

文章编号:1671-6833(2012)01-0043-03

热电材料 CoSb_3 的高压制备及电学性质研究

朱红玉¹, 宿太超², 常智渊², 李小雷², 李尚升², 胡强², 马红安³, 贾晓鹏^{2,3}

(1. 河南理工大学 物理化学学院, 河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003;

3. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 利用高压方法制备了二元方钴矿结构热电材料 CoSb_3 , 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 研究了 CoSb_3 的物相组成及微观结构, 并对其室温下的电学性质进行了研究. 通过 XRD 测试发现高压方法能够快速 (约 20 min) 制备出单相的 CoSb_3 . SEM 测试显示高压方法制备的样品晶粒细小且致密较高. 室温下电学测试表明: 随合成压力的升高, CoSb_3 的 Seebeck 系数增大, 电导率减小.

关键词: 高压; 热电材料; CoSb_3 ; Seebeck 系数; 电导率

中图分类号: O521

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.01.0011

0 引言

热电材料可被用来制作温差发电机和热电制冷装置, 这些热电器件具有结构简单、无运动部件、无污染、工作性能稳定等优点^[1]. 目前热电材料已成为国际材料研究的热点课题之一. 热电器件的性能主要由热电材料的无量纲品质因子 ZT 值表征, $ZT = T\sigma S^2/\kappa$, 其中 T 为绝对温度; σ 为材料的电导率; S 为 Seebeck 系数; κ 为热导率. 高性能热电材料需要较高的电导率, 较大的 Seebeck 系数及较小的热导率.

方钴矿材料 CoSb_3 是一种比较有应用前景的热电材料. 二元化合物 CoSb_3 具有较大的载流子迁移率、较大的电导率和适中的 Seebeck 系数, 但是它的热导率也较大. 可以在其晶胞的空隙中填充稀土及碱土金属, 通过填充原子的扰动增加声子的散射, 从而有效降低热导率. 填充型 CoSb_3 也被称为“电子的晶体, 声子的玻璃”^[2].

目前很多方法被应用于制备 CoSb_3 , 如熔融退火法、固相反应法、溶剂热技术等^[3-5]. 但这些方法制备 CoSb_3 热电材料的周期都比较大, 例如常用的熔融退火方法需要长时间 (100 h) 的退火

才能合成单相的 CoSb_3 ^[3]. 同其它制备材料方法相比, 高压方法具有制备材料迅速, 能够有效阻止相偏析等优点^[6]. 2000 年 Takizawa 首次以固相反应法合成的 CoSb_3 以 Sn 为原料, 利用高压烧结方法制备了填充率较高且热导率较低的填充型方钴矿热电材料^[7]. 而利用高压方法直接制备 CoSb_3 , 以及合成压力对其输运性质的研究却鲜有报道.

笔者利用高压方法, 以 Co 及 Sb 为原材料直接合成出单相 CoSb_3 , 并对其微观结构及室温下的电学性质进行了测试.

1 试验

1.1 CoSb_3 的高压制备

将粒度为 0.15 mm 的 Co (纯度为 99.9%) 和 Sb (纯度为 99.9%) 按 CoSb_3 化学配比混合均匀后, 粉压成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的圆柱体. 组装完成后, 在国产六面顶液压机 SPD (6 × 1 200) 上高温高压处理 20 min, 压力设定为 2.0 ~ 4.0 GPa, 温度为 900 K. 合成压力标定由铍、钨、钽的压致相变点校正曲线获得, 温度由 K 型热电偶测得.

1.2 样品的性能表征

高压合成的样品经表面抛光后, 在常温下进

收稿日期: 2011-09-01; 修订日期: 2011-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51001042, 50801030); 河南理工大学博士基金资助项目 (B2010-55)

作者简介: 朱红玉 (1980-), 女, 辽宁铁岭人, 河南理工大学助教, 硕士, 主要从事功能材料的制备及计算研究,

Email: zhuhuy@hpu.edu.cn; 通信作者: 宿太超, 河南理工大学讲师, 博士, 主要从事热电材料的高压合成研究, Email: stc@hpu.edu.cn.

行结构分析及电学性能测试. X 射线衍射(XRD)采用日本真空理学 D/MAX-RA 衍射仪(Cu 靶)测试;样品的断面显微结构分析由 JXA-8200 型电子探针测试;密度利用阿基米德方法测试;电导率的测试采用直流四探针技术,进行多次测量并取平均值;Seebeck 系数测试采用自制的 Seebeck 测试装置,将样品两端保持 3~5 K 的温差, K 型热电偶同时测量样品两端的温度及电势差;电动势的测试由计算机辅助完成;Hall 系数及载流子浓度采用范德堡法测得.

2 结果与讨论

图 1 为高压合成 CoSb₃ 的 XRD 图谱. 由图 1 可见高压制备样品的所有主峰及 hkl 值与 ICSD62111 卡片符合很好,未发现 CoSb₂ 等杂相, 这些结果表明高压方法能够快速制备出单相 CoSb₃ 样品.

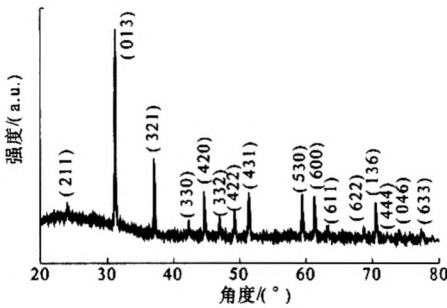


图 1 高压制备 CoSb₃ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of CoSb₃ prepared by high pressure

表 1 为高压制备 CoSb₃ 密度和相对密度. 如表 1 所示, CoSb₃ 的密度随合成压力的升高而增大,相对密度达到理论密度的 96% 以上. 图 2 为高压制备样品的断裂面扫描照片,如图所示样品较为致密,与密度测试结果一致. 样品的晶粒较小,局部晶粒直径在 1 μm 以下.

图 3 为在室温条件下 CoSb₃ 的 Seebeck 系数及电导率与合成压力的关系. 高压合成的 CoSb₃ Seebeck 系数为正值,说明高压合成的 CoSb₃ 样品为 P 型半导体,多数载流子为空穴,这与 Hall 系数测试结果一致(如表 2). 2.0 GPa 压力条件下合成样品的 Seebeck 系数约为 59 μV/K,与 Zhao 等人利用熔融退火方法制备的 CoSb₃ 结果相当^[3]. CoSb₃ 的 Seebeck 系数随着制备压力的升高而增大,Polvani 发现在一定压力范围内 Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te₃ 的 Seebeck 系数同样随着压力的升高而增大^[8],他将这一结果归咎于电子拓扑效应. 在压力的作用下,物质的态密

度发生 Van Hove 奇异性转变,该物质的能带极值越过 Fermi 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^[8].

表 1 高压制备 CoSb₃ 的密度及相对密度
Tab.1 Density and relative density for CoSb₃ prepared by high pressure

压力/GPa	密度/(g·cm ⁻³)	相对密度/%
2.0	7.35	96.2
2.5	7.37	96.5
3.0	7.38	96.6
3.5	7.42	97.3
4.0	7.45	97.5

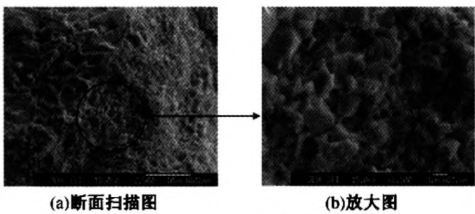


图 2 高压制备 CoSb₃ 的断面扫描照片
Fig.2 SEM images of fraction surface for CoSb₃ prepared by high pressure

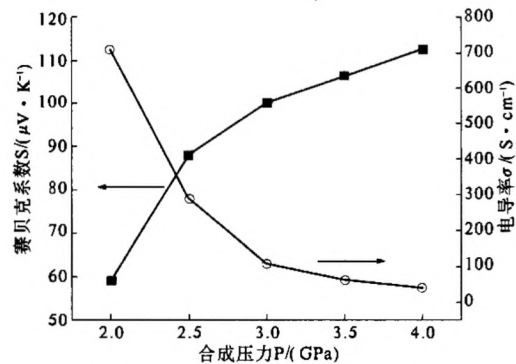


图 3 CoSb₃ 的 Seebeck 系数及电导率随合成压力的变化
Fig 3 Seebeck coefficient and electrical conductivity of CoSb₃ prepared by high pressure

表 2 压制备 CoSb₃ 的霍尔系数及载流子浓度
Tab.2 Hall coefficient and carrier concentration for CoSb₃ prepared by high pressure

压力/GPa	霍尔系数/(cm ³ ·C ⁻¹)	载流子浓度/(10 ¹⁸ cm ⁻³)
2	0.41	15.32
3	1.65	3.78
4	3.05	2.05

CoSb₃ 的电导率随着压力的升高而降低. 这与我们早期报道的 PbTe 及 AgSbTe₂ 的结果刚好相反^[9-10]. 对于半导体材料而言,随着掺杂量的增

加或载流子浓度的升高,其 Seebeck 系数减小,而电导率增大.如表 2 所示 CoSb_3 的载流子浓度在高压的作用下减小,载流子浓度的降低导致了 CoSb_3 的电导率随合成压力的增大而降低.电导率及 Seebeck 系数的结果表明:可以通过改变合成压力能够连续地调制 CoSb_3 的电学输运性质.

4 结论

利用高压方法制备了单相方钴矿材料 CoSb_3 , SEM 测试发现样品较为致密且晶粒细小.随合成压力升高, CoSb_3 的载流子浓度减小, Seebeck 系数增大,电导率减小.这些结果表明高压方法能够快速的制备出 CoSb_3 ,并能够有效地调制 CoSb_3 的电学输运性质.

参考文献:

- [1] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285(5428): 703 - 706.
- [2] SLACK G A, TSOUKALA V G. Some properties of semiconducting IrSb_3 [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 76(3): 1665 - 1671.
- [3] ZHAO Xue-ying, CHEN Li-dong, ZHANG Wen-qing, et al. Synthesis and thermoelectric properties of Sr-filled skutterudite $\text{SrCo}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(5): 053711.
- [4] TANG Xin-feng, CHEN Li-dong, GOTO T, et al. Solid state reaction synthesis of skutterudite compound $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ and thermoelectric properties [J]. Acta Physica Sinica, 2000, 49(6): 1120 - 1123.
- [5] MI Jian-li, ZHU Tie-jun, ZHAO Xin-bing. Nano-structuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb_3 [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(5): 054314.
- [6] BADDING J V. High-Pressure Synthesis, Characterization, and Tuning of Solid State Materials [J]. Annual Review of Materials Science, 1998(28): 631 - 656.
- [7] NOLAS G S, TAKIZAWA H, ENDO T, et al. Thermoelectric properties of Sn-filled skutterudites [J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(1): 52 - 54.
- [8] POLVANI D A, MENG J F, CHANDRA S N V, et al. Large Improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-Type $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ [J]. Chemistry of Material, 2001, 13(6): 2068 - 2071.
- [9] ZHU Pin-wen, IMAI Y, ISODA Y, et al. Electrical transport and thermoelectric properties of PbTe Prepared by HPHT [J]. Materials Transactions, 2004, 45(11): 3102 - 3105.
- [10] SU Tai-chao, JIA Xiao-peng, MA Hon-gan, et al. HPHT synthesis and electrical properties of AgSbTe_2 - Ag_2Te thermoelectric alloys [J]. Materials Letters, 2008, 62(17 - 18): 3269 - 3271.

Preparation and Electrical Properties of Thermoelectric Material CoSb_3 by High-pressure

ZHU Hong-yu¹, SU Tai-chao², CHANG Zhi-yuan², LI Xiao-lei², LI Shang-sheng²,
HU Qiang², MA Hong-an³, JIA Xiao-peng^{2,3}

(1. Institute of Physical and Chemical, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. National Lab of Superhard Materials, Jinlin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Binary skutterudite compound CoSb_3 was prepared with high-pressure method. Single CoSb_3 phase could be obtained rapidly (~ 20 minute) with high pressure method, X-ray diffraction. The measurement of SEM shows that high pressure synthetic sample is polycrystal CoSb_3 with fine grain size. With the increasing of synthetic pressure, the electrical conductivity of CoSb_3 decreases while the Seebeck coefficient increases.

Key words: high pressure; thermoelectric material; CoSb_3 ; Seebeck coefficient; electrical conductivity