

摘 要

近几年来, 填充式 skutterudite 化合物由于表现出了电子晶体——声子玻璃的热电传输行为而引起人们的极大关注。但其热导率 κ 较高, 因而如何降低晶格热导率 κ_p , 提高其热电性能指数 ZT 值已成为研究的热点。

本研究通过熔融法合成了单相 Ca、Ce 双原子填充、Fe 置换的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m=0.2-0.5$, $n=0.05-0.25$, $x=1.5$) 化合物, 研究了双原子复合填充及 Fe 置换对化合物结构及热电性能的影响规律。

$\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数随填充总量 $m+n$ 的增加而增大, 当总填充分数 $m+n$ 为 0.5 左右时达到填充上限, 此时晶格常数为 0.9089nm; Rietveld 结构解析表明: $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中; XPS 元素窄区谱分析结果表明: 填充原子在空洞中有三种填充方式, 并优先填充中心位置。

p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度随两种填充原子填充分数的增加而降低。填充分数相同时, 两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物之间, 随着填充分数的增加, 化合物的电导率下降。p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数随金属原子填充总量, 尤其是 Ce 填充量的增加以及温度的上升而增加; 填充原子 Ce 对赛贝克系数的影响要比 Ca 原子显著, 在总填充分数相同的情况下, p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数随 Ce 填充量增大而增加。

在相同填充分数时, 两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率较 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率低; 当填充总量 $m+n$ 为 0.3 左右, 且 Ca 和 Ce 的填充量大致相等时, p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率最低。在各种组成的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 试样显示最大热电性能指数, 在 750K 其 ZT 值达到 1.17。

关键词: 双原子复合填充 Skutterudite 化合物 合成 热电性能

Abstract

Double atoms filled single-phase p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds were synthesized using melting reaction method, Ca and Ce were used as filling atoms. The effects of double atoms filled and replacement of Fe on the structure and thermoelectric properties of compounds were investigated.

The lattice constant of $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ increased with increasing total filling fraction ($m+n$), and reached maximum 0.9089nm when $m+n$ was about 0.5. The result of Rietveld refinement indicated high reliabilities with filling fraction consistent with the ICPES analysis and $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds possess of skutterudite structure. The thermal parameter (B) of Ca/Ce was much larger than those of Sb and Fe/Co; The specific chemical states of atoms were obtained from XPS quantitative analysis, it showed that the filling atoms tend to fill the middle of the voids of icosahedrons of Sb, preferentially.

With the same filling fraction, carrier concentration and electrical conductivity of p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ are intervenient between that of single atom filled compounds $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ and $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, and decreased with increasing Ca and Ce, especially Ce, filling fraction; The Seebeck coefficients are increased with increasing total filling fraction, and the influence of Ce filling fraction to the Seebeck coefficients is more notable than that of Ca.

And with the same filling fraction, the lattice thermal conductivity of $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ is smaller than that of $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ and $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, furthermore, when the total filling fraction ($m+n$) is about 0.3 and respective filling fraction of Ca and Ce is approximately identical, the lattice thermal conductivity reached the minimum value. The greatest ZT value of 1.17 was obtained at 750 K for p-type $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ compound.

Key words: double atoms filled, skutterudite compounds, synthesis, thermoelectric properties

第 1 章 绪 论

1.1 热电效应及其应用

1.1.1 热电效应基本原理

据联合国预测,在 1995 年,世界能源消费总量中,常规能源占 82.2%,新能源占 17.8%,到 2020 年,要求新能源的比重要提高到 18-20%,2050 年争取达到 50%。欧盟 1998 年在公布能源战略白皮书中称,2050 年,欧盟成员国,在可再生能源的应用上要达到 50%。可见,实现新能源的转换,是人类社会和科技进步的一个长期的、艰巨的奋斗过程,但又必须从现在立即行动去实施的一项全球共同性的任务。在现代化生产中,能源是主要的动力来源,目前世界工业能源 90%以上是靠煤、石油和天然气等矿物能源提供。然而,这一经济的资源载体将在 21 世纪末迅速地接近枯竭。根据石油储量的综合估算,世界上总的石油储量大约为 1180~1510 亿吨,以 1995 年世界石油的年开采量 33.2 亿吨计算,石油储量大约在 2050 左右年宣告枯竭。天然气储备估计在 131800~152900 兆立方米。年开采量维持在 2300 兆立方米,将在 57~65 年内枯竭。煤的储量约为 5600 亿吨。1995 年煤炭开采量为 33 亿吨,可以供应 169 年。此外,这些矿物能源在燃烧过程中产生了大量的 CO、CO₂、SO₂、NO、烟尘,造成严重的环境污染。例如我国目前每年煤炭的消耗量大约为 12 亿吨,年排放的烟尘量达 2100 万吨,SO₂ 达 2300 万吨,CO₂ 及氮氧化物达 1500 万吨;另外我国石油年产量 1.5 亿吨,石油燃烧后的排放物也是城市污染的主要来源。各种废气及粉尘的污染导致酸雨、温室效应的产生,使生态环境遭到破坏,地球气候日益变暖,严重威胁着人类的生存环境及身体健康。因此,随着矿物能源的逐渐减少和环境污染的日益严重,发展新型的、环境友好的可再生能源及能源转换技术引起了世界发达国家的高度重视,其中将热能直接转换成电能的环境协调型热电转换技术(也称为温差电技术)更受到世界各国的广泛关注。

热电转换技术是利用半导体热电材料的 Seebeck 效应将热能直接转换成电能的技术。由于其不含其它发电技术所需要的庞大传动机构,因而具有体积小、可靠性高、制造及运行成本低、寿命长、制造工艺简单、应用面非常广等特点

而受到科学工作者的重视^[1]。

所谓的热电效应实际上是由温差引起的电效应和电流引起的可逆热效应的总称,它包括 Seebeck 效应, Peltier 效应和 Thomson 效应。早在 1821 年^[2-3], 德国科学家 Seebeck 发现在铋与铜两种材料组成的回路中, 当两个接点处于不同温度时, 回路中便有电流流过。产生这种电流的电动势称为温差电动势, 这种现象称为赛贝克效应 (Seebeck effect), 简单的讲就是通过材料的赛贝克效应将热能直接转变为电能。如两种材料 A 和 B 完全均匀, 则回路中热电势 E_{ab} 的大小仅与两接触点的温度 T_1 和 T_2 有关。如图 1-1 所示, 当两接触点的温差不大时, 热电势与温度成正比, 即

$$\alpha_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (1-1)$$

式中 α 不仅取决于两种材料的特性, 而且与温度有关, 称为赛贝克系数^[4]。此效应主要应用于热电发电。

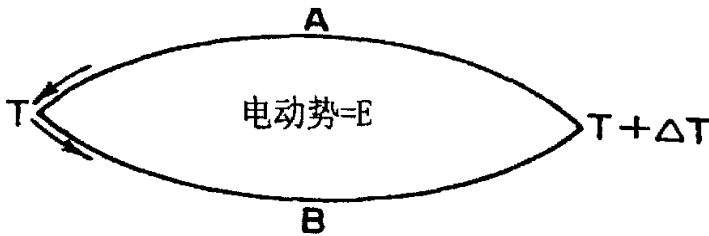


图 1-1 Seebeck 效应的热电循环示意图

Fig. 1-1 The thermoelectric circulation figure of Seebeck effect

1834 年法国物理学家 C.A.Peltier 观察到当电流通过两个不同导体的节点时, 在节点附近有温度变化, 当电流从某一方向流经回路的节点时, 节点会变冷, 而当电流反向的时候, 结点温度会变热。此现象称为 Peltier 效应^[2,3], 简单的讲就是通过此效应直接将电能转换为热能。Peltier 效应表明在 dt 时间内产生的热量 dQ_p 与流过的电流成正比。其比例系数 π_{ab} 称为系数, q 是传输的电荷:

$$dQ_p \propto Idt = \pi_{ab} Idt = \pi_{ab} q \quad (1-2)$$

如图 1-2 所示。此效应主要应用于热电制冷。

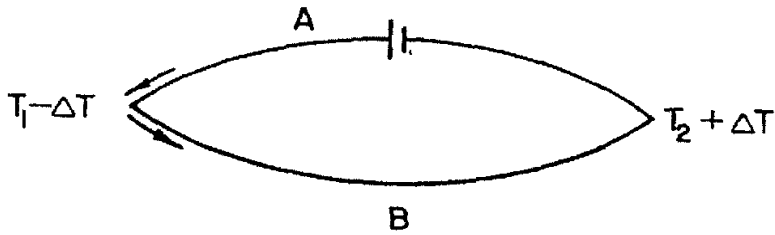


图 1-2 Peltier 效应的热电循环示意图

Fig. 1-2 The thermoelectric circulation figure of Peltier effect

1851 年, Thomson 发现当电流通过一个单一导体且该导体中存在温度梯度, 就会有可逆的热效应产生, 称为 Thomson 效应^[5]。

半导体热电效应主要是 Seebeck 效应和 Peltier 效应, 二者均为热与电这两种能量之间的转换过程。下面将从微观层面介绍 Seebeck 效应产生的物理过程。

如图 1-3 所示为 p 型半导体材料 Seebeck 效应。p 型半导体中的载流子主要是空穴 (即空穴传导)。半导体中空穴浓度受温度影响很大, 可表示为^[6]:

$$n_p = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) \quad (1-3)$$

其中, n_p 为空穴浓度; N_c 为导带的有效状态密度, $N_c \propto T^{3/2}$; N_v 为价带的有效状态密度, $N_v \propto T^{3/2}$; E_g 为禁带宽度。由公式可知半导体中空穴浓度随温度增加呈指数规律上升。如图 1-3, 在细长的 p 型半导体材料的左右两端存在温度梯度, 右端温度高则空穴浓度大, 因此空穴便由高温端向低温端扩散结果导致左端聚集大量带正电荷的空穴而成为正极; 右端则

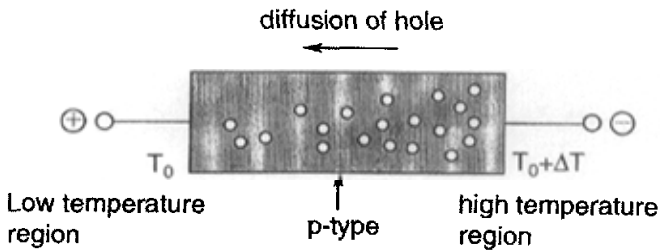


图 1-3 p 型半导体材料的 Seebeck 效应

Fig. 1-3 The Seebeck effect of p-type semiconductor

剩下大量带负电的自由电子而成为负极。由载流子浓度不同而产生一个电场，在电场作用下载流子会发生漂移运动，当载流子的扩散运动和漂移运动相平衡时，达到稳定状态后的 ΔE 称为温差电动势^[7]。

n型半导体的传输方式是以电子为主，与p型半导体一样，载流子（电子）在高温侧浓度高，向浓度低的低温扩散，由此便在低温侧聚集了大量电子而形成半导体的负极，在高温端剩下大量空穴而成为正极。由此也可以形成一个温差热电势。

1.1.2 热电效应的应用

1.1.2.1 Seebeck 效应的应用

把一个p型半导体和一个n型半导体组合在有温度梯度的闭合回路中，若施加一热源 Q ，由于半导体材料的Seebeck效应便会产生温差热电势，如在回路中接上一外加负载 R_L 则在负载 R_L 上产生功率 I^2R_L 。负载的功率与单位时间所吸收的热能 Q 之比便是热电发电机的转换效率 η 。热电转换装置的最大转换效率 η_{max} 如下式所示^[4,8]：

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \quad (1-4)$$

$$M = \{1 + z(T_h + T_c)/2\}^{1/2} \quad (1-5)$$

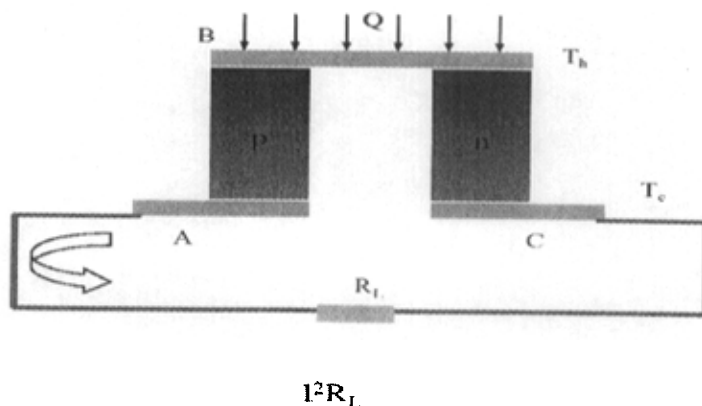


图 1-4 热电发电原理示意图

Fig. 1-4 The figure of thermoelectric generation

其中, T_h 、 T_c 分别指高温端和低温端的温度; Z 为材料的热电性能指数。由上式可知, 材料的性能指数越高, 材料两端的温度差越大, 转换效率越高。

热电发电技术具有其它发电形式所不可比拟的优点: 结构简单、体积小; 没有机械传动部分; 制造工艺简单; 运行成本低; 寿命长; 没有移动部件; 工作时无噪音; 对环境污染较小; 可利用太阳能、放射性同位素等提供热源。正是因为这些优点, 热电转换研究日益受到各国的重视。

在热电发电技术的应用研究方面, 早在六七十年代, 美国、俄罗斯等就将其用于卫星、其它太空飞行器、微波无人中继站、地震仪等的电源[9-11]。近年来, 日本航空宇宙技术研究所已开发出利用太阳能发电、总体发电效率为 7.5% 的光电—热电复合发电系统, 日本航空宇宙技术振兴财团已研究和开发出利用垃圾燃烧余热发电的 1KW 级热电发电系统。此外, 在利用汽车尾气排热及人体热的热电发电方面, 日本也进行了大量的研究工作, 并开发出世界上第一块热电发电手表。国内在热电发电技术的应用研究与开发方面基本还是空白。因此, 利用我国丰富的太阳能资源及大量排放的工业废热, 研究和开发具有我国自主知识产权的热—电发电系统, 对于改善我国的能源结构, 减少日益恶化的环境具有十分重要的意义。

1.1.2.2 Peltier 效应的应用

与热电发电相反, 利用 Peltier 效应, 可以制造热电制冷机。它具有机械式压缩制冷机难以媲美的优点^[12,13]。如: 尺寸小、重量轻、工作无噪音; 无液态或气态工作介质, 不会污染环境; 制冷参数不受空间参数的影响; 作用速度快、使用寿命长, 并且借助于它既能制冷又能加热的特点可方便地实现温度的时序控制。这种制冷装置可以应用于医学、高性能接收器和高性能红外传感器等方面, 同时还可为电子计算机、光通讯及激光打印机等系统提供恒温环境。如果能实现较高的制冷效率, 就可以替代目前用氟利昂制冷的压缩机制冷系统, 有利于保护环境。

1.2 热电材料的研究进展

如前所述, 利用热电效应的热电转换装置已经成功应用于很多领域, 而这种成功是建立在材料具有良好热电性能的基础之上, 如何探索开发高性能热电

材料一直是人们研究的重点。现有的热电固体理论已为如何寻找高优值热电材料指出了探索途径。根据这些理论, 研究者们一方面对常规热电材料做进一步深入研究, 如改变材料的结构或调节掺杂以求提高其热电优值; 另一方面, 则致力于寻求高优值的新材料。

1.2.1 热电材料的种类

自 60 年代以来, 人们研究了许多材料的热电性能, 发现了许多有应用前景的半导体热电材料, 如 Zn_4Sb_3 、 $PbTe$ 、 $(Bi,Sb)_2(Te,Sb)_3$ 、 $In(Sb,As,P)$ 、 $Bi_{1-x}Sb_x$ 、 $GeSi$ 等。其中, 在低温领域 (300~500K) 以 $(Bi,Sb)_2(Te,Sb)_3$ 和 $Bi_{1-x}Sb_x$ 的热电性能最好, 在中温领域 (500~800K) 以 $PbTe$ 性能最好, 在高温领域 (800~1200K) 以 $SiGe$ 性能最好。近几年来, 由于材料体系的发展以及新的合成与制备技术的开发, 人们在具有“电子晶体和声子玻璃”特性的 Skutterudite 化合物、量子阱超晶格低维热电材料以及氧化物热电材料的研究方面取得了重大突破, 一些材料体系的 ZT 值在 300K 左右可达到 3, 打破了近 40 年来 $ZT=1$ 的限制, 激发了人们探求高性能热电材料的浓厚兴趣。目前正在研究的热电材料, 可归纳为以下几类:

(1) $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ 类材料

$(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ 类固溶体材料是研究最早也是最成熟的热电材料^[14-16], 目前大多数电制冷元件都是采用这类材料。 Bi_2Te_3 为三角晶系, 晶胞内原子数为 15 个, 由于其 Seebeck 系数大而热导率较低, 其热电性能指数 $ZT=1$, 被公认为是最好的低温热电材料。自 60 年代至今, $ZT=1$ 一直被人们看作热电材料的性能极限保持了 40 年之久。直到最近几年, 几种新型热电材料出现之后, 这一极限才被突破。

(2) $Bi_{1-x}Sb_x$ 材料

$Bi_{1-x}Sb_x$ 是一类六方结构的无限固溶体, 由于其具有较大的 Seebeck 系数和较低的热导率因而具有较大的 ZT 值(室温下 $ZT \leq 0.8$), 过去几十年来也被人们广泛研究和应用。由于这类材料结构简单, 每个晶胞内仅有 6 个原子, 因此晶格声子热导率可调节范围较小, 所以, 尽管 $Bi_{1-x}Sb_x$ 作为一种成熟的材料仍在应用, 但近年来有关这种材料的研究已很少见。

(3) 氧化物热电材料

氧化物热电材料的最大特点是可以在氧化气氛里高温下长期工作, 其大多

无毒性, 无环境污染等问题, 且制备简单; 制样时在空气中直接烧结即可, 无需抽真空等, 因而得到人们的关注。目前研究发现: 层状结构的过渡金属氧化物 NaCo_2O_4 是一种很有前途的热电材料, 它具有高的电导率、低的热导率, 同时还具有很高的热电动势^[17]。但温度超过 1073K 时, 由于 Na 的挥发限制了该材料的应用。这加速了其它层状结构的过渡金属氧化物作为热电材料的研究, 例如: 具有简单立方结构的三维过渡金属氧化物 NiO 也可作为很好的热电材料, 掺杂 Na 和 Li 的 NiO 在 1260K 的高温具有很高的热电性能。在 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 氧化物中通过掺杂 Bi 而取代一部分 Ca, 即形成 $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Co}_2\text{O}_5$ ($x=0\sim 0.75$) 型氧化物, 发现在 700℃ 时其热电性能显著优于 NaCo_2O_4 。

(4) 金属硅化物

金属硅化物是指元素周期表中由过渡元素与硅形成的化合物如 FeSi_2 、 MnSi_2 、 CrSi_2 等化合物^[18,19]。由于这类材料熔点较高, 因此很适合于温差发电。对于上述几类硅化物, 人们研究较多的是具有半导体特征的 $\beta\text{-FeSi}_2$, 它具有高抗氧化性、无毒、价格低廉优点。此外, 向 $\beta\text{-FeSi}_2$ 之中掺入不同杂质, 可以制成 p 型或 n 型半导体, 是适合于在 200~900℃ 温度范围内工作的热电材料。850K 时的实验给出 n 型 FeSi_2 无量纲优值 $ZT=0.4$, 而 p 型 FeSi_2 的无量纲优值 $ZT=0.2$, 由于 p 型 FeSi_2 的优值过低, 人们寻找新的硅化物取代它。一种较有前景的材料是高锰硅化物 HMS, 实际上是一种由四个相 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 、 $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$ 、 $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ 组成的非均匀硅化锰材料。高锰化合物的温差电优值具有各向异性的特征。目前实验得到的无量纲优值已高达 $ZT\approx 0.7$, 在 300K 时, 其热优值 $Z=1.7\sim 2.4\times 10^{-3}\text{K}^{-1}$, 接近 SiGe 合金的水平。

(5) Zn_4Sb_3 热电材料

虽然 Zn-Sb 材料早已被作为热电材料进行了大量的研究^[20-22], 但 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 最近几年才被发现是具有很高热电性能的材料。由于其 ZT 值可达 1.3, 因而有可能成为另外一类有前途的热电材料。 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 具有复杂的菱形六面体结构, 晶胞中有 12 个 Zn 原子 4 个 Sb 原子具有确定的位置, 另外六个位置 Zn 原子出现的几率为 11%, Sb 原子出现的几率为 89%。因此, 实际上这种材料的结构为每个单位晶胞含有 22 个原子, 其化学式可以写成 Zn_6Sb_5 。有人对这种材料从实验和理论计算两个方面进行了研究, 认为这种材料具有复杂的且与能量有关的费米面, 这有助于在高载流子浓度的情况下得到很高的热电性能指数。

(6) Half-Heusler 化合物

Half-Heusler 合金是指具有 MNiSn (M=Zr, Hf, Ti) 结构的材料, 由两个相互穿插的面心立方和一个位于中心的简单立方构成。Half-Heusler 合金性能类似于半导体, 禁带宽度只有 0.1~0.5 eV, 室温的 Seebeck 系数可达 $400 \mu \text{VK}^{-1}$ 。由于 Half-Heusler 合金具有良好的导电性, 表现出较大的热电优值, 因而它成为一类具有相当潜力的热电材料^[23,24]。通常认为在 300K 左右, 其热电性能达到最大值。但该类材料的制备条件苛刻, 通常需要较长时间的退火处理, 在 Ar 气的保护下, 800℃ 下退火, 时间需要长达一个星期。近来, Xia 对 MCoSb 的取代研究表明, 在保证 Seebeck 系数基本不下降的情况下, 可有效降低热导率。

(7) 准晶材料

准晶材料具备玻璃一样的热导率, 如果能改善其电导性, 便是很有潜质的热电材料。Enrique 通过建立一种合适的模型, 由理论分析计算发现, 由准晶所作的热电材料其 ZT 值可能超过 1, 并通过理论与实验的比较认为: Cd-Yb 和 Ta-Te 系作为准晶是有前途的热电材料^[25-27]。

(8) Skutterudite 晶体结构化合物

近年来, Skutterudite 晶体结构化合物由于具有大的载流子移动度, 高的电导率和较大的 Seebeck 系数, 因而作为一种新的热电材料而引起人们的极大关注^[28,29]。有关该化合物的结构性能及特点, 将在下一节详细介绍。

此外还有超晶格热电材料^[30-32]、稀土间金属化合物^[33]、稀有金属的硫系化合物和硼化物^[34]、聚合物热电材料^[9]、梯度功能热电材料^[35-38]、纳米碳管、Bi₂Te₃ 嵌入的微孔材料^[39]、层状化合物 ((ZnO)_mIn₂O₃ 等)、Cu-Ti 铁基化合物^[40]、纳米相金属 (如 Ag) 的复合材料等。

1.2.2 提高热电材料性能的途径

在 1909 年和 1911 年, Alten kirch 先后建立了热电发电和热电制冷理论, 这一理论表明, 优良的热电材料应具有高的 Seebeck 系数、低的热导率、高的电导率。材料的热电性能指数一般用热电灵敏值 (又译为热电优值) Z 来描述^[41]:

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1-6)$$

其中, Z 为热电性能指数; α 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; κ 为热导率。热电性能指数的输出因子与载流子迁移率和有效质量有如下关系^[42]:

$$P = \alpha^2 \sigma \propto \mu m^{*3/2} \quad (1-7)$$

其中, m^* 是载流子的有效质量; μ 是载流子迁移率。因此, 材料的 Seebeck 系数与载流子的有效质量和浓度密切相关。而材料的热导率 κ 一般分为晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_C , 即

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_C \quad (1-8)$$

式中 κ_C 可根据维德曼—弗兰兹定律 (the Wiedemann—Franz law)

$$\kappa_C = L\sigma T \quad (1-9)$$

求得。 L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度。

由于材料的热电性能指数 Z 的量纲为温度的倒数, 因此, 为了方便人们常用无量纲热电性能指数 ZT (T 为绝对温度) 来描述材料的热电性能。 ZT 值因材料体系的使用温度不同而异, 且直接决定热电转换系统的转换效率。一般而言, 作为具有实用价值的热电材料来说, 其 ZT 值要达到 1.5~3.0。传统的热电材料, 如, Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe 等固溶合金的 ZT 比较低, 尽管 Bi_2Te_3 体系具有较大的 Seebeck 系数及较低的热导率, 自 60 年代以来被公认为最好的低温热电材料, 但其最大 ZT 值仅仅为 1^[43]。根据热电性能指数 Z 与材料的宏观物理参量 α 、 σ 、 κ 之间的关系我们可以看出提高热电材料热电性能指数主要有以下几种途径。

第一, 寻找具有较高的 Seebeck 系数的材料。每种热电半导体材料都具有一定的 Seebeck 系数, 材料的 Seebeck 系数与材料的晶体结构、化学组成及能带结构等有关。利用理论计算和实验的方法寻找高热电灵敏值材料当然是一条有效的途径, 但材料的构型及化学组成确定后, 若想得到性能更好的材料还需通过以下途径。

第二, 提高材料的电导率。显然, 通过提高载流子浓度和载流子迁移率从而提高热电半导体材料的电导率可以提高材料的热电性能指数, 但实验证明, 对许多热电半导体材料来讲, 电导率的提高至一定值后, 其 Seebeck 系数却随着电导率的进一步提高而较大幅度地下降。从而使热电灵敏值的分子项 $\alpha^2\sigma$ 可调范围受到限制, 若想得到性能更好的热电材料, 降低材料的导热系数成了提高热电性能最重要的途径。

第三, 降低材料的热导率。材料的热导率由两部分构成^[44], 一部分是电子热导率, 即电子运动对热量传导, 另一部分是声子热导率, 即声子振动产生的热量传递部分, 即 $\kappa = \kappa_L + \kappa_C$ 。对热电半导体材料来讲, 由于要求材料具有较高的电导率 σ , 根据公式 $\kappa_C = L\sigma T$, 故电子热导率的调节受到很大程度的限制。所幸的

是，半导体热电材料中电子热导率占总热导率的比例较小^[45]，因此通过降低声子热导率来调节材料的热导率几乎成了提高半导体热电材料性能指数最主要的方法。材料声子热导率与材料内部的声子散射有关，从降低声子散射的各种因素出发，可以从以下几个方面降低半导体热电材料的热导率。

(1) 一般情况下，如果材料是由多种原子组成的大晶胞复杂结构晶体时，其结构对声子的散射能力较强，因此寻找具有这类结构的且具有较高的 Seebeck 系数的材料是热电材料研究的一个重要方面。事实证明，一些热电性能较好的材料大部分都具备这类结构。

(2) 采用通过掺杂或不同材料之间形成固溶体的办法使材料的晶体结构复杂化来提高对声子的散射能力，降低晶格热导率。

(3) 一些具有大空洞结构的热电材料如 Skutterudite 结构和 Clathrate 结构化合物，在其空洞中填入某些金属原子，由于这些原子在结构中和周围原子键合较弱，因而作为一个新的晶格散射中心，对声子产生强烈的散射，从而可以大大降低材料的晶格热导率，得到较高的热电性能指数。

(4) 提高多晶半导体材料中晶界对声子的散射作用，会实现声子热导率的降低。Hicks LD 等人^[31]对 Bi_2Te_3 二维叠层状结构材料热导率的理论计算表明，随材料叠层厚度的降低，材料的热导率大大降低，若能制成纳米厚度且各层晶体取向不同的纳米超晶格，该材料的 ZT 值将比块体材料提高 10 倍，室温下达 6.9，若能得到这样高性能的热电材料，将会对热电材料的应用带来一场革命。另外，Ann H, et al^[46]有关不同晶粒尺寸的 CoSb_3 材料的传输性能研究表明，微米级晶粒尺寸的减小可以检测出热电性能的提高。可以预料，制备亚微米级特别是纳米级小晶粒尺寸的多晶材料将是制备高性能热电半导体材料的重要途径之一。

1.3 Skutterudite 体系热电材料的研究进展

为提高材料的热电性能指数，过去的研究主要是通过载流子浓度的最佳化来提高输出因子 P ($P=\alpha^2\sigma$) 和微细组织的控制与复合来降低热导率^[47-49]。新型热电材料的研究和开发所遵循的基本原则是必须使材料具有很小的晶格热导率同时具有很大的载流子迁移率。而传统的固溶体合金等热电材料很难同时满足

上述两个条件,因此迄今为止它们的热电性能指数仍然比较低^[50,51]。近几十年来研究的常规半导体热电材料在 300~1300K 范围内 ZT 值都小于或接近 1, 尽管理论上没有 $ZT=1$ 的极限, 但实验上还很少有材料的 ZT 值超过 1^[52]。如果能把优值提高到 3 以上, 则由这种材料制成的热电装置可达到接近于理想卡诺机的效率^[53]。1995 年, Slack^[47]提出了电子晶体-声子玻璃(phonon-glass, electron-crystal, 简称 PGEC, 即材料具有晶体的高电导率同时又像玻璃一样具有很大的声子散射)的设计概念被引入热电材料的研究之中^[54], 而其中最为典型的便是填充式方钴矿锑基化合物(Filled Skutterudite Compound)。

skutterudite 一词起源挪威一地名, 该地首次发现了结构类似于 CoAs_3 的矿藏^[46,55]。skutterudite 晶体结构的化合物由于具有大的载流子迁移率, 高的电导率和较大的 Seebeck 系数而在近年来作为一种新型的高性能中温热电材料引起世界各国的广泛关注。skutterudite 是一类通式为 AB_3 的化合物(其中 A 是金属元素, 如 Ir, Co, Rh, Fe 等; B 是 V 族元素如 As, Sb, P 等), 具有复杂的立方晶系晶体结构, 一个单位晶胞包含了 8 个 AB_3 分子, 计 32 个原子, 每个晶胞内还有两个较大的孔隙。其结构如图 1-5 所示^[56,57]。

关于这种化合物最初的研究主要集中在等结构的 IrSb_3 、 RhSb_3 、 CoSb_3 等二元合金上, 其中, CoSb_3 的热电性能相比而言最好。二元化合物中的锑化物 IrSb_3 、 RhSb_3 、 CoSb_3 和砷化物 CoAs_3 、 RhAs 等都表现出半导体特性。禁带宽度为 0.63~1.18eV。由于异常高的空穴迁移率, 所以 p 型 Skutterudite 化合物表现出高的电导率, 在空穴浓度为 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 下电导率范围达到了 $2 \sim 5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 。在相同载流子浓度时, 室温下 p 型 skutterudite 化合物的迁移率也是 p 型 Si 和 GaAs 的 1~100 倍, 这主要是由于 p 型 CoSb_3 的空穴有效质量非常小 ($m_h^* = 0.28m_0$), 一般是空穴有效质量远小于电子的有效质量 ($m_h^* = 0.28m_0 < m_e^* = 3.1m_0$, 其中 m_e^* 为 n 型 CoSb_3 的有效质量), 但是 Si、Ge 却恰好相反。这些不同的性质导致电导率与 Seebeck 系数随载流子浓度与温度的非常有趣的变化。如图 1-6 所示, 要达到同一电阻率, n 型 CoSb_3 的霍尔效应必须是 p 型样品的 50 倍, 根据载流子浓度计算公式:

$$\rho = 1 / R_H e \quad (1-10)$$

由于 p 型、n 型 CoSb_3 的载流子浓度都随霍尔系数的增加而降低, 因此 p 型的载流子迁移率远远大于 n 型; 但由于 n 型的有效质量却远远大于 p 型, 所以根据输出因子的计算公式 1-7, 可以得到以下结论:

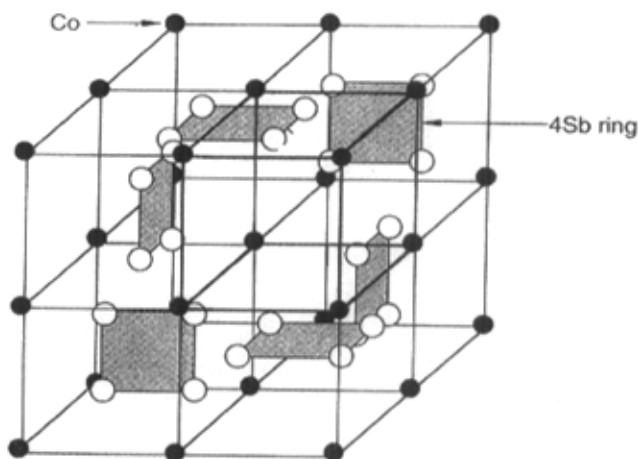


图 1-5 Skutterudite 化合物 CoSb_3 的结构示意图

Fig. 1-5 The structure figure of CoSb_3 compounds

在相同的载流子浓度下，p 型样品一般具有小的空穴有效质量 m_h^* 和非常高的迁移率 μ 、低的电阻率和适中的 Seebeck 系数；而 n 型 CoSb_3 虽然载流子迁移率低、电阻率也很高，但由于其电子有效质量 m_e^* 大和相对大的 Seebeck 系数，因此一样能使 ZT 值达到一个较高的水平。

但是，尽管二元 CoSb_3 具有高的 Seebeck 系数，但却有很大的导热系数，室温下， CoSb_3 的导热系数比 Bi_2Te_3 基合金大 7 倍之多（室温下高达 $10\sim 15\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）故热电指数仍然较低，如何降低其热导率便成为对该材料研究的焦点。

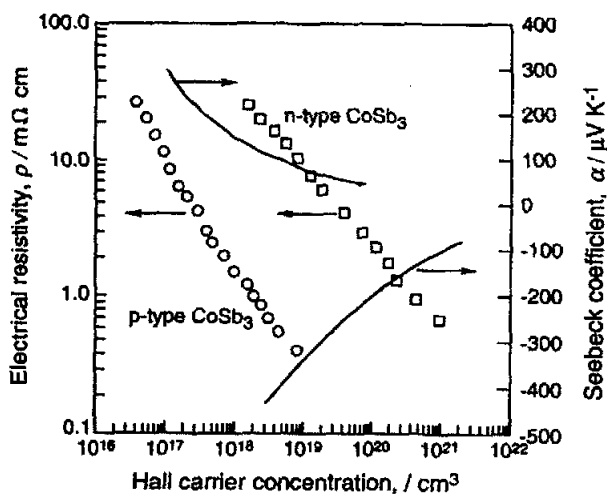


图 1-6 CoSb_3 的电阻率和 Seebeck 系数随霍尔浓度的变化情况

Fig. 1-6 The Hall concentration dependence of the electrical resistivity and Seebeck coefficient

目前，一般采用以下几种方法来降低 CoSb_3 热导率：

第一，在 CoSb_3 化合物中固溶 Fe、Ni、Ru、Pd、Te、Sn 等元素形成三元以上合金固溶体，如 $\text{Fe}_{12.8}\text{Ni}_{11.9}\text{Sb}_{15.2}$ 、 $\text{Ru}_{12.3}\text{Pd}_{10.6}\text{Sb}_{77.1}$ 、 $\text{Ru}_{24.0}\text{Ge}_{4.7}\text{Sb}_{50.6}\text{Te}_{20.7}$ 等。由于固溶体形成产生的晶格缺陷会增加对声子的散射，从而降低化合物的晶格热导率。美国喷气推进实验室 (Jet Propulsion Laboratory) 研究了 p 型 $\text{Ir}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ 固溶体的热电性能，结果显示，当 $x=0.88$ 时，与二元合金相比其热导率可降低 70%。虽然三元合金固溶体的热导率比二元合金低，但其载流子迁移率和电导率也明显的降低了，因此其最大 ZT_{max} 大约仅为 0.5^[53,58]。

第二，将稀土元素镧，铈等填充到 Skutterudite 化合物晶体结构中 Sb 构成的二十面体空位中形成填充式 Skutterudite 材料，称为填隙方钴矿铈化物（主要是铈化物时），是“声子玻璃——电子晶体”块状材料的典型代表^[44,59,60]，如图 1-7 为 Ce 填充的 $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$) 的晶体结构示意图，图 1-8 为填充式化合物的 Sb 的二十面体结构示意图。所谓“声子玻璃——电子晶体”块体材料是指材料同时具有晶体和玻璃二者的特点。即，导电性能方面象典型的晶体，有较高的电导率；热传导性能方面如同玻璃，有很小的热导率。填充 Skutterudite 化合物是这类材料的典型代表。这种填充式 Skutterudite 材料与 CoSb_3 相比既保持了二元合金较高的载流子迁移率和电导率，同时又使填充式材料的晶格热导率降低到原来的 1/10，室温下几乎与 SiO_2 相当。

第三，将 CoSb_3 结构低维化，提高多晶半导体材料中晶界对声子的散射作用，实现声子热导率的降低。通过近年来人们对低维热电材料的研究可以预见热电材料结构低维化将大大提高热电材料的热性能进而提高其 ZT 值。

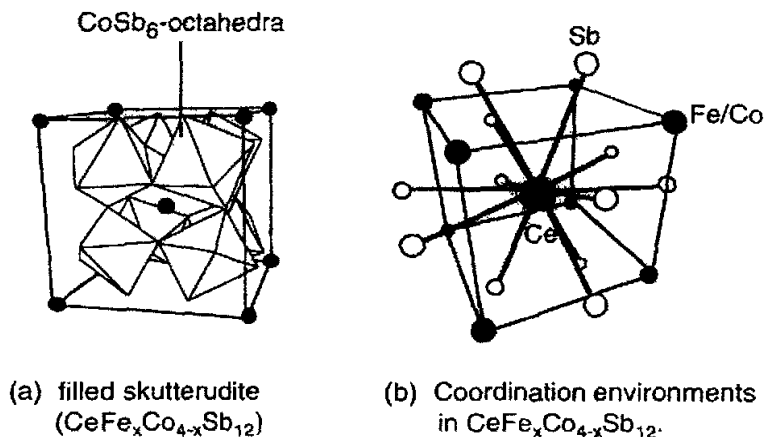


图 1-7 $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$) 的晶体结构示意图(a)、(b)

Fig. 1-7 The crystal structure figure of $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$) compounds (a)、(b)

近几年来人们又重新对这种材料进行了深入探讨, 实验表明: 在 Skutterudite 晶胞的孔隙中填入质量较大的稀土原子, 其热导率大幅度降低。其组成公式为 RA_4B_{12} , R 为稀土原子, 由于填充在 Sb 组成的二十面体空洞中的 R 原子和周围原子键合强度较弱, 在结构中作为一个新的晶格散射中心, 对声子产生强烈的散射, 从而可以大大降低材料的声子热导率。

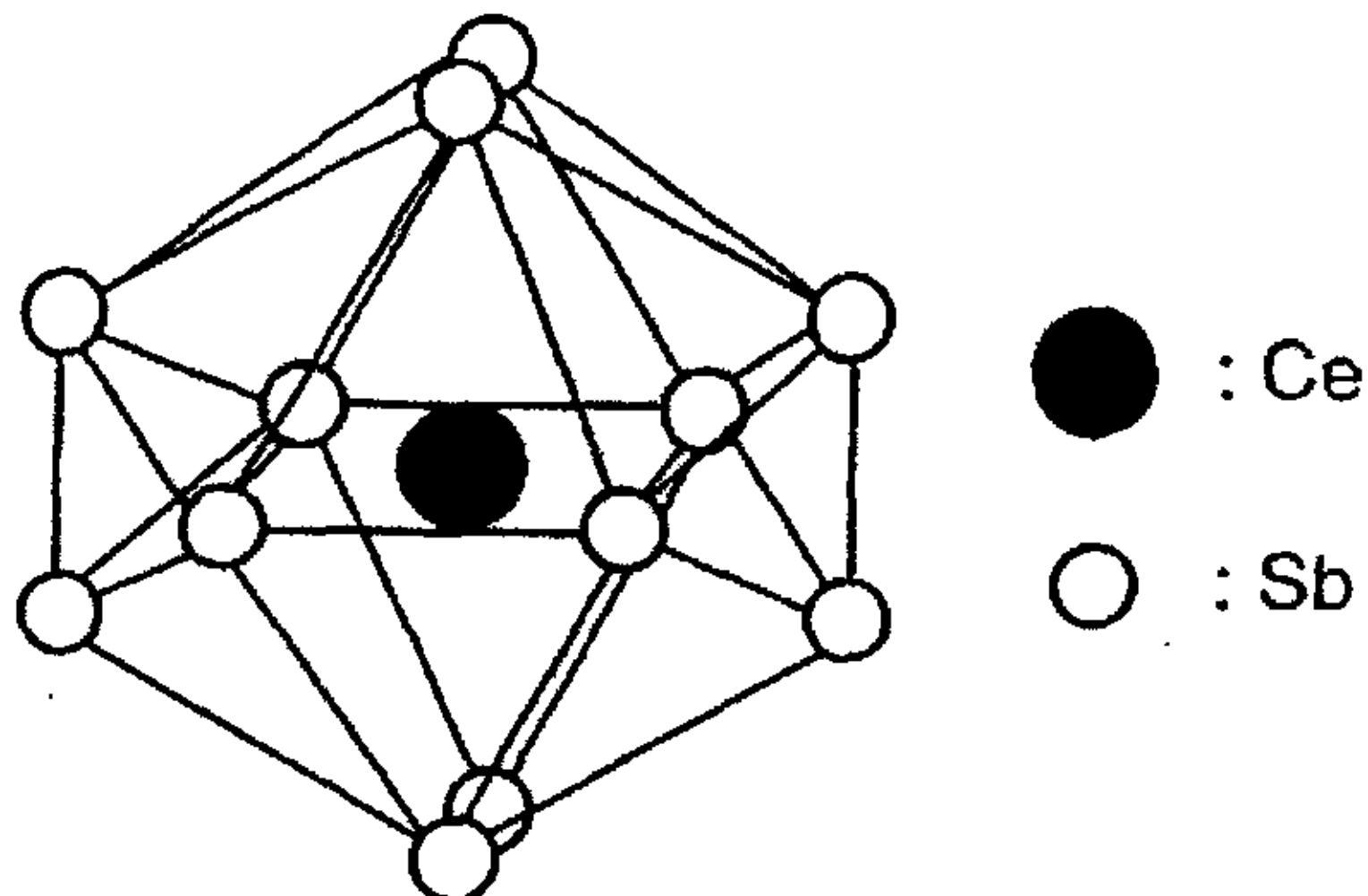


图 1-8 填充式化合物的 Sb 的二十面体结构示意图

Fig. 1-8 The icosahedron structure figure of Sb in the filled compounds

1996 年, Sales. B. S, et al 在 Science 上发表了有关填充 skutterudite 的实验结果, 计算表明优化的材料其 ZT 值可以达到 1.4, 使得这类材料成了最有前途的热电材料之一^[61-67]。美国橡树岭国家实验室和武汉理工大学、上硅所等科研机构也对方钴矿系列进行了大量探索与研究, 并得到了较高的热电性能指数^[68-75]。

1.4 本论文的研究意义与主要研究内容

1.4.1 本论文的研究意义

最近的一些工作表明, 在 skutterudite 化合物 Sb 组成的二十面体空洞中金属原子 (如 Ce、La 等) 的填充, 将使 skutterudite 化合物的晶格热导率大幅度降低。关于填充原子对晶格热导率的影响有两种理论。一种理论认为, 热导率的降低是由于填充原子的扰动效应; 另一种理论认为, 热导率的降低起因于填充原子的固溶效应。扰动理论认为, 一般而言, 填充在 Sb 的二十面体空洞中原子的离

子半径（如 Ce^{3+} 的离子半径为 0.103nm ）远小于空洞半径（ 0.189nm ），填充原子在空洞中的扰动使声子散射作用增强，阻碍热的传输，从而使晶格热导率降低。Sales^[19]等根据中子衍射和 X 射线衍射结果，用计算得到的（ADP）参数证实了 Ce、La 的扰动作用。唐新峰教授^[42]等根据 X 射线 step scan 结果，用 Rietveld 结构解析方法也得到了 Ce 的原子热振动参数 B 远大于 Co/Fe 和 Sb 的原子热振动参数，从而也证实了 Ce 扰动作用的确存在。关于填充原子的填充分数对晶格热导率的影响规律也有两种观点。一种观点认为，当填充量达到饱和状态时，其填充原子的扰动作用最强；另一种观点认为，不是在最大填充量，而是在小于最大填充量的某一合适填充量时，原子的扰动作用最强。但迄今为止两种观点都未被证实。唐新峰教授等得出 Ce 的部分填充时，其晶格热导率最低。因而部分填充更为有利，但其具体填充规律有待进一步系统研究。

目前，对于单一原子填充的 p 型和 n 型方钴矿化合物的研究已作了大量工作，也得到了较高的热电性能指数。但是，由于目前的研究多是镧系稀土元素单一填充，填充原子的单一在一定程度上制约了填充式方钴矿化合物的热电性能进一步提高；在最新的研究工作中，碱土金属如：Ba、Ca 作为新的填充原子已经得到了很好的效果^[45,55]，热电性能指数达到了 1.2 左右。

众所周知，具有实用价值和商业应用前景的热电材料需要更高的热电性能指数（ $ZT_{\text{max}} > 1.2$ ）。因而如何进一步提高填充式 skutterudite 化合物的热电性能指数成为本研究的关键性难点问题。对于填充原子的选择应该遵循选用原子量大（能有效的增加载流子有效质量，从而提高 Seebeck 系数）、原子半径小（在空洞位置热振动剧烈，有利于增加其对声子的散射）的原子。据 Nolas 等的理论认为双原子乃至多原子的部分填充引入了新的声子散射，大幅度降低了晶格热导率，有望进一步提高填充式 skutterudite 化合物的热电性能指数，但迄今为止这方面的报导并不多，研究领域也多限于磁学、光学等方面的研究。另外，用 Fe 来部分置换 Co 可产生大量空穴导致电价不平衡，从而可以更大限度地增加金属阳离子的填充分数。而且 Fe^{2+} 的固溶效应也可以使 skutterudite 化合物的热导率明显下降^[22,23]。因此，本研究通过 Fe 对 Co 的部分置换和控制 Ca 和 Ce 复合填充时的填充总量以及 Ca 和 Ce 的填充比例来调整优化 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电传输特性，以期获得具有高性能的热电材料。

1.4.2 本论文的主要研究内容

本论文的主要研究内容如下：

1. 探索用高温熔融法及放电等离子快速烧结（SPS: Spark Plasma Sintering）制备 Ca 和 Ce 双原子复合填充方钴矿基化合物的可能性以及工艺条件；
2. 研究 Ca, Ce 复合填充量与各原子的氧化价及 Fe 置换量之间的关系和规律；
3. 研究 Ca, Ce 复合填充对 p 型方钴矿化合物的结构的影响；
4. 研究 Ca, Ce 复合填充对 p 型方钴矿化合物的热电性能的影响。

第 2 章 研究方法与实验设备

2.1 热电材料的制备方法

2.1.1 熔融反应法及其设备

本实验采用熔融—淬火—扩散退火的材料制备方法，具体实验过程将在下一章的材料合成中作具体描述。

高温熔融反应和传统的用固相反应法合成热电材料相比，具有以下优势：

1. 采用颗粒状反应原料，有利于保持高真空或保护气状态，基本避免了反应过程中的原料氧化现象。
2. 熔融反应法使反应原料能够更充分的混合，在合适的反应温度条件下更加有利于实验所需相的生成。
3. 本实验使用的反应原料均为纯颗粒状单质，一次性生成退火扩散反应所需试样，避免了在多步固相反应过程中的试样散失以及氧化。

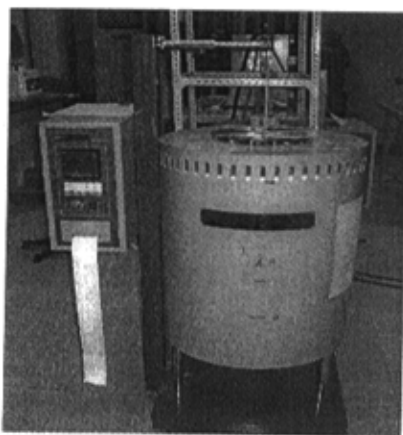


图 2-1 立式熔融反应炉

Fig. 2-1 The vertical fusion reacting furnace

当然，使用高温熔融法还应注意一些问题：

1. 熔融法反应温度较高，若使用反应活性较大的元素进行反应或反应本身的反应热较大，应严格控制升温速率（本实验中由于 Ce 和 Sb 之间，Ca、Sb 和 Fe/Co 及大部分坩埚之间的剧烈的放热反应，升温速率控制在 2K/min）。

2. 反应原料的封装过程要有一定的操作水平，应尽量在真空或有保护气的环境下进行。具体操作将在一章的材料合成中作具体说明。

实验选用的高温熔融反应炉是洛阳精达科技工业有限公司生产的 GSL-06-13L 型立式熔融反应炉。如图 2-1 所示。

2.1.2 放电等离子烧结技术及其设备

“放电等离子烧结”（Spark Plasma Sintering 简称 SPS）是一种新型的热压烧结方法，除具有热压烧结的特点外，其主要特点是通过脉冲电流对样品加热，使样品很快烧结。一般认为 SPS 烧结可能存在以下几种致密化途径：

（1）晶粒间的放电（尤其在烧结初期），这会瞬时产生高达几千至一万度的局部温度，在晶粒表面引起蒸发和熔化，并在晶粒接触点形成“颈部”，从而直接促进了材料的烧结；

（2）在脉冲电流的作用下，晶粒表面容易活化，各种扩散作用都得到加强，从而促进了致密化的进程。

总之，放电等离子使被烧结体内部每个颗粒均匀地自身发热和使颗粒表面活化，因而具有很高的热效率，可在相当短的时间内使被烧结体达到致密。

SPS 技术因其加热迅速，烧结时间短，可明显抑制晶粒粗化，是制备纳米材料的有效手段。放电等离子烧结过程是在一个承压导电模具上加上可控的脉冲电流（脉冲电流通过模具也通过样品本身），通过样品及间隙的部分电流激活晶粒表面，击穿孔隙内残留气体，局部放电，促进晶粒间的局部结合；通过模具的部分电流加热模具，也给样品提供一个外在的加热源。因此在 SPS 过程中样品同时被内外加热，加热可以很迅速，有因为仅仅在样品和模具导通后得到加热，断电后它们即实现迅速冷却，冷却速率可达 300K/min 以上。整个烧结过程一般在 10min 左右完成，用于施加压力的石墨片在通过加热时用作电极。

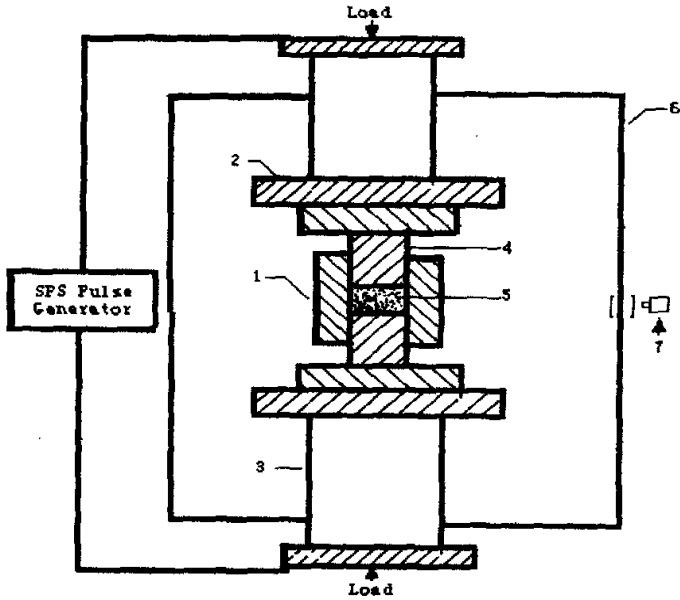


图 2-2 放电等离子烧结实验装置

1.石墨模具 2.石墨垫片 3.电极 4.压头 5.烧结试样的粉末; 6.真空腔体; 7.测温装置

Fig. 2-2 The schematic diagram of the Spark Plasma Sintering System



图 2-3 SPS 放电等离子烧结实验设备图

Fig. 2-3 The Spark Plasma Sintering System

石墨片在通过加热时用作电极。

本实验是在日本住友石碳矿业株式会社生产的 Dr Sinter, SPS—1050 放电等离子烧结炉上进行的。图 2-2 是 SPS 装置原理图, 图 2-3 是 SPS 放电等离子烧结实验设备图。

2.2 热电材料的结构解析方法

2.2.1 Rietveld 结构解析法

Rietveld 图形拟合修正结构法, 就是利用电子计算机程序逐点(通过一定的实验间隔取衍射数据, 一个衍射峰可以取若干点衍射强度数据, 这样就可以有足够多的衍射强度数据点)比较衍射强度的计算值和观察值, 用最小二乘法调节结构原子参数和峰形参数, 使计算峰形与观察峰形吻合。即图形的加权剩余差方因子 R_{wp} 为最小。

Rietveld 方法用最小二乘法修正的参数有两类: 第一类是通常的结构参数, 包括在不对称单位内全部原子的位置 x_i, y_i, z_i , 比例因子 S , 全部原子的各向同性或各向异性的温度因子 B_i 。第二类是峰形参数, 它包括峰形半高宽参数 U, V, W , 仪器的零点 Z_0 , 晶体的点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 以及峰形的不对称参数、择优取向参数等。由于所修正的参数不都是线性关系, 为了使最小二乘法能够收敛, 初始输入的结构原子参数必须基本正确。因此, Rietveld 方法只用于修正结构参数, 它不能用于测定未知结构的粉末试样的晶格结构。

Rietveld 结构分析法主要有以下应用:

1. 修正晶体结构
2. 相变研究和点阵常数的精确测量
3. 物相的定量分析
4. 晶粒尺寸和微应力的测定
5. 与高分辨电镜结合测定晶体结构

2.2.2 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱分析 (XPS) 是一种研究物质表层元素组成与离子状态的

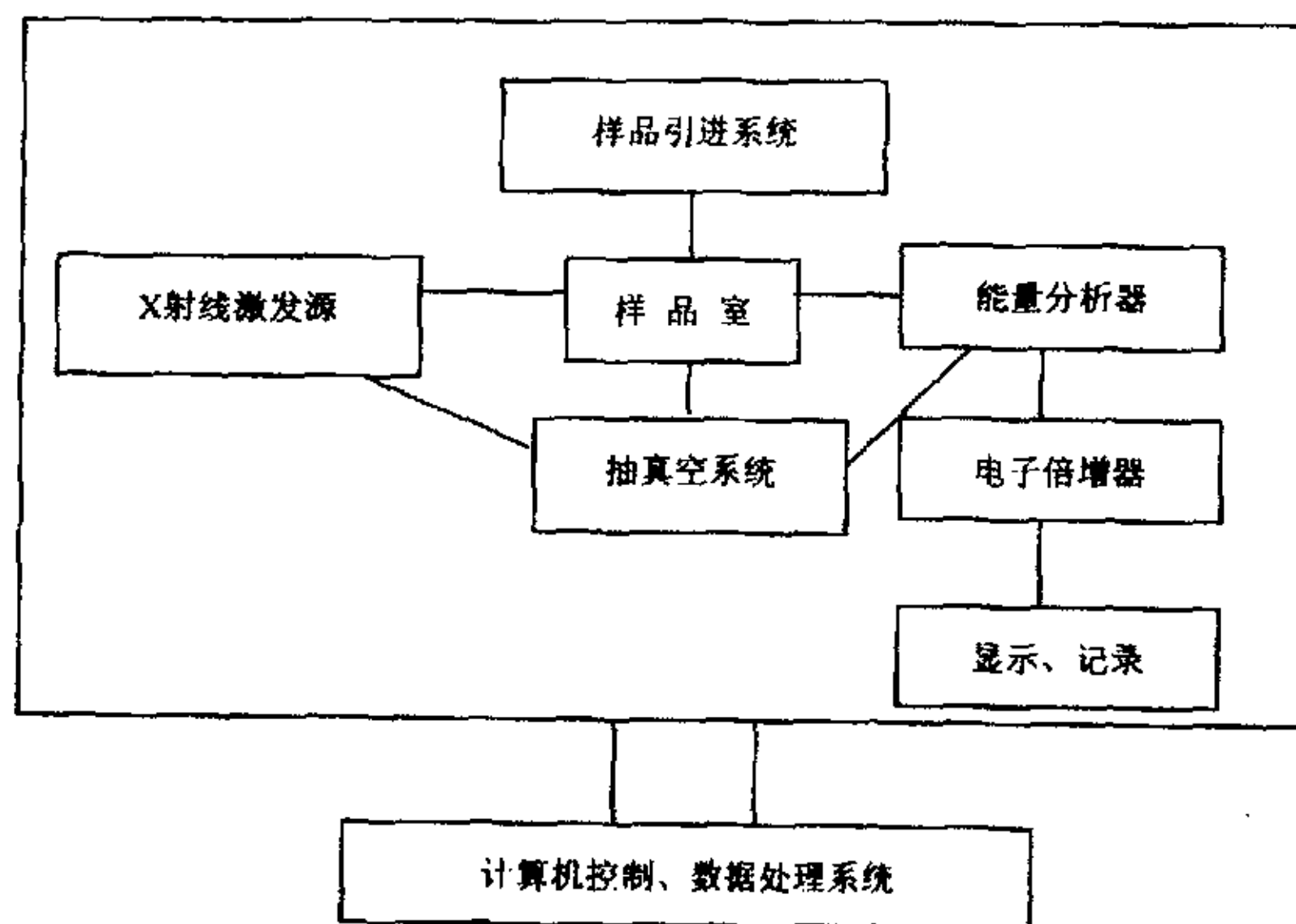


图 2-4 X 射线光电子能谱仪基本构成示意图

Fig. 2-4 The XPS system fundamental composition graphics

表面分析技术，其基本原理是用单色射线照射样品，使样品中原子或分子的电子受激发射，然后测量这些光电子线能量分布。通过与已知元素的原子或离子的不同壳层的电子的能量相比较，就可以确定未知样品表层中原子或离子的组成和状态。

一般认为，表层信息深度大约为 10nm 左右，如果采用深度剖析技术（例如：离子溅射），也可对样品进行深度分析。图 2-4 表示 X 射线光电子能谱仪的基本构成。

XPS 是一种非破坏性的分析方法，当用固体样品定性分析时，是一种表面分析方法，它的绝对灵敏度可达 10^{-18} g，也就是说，当样品中某一组分的含量只有 10^{-18} g 时，仪器就有感应；但由于仪器噪音等方面的影响，这微弱的感应信号往往被淹没，是仪器难以区分噪音与信号，因此 XPS 只是一种微量分析技术，对痕量分析效果较差。它除了能对元素进行定性分析以外，也可以进行定量或半定量分析，特别是适合分析原子的价态和化合物的结构。具体定性和定量分析的步骤如下：

(1) 定性分析就是当用 X 射线光电子能谱仪得到一张 XPS 谱图后，依据

相应的光电子线、俄歇线的特征能量值及其它伴线的特征来标示谱图，找出每条谱线的归属，从而达到定性分析的目的。

(2) XPS 定量分析的关键是如何把观测到的谱线强度信号转变成元素的含量，即将峰的面积转变为相应的元素浓度。通常，光电子强度的大小主要取决于样品中所测元素的含量。因此理论上通过测量光电子的强度就可以进行 XPS 定量分析。但由于不同元素的原子或同一原子的不同壳层上的电子的光电截面是不一样的，被光照射后产生光电离的几率不同，即电子对光的敏感程度不同，所以不能直接用谱线的强度进行测量。目前一般采用元素灵敏度因子法定量。

2.3 热电材料的性能评价方法

2.3.1 Seebeck 系数的测试原理及其设备

根据 Seebeck 系数的定义：

$$\alpha(T_1) = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} V(T_2, T_1) / (T_2 - T_1) \quad (2-1)$$

如果在样品的两端施加一微小的温差 ΔT ，即一端温度为 $T_1 = T_0 + \Delta T / 2$ ，另一端的温度为 $T_2 = T_0 - \Delta T / 2$ ，则样品两端的 Seebeck 电势 $V(T_2, T_1)$ 为：

$$V(T_2, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT \quad (2-2)$$

将 $\alpha(T)$ 在 T_0 处展开：

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) + (a_1 / T_0)(T - T_0) + (a_2 / T_0)(T - T_0)^2 + \dots \quad (2-3)$$

$$V(T_0 - \Delta T / 2, T_0 + \Delta T / 2) / \Delta T = \alpha(T_0) + (a_2 / 3)(\Delta T / 2T_0)^2 + \dots \quad (2-4)$$

如果 $\Delta T / 2T_0$ 足够小，则：

$$\alpha(T_0) = \frac{V(T_1, T_2)}{\Delta T} \quad (2-5)$$

因此材料在某一温度 T 时 $\alpha(T)$ 的测定可以通过在样品两端施加一微小的温差 ΔT ，测量出样品在 ΔT 下的 Seebeck 电势，由 (2-5) 式求出。

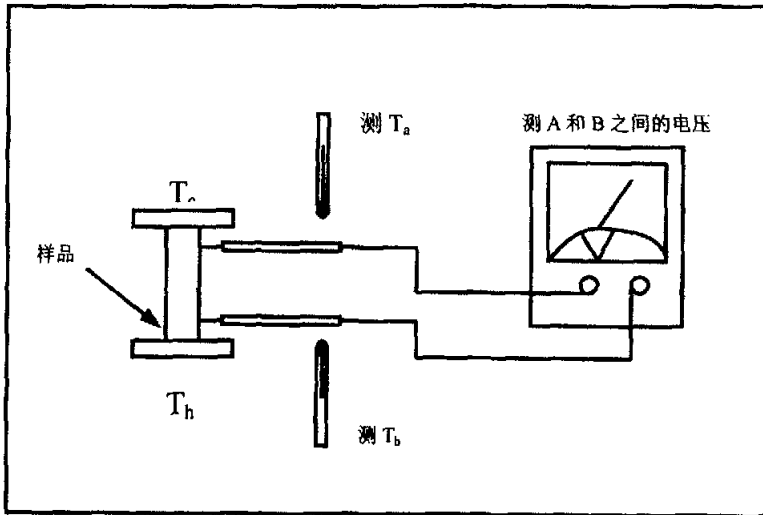


图 2-5 Seebeck 系数的测试原理示意图

Fig. 2-5 Simplified diagram of the Seebeck coefficient measurement

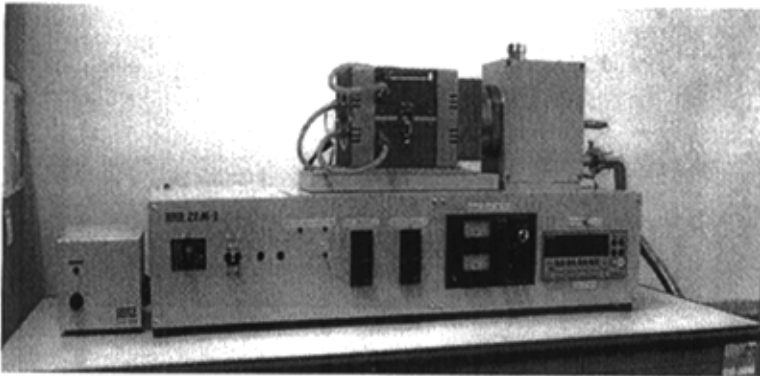


图 2-6 ZEM-1 热电性能测试装置

Fig. 2-6 The figure of thermoelectric properties measurement ZEM-1

根据以上原理，可得到热电材料 Seebeck 系数的测量方法^[100]。将样品恒温在一定温度下，再在样品的一端局部加热，从而在样品两端造成一微小的温度

梯度，测量出样品两端 Seebeck 电势的 $\Delta V-\Delta T$ 关系，通过 (2-5) 式求得。或者样品两端的电势通过计算机连续取样记录并制得 $\Delta V-\Delta T$ 关系图，拟合直线的斜率即为 α 。测量原理图如 2-1 所示。

本实验中 Seebeck 系数和电阻率采用标准四端子法于 He 气氛下在 ZEM-1 (日本真空理工) 同时测量，Seebeck 系数和电阻率测量装置 ZEM-1 如下图 2-6 所示。

2.3.2 电导率的测试

电导率的定义通常为： $J=\sigma E$ 。式中电场强度 E 的系数 σ 即为电导率， J 为电流密度。电导率 σ 是在恒温条件下（即在材料中温度梯度 $\Delta T=0$ 时）和只存在恒定电场时测量的，其常用的有效方法是用四探针法测量^[100]，即用一已知电流通过被测试样，测定样品两端电压（图 2-7），电导率由下式求出：

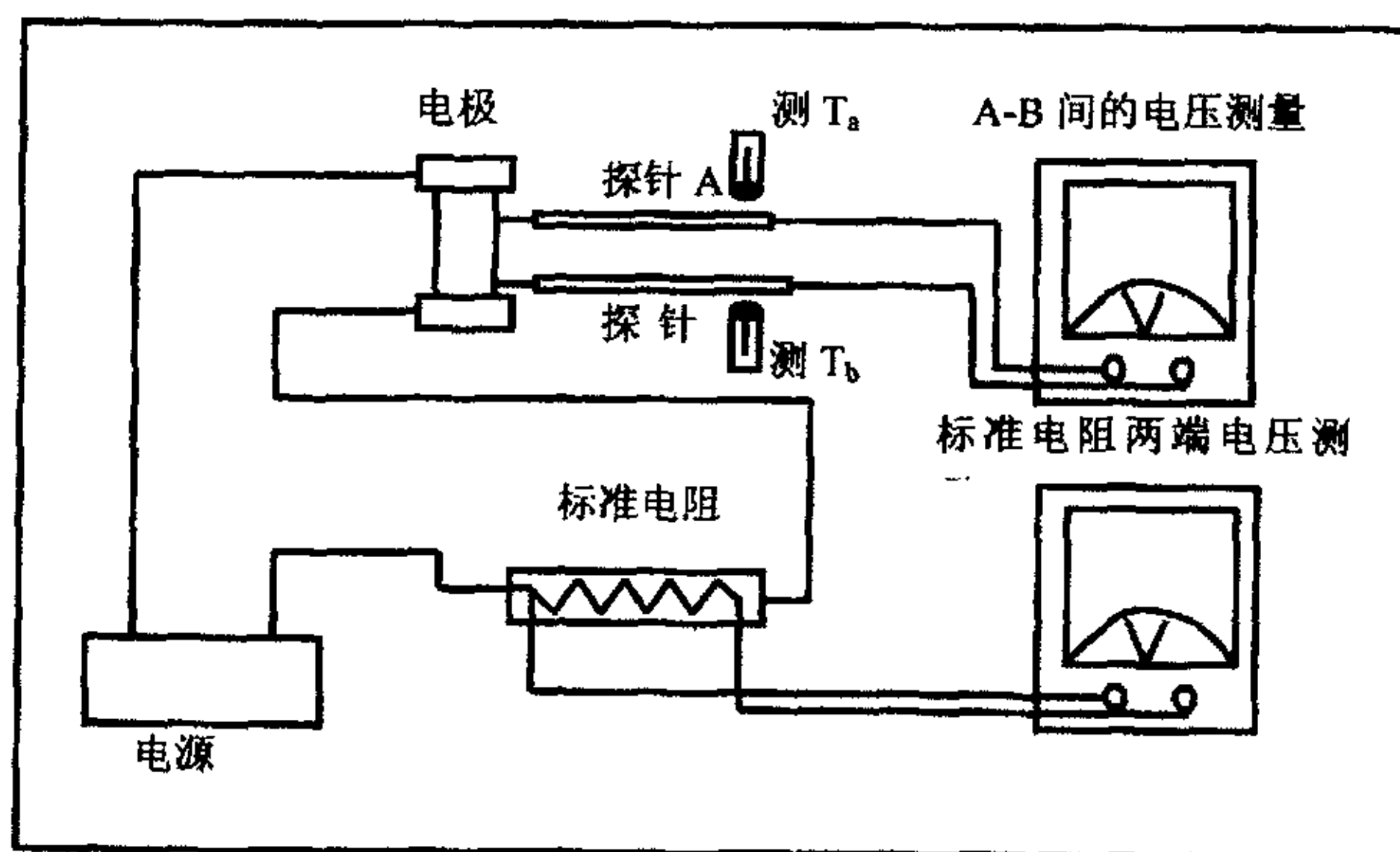


图 2-7 电导率的测试原理示意图

Fig. 2-7 Simplified diagram of the electric conductivity measurement

$$\sigma = \frac{I \cdot \Delta x}{A \cdot V} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta x}{A} \quad (2-6)$$

式中 I 是通过样品的电流， V 是探针 A 和 B 之间的电压， Δx 是探针两两之间的距离（该距离要比探针与样品表面接触点的直径大很多）， A 为垂直于电流

方向上的试样的横截面积， R 为样品的电阻。利用直流电位差计测量 A、B 两探针间的电压，由于电位差计的补偿作用使被测样品与电位差计之间无电流流过，因而在很大程度上消除了接触电阻的影响。需要注意的是样品的几何尺寸及电流大小的选择。如果电流过大，可能导致样品发热，造成测量误差；电流过小，则会影响电压的测量精度。

2.3.3 热导率的测试

测量物质热扩散系数 (D)、热导率 (κ) 常用的方法有两大类：稳态法和非稳态法^[100]。对于稳态法，测定时物体内部各温度是恒定的，不随时间变化而变化，即 $\Delta Q/\Delta \tau = 0$ (Q 为热量， τ 为时间)。对于非稳态法，试样的温度分布随时间变化而变化，测试时通常使试样某一部分的温度作突然的或周期的变化，而在试样的另一部分测量其温度随时间的变化情况，从而求出试样的比热、热扩散系数和导热系数。一般来说，稳态法测试精度较高，但测试方法困难、周期长；而非稳态法周期短，且可同时二者进行测试，但测试精度较差，因为在测试过程中往往很难满足非稳态法所要求的边界条件，而且由此引入的误差不像稳态法那样易于作数学上的描述与计算。另外它对测试仪表的要求比稳态法更精确、复杂。

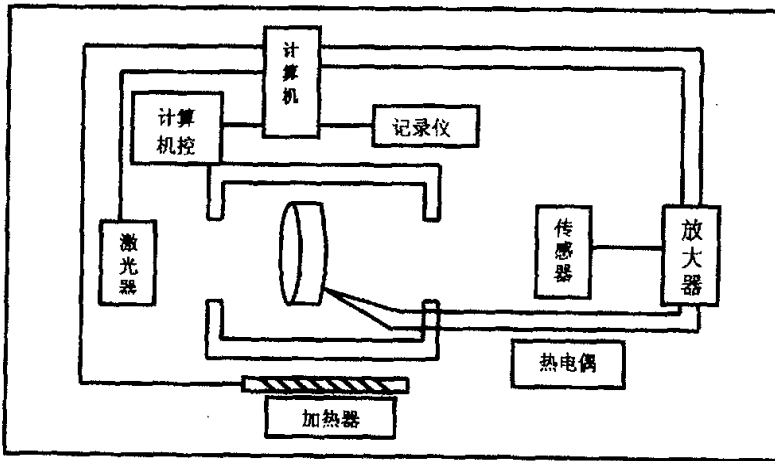


图 2-8 激光微扰法测试热导率的原理示意图

Fig. 2-8 Simplified diagram of the thermal conductivity measurement

目前对热扩散系数、热导率的测定多采用非稳态法，因为其测试周期短，还可以同时测出热扩散系数、比热和热导率。在实际测量时，通常使试样某一部分的温度作突然的或周期的变化，而在试样的另一部分测量其温度随时间的变化速率，再根据特定的边界条件所推导的不稳定导热方程的解计算得到。

本实验采用“激光脉冲法”(Laser Flash)同时测量样品的比热 C_p 、热导率 κ 及热扩散系数 D 。样品的热导率由(2-7)式给出：

$$\kappa = C_p \cdot D \cdot d \quad (2-7)$$

式中 d 为材料的密度。试样尺寸控制在 $\phi 10\text{mm} \times (1\sim 2)\text{mm}$ ，两表面平行度在 $\pm 5/100$ 以内。使用蓝宝石 ($\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$) 作标样，同时使用已知比热的玻璃碳片 ($\phi 10\text{mm} \times 0.3\text{mm}$) 作参考试样。测试原理如图 2-8 所示。

本实验中热导率的测试装置如图 2-9 所示，使用激光微扰法测热导率(真空理工: TC-7000 型)于真空下测定。

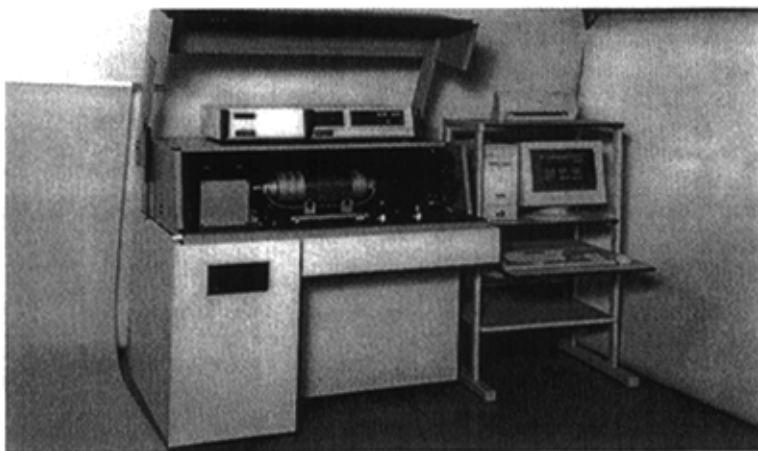


图 2-9 TC-7000 测量热导率装置

Fig. 2-9 The figure of thermal conductivity measurement TC-7000

第3章 填充式 Skutterudite 化合物的制备与结构

3.1 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的合成

起始原料使用高纯颗粒状 Ca (99.0%), 切削状稀土金属 Ce (>99.0%), 块状 Fe (99.99%), 颗粒状 Co (99.96%) 和块状 Sb (99.9999%)。本实验终产物是由高温熔融法, 再经 SPS 烧结后得到。

第一步, 将反应原料按化学式 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m=0.2-0.5$, $n=0.05-0.25$, $x=1.5$) 称重后置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中, 在真空度为 10^{-3}Pa 条件下进行密封, 然后置入熔融炉内, 由于 Ca 和 Sb 以及 Ce 和 Sb 之间的剧烈放热反应, 因此升温速率要严格加以控制, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢加热到 1373K , 熔融 30h 后将熔体在水浴中快速冷却 (淬火), 冷却得到的块体材料取出粉碎压实, 再次真空环境下封入石英管中。

第二步, 熔融-淬火后的产物相组成比较复杂, 如图 3-2。要得到单方的钴矿相, 还需经过退火反应: 将第一步中得到的封有初产物的石英管置于马弗炉中在 $873-1073\text{K}$ 扩散反应 168h。

第三步, 经过退火反应后可能还会存在一些杂相, 为得单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 粉末, 将合成得到的产物经过 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 的混合酸处理, 除去少量不纯物相 Sb_2Fe 和 Sb_2Co 以及其它杂质。最后以单相化合物 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 粉末为原料, 用放电等离子活化烧结法 (SPS) 于真空下烧结得到相对密度为 98% 的烧结体, 烧结温度和时间分别为 903K 和 900s 。

3.2 实验结果和讨论

3.2.1 相组成的确定

试样的相组成是通过粉末 X 射线衍射法确定 (理学: RAD-C, $\text{CuK}\alpha$)。图 3-2 所示为退火前反应产物的 X 射线衍射谱线, 从图中可以看出: 熔融-淬火后的产物相组成非常复杂, 其中主要相组成是 Sb、Sb 和 Co 以及

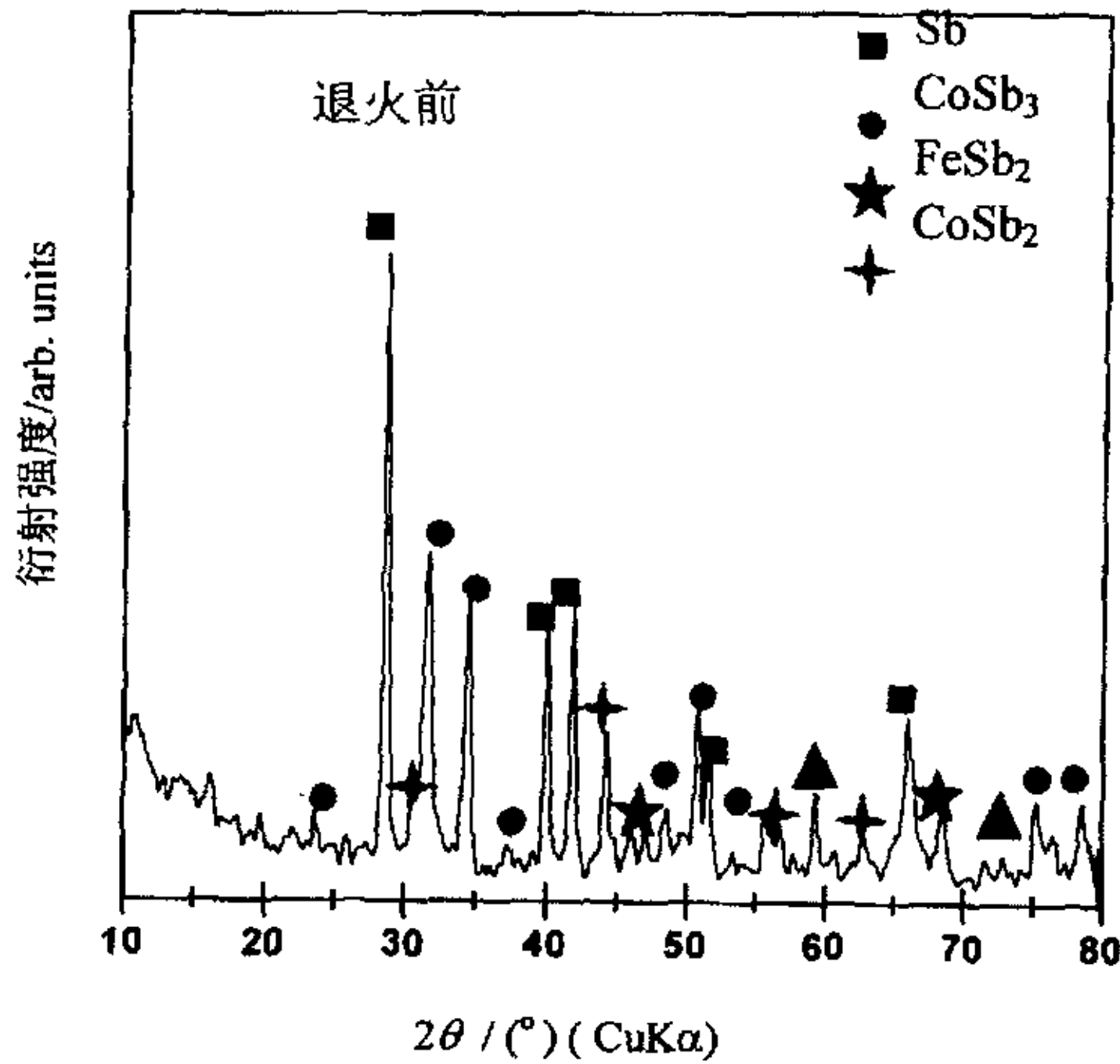


图 3-2 退火前反应产物的 X 射线衍射谱线图

Fig. 3-2 XRD pattern of outcome before anneal

Sb 和 Fe 的化合物，我们所要的方钴矿相并不多 ($\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 相的 X 射线衍射峰的位置基本与 CoSb_3 相同，故统一用 CoSb_3 表示)。产物在扩散退火反应过程中形成所需要的方钴矿相。

图 3-3 为扩散退火反应后得到的产物在酸洗前后化合物的相组成。从 (a) 中可以看出：产物经过长时间的扩散退火反应后形成了主相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物以及少量杂质相 FeSb_2 。(b) 反应产物经过 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 混合液酸洗后的 X 射线衍射谱线。从图中可以看出，通过酸洗 FeSb_2 相被除去，得到了单相的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。从图 3-3 中可以看出：(1) 退火前产物中虽然成分复杂，但只要没生成杂质相（如 Sb、Co、Ca 或 Ce 的氧化物），经过研磨压片（为使退火反应进行的更充分）后，通过退火反应均可生成我们所期望的单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。(2) 退火后产物的酸洗过程是必须的，本实验采用 $\text{Fe}/\text{Co}=1.5/2.5$ ，在以往我们的研究工作中发现当富 Co 组成的方钴矿化合物中的 Fe 置换量大于 1 时都会有第二相 FeSb_2 生成，因此在酸洗前，产物中除 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 相外，还存在少量的杂质峰 $\text{Sb}_2(\text{Co}, \text{Fe})$ ，酸洗后这些峰基本上消失了。

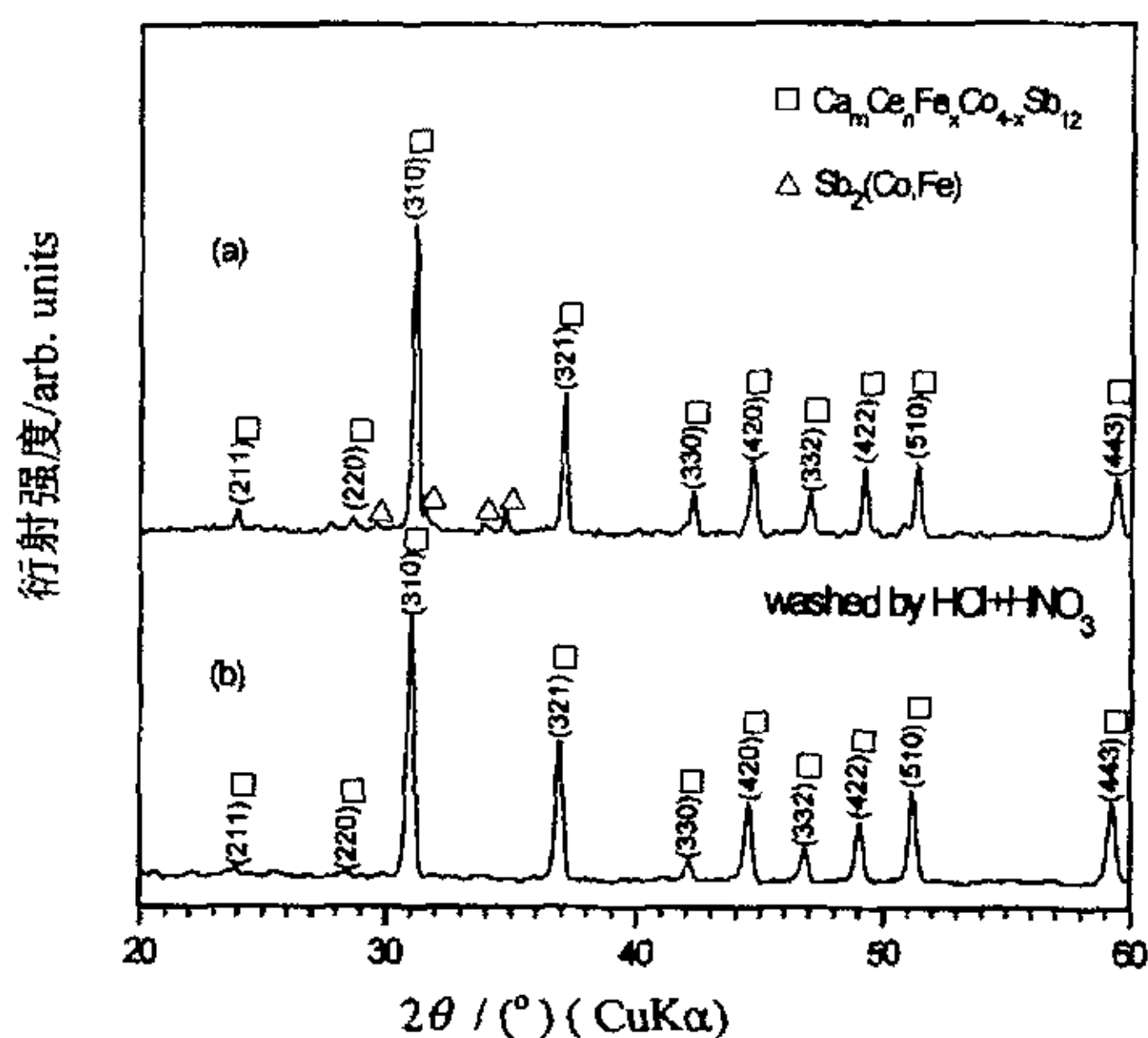


图 3-3 扩散退火产物酸洗前后的相组成

Fig. 3-3 XRD pattern of results after anneal

3.2.2 晶格常数的确定

晶格常数根据高角度 ($2\theta=70\sim 135^{\circ}$) X 射线衍射结果用外推法得到。双原子填充方钴矿化合物的晶格常数变化规律不像单一原子填充的方钴矿化合物呈明显的线性变化关系, 通过计算, 得到如下规律: (1) 在 Ca 和 Ce 任何一种含量固定的前提下, 增加另一填充原子的填充量, 化合物晶格常数随之增加。(2) 在相同填充增量时, Ce 对晶格常数的影响比 Ca 大。这是由于 Ce^{3+} 的离子半径为 0.114nm 大于 Ca^{2+} 的 0.100nm。(3) 在我们合成的八组样中, 当总填充分数 $m+n$ 达到 0.5 左右时达到填充上限, 如样品 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.26}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{11.89}$ 和 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 的晶格常数分别为 0.90887nm 和 0.90889nm, 差别很小。

3.2.3 Rietveld 结构解析

用 X 射线 (step scan) 衍射结果, 根据 Rietveld 结构解析方法对得到的单相 Ca 和 Ce 双原子复合填充 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物的结构进行了解析, 并和用 ICP 法得到的试样实际组成 (具体内容见下一章) 进行比较。作为其中

表 3-1 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物的 Rietveld 结构解析参数
 TABLE 3-1 Powder X-ray Rietveld refinement for $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$

化学式	$\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$
空间群	Im3
a (nm)	0.9068
V(nm ³)	0.74565
D(g/cm ³)	7.45
粉末颜色	深灰
X 射线衍射	CuK α
单色仪	石墨
2 θ (°)	10.00~130.00
间距(°)	0.02
计算时间 (s/step)	4
T (°C)	25
$B_{\text{Ca/Ce}}$	6.5
$B_{\text{Fe/Co}}$	0.3
B_{Sb}	0.3
强度系数	
R_p	0.1455
R_{wp}	0.1909
S	1.38

一例, 表 3-1 显示了 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物的 Rietveld 结构解析的数据和解析条件及解析结果。化合物空间群为 Im3, 解析从 Ca、Ce 的填充量各占 50% 开始, 经反复修正, 当解析到 Ca 的填充分数为 0.18, Ce 的为 0.12 时, 图形剩余方差因子 $R_p=14.55\%$, 加权图形剩余方差因子 $R_{wp}=19.09\%$, S 值 (goodness-of-fit) 为 1.38, R_p 和 R_{wp} 的值在 10% 左右、S 值在 1.0-1.3 之间时, 其修正结果被认为是可靠的。图 3-4 所示为对 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物观测和计算得到的 X 射线衍射图及二者的差, 由图中可以看出两者相当一致。从以上解析结果可知, 解析得到的填充分数和 ICP 分析结果大致吻合。另外由表 3-1 可知: 填充原子的热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 明显大于框架原子的 B_{Sb} 、 $B_{\text{Fe/Co}}$, 表

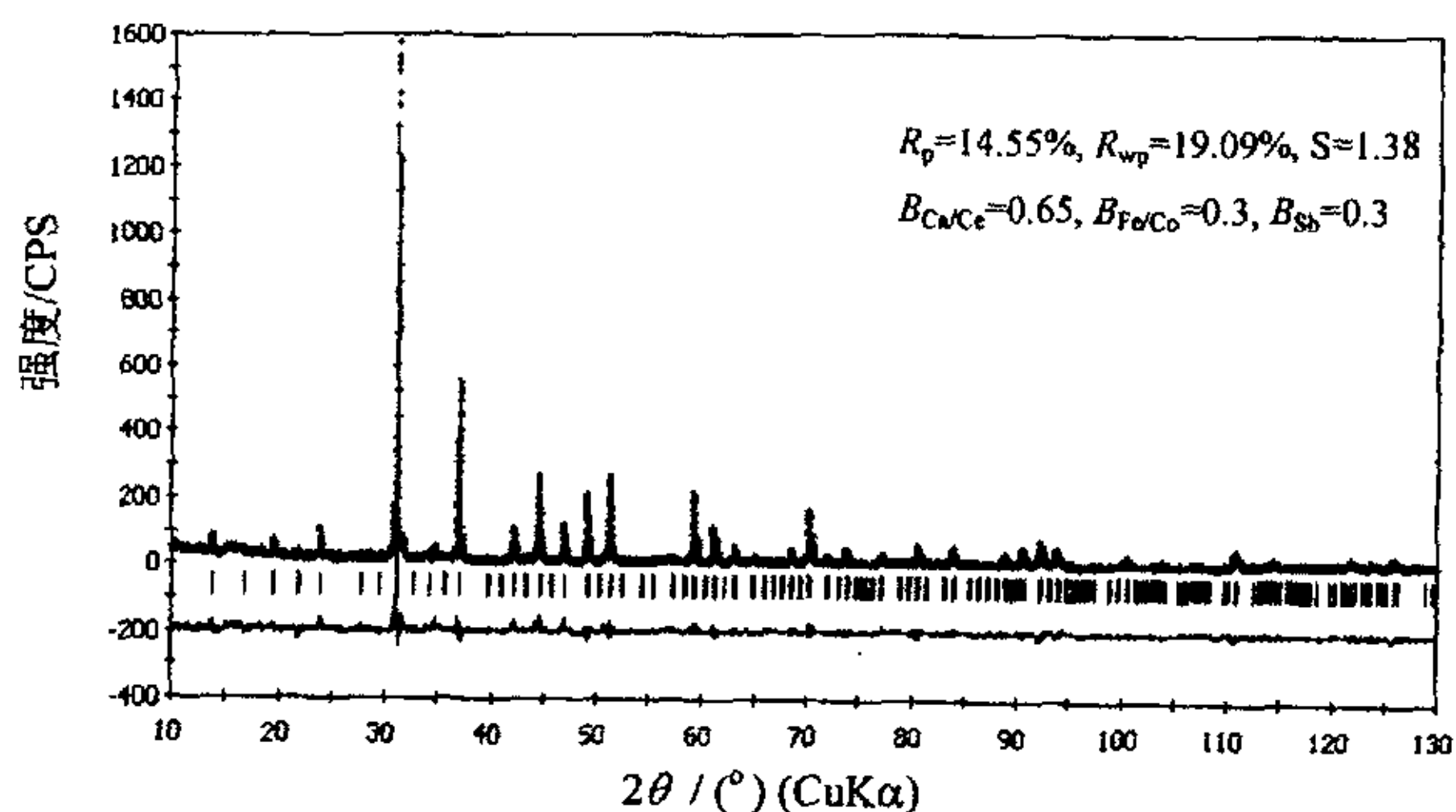


图 3-4 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物的 Rietveld 结构解析及 X 射线衍射图
 Fig. 3-4 X-ray Rietveld refinement profile for $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$

明 Ca/Ce 原子会在晶格中产生一定的扰动，这种扰动会对晶格热导率的降低产生显著的影响。

从以上结果可以看出：通过熔融法所合成的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构，并且，Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中去。

3.2.4 XPS 元素窄区谱分析结果

为进一步确定填充原子和框架原子的化学状态，以及填充原子是否填充在 Sb 的二十面体空洞中心，我们对填充原子 Ca（由于在对 Sb 基填充式方钴矿化合物进行 XPS 分析时，Sb 的俄歇峰对 Ce 的 3d 光电子峰重叠且试样中 Ce 的含量不高，因此给 Ce 的窄区电子 XPS 谱分析带来了诸多不便，故本文只分析了 Ca 的窄区电子 XPS 谱)和主要框架原子 Sb 进行了相应的窄区电子 XPS 谱分析。以试样 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 和试样 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 的窄区电子 XPS 谱分析为例进行分析。

由图 3-5 和 3-6 可以看出， $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Sb 存在五种化学状态： $527.4 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $529.0 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $530.10 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $531.20 \pm 0.2\text{eV}$ 和 $523.20 \pm 0.2\text{eV}$ 。随着总填充分数 $m+n$ 的不同，峰位略有偏移。

表 3-2 和 3-3 是两种填充分数不同的试样在利用 Gaussian-Lorentzian 拟合后得出的 Sb 各种化学状态的相对含量。由表中数据可以看出：

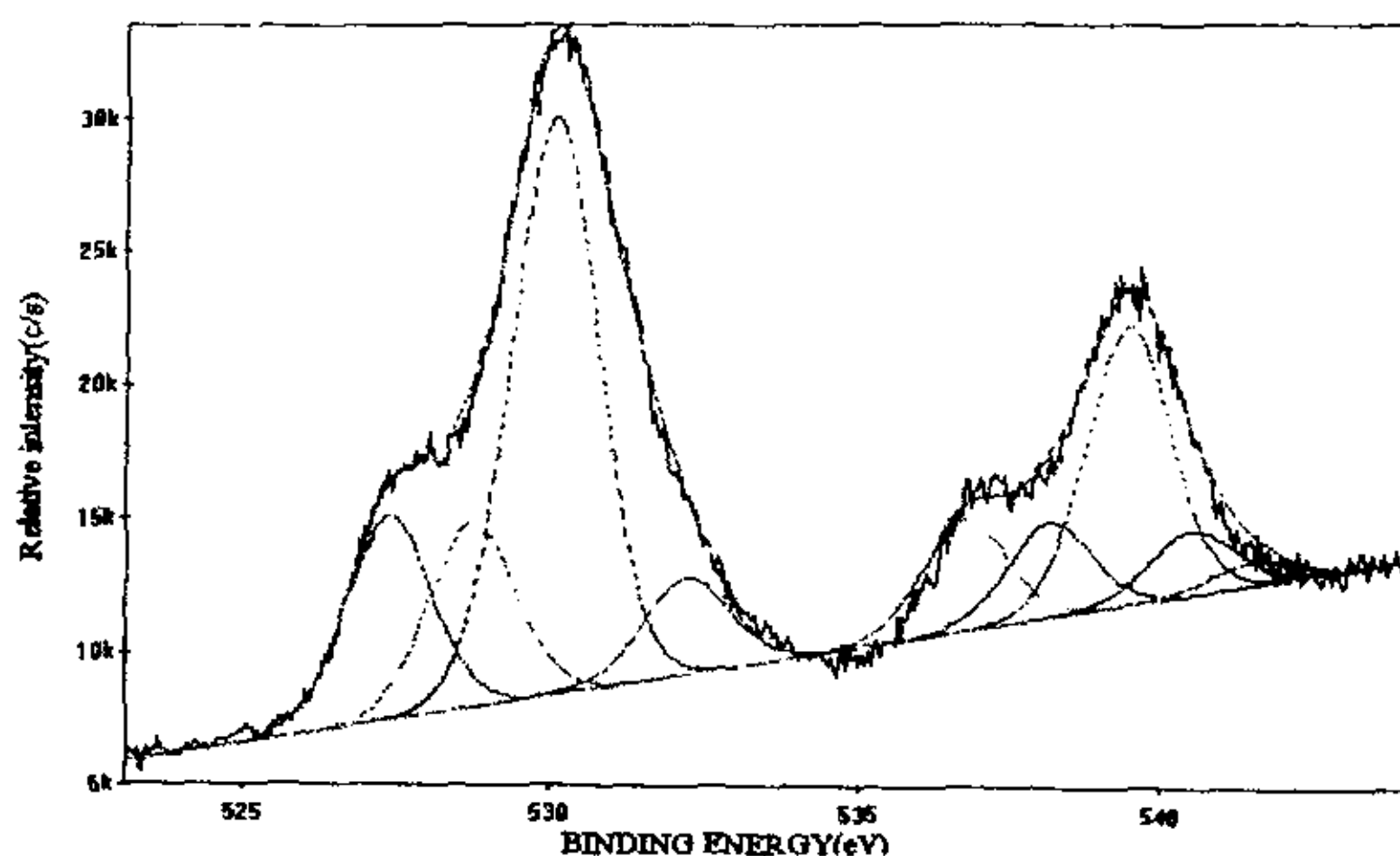


图 3-5 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 化合物的表面 Sb3d 电子的窄区 XPS 拟合谱

Fig. 3-5 XPS spectrum and its fitting spectra of Sb3d electron of $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ compound

表 3-2 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 化合物表面 Sb 的 XPS 定量分析

TABLE 3-2 XPS quantitative analysis of Sb on the $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$

Peak	S.F.	Center	FWHM	Norm	[AT%]
Sb3d	1	527.40	1.7	13478.4	16.055
Sb3d	1	528.80	1.7	12217.2	14.552
Sb3d	1	530.10	1.7	38178.5	45.477
Sb3d	1	531.20	1.7	13689.2	16.306
Sb3d	1	532.20	1.7	6387.59	7.6087

(1) $530.10 \pm 0.2\text{eV}$ 的 Sb, 在试样 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 中含量为 45.477%, 而在试样 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 中降至 32.300%, 但都是 Sb 的主要存在状态, 可见应是未被填充的 Sb 二十面体中的 Sb, 随着填充量的增加, 其相对含量明显下降。(2) $527.4 \pm 0.2\text{eV}$ 和 $529.0 \pm 0.2\text{eV}$ 的 Sb 的相对含量随总填充分数的增加而明显增加, 根据增加幅度的不同以及 Sb3d 结合能的大小判断, $527.4 \pm 0.2\text{eV}$ 和 $529.0 \pm 0.2\text{eV}$ 的 Sb 应分别属于填充有 Ce 和 Ca 的 Sb 二十面体中的 Sb。(3) $531.20 \pm 0.2\text{eV}$ 的 Sb 的含量基本不随填充量的变化而变化, 有 skutterudite 化合物的结构可知, 这是与 Fe/Co 成键的 Sb, 因 Fe/Co 的相对含量

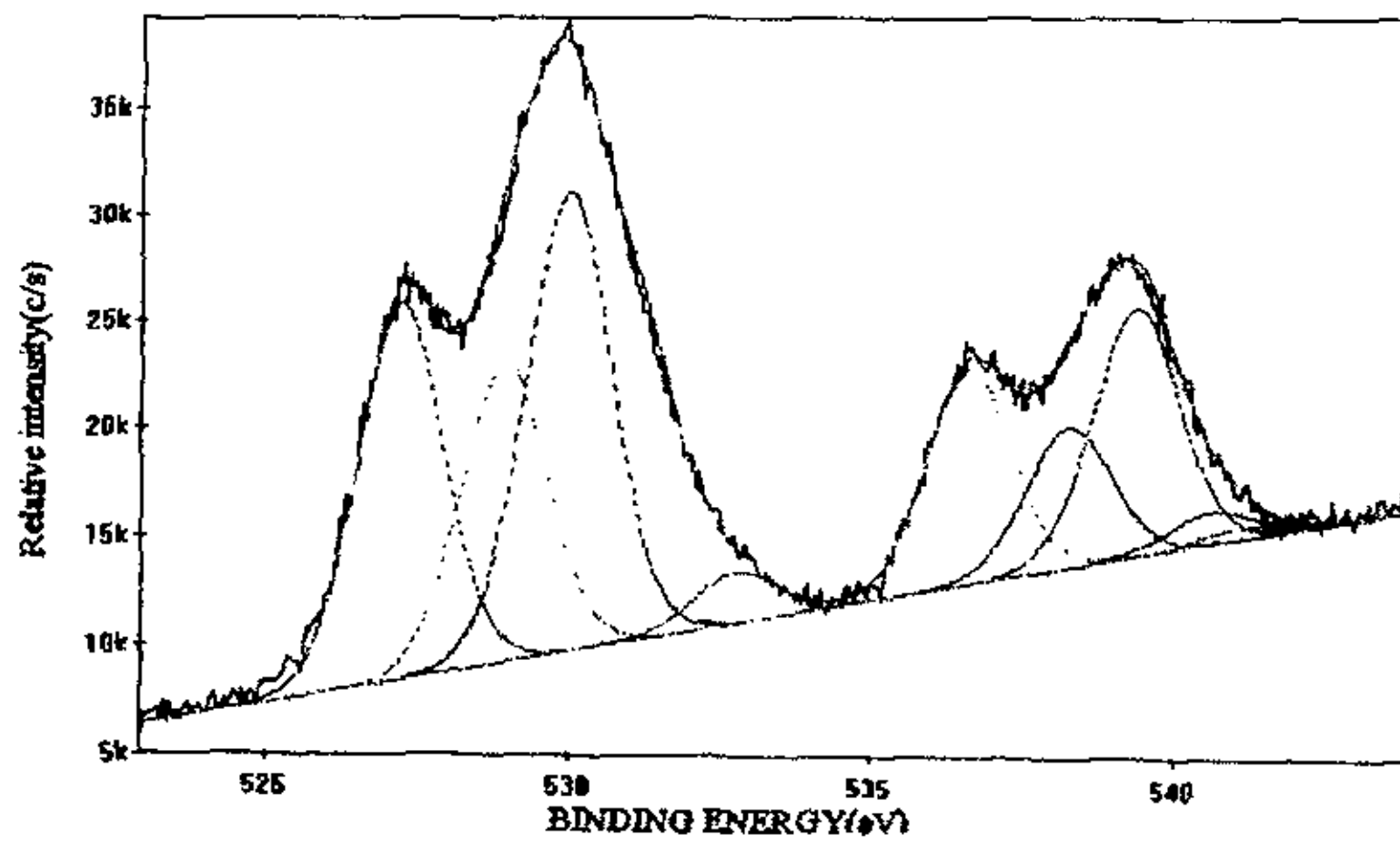


图 3-6 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 化合物的表面 Sb3d 电子的窄区 XPS 拟合谱

Fig. 3-6 XPS spectrum and its fitting spectra of Sb3d electron of $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ compound

表 3-3 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 化合物表面 Sb 的 XPS 定量分析

TABLE 3-3 XPS quantitative analysis of Sb on the $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$

Peak	S.F.	Center	FWHM	Norm	[AT%]
Sb3d	1	527.30	1.7	30774.1	26.337
Sb3d	1	529.00	1.7	24514.1	20.980
Sb3d	1	530.05	1.7	37741.0	32.300
Sb3d	1	531.30	1.7	19683.5	16.846
Sb3d	1	532.45	1.7	1130.85	3.5353

基本固定，所以此化学状态的 Sb 含量并未变化。(4) $523.20 \pm 0.2\text{eV}$ 的 Sb，经与相关资料比对，发现是氧化物状态的 Sb，说明样品表面经离子溅射后仍存在少量氧。

图 3-7 为 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 化合物的表面 Ca2p 电子的窄区 XPS 拟合谱，由图可知：Ca 在 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中有三种化学状态：345.80eV、347.05eV 和 348.40eV。表 3-4 给出了 Ca 的不同化学状态的相对含量。由前面 Rietveld 结构精修结果可知，Ca 应主要填充在空洞中心位置，即相对含量最大的 347.05eV 的 Ca，另外两种化学状态说明：并非所有 Ca 原子都填充到空洞的中心位置，Ca 的实际填充位置有三种可能。

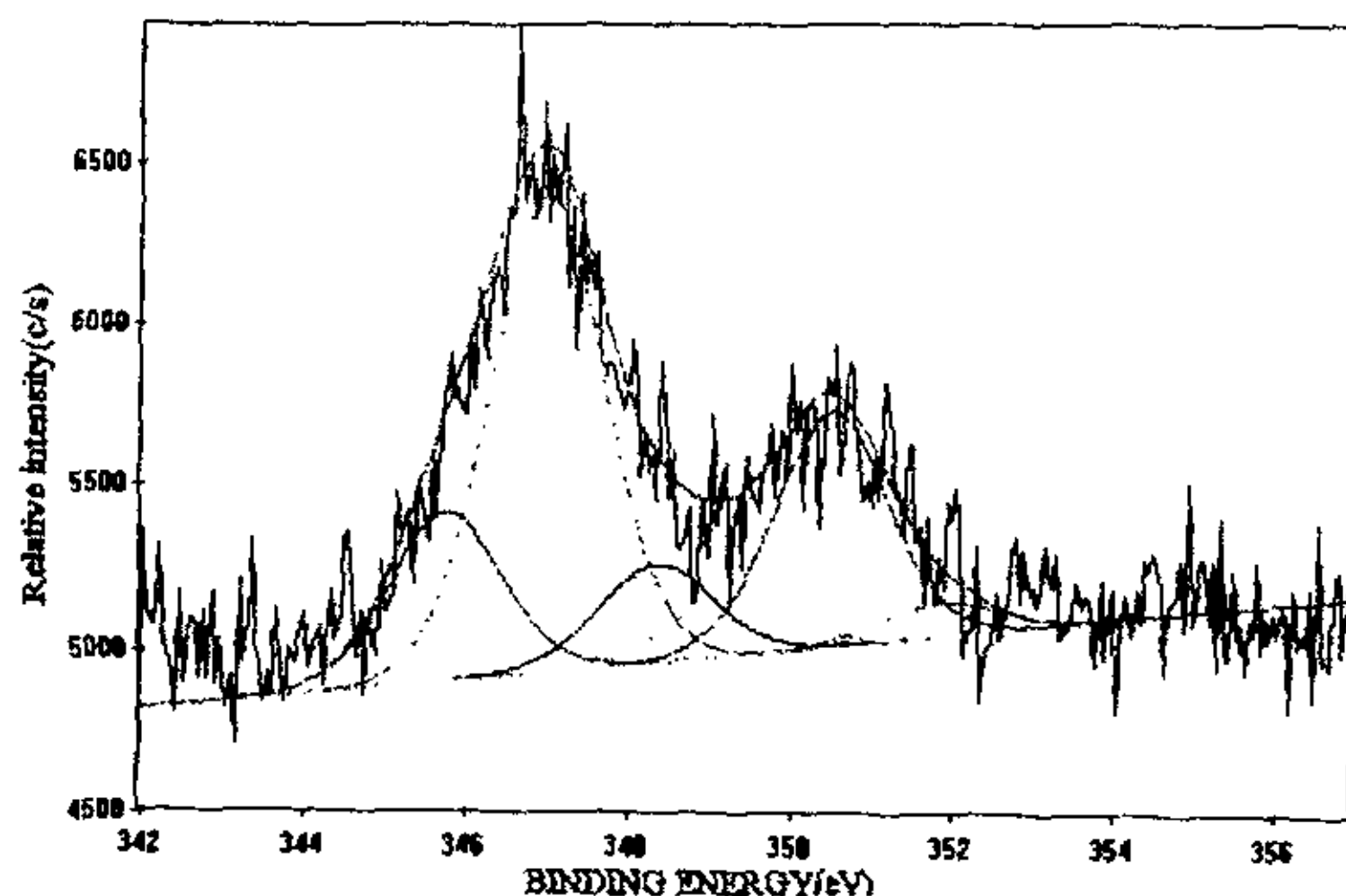


图 3-7 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 化合物的表面 Ca2p 电子的窄区 XPS 拟合谱

Fig. 3-7 XPS spectrum and its fitting spectra of Ca2p electron of $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ compound

表 3-4 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$ 化合物表面 Ca 的 XPS 定量分析

TABLE 3-4 XPS quantitative analysis of Ca on the $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$

Peak	S.F.	Center	FWHM	Norm	[AT%]
Ca2p	1.58	345.80	1.7	571.774	22.241
Ca2p	1.58	347.05	1.7	1635.72	63.628
Ca2p	1.58	348.40	1.7	363.245	14.130

由于双原子填充的方钴矿化合物中每个原子的实际化学状态比较复杂，影响因素较多，故目前为止，几乎没有相关的文献报导，因此尚有很多研究工作需深入进行。

3.3 本章小结

1. 用高温熔融—淬火—退火法合成了 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m=0.2-0.5$, $n=0.05-0.25$, $x=1.5$) 化合物，终产物酸洗后经 X 射线衍射分析表明是单相。

2. $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数大体上随填充总量 $m+n$ 的增加而增大, 这说明填充原子已填充入了空洞中, 且填充原子 Ce 对晶格常数的影响大于 Ca; 当总填充分数 $m+n$ 为 0.5 左右时达到填充上限, 此时晶格常数为 0.90889nm。

3. Rietveld 结构解析表明 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中, 原子热振动参数的结果证明了填充原子在空洞中的扰动作用非常明显, 远大于框架原子。

4. XPS 元素窄区谱分析结果表明 Sb 原子有多种化学状态, 其相对含量多少主要由总填充分数决定; 填充原子在空洞中有三种填充方式, 但优先填充中心位置。

第 4 章 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热电性能

4.1 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电性能

4.1.1 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的某些室温特性

表 4-1 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的名义组成、分析组成及某些室温特性

TABLE 4-1 Nominal Composition, Composition and some room-temperature properties for $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

试样编号	名义组成		分析组成	霍尔系数 $R_H/\text{cm}^3\text{C}^{-1}$	载流子浓度 N_P/m^{-3}
	m	n			
1	0.20	0.07	$\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$	2.54×10^{-2}	2.49×10^{26}
2	0.20	0.10	$\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.27}$	2.75×10^{-2}	2.31×10^{26}
3	0.20	0.15	$\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$	1.10×10^{-1}	6.13×10^{25}
4	0.25	0.07	$\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$	2.86×10^{-2}	2.20×10^{26}
5	0.25	0.10	$\text{Ca}_{0.22}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.07}$	2.94×10^{-2}	2.18×10^{26}
6	0.50	0	$\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$	2.50×10^{-2}	2.53×10^{26}
7	0.20	0.3	$\text{Ca}_{0.15}\text{Ce}_{0.27}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{11.87}$	2.01×10^{-1}	3.12×10^{25}
8	0.25	0.3	$\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.26}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{11.89}$	2.59×10^{-1}	2.28×10^{25}
9	0.30	0.25	$\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{11.80}$	2.57×10^{-1}	2.36×10^{25}

表 4-1 所示为 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的名义组成，实际组成及室温下的霍尔系数 R_H 和载流子浓度 N_P 。所有试样的霍尔系数均为正值，因此

$\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 表现为 p 型传导。一般而言, 严格化学计量时 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物表现为电中性, 当 Co 欠缺时, 或被 Fe 置换时表现为 p 型传导, 即表现为空穴传导。因此, 当有金属原子填充时, 由于填充原子向结构中提供了电子, 会导致空穴浓度减小、载流子浓度降低。从表 1 可以看出, 固定两种填充原子中的任一种而加大另一种的填充量都会使霍尔系数增加、空穴浓度降低。例如: Ce 填充分数都为 0.07, 当 Ca 的填充量从 0.18 增加到 0.22 时, 霍尔系数从 $2.75 \times 10^{-2} \text{cm}^3\text{C}^{-1}$ 增加到 $2.94 \times 10^{-2} \text{cm}^3\text{C}^{-1}$, 载流子浓度从 $2.31 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$ 减小到 $2.18 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$; 同样 Ca 的填充量都为 0.18, Ce 的填充量从 0.07 增加到 0.12 时, 霍尔系数从 $2.75 \times 10^{-2} \text{cm}^3\text{C}^{-1}$ 增加到 $1.10 \times 10^{-1} \text{cm}^3\text{C}^{-1}$, 载流子浓度从 $2.31 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$ 减小到 $6.13 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 。在 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, Ca 表现为 2+价, 即向结构中提供 2 个电子, 而 Ce 通常表现为 3+价, 即向结构中提供 3 个电子, 因此, 在相同填充增量时, Ce 对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电性能影响要比 Ca 大一些, 例如: $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物与 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 化合物的填充总量均为 0.3, 但由于前者 Ce 含量相对较高, 因此其霍尔系数比后者高、载流子浓度比后者低得多。总的来说 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的霍尔系数、载流子浓度随两种填充原子向化合物中提供的电子总量的增加而分别增加和降低。

4.1.2 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率

图 4-1 所示为 Ca 和 Ce 复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率 (σ) 和填充分数 m , n , $m+n$ 以及温度的关系。如图所示, 在相同 Ca 填充分数时, 化合物的电导率随 Ce 填充分数的增加而减小; 在大致相同的 Ce 填充分数时, 化合物的电导率随 Ca 填充分数的增加而降低, 这与载流子浓度随 Ca 和 Ce 填充分数的变化规律是一致的。此外, 在总填充量 $m+n$ 相同的情况下, Ca 和 Ce 复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于 Ca 和 Ce 单独填充的化合物 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ^[14] 之间。这是因为 Ca 和 Ce 分别向结构中提供 2 个和 3 个电子, 在相同填充分数时 Ca+Ce 向结构中提供的电子数介于 Ca、Ce 单独向结构中提供的电子数之间, 因而 Ca 和 Ce 复合填充化合物的电导率也介于 Ca、Ce 单独填充化合物的电导率之间。

从图 4-1 还可看出在温度较低时, 化合物的电导率随温度升高而降低, 这是

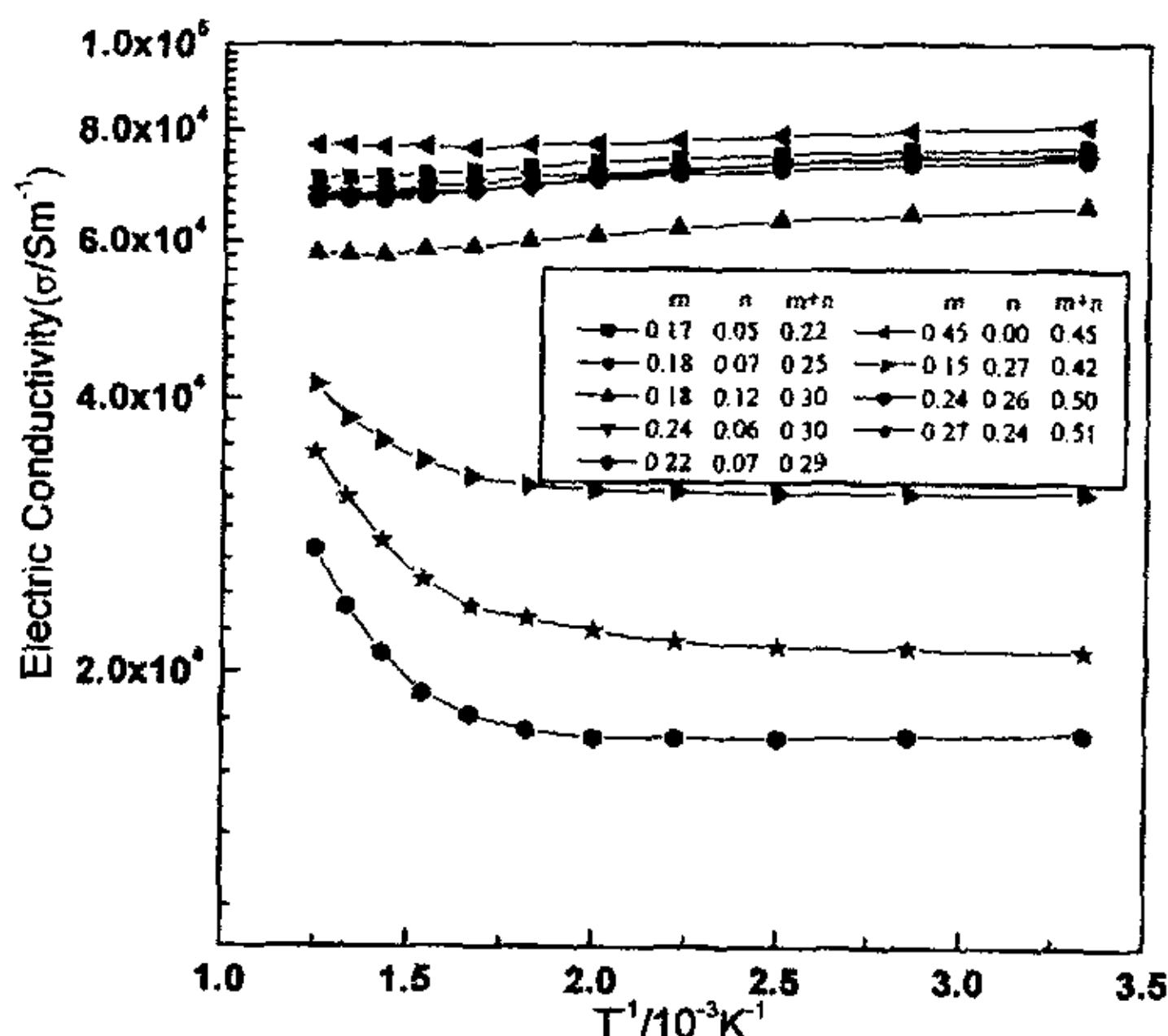


图 4-1 组成及温度 T 对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响

Fig. 4-1 Filling fraction and temperature dependence of electrical conductivity for p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

因为载流子受晶格振动散射作用随温度升高而增强所致。在 750K 左右电导率达到极小值，之后，由于本征激发显著，电导率随温度升高而增大。这在总填充分数 $m+n$ 较大的几个试样（7#、8#、9#）上体现得特别明显。总填充分数 $m+n$ 较少时，电导率对温度的依赖性变弱，随温度的增加而降低，表现为金属的传导特征。

4.1.3 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数

图 4-2 所示为 Ca 和 Ce 复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物 Seebeck 系数 (α) 和填充分数 m , n , $m+n$ 以及温度的关系。从图中可以看出 Seebeck 系数随金属原子填充总量 $m+n$, 尤其是 Ce 填充量 n 的增加以及温度的上升而增加; 显示最大 Seebeck 系数的峰值随总填充分数尤其是 Ce 含量的增大向低温方向偏移, 试样 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.26}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{11.89}$ 显示最大 Seebeck 系数, 在 640K 附近达到 $238\mu\text{VK}^{-1}$; 另外, 图中数据显示 Ce 原子对 Seebeck 系数的影响要比 Ca 原子明显得多, 例如: $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 化合物和 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 化

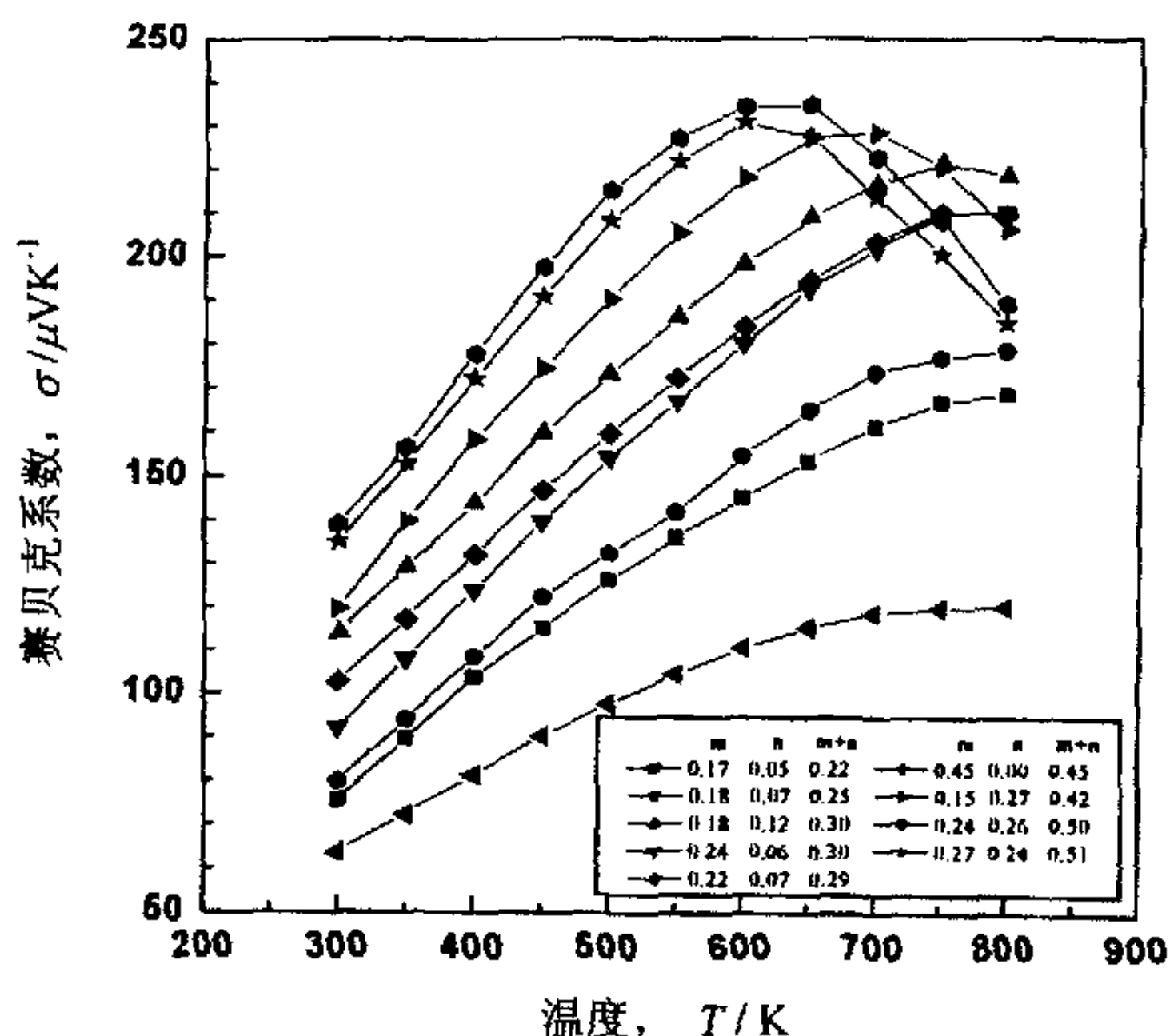


图 4-2 组成及温度对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物塞贝克系数 α 的影响

Fig. 4-2 Filling fraction and temperature dependence of Seebeck coefficient for p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

化合物的填充总量都是 0.3，但前者 Ce 含量大大高于后者，因此前者的 Seebeck 系数明显高于后者；类似的， $\text{Ca}_{0.22}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.07}$ 化合物的赛贝克系数比 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 化合物也略高一些。

根据半导体理论^[7]可知材料的 Seebeck 系数可以表示为：

$$\alpha = \frac{k_0}{q} \left(\frac{3}{2} + \frac{E_g - qV_F}{kT} \right) \quad (4-1)$$

式中 $V_F = E_C - E_F$ ， k_0 为 Boltzmann 系数， E_F ， E_C ， E_g 分别为 Fermi 能级、导带能级和禁带宽度。由此可以知道：随着载流子浓度的增加，Seebeck 系数绝对值应当减小，然而实际实验中发现，Seebeck 系数的变化并非完全按照上述规律。为了解释这种现象，E.M.Conwell 等^[10]人对上式进行了推导，将载流子的有效质量作为变量考虑进去，得到非简并的 n 型半导体材料的 Seebeck 系数表达式：

$$\alpha = -\frac{k_0}{q} \left(\frac{3}{2} - \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}} \right) \quad (4-2)$$

m_n^* 为载流子的有效质量, h 为 Plank 常数, n 为载流子的浓度。由上式可知, 材料的赛贝克系数绝对值与载流子浓度成反比, 与有效质量成正比。

随着电导率的增加 (总填充分数的降低), 载流子浓度增加, 对于非本征区的 p 型热电材料, Seebeck 系数可以表示为^[7]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - \ln n_c) \quad (4-3)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 系数, e 为电子电量, γ 为散射因子, C 为常数, n_c 为载流子浓度。由前面结果可知: Ce 比 Ca 对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物载流子浓度的影响大, 即相同填充分数下 Ce 会引起化合物载流子浓度的更明显降低; 另外 Sales 等^[3]曾报道与 CoSb_3 相比, $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子有效质量因为 Ce 的填充从 0.05 增加到 8, 而 Ca 对其的影响远没这么显著, 因此, Ca 单独填充的 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 化合物的 Seebeck 系数较小, 并且 1.60 的 Fe 置换量比其它样品也高, 导致空穴浓度增大, 从而进一步降低了 Seebeck 系数。

Seebeck 系数出现随着温度的增加先增大而后降低的现象, D.K.MacDonald 认为这种现象可以通过下式定性加以解释^[104]。

$$\alpha = -\left(\frac{k_B}{q}\right) \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\xi)}{F_r(\xi)} - \xi \right] \quad (4-4)$$

此处 ξ 为简约 Fermi 能, q 为电子电量, r 为散射因子, $F_r(\xi)$ 是 Fermi 积分函数。当体系在低温侧升温时由于 ξ 的减小使得 $|\alpha|$ 随温度升高而增大。当升温至本征区或近本征区时, 电子和空穴同时对 Seebeck 系数作出贡献, ξ 增大, $|\alpha|$ 减小。因此在 650K 附近出现极值。

与未填充的 CoSb_3 比较, 填充化合物的 Seebeck 系数 α 有一定程度的提高, 尤其是在中温部分有大幅度提高, 这一结果将有利于把 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物应用于中温部分, 发挥其最大的热电性能。

以上结果表明, Ca、Ce 双原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物, 在一定的组成范围内, 得到了较大的 Seebeck 系数 α 和较高电导率 σ 。因此, 可望在此组成范围内得到高的热电性能指数。

4.2 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热性能

4.2.1 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率

$\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热性能主要是研究它的热导率随温度 T 、载流子浓度 n_p 以及总填充分数 $m+n$ 的变化而发生的变化, 来获得热导率最低时 m 、 n 以及 $m+n$ 的配比关系。图 4-3 为 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热导率 (κ) 和填充分数 m , n , $m+n$ 以及温度的关系。一般来说, 半导体材料的电子热导率比较低, 因此电子热导率在总的热导率中所占份量不大, 而晶格热导率则起主要作用^[7,82,83]。热导率受温度的影响很显著, 在低温阶段, 散射机制对热导率的作用占主导地位。声子在运动过程中不断被散射, 致使声子平均自由程减小, 从而使热导率降低。随着温度的升高, 散射机制的影响逐渐退居次要地位, 而声子的运动因素升为主导, 声子的运动速率随温度的升高而加大, 加之产生拽引效应, 导致热导率升高。因此图中反映出热导率随温度的升高, 呈现先减小后增大的规律。

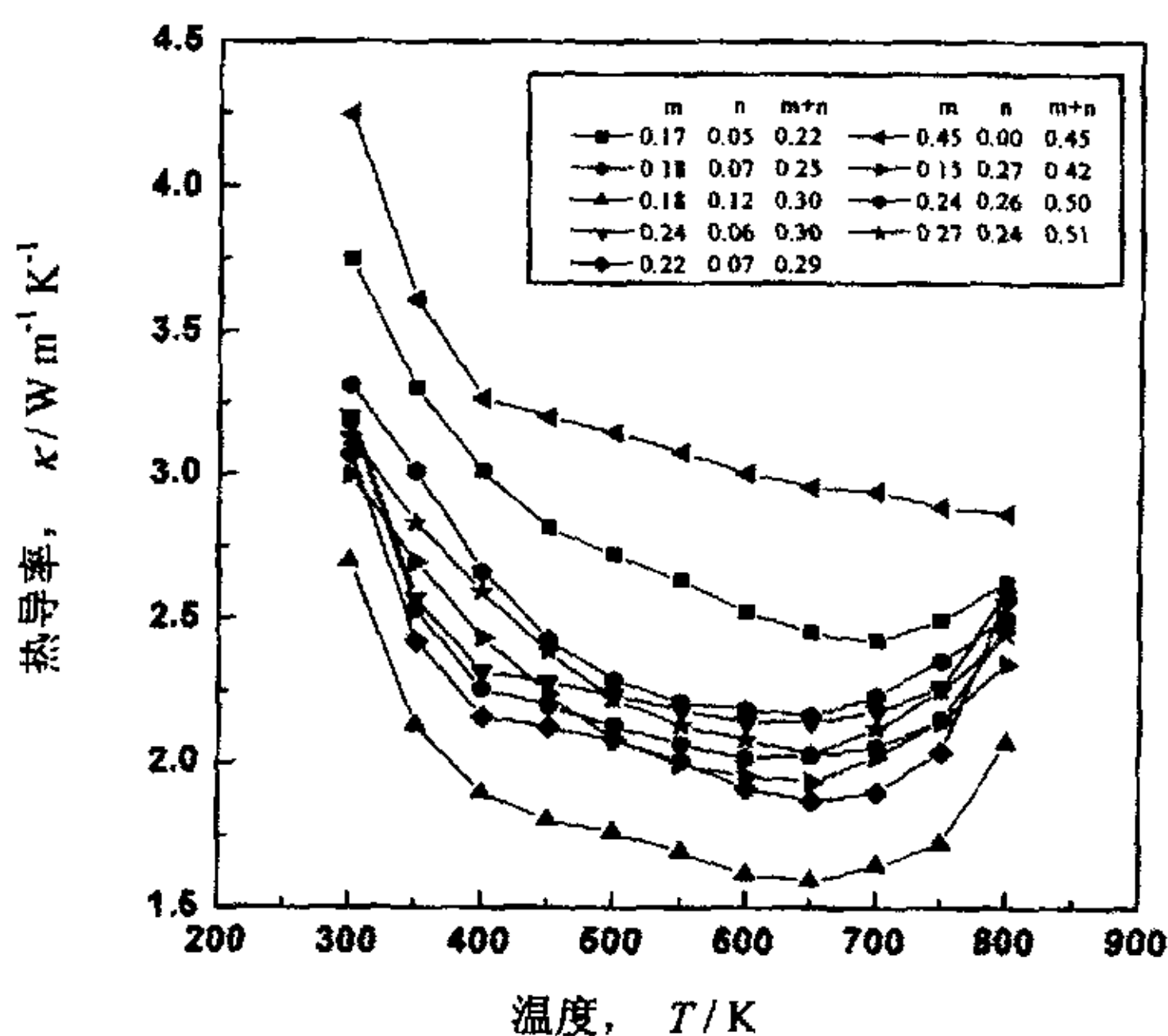


图 4-3 组成及温度对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响

Fig. 4-3 Filling fraction and temperature dependence of thermal conductivity for p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

从图中可看到双原子复合填充有效的降低了方钴矿化合物的热导率, 从 CoSb_3 的 $11.4\sim 6.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 下降到 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 的 $2.7\sim 1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。这主要是由于填充原子部分填充在 CoSb_3 的空洞中达到最佳扰动效果的结果, 因而散射最强, 热导率最低, 具体原因在晶格热导率部分详细叙述; Fe 的置换在晶体中引入新的空穴及 Fe 的置换固溶体也使得热导率下降^[72]。

4.2.2 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率

本研究重点考察了 Ca 和 Ce 的填充分数对声子散射及晶格热导率的影响。因此, 用 Wiedemann-Franz 定律 (即 $\kappa_C=L\sigma T$, L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度) 估算了热导率的载流子部分, 洛伦兹常量使用文献值 $2\times 10^{-8}\text{V}^2/\text{K}^2$, 电导率用前面实测的数据。由此得到 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 $\kappa_p=\kappa-\kappa_C$ ^[7]。

图 4-4 所示为 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率(κ_p)和填充分数 m , n , $m+n$ 以及温度的关系。材料的热导率 κ 一般分为晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_C , 即 κ 由晶格热导率和电子热导率两部分组成。其中 κ_C 正比于 σ (和载流子浓度有关), 在许多半导体材料中, κ_p 较 κ_C 大得多, 导致 κ 与 κ_p 基本相等, 因此图 4-3 和图 4-4 中曲线比较接近。从图中可看出, 在中低温领域晶格热导率随温度的升高而降低, 这是由于声子散射随温度升高而增强; 在中高温领域晶格热导率随温度的升高而增加, 主要是光学声子参与热传导所致。大约在 $600\sim 750\text{K}$ 附近时, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率达到最小值。

另外, 从图 4-4 中还可以看出: (i) 两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率比一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物^[14] 的晶格热导率都低。如: $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12.07}$ 化合物的晶格热导率远低于 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 化合物的晶格热导率。这可能是由于 Ca、Ce 混合填充时在空洞中的紊乱分布比一种原子 100% 填充时的规则分布对声子产生的散射作用更强, 由 Rietveld 结构精修的结果可知, 填充原子的平均热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 较大, 且填充原子并非全部填充入空洞的中心位置, 这样就使晶格结构紊乱加剧; 同时, 紊乱分布的空洞和填充原子也引入新的声子散射, 因而两种原子复合填充的方钴矿化合物的晶格热导率更低。(ii) 当总填充分数

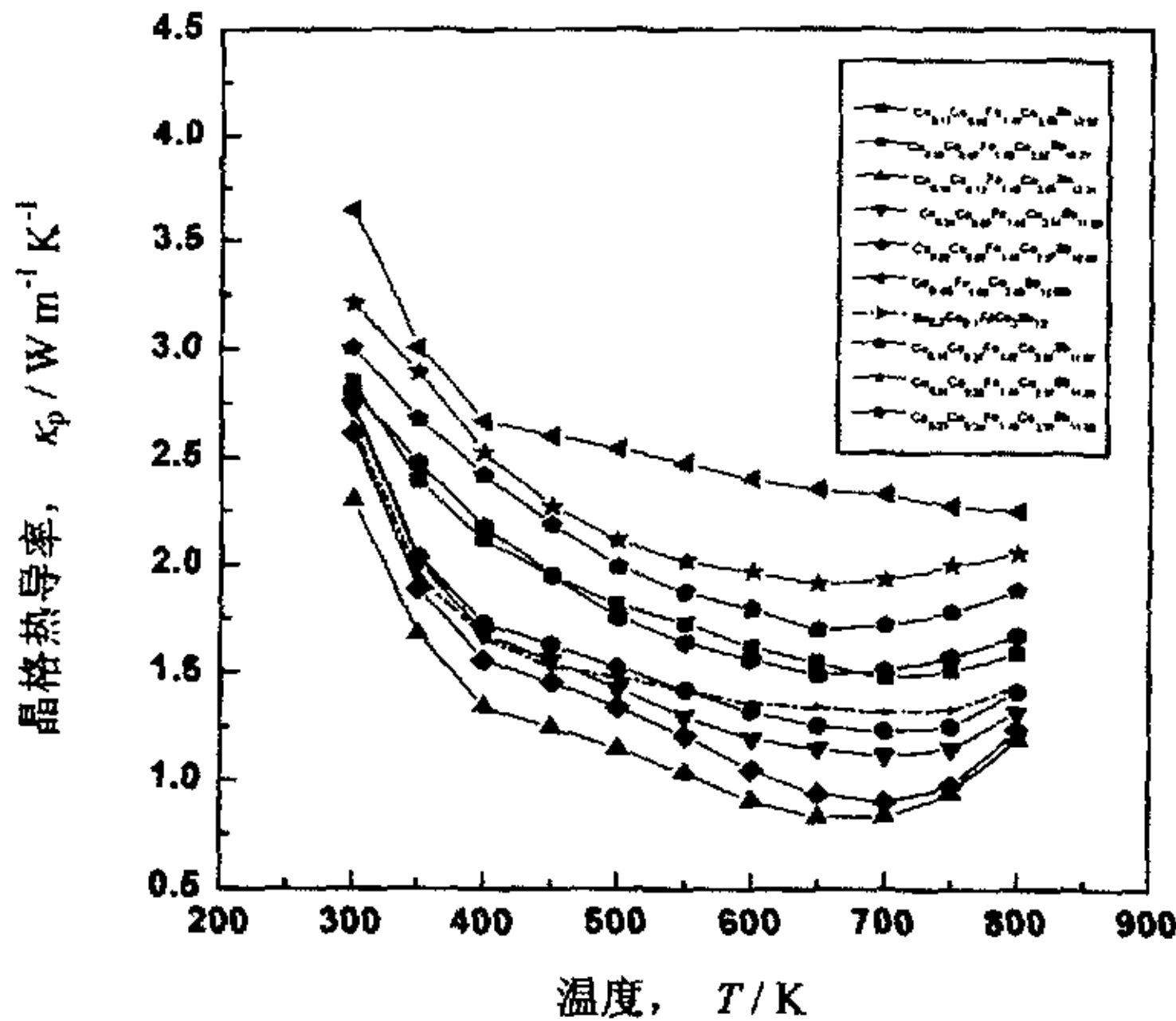


图 4-4 组成及温度对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率 κ_p 的影响

Fig. 4-4 Filling fraction and temperature dependence of the lattice thermal conductivity for p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

$m+n < 0.3$ 时, 在 Ca 填充分数 m 相同时, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率随 Ce 的填充分数 n 的增加而减小; 在 Ce 填充分数 n 相同时, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率随 Ca 的填充分数 m 的增加而减小 (iii) 从图中可以看出: $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率并非一直随总填充分数的增加而减小, 当总填充分数 $m+n$ 大于 0.4 时, 如: $\text{Ca}_{0.15}\text{Ce}_{0.27}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{11.87}$ 、 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.26}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{11.89}$ 等试样的热导率开始逐渐增大。当总填充分数在 0.3 左右时, 晶格热导率达到最低。这和 Nolas^[7]和 Chen 等^[5]的预测以及我们以前对单原子填充的研究结果^[11-14]很吻合, 这说明空洞被部分填充时, 填充原子对声子的散射作用比空洞被 100%填充时填充原子对声子的散射作用更强。另外, 在填充总量都是 0.3 左右时, Ce 的相对含量越高, 晶格热导率越低, 直到 Ca、Ce 的填充量大致相同时, 晶格热导率达到最低。例如: $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 、 $\text{Ca}_{0.22}\text{Ce}_{0.07}\text{Fe}_{1.43}\text{Co}_{2.57}\text{Sb}_{12.00}$ 、 $\text{Ca}_{0.24}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.46}\text{Co}_{2.54}\text{Sb}_{11.98}$ 三个试样的晶格热导率

依次升高,这可能是因为当两种部分填充原子的填充量大致相等时,它们在空洞中分布的紊乱程度最大,对声子的散射作用最强。

为了比较氧化价相同,但离子半径及原子量不同的 Ca 和 Ba 与 Ce 复合填充对 skutterudite 化合物热电性能的影响,在图 4-4 中插入了 Ba 和 Ce 复合填充的 $\text{Ba}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率^[11](图中虚线所示)。从图中可以看出:在最佳填充分数(0.3 左右)附近时 Ca 和 Ce 复合填充的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率明显低于 Ba 和 Ce 复合填充的 $\text{Ba}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率。这可能除了与 Ca^{2+} 的离子半径(0.099nm)小于 Ba^{2+} 的离子半径(0.134nm)有关外,还和 Ca 与 Ce 以及 Ba 与 Ce 的原子质量差异不同有关,Ca、Ba、Ce 的原子质量分别为 40.08、137.33、140.12,很明显,Ca 与 Ce 的原子质量差异大大高于 Ba 与 Ce 的,由于这种原子质量的巨大差异,致使 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中的原子质量波动加剧,这种大的原子质量波动也会对声子产生较强的附加散射,因而使晶格热导率有一定程度的下降。

以上结果表明, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物表现为晶体的热传导特征,且填充在 Sb 的二十面体空洞中的 Ca、Ce 尤其是 Ce 原子对降低热导率具有非常显著的作用,在文献^[64,103]中计算的 Ce 原子的热振动参数远大于 Sb 和 Co 原子的热振动参数,表明 Ce (Ca) 在 Sb 的二十面体空洞中扰动,其扰动使声子散射增强、平均自由程减小,从而导致了 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率的大幅度下降。同时 Sb 的二十面体空洞的部分填充(30%),使得填充原子对声子散射作用达到最强,晶格热导率降到最低。

4.3 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热电性能指数 (ZT)

根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α 和热导率 κ ,按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了的无量纲热电性能指数 ZT。图 4-5 所示为 250~900K 温度范围内 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的最大无量纲热电性能指数 ZT 和组成的关系。

所有试样的 ZT 值都随温度的升高而增加,并在 750K 附近达到最大值。总填充量在 0.25—0.3 的试样 ZT 值普遍较高,达到 1.0 左右。试样 $\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{1.61}\text{Co}_{2.40}\text{Sb}_{12.00}$ 虽然电导率很高,但较低的 Seebeck 系数以及较高的热导率使其 ZT 值并不高,试样 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.44}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 虽然电导率不是最高,但

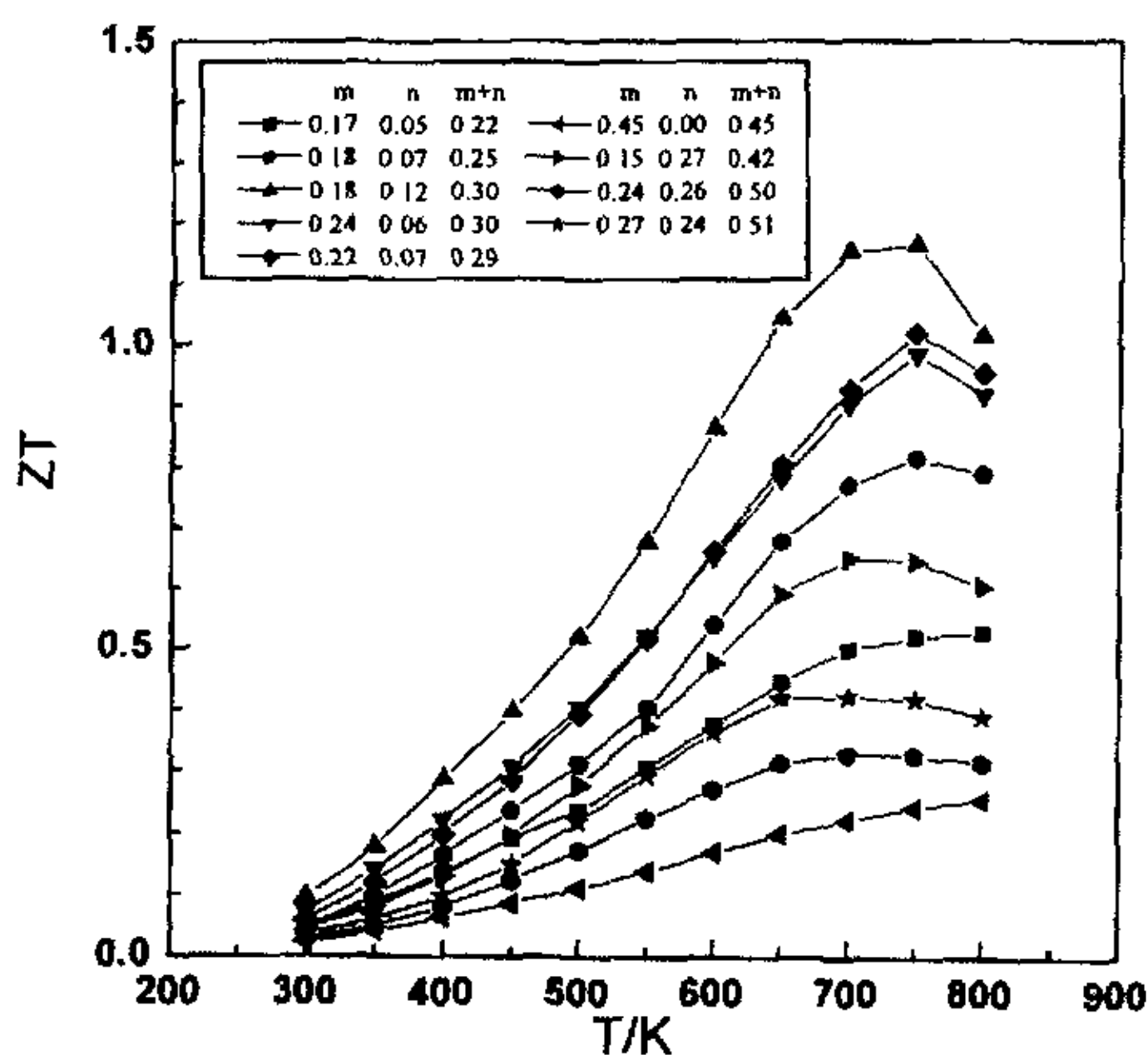


图 4-5 组成及温度对 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物 ZT 值的影响
 Fig. 4-5 Filling fraction and temperature dependence of ZT for p-type $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds

其较高的 Seebeck 系数以及非常低的热导率使其在 750K 显示 1.17 的最大 ZT 值。

以上研究结果表明，用 Ca、Ce 作为填充原子合成的填充式 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物在中温领域具有较高的电导率，大的 Seebeck 系数，并且由于填充原子在 Sb 的 20 面体空洞中的扰动使晶格热导率大幅度下降，从而得到了较高的热电性能指数。相比于未填充的 CoSb_3 以及单原子填充的 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物，其电导率有所下降，但仍保持了较高的 Seebeck 系数；并且，在降低热导率方面明显由于后两者，从而最终得到的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 值高于未填充及单原子填充的 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物^[82]。

4.4 本章小结

用高温熔融法合成了单相 p 型的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物，研究了 Ca、Ce 复合填充及填充分数对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电性能的影响规律，得到了

如下结论:

(1) p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度随两种填充原子填充分数的增加而降低。填充分数相同时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物之间,随着填充分数的增加,化合物的电导率下降。

(2) p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数随金属原子填充总量,尤其是 Ce 填充量的增加以及温度的上升而增加;填充原子 Ce 对 Seebeck 系数的影响要比 Ca 原子显著,在总填充分数相同的情况下,p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数随 Ce 填充量增大而增加。

(3) 在相同填充分数时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率较 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率低;当填充总量 $m+n$ 为 0.3 左右,且 Ca 和 Ce 的填充量大致相等时,p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率最低。

(4) $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 试样在各种组成的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中显示最大热电性能指数,在 750K 其 ZT 值达到 1.17。

第5章 结 论

本文探索了用熔融法合成 Ca 和 Ce 双原子填充 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的可能性和工艺条件,系统地研究了 Ca 和 Ce 复合填充对 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的结构和热电性能的影响规律,得到如下结论:

1. 用高温熔融—淬火—扩散退火法合成了单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m=0.2-0.5$, $n=0.05-0.25$, $x=1.5$) 化合物, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数随填充总量 $m+n$ 的增加而增大,且填充原子 Ce 对晶格常数的影响大于 Ca,当总填充分数 $m+n$ 为 0.5 左右时达到填充上限,此时晶格常数为 0.90889nm; Rietveld 结构解析结果表明: $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中,填充原子的热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 明显大于框架原子的 B_{Sb} 、 $B_{\text{Fe/Co}}$; XPS 元素窄区谱分析结果表明 Sb 原子有多种化学状态,其相对含量多少主要由总填充分数决定,填充原子 Ca 在空洞中有三种填充方式,并优先填充在中心位置。

2. p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物的载流子浓度随两种填充原子填充分数的增加而降低。填充分数相同时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电导率介于一种原子单独填充的 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物之间,随着填充分数的增加,化合物的电导率下降。p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数随金属原子填充总量,尤其是 Ce 填充量的增加以及温度的上升而增加,填充原子 Ce 对 Seebeck 系数的影响要比 Ca 原子显著,在总填充分数相同的情况下,p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数随 Ce 填充量增大而增加。

3. 在相同填充分数时,两种原子复合填充的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率较 Ca 或 Ce 一种原子单独填充的化合物 $\text{Ca}_m\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率低;当填充总量 $m+n$ 为 0.3 左右,且 Ca 和 Ce 的填充量大致相等时,p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率最低。

4. $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12.21}$ 试样在各种组成的 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中显示最大热电性能指数,在 750K 其 ZT 值达到 1.17。

参 考 文 献

- [1] F. Ioffe, *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Interscience Publishers, New York-London, (1961), 110-113.
- [2] D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectricity*, Holt Rinchalt and Wiston London, (1983), 28-33.
- [3] J. B. Cadoff, E. Miller, *Thermoelectric Materls and Device*, NewYork: Reinhold Publ Corp, (1961), 84-92.
- [4] Heikens and Ure, *Thermoelectricity: science and engineering*, Interscience Publishers, New York-London, (1961), 105-110.
- [5] G. D. Mahan, *Good Thermoelectrics*, *Solid State Physics*, (1991) 51, 62-68.
- [6] 朱文, 杨君友, 崔昆等, 热电材料在发电和制冷方面的应用前景及研究进展, *材料科学与工程*, (2002) 80, 585~588.
- [7] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等, *半导体物理学*, 国防工业出版社, (1994), 289-290.
- [8] G. D. Mahan, M. M. Bartkowiak, *Widemann-Franz law at boundaries*, *Appl. Phys. Lett.*, (1999) 74, 953-954.
- [9] 刘宏, 王继扬, 半导体热电材料研究进展, *功能材料*, (2000) 31, 116-119.
- [10] 焦正宽, 汪壮兵, 热电材料新进展, *功能材料*, (2002) 33, 115-120.
- [11] 许桂英, 葛昌纯, 热电材料的研究和发展方向, *材料导报*, (2000) 14, 38-41.
- [12] 张建中, 王凤跃, 伍绍中, 温差材料研究的新动向, *电源技术*, (2002) 27, 64-67.
- [13] 钟广学, *半导体制冷器件及其应用*, 科学出版社, (1989), 16-20.
- [14] B. Lenior, A. Dauscher, X. Devaux, *Bi-Sb alloys: An update*, 15th Int. Conf. on Thermoelectric, (1996), 1-13.
- [15] W. M. Yim, F. D. Rosi, *Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling-A review*, *Solid State Electronics*, (1972) 15, 1121-1140.
- [16] K. F. Guff, R. B. Horst, J. L. Weaver, *Thermomagnetic figure of merit and ettingshausen cooling in Bi-Sb alloys*, *Appl Phys Lett*, (1963) 2, 145-146.
- [17] T. Tanaka, S. Nakamura, *Observation of Distinct Metallic Conductivity in NaCo₂O₄*, *J. Appl. Phys.*, (1994) 33, 581-582.
- [18] R. G. Morris, R. D. Redin, G. C. Danielson, *Electrical Transport Phenomena*, (1958) 109, 1909-1915.
- [19] R. J. Labotz, D. R. Mason, D. F. Kane, *Journal of the Electrochemical Society*, (1963) 110, 127-134.
- [20] S. G. Kim, I. I. Mazin, D. J. Singh, *First-principles study of Zn-Sb thermoelectrics*, *Phys Rev*, (1998) 57, 6199-6203.

- [21] T. Callat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Te_3 , *J. Phys. Chem. Solids*, (1999) 58, 119-125.
- [22] 朱铁军, 赵新兵, 胡淑红等, 新型热电材料— Zn_4Te_3 的电学性能, *稀有金属材料与工程*, (2001)30, 187-189.
- [23] V. M. Browning, S. J. Poon, T. M. Tritt, et al., Thermoelectric properties of the Half-Heusler Compound (Zr,Hf)(Ni,Pd)Sn, *Journal of Applied Physica*, (1998) 36, 175-185.
- [24] Y. Xia, S. Bhattacharya, A. L. Pope, Thermoelectric properties of Semimetallic(Zr,Hf)CoSb Half-Heusler Phases, *Journal of Applied Physica*, (2000) 88, 1952-1995.
- [25] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, Lower Limit to The Thermal Conductivity of Disordered Crystals, *Physical Review B*, (1992) 46, 6131-6140.
- [26] A. L. Pope, T. M. Tritt, M. Chermikov, Thermoelectric properties of the AlPdMn Quasicrystalline System, *Fall Materials Research Scety*, (1998), 252-260.
- [27] M. Enrique, Quasicrystals as thermoelectric Materials: A Theoretical Prospective, *Journal of Alloys and Compounds*, (2002) 342, 460-463.
- [28] B. C. Sales, D. Mandrus, Williams R. K, *Science*, (1996) 272, 1325-1327.
- [29] G. S. Nolas, M. Kaeser, T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.*, (2000) 77, 1855-1856.
- [30] 夏建白, 朱邦芬著, 黄昆审订, 半导体超晶格物理, 上海: 上海科学技术出版社, (1995), 42-53.
- [31] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B*, (1993) 47, 12727-12731.
- [32] D. A. Rodio, T. L. Reinecke, Thermoelectric figure of merit of quantum wire superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, (1995) 67, 100-102.
- [33] R. J. Gambino, W. D. Grobman, A. M. Xen, *Appl. Phys. Lett.*, (1973) 22, 506-508.
- [34] 沈强, 徐溶, 张联盟, 热电材料的研究进展, *硅酸盐通报*, (1998), 23-27.
- [35] T. M. Tritt, Thermoelectric materials: holey and unholy semiconductors, *Science*, (1999) 283, 804-805.
- [36] T. Hirai, L. Chen, Recent and prospective development of functionally graded materials in Japan, *Mater. Sci. Forum*, (1999) 308, 509-514.
- [37] I. Shiota, I. A. Nishida, 1997 IEEE, 17th Int. Conf. on Thermoelectric, (1998), 429-432.
- [38] V. B. Yurchenko, Effective figure of merit increase at the large temperature drope, 1996 IEEE, 15th Int. Conf. on Thermoelectric, (1996), 501-507.
- [39] W. H. Hugh, T. T. Mark, Modeling the thermoelectric Transport Properties of Nanowires embedded in Oriented Microporous and Mesoporous films, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2001) 41, 39-50.
- [40] S. A. Mazen, Electrical Conductivity and thermoelectric Powder of Cu-Ti Ferrite, *MaterCo*, (1998), 102-107.

- [41] W. B. Teutsch, Edited by P. H. Egli, In Thermoelectricity, New York: John White Son Inc, (1958), 321-325.
- [42] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Phys Rev B, (1993) 47, 12727-12731.
- [43] W. M. Kim, F. D. Rosi, Solid-State Electron, (1988) 15, 13256-13264.
- [44] D. T. Morelli, G. P. Meisner, J. Appl. Phys., (1995) 77, 3777-3779.
- [45] T. M. Tritt, G. S. Nolas, G. A. Slack, et al., J. Appl. Phys., (1996) 79, 8412-8416.
- [46] B. C. Sales, D. Mandrus, Science, (1996) 272, 1325-1327.
- [47] J. P. Fleurial, T. Caillat, 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, ICT, IEEE, Piscataway, USA: NJ, (1997), 1-11.
- [48] H. Anno, H. Tashiro, H. Kaneko, In Proc, 17th Inter. Conf. On Thermoelectrics, IEEE, (1998), 326-329.
- [49] S. Katsuyama, J. Jpn, Soc. Powd. Metallurgy, (1999) 46, 219-224.
- [50] A. I. Nishida, Materia, Japan, (1996) 36, 943-946.
- [51] A. I. Nishida, Materia, Japan, (1996) 36, 958-963.
- [52] J. P. Fleurial, A. Borshchevshy, proc, 13th Int. Conf. On Thermoelectrics, AIP Press No.316, Kansas City, MO, (1994), 40-44.
- [53] G. L. Bennett, ed. By D. M. Rowe, CRC handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York, (1995), 204-210.
- [54] B. L. Yu, X. F. Tang, Q. J. Zhang, et al., Preparation and thermal transport properties of CoSb₃ based nano-compounds, 22th Int. Conf. on Thermoelectric, (2003), 101-104.
- [55] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, (1991) 47, 12741-12756.
- [56] D. T. Morelli, T. Caillat, J. W. Vandersande, et al., Phys. Rev. B, (1995) 51, 9622-9627.
- [57] T. Caillat, A Borshchevshy, J. P. Fleurial, proc, 13th Int. Conf. On Thermoelectrics , AIP Press No.316, Kansas City, MO, (1994), 31-34.
- [58] [58] J. W. Sharp, E. C. Jones, Physic Today, (1997), 42-47.
- [59] G. S. Nolas, H. B. Lyon, et al., International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceeding 1997, IEEE, Piscataway, USA: NJ, (1997), 321-325.
- [60] D. G Cahill, S. K. Watson, et al., Phys. Rev.B, (1996) 46, 6131-6134.
- [61] B. X. Chen, J. H. Xu, C. Uher, et al., Phys. Rev. B, (1997) 55, 1476-1481.
- [62] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G Mandrus, et al., Structural disorder and thermal conductivity of the semiconducting clathrate Sr₂Ga₁₆Ge₃₀, J. of alloys and Compounds, (2000) 296, 80-86.
- [63] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, Disparate atomic displacements in skutterudite-type LaFe₃CoSb₁₂, Acta Cryst, (1999) 55, 341-347.
- [64] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C Chakoumakos, et al., Filled skutterudite antimonides: Electron crystal and phonon glasses, Phys. Rev. B, (1997) 56, 15081-15089.

- [65] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, et al., Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds, *J. of solid State Chemistry*, (1999) 146, 528-532.
- [66] C. O. Yoon, M. D. Moses, et al., Transports in blends of conducting polymers, *Synthetic Metals*, (1995) 69, 255-258.
- [67] B.C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. Mandrus, et al., *Acta Cryst. B*, (1999) 55, 341-346.
- [68] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, 填充式 skutterudite 化合物 (Ce 或 Y)_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 的固相反应合成及填充原子 Ce 或 Y 对晶格热导率的影响, *中国科学*, (2000) 30, 489-494.
- [69] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, Ce 填充分数对 p 型 Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb₁₂ 化合物热电传输特性的影响, *物理学报*, (2000) 49, 2460-2465.
- [70] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, n 型 Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的热电性能, *物理学报*, (2002) 51, 2823-2828.
- [71] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, 填充式 skutterudite 化合物 Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 的多步固相反应合成及结构, *物理学报*, (2000) 49, 2196-2200.
- [72] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, Fe 对 Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物结构和热电传输性质的影响, *物理学报*, (2000) 49, 2437-2442.
- [73] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝等, p 型 Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂ 化合物的热电性能, *物理学报*, (2001) 50, 1560-1566.
- [74] X. F. Tang, Ph. D. Thesis (Tohoku University, 2000).
- [75] C. Uher, S. Hu, J. H. Yang, Cerium Filling and Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites, 17th Int. Conf. on Thermoelectric, IEEE, (1998), 306-309.
- [76] D. T. Morelli, T. Caillat, J. P. Fleurial, et al., Low-temperature transport properties of p-type CoSb₃, *Phys. Rev. B*, (1995) 51, 9622-9628.
- [77] D. A. Gajewski, N. R. Dilley, E. D. Bauer, et al., Heavy fermion behaviour of the cerium-filled skutterudites CeFe₄Sb₁₂ and Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂, *J. Mater. Res.*, (1998) 10, 6973-6985.
- [78] E. D. Bauer, R. Chau, N. R. Dilley, et al., Pressure dependence of the electrical resistivity of the filled skutterudites Ln Fe₄Sb₁₂ (Ln=Ce, Yb), *J. Phys.*, (2000) 12, 1261-1267.
- [79] G. S. Nolas, H. Takizawa, T. Endo, et al., Thermoelectric properties of Sn-filled skutterudites, *Appl. Phys. Lett.*, (2000) 77, 52-54.
- [80] G. J. Snyder, T. Caillat, J. P. Fleurial, Thermoelectric, transport, and magnetic properties of the polaron semiconductor Fe_xCr_{3-x}Se₄, *Phys. Rev. B*, (2000) 62, 10185-10193.
- [81] J. W. Kaiser, W. Jeitschko, The antimony-rich parts of the ternary systems calcium, strontium, barium and cerium with iron and antimony; structure refinements of the LaTe₄Sb₁₂-type compounds SrTe₄Sb₁₂ and Ce Te₄Sb₁₂; the new compounds CaOs₄Sb₁₂, *J. of Alloys and Compounds*, (1999) 291, 66-72.

- [82] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, et al., Skutterudite and Lattice Thermal Conductivity of Fractionally Filled Skutterudites: Solid Solutions of Fully Filled and Unfilled End Members, *Phys. Rev. B*, (1998) 80, 3551-3554.
- [83] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites, *Phys. Rev. B*, (1998) 58, 164-170.
- [84] H. Anno, Y. Nagamoto, K. Ashida, et al., Effect of on Thermoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ (M=Pt) Skutterudites, 19th Int. Conf. on Thermoelectric, IEEE, (2000), 130-137.
- [85] H. Takizawa, K. Miura, M. Ito, et al., Atom insertion into the CoSb_3 skutterudite host lattice under high pressure, *J. of alloys and Compounds*, (1999) 282, 79-83.
- [86] I. Shiota, I. A. Nishida, Development of FGM thermoelectric material in Japan-The state of art-, 16th Int. Conf. on Thermoelectric, Piscataway, U.S.A., IEEE, (1997), 364-370.
- [87] J. L. Feldman, D. J. Sing, I. I. Mazin, Lattice dynamics and reduced thermal conductivity of filled skutterudites, *Phys. Rev. B*, (1998) 61, 9209-9212.
- [80] W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, et al., Low Temperature Thermoelectric properties of Ni Doped n-type Filled Skutterudites, 20th International Conference on Thermoelectric, IEEE, (2001), 69-72.
- [89] N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple, Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudites $\text{Yb Fe}_4\text{Sb}_{12}$, *Phys. Rev. B*, (2000) 61, 4608-4614.
- [90] S. Katsuyama, Y. Kanayama, M. K. Majima, Effect of Mechanical Grinding on the Thermoelectric properties of $\text{CoSb}_3\text{-FeSb}_2$ Composite, 17th Int. Conf. on Thermoelectric, IEEE, (1998), 342-345.
- [91] T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial, Properties of single crystalline semiconducting CoSb_3 . *J. Appl. Phys.*, (1996) 80, 4442-4449.
- [92] T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borchshevsky, Skutterudites for Thermoelectric Applications, 15th Int. Conf. on Thermoelectric, IEEE, (1996), 100-106.
- [93] V. L. Kuznetsov, D. M. Rowe, High temperature electrical transport properties of the $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ filled skutterudites, *J. Mater. Res.*, (2000) 12, 7915-7921.
- [94] H. Anno, K. Matsubara, A new approach to research for advanced thermoelectric materials: CoSb_3 and Yb-filled skutterudites, *Appl. Phys. Lett.*, (2000) 3, 1-13.
- [95] M. B. Maple, N. R. Dilley, D. A. Gajewski, et al., Strongly correlated electron phenomena in filled skutterudite compounds, *Phys. B*, (1999) 256, 8-9.
- [96] J. Yang, G. P. Meisner, D. T. Morelli, et al., Iron valence in skutterudites: Transport and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$, *Phys. Rev. B*, (1999) 63, 14410-14417.
- [97] H. Rakoto, M. Respaud, J. M. Broto, et al., The valence band parameters of CoSb_3 determined by Shubnikov-de effect, *Phys. B*, (1999) 269, 13-16.

- [98] H. Anno, K. Matsubara, K. Akai, et al., Valence-Band Structure of the Skutterudite compounds CoAs_3 , CoSb_3 and RhSb_3 Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, (2000) 62, 1-7.
- [99] Akai, K. koga, K. Oshiro, et al., Electronic structure and thermoelectric properties of Skutterudites, 20th Int. Conf. on Thermoelectric, IEEE, (2001), 93-96.
- [100] H. H. Weider[美], 李达汉译, 半导体材料电磁性能参数的测量, 计量出版社,北京, (1986), 156-158.
- [101] E. M. Conwell, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, (1950) 77, 388-392.
- [102] N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple, et al., *J. Appl. Phys.*, (2000) 88, 1948-1951.
- [103] X. F. Tang, L. D. chen, T. Goto, et al., *Jap. J. Inst. Metals*, (1999) 63, 1412-1415.
- [104] D. K. Macdonald, *Thermoelectric: an introduction to the principles*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1962), 15-20.
- [105] T. W. Ebbesen, Carbon nanotubes, *Phys. Today*, (1996) 381, 678-686.
- [106] V. Meunier, P. H. Lambin, Tight-binding computation of the STM image of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, (1998)81, 5588-5591.
- [107] 朱绍文, 贾志杰, 碳纳米管及其应用的研究现状, *功能材料*, (2000), 32-38.
- [108] 薛增泉, 刘惟敏, 侯士敏等, 单壁碳纳米管及其电学特性研究, *中国科学, A 辑*, (2000) 30, 56-51.
- [109] 陈华奇, 纳米科学和碳纳米科学, *化学教育*, (2001), 3-6.
- [110] W. Yi, L. Lu, H. Hu, Tunneling into Multiwalled carbon nanotubes: Coulomb Blockade and Fano Resonance, *Phys. Rev. Lett.*, (2003) 91, 7-15.
- [111] S. Chatterjee, et al., *J. Mater. Sci. Letter*, (1987) 22, 2793-2799.

附录：硕士期间发表论文

1. 李涵, 唐新峰, 刘桃香, 宋晨, 张清杰, Ca 和 Ce 双原子复合填充 p 型 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的合成及热电性能, 物理学报, (2005) 54, (已接收).
2. 罗派峰, 唐新峰, 李涵, 刘桃香, Ba 和 Ce 两种原子复合填充 $\text{Ba}_m\text{Ce}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物的合成及热电性能, 物理学报, (2004) 53, 3234-3238
3. 宋波, 唐新峰, 李涵, 刘桃香, 张清杰, p 型 $\text{Y}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热电性能, 功能材料, (2005) 01, 57-63

致 谢

本文是在尊敬的导师唐新峰教授的悉心指导下完成的。在毕业论文完成过程中，唐老师无论是在专业知识的传授、实验方案的设计、仪器的操作还是论文的选题等诸多方面都给予了我耐心而详尽的指导。三年来，唐老师不仅在学习上给予了我认真详尽的指导，还在生活方面给予了无微不至的关怀，特别是在诸多细小环节上，更是一丝不苟、严谨求实、精益求精。这些工作态度和学习精神都深深地感染了我，使我受益非浅，也是我学习的榜样。在论文撰写过程中，赵文俞老师在材料测试及分析方面给予了我极大帮助和启发，此谨向唐老师、赵老师表示深深的敬意和最由衷的感谢！

同时，在本论文的设计过程中，还得到了新材所、材料学院、材科所以及测试中心等众多科研教学机构老师们的支持；以及课题组三位博士：刘桃香、鄢永高、褚颖、师弟师妹宋晨、熊聪、祁琼、王琨等人的协助；还要感谢代亚东、胡名杰等人的无私帮助；感谢我的家人对我多年来的抚养、照顾和支持！在此一并表示感谢！

最后，谨向所有帮助和关心过我的领导、老师和同学们表示最由衷的感谢和最诚挚的敬意！

李 涵

2005年5月于马房山