范围内，所有样品均有负的 α 值，表明所有样品具有 n 型导电特性。Yb 填充原子在 CoSb_3 中作为电子施主，导致 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基体表现为 n 型导电。同时，由于溶剂热合成过程存在其它原子的掺杂，微纳复合样品中掺入的纳米 CoSb_3 也是 n 型的^[8]。如图 3 所示，掺 5wt% 纳米颗粒样品 N05 的 Seebeck 系数得到了明显的改善。复合样品 N05 具有最高的 Seebeck 系数，在 580 K 时达到最大值 $270 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。然而，随着纳米颗粒含量增加，样品 N10 和 N20 的 Seebeck 系数又降低。在纳米 CoSb_3 /微米 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 复合体系中，掺杂纳米 CoSb_3 对材料 Seebeck 系数的影响有两个方面。一方面，纳米化导致材料在晶界处存在更多的缺陷，容易产生势垒散射，并导致势垒散射的增强，从而能够提高材料 Seebeck 系数；另一方面，纳米晶 CoSb_3 本身的性能对材料整体的 Seebeck 系数也有很大的影响。由于纳米晶粒含量较多的样品 N10 和 N20 的 Seebeck 系数要比样品 N05 低，这说明纳米晶本身的性能并不能够增加复合材料的 Seebeck 系数。一般认为，由于填充原子的离化散射，有益于材料 Seebeck 系数的增加。如果载流子浓度相同的情况下，填充化合物具有更高的 Seebeck 系数值。以上分析可以看出，N05 复合材料具有较高的 Seebeck 系数主要归因于纳米化结构导致的势垒散射的增强。然而，当样品含有更多的纳米晶粒时，纳米晶粒本身的性能对复合材料起到更为重要的作用，故而样品 N10 和 N20 的 Seebeck 系数反而较样品 N05 低。在二元方钴矿化合物 CoSb_3 的微纳复合体系中同样发现了类似的现象^[9]。

图 3 (b) 为不同纳米复合材料的电导率 σ 随温度变化的关系曲线。所有样品具有较高的电导率，并且电导率值随着温度的升高而降低，表明在测试温度范围内晶格热振动对载流子的散射是影响电导率的主要因素。可以看出，随着纳米晶粒含量的增加，复合材料的电导率下降。这一方面是因为 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基体具有比纳米晶 CoSb_3 更高的载流子浓度；另一方面，晶界和纳米晶粒对载流子的散射也显著地影响复合体系的电导率。

图 4 给出了各微纳复合材料的热导率 κ 与温度的函数关系曲线。材料的热导率 κ 由声子贡献 κ_{ph} 和载流子 κ_{c} 部分组成，即 $\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{c}}$ 。载流子热导率用 Wiedemann-Franz 公式估算得到， $\kappa_{\text{c}} = L_0 \sigma T$ ，其中 L_0 为洛仑兹常数，取近似值 $2 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ^[10]。声子热导率由总热导率减去载流子热导率得到。计算结果表明，相比载流子部分热导率，各复合材料的声子热导率占总热导率的主要部分。虽然含有较多纳米晶粒的复合样品具有较低的载流子热导率，其总热导率的下降主要取决于声子热导率的

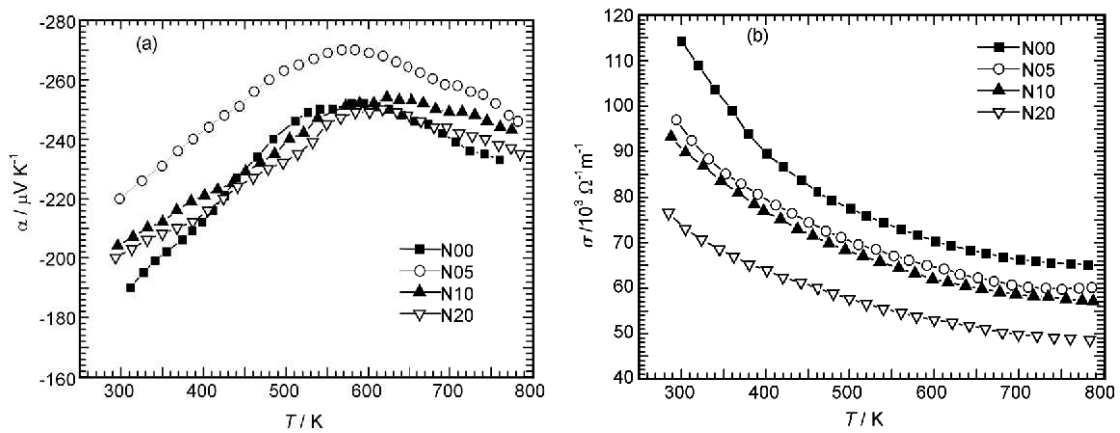


图 3 不同微纳复合样品的 (a) Seebeck 系数 α 和 (b) 电导率 σ 随温度变化关系

Fig. 3 Temperature dependences of (a) Seebeck coefficient α and (b) electrical conductivity σ of the nanocomposites

下降。可以发现，尽管复合材料中所掺入的纳米组元是未填充的 CoSb_3 ，它们的掺入仍然能够有效地降低材料的热导率。这是因为纳米组元的掺入提高了纳米晶粒和晶界对声子的散射。

图 5 是不同纳米复合材料的无量纲热电优值 ZT 随温度的变化关系。纳米复合样品 N05 和 N10 仅有最高的热电优值，分别在 600 K 和 750 K 时达到最大 ZT 值 0.9。与基体材料 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 相比，在 750 K 时，复合材料 N05 和 N10 的 ZT 值增加了约 10%。

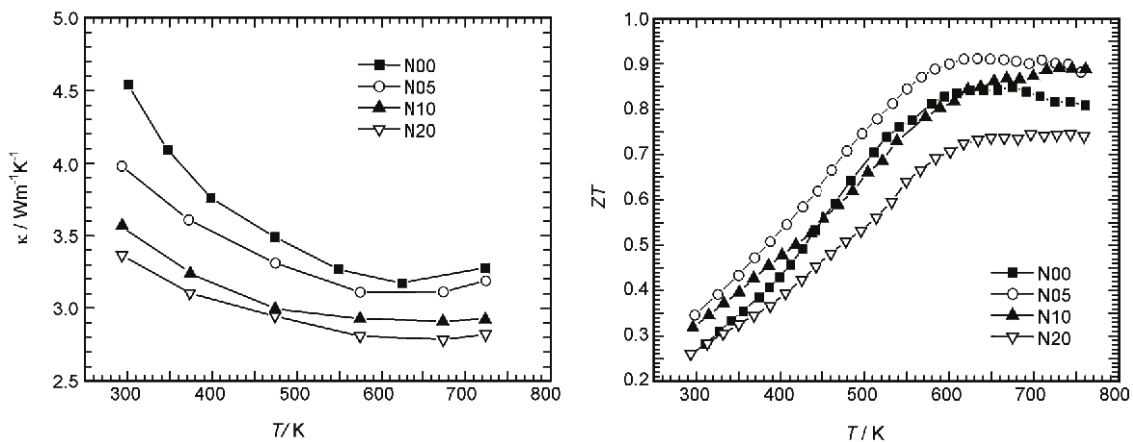


图 4 不同微纳复合材料的热导率 κ 随温度变化关系
Fig. 4 Temperature dependences of thermal conductivity κ of the nanocomposites

图 5 不同微纳复合材料的 ZT 随温度变化关系
Fig. 5 Temperature dependences of ZT of the nanocomposites

3 结论

将溶剂热合成 CoSb_3 粉末和熔炼/退火方法合成的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末进行放电等离子体烧结，制备了包含 CoSb_3 纳米晶粒的 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 基微纳复合材料。复合材料由小于 100 nm 的纳米晶粒和微米级别的粗大晶粒组成。少量纳米晶粒的掺入提高了样品的 Seebeck 系数。虽然掺入的纳米晶粒为未填充的 CoSb_3 ，但它们的掺入仍然有效降低了材料的热导率，从而提高了材料的热电性能。复合材料的最高 ZT 值达到 0.9，与基体材料 $\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 相比增加了 10%。

[参考文献] (References)

- [1] KEPPENS V, MANDRUS D, SALES B C, et al. Localized vibrational modes in metallic solids[J]. *Nature*, 1998, 395(6705): 876~878.
- [2] TANG X F, ZHANG Q J, CHEN L D, et al. Synthesis and thermoelectric properties of p-type and n-type-filled skutterudite $R_yM_xCo_{1-x}Sb_{12}$ (R: Ce, Ba, Y; M: Fe, Ni)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9): 093712.
- [3] NOLAS G S, KAESER M, LITTLETON R T, et al. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(12): 1855~1857.
- [4] HARMAN T C, TAYLOR P J, WALSH M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2229~2232.
- [5] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(8): 1043~1053.
- [6] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J]. *Science*, 2004, 303(5659): 818~821.
- [7] ZHAO X B, JI X H, ZHANG Y H, et al. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6): 062111.
- [8] MI J L, ZHU T J, ZHAO X B, et al. Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound $CoSb_3$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 054314.
- [9] ALBONI P N, JI X, HE J, et al. Synthesis and thermoelectric properties of “nano-engineered” $CoSb_3$ skutterudite materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(7): 711~715.
- [10] SALES B C, MANDRUS D, CHAKOUMAKOS B C, et al. Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses[J]. *Physical Review B*, 1997, 56(23): 15081~15089.