

Fe 置换 CoSb₃ 基热电材料的原位反应合成及电性能

张 忻, 张久兴, 路清梅, 刘燕琴

(北京工业大学 材料科学与工程学院 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 以 Co, Sb 和 Fe 粉为原料, 采用放电等离子烧结(SPS)技术在 300~600 °C 温度范围内研究原位反应合成富 Co 基 Skutterudite 化合物 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ (x=0~1.0)的合成条件, 并对化合物的结构、微观形貌及热电性能进行研究。结果表明: 在 x=0~1.0 范围内, 300 °C 时开始生成少量的 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂; 在 400~600 °C 范围内, Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 相为主晶相, 并伴有极少量 Sb 相; 化合物的晶格常数随 Fe 含量的增加而线性增加; 在 600 °C 合成的 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物, 当 Fe 含量小于 0.3 时, 基本上以规则的颗粒和柱状晶生长, 当 Fe 含量 x 大于 0.3 时, 随着 Fe 含量的增加, 颗粒和柱状晶减少, 趋向于弯曲枝状晶生长; Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 的电导率随着 Fe 置换量的增加而增加, Seebeck 系数和功率因子的极值随着 Fe 置换量的增加而向高温方向移动。

关键词: 方钴矿; 置换; 放电等离子烧结; 原位反应

中图分类号: TG 113; TN 304

文献标识码: A

Electrical properties of Fe substituted CoSb₃ based thermoelectric compounds synthesized by in-situ SPS

ZHANG Xin, ZHANG Jiu-xing, LU Qing-mei, LIU Yan-qin

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Co-rich skutterudite compounds of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ (x=0~1.0) were prepared by in-situ spark plasma sintering(SPS) at temperature range from 300 to 600 °C with Co, Sb, Fe powders as raw materials. The synthesis condition, structures, morphologies and electrical properties were investigated. The results reveal that for all samples the skutterudite phase appears at 300 °C, and becomes the main phase with small amounts of Sb in the temperature range from 400 to 600 °C. The lattice constants increase linearly with increasing Fe content. The Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds grow as regular particles and columnar crystals at 600 °C with x≤0.3, but the quantity of both particle and columnar crystals decreases and the compounds tend to grow by incurved branch-shaped crystals with x≥0.3. The electrical conductivity increases with increasing substitution of Fe for Co sites, simultaneously the temperatures at which the highest value of Seebeck coefficient and power factor locate increase with increasing Fe content for Co-rich skutterudite compounds of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂.

Key words: skutterudite compounds; substitution; spark plasma sintering; in-situ SPS

近年来, Skutterudite 结构化合物具有较大的载流子迁移率, 较高的电导率和较大的 Seebeck 系数, 因而, 作为一种新的热电材料引起人们的极大关注^[1-4]。但 CoSb₃ 化合物的热导系数很大, 室温下, 其导热系

数比 Bi₂Te₃ 基合金的导热系数大 7 倍多^[5-6]。因此, 如何大幅度降低 CoSb₃ 化合物的热导率, 已成为提高其热电性能的关键所在。为了降低该材料的热导率, 可以通过显微组织的控制和复合化, 以及固溶其他元素

(Ni, Pb, Pt, 等)形成三元合金固溶体^[7-10]。已有研究者采用固体熔融结合 SPS 的方法研究了 Fe 置换 Co, Ce 或 Y 填充孔位得到 Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物, 其晶格常数随着 Fe 置换量的增加而增大, (Ce, Y)_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 的晶格热导率很地随 Ce 或 Y 填充分数的增加而明显减小^[11]。然而, 目前 CoSb₃ 基化合物通常采用熔炼—破碎—烧结的工艺流程, 融体熔体在冷却过程中易发生包晶反应, 因此, 需要长时间退火处理, 为了得到纯相, 还要进行酸洗等, 使得工艺变得复杂, 这就大大提高了材料的生产周期和制备成本。机械合金(MA)法^[12]虽然以一定程度上缩短粉末制备工艺时间, 但易从混练装置、研磨球等引入杂质, 使得导电特性难以控制等。因此, 从缩短工艺过程, 降低材料制备成本方面考虑, 有待于优化材料的制备工艺过程。

放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)是一种新型的材料制备方法。该方法通过在粉体颗粒间隙通入脉冲电能, 将火花放电瞬间发生的高温等离子(放电等离子)的高热能有效地应用于热扩散和电场扩散, 可以实现快速升温, 短时间内完成烧结致密化, 容易得到均质、致密、高性能的材料^[12-13]。作为填充式 Skutterudite 化合物的一种新的合成方法, 本研究采用 SPS 法替代传统的熔融—退火—热压烧结法和固相反应法, 通过 SPS 原位反应合成多晶 Skutterudite 化合物, 并研究了材料的微观组织和热电传输特性。

1 实验

采用 Co(99.5%, 粉末, 以质量计, 下同), Fe(99.5%, 粉末)和 Sb(99.5%, 粉末)作为起始原料, 并按化学式 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂($x=0\sim 1.0$)称量, 在球磨机中混匀后, 混合粉体装入石墨模具, 在 300~600 °C 温度范围进行 SPS 烧结, 其他的烧结条件是: 真空中, 压力 30 MPa, 升温速度 120~150 °C/min, 保温 5 min。烧结体的相对密度为 92%~96%。

烧结体的相组成用粉末 X 射线衍射法(DMAX-III B 型, Cu K_α 射线, 波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)确定, 晶格常数根据高角度($2\theta=80^\circ\sim 140^\circ$)X 射线衍射结果, 用外推法得到。借助 XRD, SEM/EDS 和 EMPA 等测试手段检测产物的物相组成, 观察材料的微观形貌, 对材料微区成分进行分析。电导率 σ 用标准四端子法(日本 ULVAC ZEM-2)在氩气氛下测定。在温差 ΔT 为 5~10 K 时, 测定试样的温差热电动势 ΔE , 塞贝克系数 α 根据 $\Delta E-\Delta T$ 作图得到的斜率确定。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和结构

图 1 所示为 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 的混合粉经过 SPS 原位合成试样的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 在 300 °C 开始生成 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物, 在 400~600 °C 温度范围内, 试样中主要是 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 相, 并含有极少量的 Sb 相, 没有发现 Fe 及其他 Fe 的化合物相。图 2 所示为在 600 °C, 采用 SPS 原位合成不同 Fe 含量的 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂($x=0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$)化合物的 XRD 谱, 图中标出了 CoSb₃ 基化合物的主要衍射峰的晶面指数, 它们所对应的衍射角与 JCPDS 10-0195 标准给出的二元 CoSb₃ 化合物衍射角基本重合, 说明名义成分为 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂($x\leq 1.0$)的 SPS 原位合成产物也属于立方晶格点阵晶系, Im-3 空间群。从图 2 还可以看出, 各试样的主相均为 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物, 在 Fe 固溶量 $x=0.6, 0.8, 1.0$ 时, 试样的 XRD 谱中出现 Sb 的衍射峰, 而且随着 Fe 置换量的增加, Sb 衍射峰的强度略有增加。关于 SPS 快速合成的原理可作如下解释: SPS 原位合成过程中采用脉冲电流, 脉冲电流一方面可以减小 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 成核势垒来增大成核率, 另一方面, 脉冲电流使得试样内部局部放电^[12-14], 造成局部的温度升高, 从而加快 Co, Sb 和 Fe 的扩散, 促进反应的进行和完全。

图 3 所示为 SPS 原位反应合成 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的晶格常数和 Fe 置换量的关系。从图 3 可以看出,

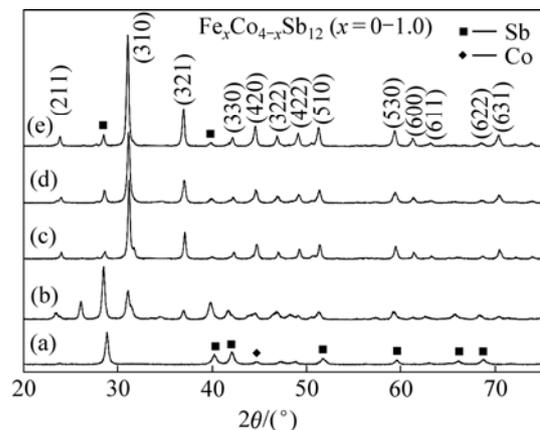


图 1 不同温度下 SPS 原位反应合成 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds by in-situ SPS at different temperatures: (a) Before SPS; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C; (e) 600 °C

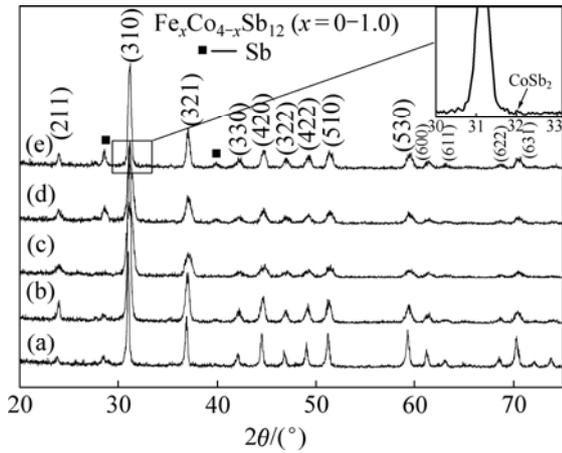


图2 SPS原位反应合成 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的XRD谱
Fig.2 XRD patterns of skutterudite $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ compounds by in-situ SPS: (a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$; (e) $x=1.0$

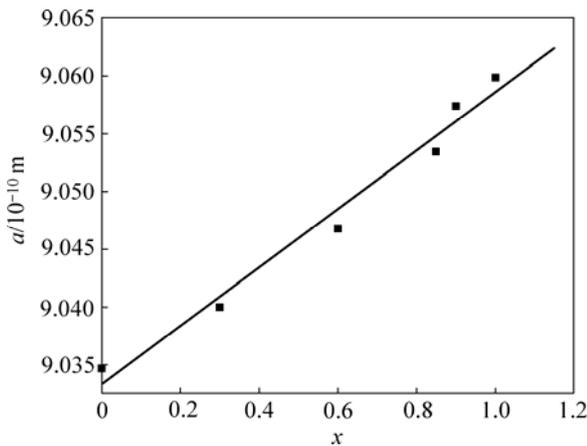


图3 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格常数与Fe置换量的关系图
Fig.3 Effect of Fe substitution lattice parameter for $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ compounds

随着Fe置换量的增加,晶格常数线性增大,晶格常数的增加起因于 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 的离子半径差(Fe^{2+} 的离子半径为0.074 nm, Co^{3+} 离子半径为0.063 nm)。这也间接证明Fe在 $CoSb_3$ 相中主要处于Co原子取代位置。

2.2 显微结构分析

图4所示为SPS原位反应合成不同Fe置换量的 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物试样的纵断面形貌。从图4(a)可以看出, Fe置换量 $x=0$ 时, $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 相主要以颗粒状的等轴晶生长, 当Fe置换量 x 增加到0.3时, $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 相除了颗粒状生长的等轴晶外, 还出现平滑生长的柱状晶。Fe的置换量 x 增加到0.6和1.0时(图4(c)和(d)), 颗粒状生长的等轴晶 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 相明显

减少, 柱状晶相对含量明显增加, 且柱状晶发生弯曲和变细形成“香蕉串状”。在SPS原位反应过程中不同形态的 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 晶体的生长可作如下初步解释: 在SPS原位反应过程中, $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 晶核的生长受动力学和热力学2个方面的因素影响; 在Fe置换量很低时, 晶核生长速度主要受原子扩散影响, 在各个方向上的差异不大, 从而倾向于形成等轴生长的颗粒; 随着Fe置换量的增加, 出现游离态Sb, 并且从抛光断面照片(图5)也可以看出, 基体中存在弥散分布着0.2 μm 左右的细小颗粒(如点A)。表1所示为基体(如B点)以及点A的EDS点成分分析结果。由表1可知, 游离态Sb弥散分布于试样中。Sb弥散分布于 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 基体中, 提高了 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 非均匀形核的几率, 增加了晶核数量。根据Avrami方程^{[4][5]}, 成核率增大将引起晶粒细化, 从而使 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 趋于平行生长而形成枝状组织, 并且枝状组织比例随Fe含量的增加而递增。由于空位、位错、间隙原子等晶体缺陷的存在, 柱状晶表面上原子间的结合力可能存在差异, 从而导致枝状晶在生长过程中发生弯曲变形。

表1 断面各区的EDS成分分析

Table 1 Point component analysis of EDS for A, B areas

Element	x/%	
	A	B
Sb	97.05	76.45
Co	2.95	18.83
Fe	0	4.72

2.3 热电性能

图6所示为 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 和Fe的置换量与温度的关系。从图6可以看出, $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的电导率随Fe的置换量的增加而增加。通常, 在 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物中, Co的离子价为+3价, 而Fe的离子价一般认为是+2价^[7], 因此, 在Skutterudite结构中, 若Co被Fe置换, 将使电子不足, 从而使空穴浓度增加。在 $x=0.1, 0.3$ 时, 电导率随温度的增加而增加, 表现出半导体特性; 而 $x=0.6, 0.8, 1.0$ 时, 电导率随温度的升高而降低, 而表现出金属特性。

图7所示为 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物Seebeck系数 α 和Fe的置换量与温度的关系。从图7可以看出, $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的Seebeck系数均为正值, 表现为p型传导, 而且随Fe置换量的增加, Seebeck系数降低, Seebeck系数的峰值温度随Fe含量的增加向高温

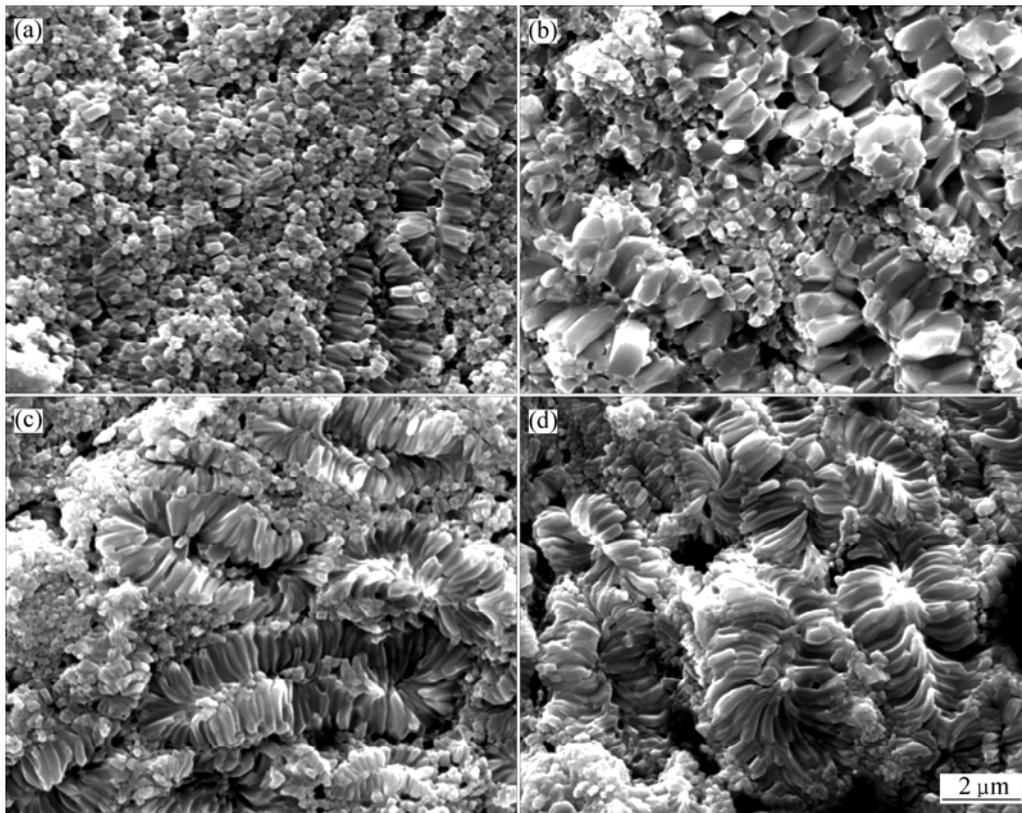


图 4 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的纵断面形貌

Fig.4 SEM morphologies of cross section of Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds: (a) CoSb₃; (b) Fe_{0.3}Co_{3.7}Sb₁₂; (c) Fe_{0.6}Co_{3.4}Sb₁₂; (d) Fe_{1.0}Co_{3.0}Sb₁₂

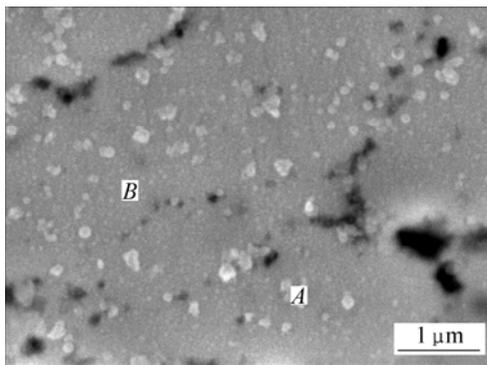


图 5 Fe_{1.0}Co_{3.0}Sb₁₂ 化合物的抛光断面形貌

Fig.5 SEM morphologies of cross section of Fe_{1.0}Co_{3.0}Sb₁₂ compounds

方向移动。一般来说,即随着载流子有效质量的增加而增加,随着载流子浓度的增加而降低。在本研究中,随 Fe 置换量的增加,空穴浓度增加,因此,Seebeck 系数下降。Seebeck 系数出现随着温度的增加先增大而后降低的现象,MACDONALD^[45,16]认为,当体系在低温侧升温时,由于费米能的减小使得 α 随温度升高

而增大。当温度升至本征区或近本征区时,电子和空

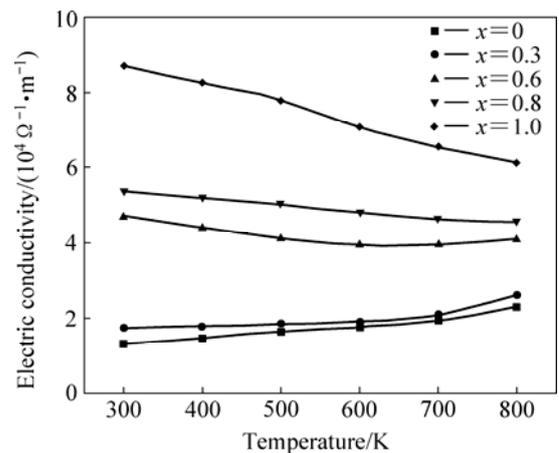


图 6 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的电导率与温度的关系曲线

Fig.6 Temperature dependence of the electrical conductivity for Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds

穴同时对 Seebeck 系数产生贡献,费米能增大, α 减小,因此,在 600 K 附近出现极值。

图 8 所示为 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 与 Fe 的置换量及温度的关系。从图 8 可以看

出, Fe 的置换量对功率因子影响很大, 当 Fe 的置换

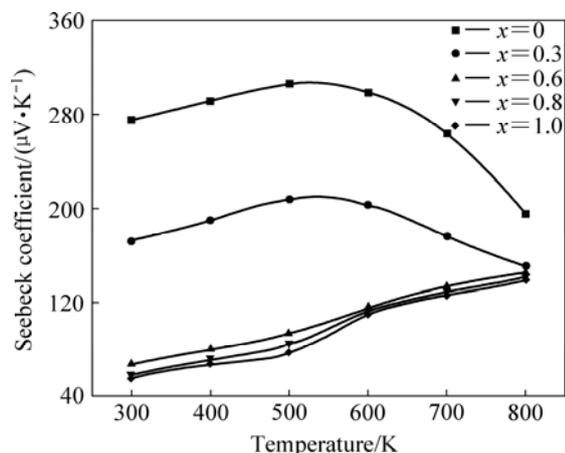


图7 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的Seebeck系数与温度的关系曲线

Fig.7 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

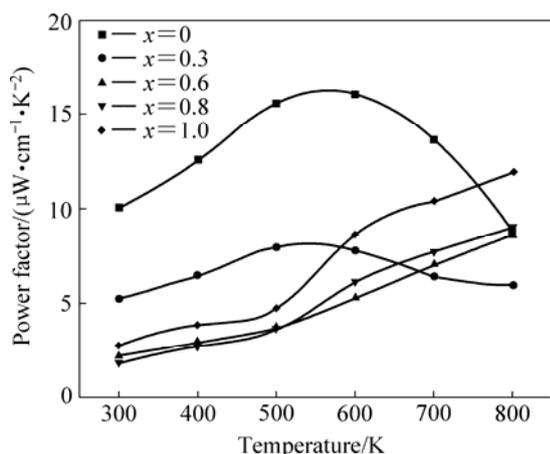


图8 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的功率因子与温度的关系曲线

Fig.8 Curves of power factor vs temperature for $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

量 $x=0\sim 0.3$ 时, 功率因子随温度的升高先增加而后降低, 在 600 K 附近取得极值。当 Fe 的置换量 $x=0.6\sim 1.0$ 时, 功率因子的极值随着温度的升高而增加, 而且极值温度随着 Fe 的置换量的增加向高温方向移动。由此可见, 功率因子 $\alpha^2\sigma$ 综合反映了 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电学性能。

3 结论

1) 以 Co, Sb 和 Fe 粉为原料, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术在 400~600 °C 温度范围和 $x=0\sim 1.0$ 组成范围内原位反应快速合成富 Co 基 Skutterudite 化合

物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 。

2) 在 600 °C 时合成的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物, 当 Fe 含量 x 小于 0.3 时, $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物基本上以规则形状颗粒和少量的平直柱状晶生长; 当 Fe 含量 x 大于 0.3 时, 颗粒和柱状晶减少, 趋向于弯曲枝状晶生长。

3) $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数随 Fe 含量 x 的增加而线性增加, 电导率随着 Fe 含量 x 的增加而增加, Seebeck 系数和功率因子的极值随着 Fe 含量的增加而向高温方向移动。

REFERENCES

- [1] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K, Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials[J]. Science, 1996, 31(272): 1325-1328.
- [2] CHEN L D, PEI Y Z, BAI S Q, ZHAO X Y, LI X Y. Effect of Pd substitution on thermoelectric properties of $\text{Ba}_{0.32}\text{Pd}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(7): 621-624.
- [3] ZHANG Xin, ZHANG Jiu-xing, LU Qing-mei, LIU Yan-qin, Thermoelectric properties of skutterudite compounds $\text{Ce}_m\text{La}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ synthesized by spark plasma sintering[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2005, 69(7): 497-501.
- [4] MI J L, ZHAO X B, ZHU T J, TU J P, CAO G S. Solvothermal synthesis of nanostructured ternary skutterudite $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_3$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 399(1/2): 260-263.
- [5] VIENNOIS R, RAVOT D, TEDENAC J C, CHARAR S, ALAIN M. Magnetic properties of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ [J]. Mater Sci Eng B, 2005, 119(1): 1-12.
- [6] GRYSIV A, ROGL P, BERGER S, PAUL C, MICHOR, H, BAUER E, HILSCHER G, LOTTERMOSER W, SACCONI A, FERRO R, NOEL H. Novel thermoelectric skutterudites $\text{Sn}_y\text{Ni}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Sn}_x$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 328(1/2): 71-73.
- [7] TANG Xin-feng, ZHANG Qing-jie, CHEN Li-dong, TAKASHI G, TOSHIO H. Synthesis and thermoelectric properties of p-type and n-type-filled skutterudite $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ (R: Ce, Ba, Y; M: Fe, Ni)[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(9): 093712-093722.
- [8] PUYET M, DAUSCHER A, LENOIR B, BELLOUARD C, STIEWE C, MULLER E, HEJTMANEK J, TOBOLA J. Influence of Ni on the thermoelectric properties of the partially filled calcium skutterudites $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ [J]. Physical Review B, 2007, 75(24): 245110-245120.
- [9] STIEWE C, BERTINI L, TOPRAK M, CHRISTENSEN M, PLATZEK D, WILLIAMS S, GATTI C, MULLER E, IVERSEN B B, MUHAMMED M, ROWE M. Nanostructured $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{Sb}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ skutterudites: theoretical modeling, synthesis and thermoelectric properties[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(4): 44317-44324.

- [10] BOURGOIN B, BERARDAN D, ALLENO E, GODART C, ROULEAU O, LEROY E. Preparation and thermopower of new mischmetal-based partially filled skutterudites $Mm_3Fe_{4-x}(Co/Ni)_xSb_{12}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 399(1/2): 47–51.
- [11] PUYET M, DAUSCHER A, LENOIR B, DEHMAS M, STIEWE C, MULLER E, HEJTMANEK J. Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $Ca_3Co_{4-x}Ni_xSb_{12}$ skutterudites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(8): 83712–83714.
- [12] TOKITA M. Trends in advanced SPS systems and FGM technology[C]//NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials. ToKyo: Mielparque, 1999: 23.
- [13] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展与应用[J]. *粉末冶金技术*, 2002, 20(3): 129–134.
- ZHANG Jiu-xing, LIU Ke-gao, ZHOU Mei-ling. Development and application of spark plasma and sintering[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2002, 20(3): 129–134.
- [14] SONG Xiao-yan, LIU Xue-mei, ZHANG Jiu-xing. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 494–500.
- [15] 周本濂. 材料制备中的非平衡过程[J]. *材料研究学报*, 1997, 11(6): 576–586.
- ZHOU Ben-lian. Nonequilibrium processes in materials processing[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1997, 11(6): 576–586.
- [16] MACDONALD D K. Thermoelectricity, an introduction to the principles[M]. New York: Wiley, 1962: 15–20.

(编辑 龙怀中)