

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0103- 04

Co 对重掺 Sm 的 FeSi₂ 基热电材料电学性能的影响^①

李伟文, 赵新兵, 邬震泰, 周邦昌
(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

[摘 要] 用悬浮熔炼法制备了含 Sm 和 Co 的 N 型 FeSi₂ 基热电材料, 研究了 Co 对含 Sm 的 FeSi₂ 材料电学性能的影响。结果表明, 材料的电学性能是由两种掺杂元素共同决定的: Sm 能明显降低样品的电阻率, 而适量的 Co 能提高重掺 Sm 的 FeSi₂ 基热电材料的 α 值和功率因子, Co 在含 Sm 的 FeSi₂ 中的最佳掺杂摩尔分数为 2.23% 左右。

[关键词] Sm; FeSi₂; 热电材料; 功率因子

[中图分类号] TN 304; TN 377

[文献标识码] A

热电材料是可进行电能和热能相互转换的功能材料, 它的应用前景十分广泛, 但目前这种转换效率并不高。衡量热电材料转换效率的物理量是热电优值 Z , 有 $Z = \alpha^2 / \rho \lambda$, 其中 α 为材料的热电动势率, 即 Seebeck 系数, ρ 为电阻率, λ 为热导率。这里 α^2 / ρ 叫热电材料的功率因子, 它决定了热电材料的电学性能。热电材料的 Z 值越大, 说明其热电性能越好。因此就材料的电学性能而言, 好的热电材料应有大的功率因子。FeSi₂ 基热电材料在 500~600 °C 间具有较高的热电动势率, 同时在此温度下有很好的抗氧化性, 性能较为稳定^[1~5], 是目前热电材料研究的热点。

对 FeSi₂ 的 Sm 掺杂研究发现, 在重掺下其电阻率很低, 具有金属电阻性质, 但仍有很高的功率因子。少量的 Sm 掺杂未能改变 FeSi₂ 的导电类型, 仍是 P 型材料; 当置换 Fe 的 Sm 量达到 0.2, 即形成 Fe_{0.8}Sm_{0.2}Si₂ 后, 样品呈现 N 型半导体性质, 且随着掺 Sm 量的增加电动势率绝对值和功率因子都有所下降, 但电阻率降低得更快; 当 Sm 量为 0.4 形成 Fe_{0.6}Sm_{0.4}Si₂ 时, 其功率因子相对于未掺 Sm 的 FeSi₂ 又有很大的提高。XRD 谱分析说明 Sm 在 FeSi₂ 中是以 SmSi_{1.4} 金属相存在的, 故重掺时有很强的金属性质。含少量 Co 的 FeSi₂ 基热电材料具有 N 型半导体性质, 其热电性能要比其他 N 型掺杂剂好^[6, 7], 因此在含 Sm 的 FeSi₂ 中加入少量 Co, 应能使样品在含 Sm 量较低时仍为 N 型材料。

1 实验

按表 1 的样品组成配制每种样品料 25 g, 然后在 Ar 气保护下的悬浮熔炼炉中进行高温熔炼。每个样品熔炼两次, 第二次熔炼前要除去表面层以保证样品的纯度。再把铸锭线切割成 $d6 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的圆柱体并封入抽真空的石英管中, 然后在管式炉中于 800 °C 下退火 168 h。在自制 α — ρ 测试设备中进行 α , ρ 测试, 并作 XRD 分析。

表 1 Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ 样品中各掺杂元素的含量

Table 1 Contents of dopants in Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂

Fe _{1-x-y} Sm _x Co _y Si ₂	$x + y$	Content of Sm / %	Content of Co / %	Sum of Sm and Co / %
$x = 0.30$	0.30	10.0		10.0
$x = 0.1, y = 0.07$	0.17	3.33	2.33	5.67
$x = 0.3, y = 0.03$	0.33	10.0	1.00	11.0
$x = 0.3, y = 0.07$	0.37	10.0	2.33	12.3
$x = 0.3, y = 0.11$	0.41	10.0	3.67	13.7
$x = 0.5, y = 0.07$	0.57	16.7	2.33	19.0

2 结果及分析

由测得的 α , ρ 以及计算得到的 α^2 / ρ 对温度 T 作图, 并进行 XRD 谱分析。由 XRD 谱可以看出, 经过 168 h 的退火处理, 样品基本上形成了 β 相^[8~10], 同时除 Fe_{0.83}Sm_{0.1}Co_{0.07}Si₂ 样品外, 都观

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971044)

[收稿日期] 2001- 08- 26; [修订日期] 2001- 10- 26

[作者简介] 李伟文(1968-), 男, 硕士研究生。

察到有 $\text{SmSi}_{1.4}$ 金属相的存在。由 α 值的测量可知, 这些样品具有金属或 N 型半导体性质, 它们都有负的 α 值。

2.1 Co, Sm 对 FeSi_2 基材料电阻率的影响

由图 1 中的 $\rho-T$ 关系可以看出, 随着掺杂总原子数 ($x+y$) 的增加, 样品的电阻率逐渐减少, 如样品 $\text{Fe}_{0.43}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ ($x+y=0.57$) 的 ρ 值要比 $\text{Fe}_{0.83}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ ($x+y=0.17$) 小 4 倍左右, 可见样品的电阻率是由两种掺杂元素共同决定的。Sm 和 Co 在 FeSi_2 中都能提供电子, 在掺杂原子数总和不变的情况下, 它们的组成变化对样品的电阻率的影响是不大的, 如 $\text{Fe}_{0.67}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ 和 $\text{Fe}_{0.63}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ 中虽然 Sm 与 Co 的比例 x/y 不一样, 相差近 1 倍, 但因掺杂的总原子数相近, 故它们的电阻率很接近。

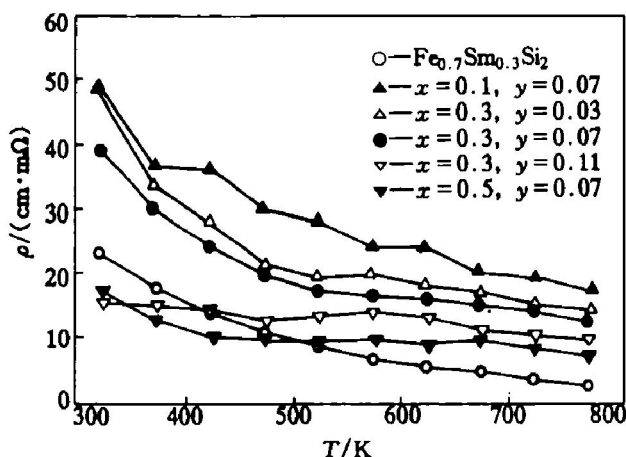


图 1 $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Si}_2$ 样品的电阻率随温度的变化关系

Fig. 1 Electrical resistivity ρ of $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Si}_2$ vs temperature

由各样品的 $\rho-T$ 关系曲线还可知, 图 1 中样品的电阻率随温度的变化有两种情况: 一是对于 $x+y < 0.4$ 的样品, 它们的电阻率较大, 且随温度的升高 ρ 值下降较快, 具有较典型的半导体 $\rho-T$ 关系; 另一是 $x+y > 0.4$ 的样品, 其电阻率较低, 随温度的升高 ρ 下降缓慢, 样品表现出一定的金属性质。但图 1 也表明, 所有样品的电阻率都不是很高, 最大的 $\text{Fe}_{0.83}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ 样品的电阻率也只有几十 $\text{cm}\cdot\text{m}\Omega$, 远比未作掺杂 FeSi_2 的 ρ 值低, 在高温时样品的电阻率都在 $10 \text{ cm}\cdot\text{m}\Omega$ 以下。掺 Sm 样品的低电阻率, 一方面是由于杂质浓度大形成高掺杂所造成的, 另一方面则是由于 Sm 存在所引起的, 即使在低掺杂浓度时, 如 $\text{Fe}_{0.83}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$, 也

要比同浓度的其他杂质掺杂(如只掺 Co) 的电阻率低^[6, 7], 说明含 Sm 和 Co 的 FeSi_2 样品的低电阻率主要是 Sm 作用的结果。对比含 Co 量都在 $y=0.07$ 的 3 个样品的电阻率可以看出, 在含 Co 量不变的情况下, 样品的电阻率随掺 Sm 量的增加而下降, 同时不含 Co 的 $\text{Fe}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Si}_2$ 样品的电阻率与含 Co 的总掺杂 $x+y > 0.4$ 各样品相近, 比掺 Sm 量固定在 $x=0.3$ 含有少量 Co 的 3 个样品电阻率都低, 说明对于降低电阻率, Sm 比 Co 作用要大, 而且在掺 Sm 的 FeSi_2 样品中加入 Co, 可能使电阻率升高。少量 Co 掺入使含 Sm 的 FeSi_2 样品的电阻率增加, 这可能是由于 Co 与 Sm 所提供的电子不同而造成的: Co 的最外层有 d 轨道电子, 而 Sm 的最外层是 f 轨道电子, 它具有更高的能量, 更大的有效质量, 因此它形成的载流子也有较高的能量, 当能量较低的 d 电子存在时, 将会造成对 f 电子散射的增强, 使 ρ 增大。

2.2 Co 对含 Sm 的 FeSi_2 基热电材料的热电动势率的影响

由图 2 的 $\alpha-T$ 关系曲线可看出, 尽管样品中掺杂的总原子数 $x+y > 0.3$, 已形成重掺杂, 但因 Co 的存在, 使各样品的 α 值相对于 $\text{Fe}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Si}_2$ 仍有很大的提高。 $\text{Fe}_{0.59}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.11}\text{Si}_2$ 的 α 值与 $\text{Fe}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Si}_2$ 相近, 是因为该样品的 Co 掺入量过大, 从而有很高的载流子浓度, 但其 α 值还是要稍高于 $\text{Fe}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Si}_2$ 。比较 Sm 固定在 $x=0.3$ 的 3 个样品 ($y=0.03, 0.07, 0.11$) 可以看出, 虽然 $\text{Fe}_{0.63}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ 的总掺杂原子数不是最小, 但其 α 值相对最高, 说明能提高 α 值的 Co 的最佳掺杂量应在 $y=0.07$ 左右, 即 2.33% (摩尔分数) 附近。由 $\text{Fe}_{0.43}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.07}\text{Si}_2$ 和 $\text{Fe}_{0.59}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{0.11}\text{Si}_2$ 的 α 值对比也可证实这一点, 虽然前者的掺杂量很大, Sm 量已超过 Fe 的量, 但其 Co 含量为 2.33%, 样品的 α 值仍有较大的提高, 且随温度的升高而增大; 后者的总掺杂量虽然要小, 但由于含 Co 量过高, 从而降低了 α 值。

比较 Co 含量 $x=0.07$ 的 3 个样品的 α 值可知, α 值随 Sm 量的减少而增大。含少量 Co 的 FeSi_2 是 N 型材料, 同时由图 1 的 $\rho-T$ 关系曲线知在 FeSi_2 中 Sm 的金属性要表现得比 Co 强, 故在含有 Co 的样品中, 少量的 Sm 掺杂就可使样品有很高的载流子浓度, 使 ρ 和 α 值都降低。而 Co 掺入引起 α 值的提高, 则是因为两种不同类型载流子间的散射作用, 高掺杂 Sm 会使由这种散射作用引起的 α 值

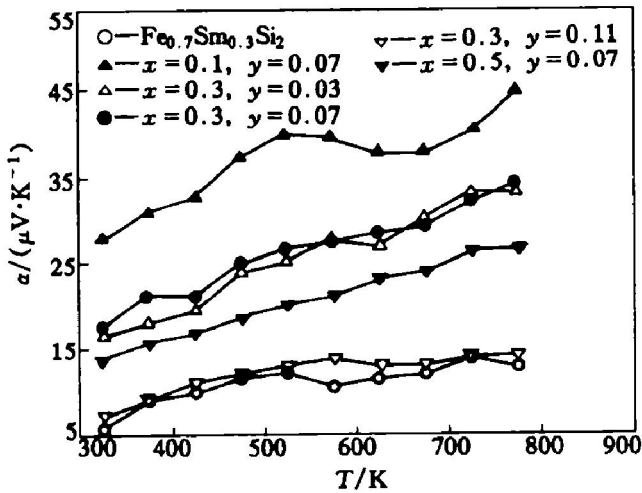


图 2 Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ 样品的
热电动势率随温度的变化关系

Fig. 2 Seebeck coefficient α of
Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ vs temperature

提高作用抵不上因载流子浓度增大引起的 α 值下降作用。可见要使含 Sm, Co 的 N 型 FeSi₂ 基材料有较高的 α 值, Sm 量 x 应小于 0.1, 即其掺杂原子数应小于 3.3%。

2.3 Co 对含 Sm 的 FeSi₂ 基热电材料的热电动势率的影响

图 3 所示为样品的功率因子随温度的变化关系曲线。从中可以看出, 对于表现出一定金属性质具有低电阻率的 2 个样品 Fe_{0.43}Sm_{0.5}Co_{0.07}Si₂ 和 Fe_{0.59}Sm_{0.3}Co_{0.11}Si₂, 虽然前者的掺杂总数 $x+y$ 大, 但它的功率因子值也高。这是因为前者的电阻率要

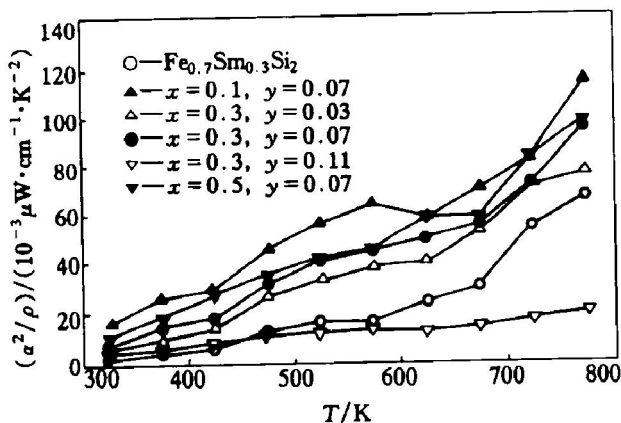


图 3 Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ 样品的
功率因子随温度的变化关系

Fig. 3 Power factor α^2/ρ of
Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ vs temperature

小于后者, 而 $x=0.07$ 的 Co 含量, 其 α 值要高于后者, 由此也说明对于提高功率因子而言, Co 的最佳掺杂量也要在 2.33% 左右。比较 Fe_{0.67}Sm_{0.3}Co_{0.03}Si₂ 和 Fe_{0.63}Sm_{0.3}Co_{0.07}Si₂ 的功率因子也可看到这一点, 虽然它们的总掺杂原子数相近, 但后者的功率因子要高。

对比含 Co 量 $y=0.07$ 的 3 个样品的功率因子可以看出, Sm 量最少的样品其功率因子相对最高, 可见 Sm 含量 $x<0.1$ 对提高功率因子是有利的。但在重掺时, Sm 含量 $x=0.5$ 的样品的功率因子要比 $x=0.3$ 的大, 这是因为虽然后者的 α 值要高于前者, 但前者的电阻率要低得多, 几乎成金属电阻率性质。这也说明, SmSi_{1.4} 金属相本身有较高的 α 值。从总体上看, 低掺杂(具有更强半导体性质)样品 Fe_{0.83}Sm_{0.1}Co_{0.07}Si₂ 的功率因子要比重掺杂(具有更强的金属性质)样品 Fe_{0.43}Sm_{0.5}Co_{0.07}Si₂ 的功率因子大, 说明 Sm 含量 $x<0.1$ 对于提高功率因子是有利的, 即为提高样品的电学性能, Sm 的掺杂原子数应小于 3.33%。由图 3 还可以看出, 在含 Sm 和 Co 的 N 型 FeSi₂ 样品中, 功率因子的最大值向高温方向移动。因此 Sm, Co 掺杂可望提高样品的使用温度。

3 结论

1) 样品的电学性质是由两种掺杂原子共同决定的, Sm 对降低样品的电阻率是有利的, 而 Co 能提高样品的 α 值。

2) 为提高材料的热电动势率和功率因子, 对于含 Sm 和 Co 的 FeSi₂ 基材料, Co 的最佳掺杂量应在 2.33% (摩尔分数) 左右, 而 Sm 应小于 3.33%, 在此范围内可得到较大的 α 值和功率因子。

[REFERENCES]

- [1] Nagai H. Effects of mechanical alloying and grinding on the preparation and thermoelectric properties of β -FeSi₂ [J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(2): 365-372.
- [2] Birkholz U, Schelm J. Mechanism of electrical conduction in β -FeSi₂ [J]. Phys Stat Sol, 1968, 27: 413-425.
- [3] Nishida I. Study of semiconductor-to-metal transition in Mn-doped FeSi₂ [J]. Phys Rev, 1973, B7: 2710-2713.
- [4] Nagai H, Katsugama S, Nakayama S, et al. Effects of

- mechanical properties of n -type and p -type β -FeSi₂ [J]. Mater Trans JIM, 1998, 39(4): 515– 521.
- [5] ZHAO X B, ZHU T J, HU S H, et al. Transport properties of rapid solidified Fe-Si-Mn-Cu thermoelectric alloys [J]. J Alloys and Compounds, 2000, 306: 303– 306.
- [6] Yamanchi I, Okamoto T, Ohata H, et al. β -phase transformation and thermoelectric power in FeSi₂ and Fe₂Si₅ based alloys containing small amounts of Cu [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 260: 162– 171.
- [7] Cho W S, Park K, Choi S K, et al. Thermoelectric properties of thermoelectric modules consisted of porous FeSi₂ based compounds fabricated by pressureless sintering [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B76: 200 – 205.
- [8] Kojima T, Masumoto K, Okamoto M A, et al. Formation of β -FeSi₂ from the sintered eutectic alloy FeSi-Fe₂Si₅ doped with cobalt [J]. J Less-Com Metals, 1990, 159: 299– 305.
- [9] Ohta Y, Miura S, Mishima. Thermoelectric semiconductor iron disilicides produced by sintering elemental powders [J]. Intermetallics, 1999, 7: 1203– 1210.
- [10] Eun Y H, Min B G, Lee D H. Transformation behavior of high temperature thermoelectric FeSi₂ [J]. Korean J Electron Microscopy, 1995, 25(3): 90– 98.

Effects of Co on transport properties of Sm-doped FeSi₂ based thermoelectrical material

LI Wei-wen, ZHAO Xin-bing, WU Zhen-tai, ZHOU Bang-chang

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

[Abstract] The n -type Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ thermoelectric materials were prepared by levitation melting. The experimental results show that the electrical properties of Fe_{1-x-y}Sm_xCo_ySi₂ are determined by the total content of Sm and Co. It is concluded that Co can improve the transport properties of Sm-doped FeSi₂ based thermoelectrical materials by increasing the Seebeck coefficient and that Sm has more effect on the electrical resistivity decreasing. The results indicate that the best Co-doped content in this thermoelectrical materials is 2.23% to have high power factor.

[Key words] Sm; FeSi₂; thermoelectrical materials; power factor

(编辑 袁赛前)