

高压制备 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0\sim 0.3$) 的热电性能

朱红玉¹, 宿太超², 李洪涛³, 杨曼曼², 杜景阳²,
李尚升², 胡美华², 胡强¹, 杜保立¹

(1. 河南理工大学 物理电子与信息学院, 河南 焦作 454000)

(2. 河南理工大学 河南省深度材料科学与技术重点实验室, 河南省高性能金属材料
及其数值模拟国际联合实验室, 河南 焦作 454000)

(3. 中华人民共和国上海海关, 上海 200135)

摘要: 利用一步高压烧结方法制备了 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 基固溶体合金, 测试并分析了其结构和热电性能。结果表明, 高压能够加快反应速率, 快速制备出单相 CoSbS 化合物; 加入少量 Se 能够同步优化 3 个热电参数: 即提高 Seebeck 系数, 降低电阻率和热导率。在 673 K 时, $\text{CoSbS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ 具有最大的品质因子 $ZT\sim 0.25$, 约为母体材料 CoSbS 的 4 倍, 而且在相同温度条件下高压合成样品的 ZT 远高于传统方法 (固相反应结合放电等离子体烧结) 制备 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 的数值。这些结果表明, 高压方法是制备 CoSbS 基热电材料的一种有效方法。

关键词: CoSbS ; 高压; 热电材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1422-05

热电材料是一种通过固体内部载流子输运实现热能和电能直接相互转换的功能材料。利用热电材料可以做成温差发电装置或热电制冷设备, 这些热电器件具有便携、无机械运动部件、无噪音以及对环境无污染等优点^[1]。热电器件的工作效率主要由热电材料的无量纲品质因子 ($ZT=S^2T/\rho\kappa$) 决定, 其中 S 为 Seebeck 系数, ρ 为电阻率, κ 为热导率, T 为绝对温度^[2]。 S^2/ρ 为功率因子, 它可以通过控制材料的载流子浓度^[3,4]和调整能带结构^[5,6]进行优化; 热导率主要由晶格热导率和电子热导率两部分组成, 电子热导率遵循 Widemann-Franz 定律, 反比于电阻率。因此, 热电性能的提高可以通过提高功率因子或降低晶格热导率两种途径实现。

CoSbS 是地壳内部一种天然矿物 (副钴锑硫矿), 近期作为温差发电用热电材料被广泛关注。相对传统的 Bi_2Te_3 和 PbTe 基热电材料, 它具有组成元素丰度高、热稳定性好及环境友好等优点^[4,7]。2011 年 Carlini 等人首次报道 CoSbS 的热电性能, 但他们仅测试了室温条件下 CoSbS 的 Seebeck 系数和电阻率^[8]。2013 年 Parker^[9] 利用密度泛函理论计算预测 CoSbS 具有较高的功率因子, 并在实验上发现 Ni 掺杂可以优化 CoSbS

的电输运性能, 进而提高其品质因子 ($ZT\sim 0.35@773$ K)。2015 年 Liu^[10] 利用机械合金化结合放电等离子体 (SPS) 烧结方法制备的纳米结构 CoSbS 的 ZT 值达到 0.5。2017 年 Yao^[11] 和 You^[7] 分别采用固相反应结合 SPS 方法制备了 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 基固溶体合金, 降低了 CoSbS 的晶格热导率并提高了其 ZT 值。然而, 目前报道的 CoSbS 基热电材料的热导率仍然高于其理论值^[9-11], 因此通过降低其晶格热导率有望实现其性能的突破, 达到商业化应用的要求 ($ZT\sim 1$)。

目前, 针对 CoSbS 研究的实验方法主要依赖于传统的固相反应^[7-9,11] 或机械合金化^[10] 方法制备 CoSbS 的前驱物, 然后利用 SPS 烧结成致密体材料。这些方法虽然是制备热电材料最成熟的方法, 但是对于 CoSbS 基材料的制备存在周期较长, 工艺也较为复杂等不利因素。例如固相反应制备 CoSbS 需要二次烧结且高温加热 50 h^[11]。长时间高温热处理导致材料的制备成本较高, 不利于材料的商业化应用。

压力作为一个重要的热力学参数, 对材料的反应速率、微观结构和电子结构均有影响^[12-14]。目前, PbTe , CoSb_3 等热电材料均可以利用高压方法快速合成^[14-18]。

收稿日期: 2019-04-28

基金项目: 河南省自然科学基金 (182300410248); 河南理工大学杰出青年基金 (J2016-5); 中华人民共和国上海海关科研计划项目 (HK012-2018); 国家自然科学基金 (51772076); 河南理工大学博士基金 (B2019-18)

作者简介: 朱红玉, 女, 1980 年生, 博士, 讲师, 河南理工大学物理电子与信息学院, 河南 焦作 454000, 电话: 0391-3987482, E-mail: zhuhy@hpu.edu.cn

而且高压极端条件会引入位错等晶格缺陷, 进而降低材料的热导率^[14,15]。利用高压方法有望快速制备出 CoSbS 合金并降低其热导率。目前, 尚无利用高压方法制备和优化 CoSbS 基热电材料的报道。本研究利用高压方法制备了 CoSbS 基热电材料, 并通过制备固溶体合金的途径优化其热电性能。

1 实验

将纯度高于 99.5% 的 Co 粉、Sb 粉、Se 粉和 S 粉按 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 化学配比称量后放入不锈钢球磨罐中, 抽真空并充入氩气保护。将球磨罐置于行星式球磨机中, 球磨 4 h 后, 在国产六面顶液压机 SPD6×1200 上高压烧结 (压力为 2 GPa, 温度为 1000 K) 30 min。

采用 X 射线衍射仪 (D/MAX-RA, Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 和扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-6390LV) 分别对样品进行物相和微观形貌分析。Seebeck 系数和电阻率由 Seebeck 系数/电阻分析系统 (LSR-3, Linseis) 在温度 323~673 K 之间测得。热导率由公式 $\kappa=D\rho C_p$ 计算得到, 其中热扩散系数 D 由 Netzsch LFA-457 型激光导热仪测试得到, 热容 C_p 根据杜隆珀替定律计算得到, ρ 根据阿基米德原理利用密度天平进行测量。

2 结果与分析

2.1 物相和显微结构分析

图 1a 为高压方法制备的 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0\sim 0.3$) 样品的粉末 XRD 图谱。通过与标准图谱 (PDF # 86-2272) 的对比可以看出, 高压合成的一系列样品均为副硫锑钴矿结构的 CoSbS 化合物。随着 Se 含量的增加, 所有衍射峰向低角度偏移 (图 1b), 说明原子半径较大的 Se (117 pm) 替代了 S (104 pm) 后, CoSbS 的晶胞参数变小。

$\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 的微观结构通过 SEM-EDS 进行了表征, 以 $\text{CoSbS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ 为例, 如图 2 所示, 所有元素分布非常均匀, 且没有发现第二相, 结合 XRD 数据说明 Se 占据 CoSbS 中的 S 位形成了固溶体合金。

2.2 热电性能分析

表 1 为 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 固溶体合金的载流子浓度和迁移率随 Se 含量的变化。 CoSbS 的载流子浓度约为 $6.91\times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$, 高于文献中利用传统固相反应 ($2.7\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ ^[11]) 或机械合金化 ($3.09\times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ ^[10]) 方法制备 CoSbS 的结果。这与我们早期报道的高压制备 PbTe ^[16] 和 AgSbTe_2 ^[18] 的结果类似。高压合成材料的载流子浓度异于其它方法, 与压力诱导的缺陷浓度有关^[19]。高

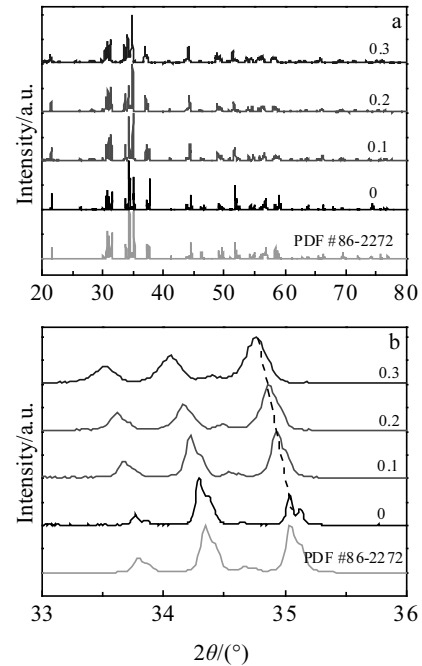


图 1 高压制备 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ prepared by high pressure at $20^\circ\sim 80^\circ$ (a) and $33^\circ\sim 36^\circ$ (b)

压极端条件下, 材料的缺陷形成能会发生变化, 相应的缺陷浓度也将随之变化^[20]。本研究中 CoSbS 的霍尔系数为负值, 因此其属于 n 型半导体, 晶体内部应该存在阴离子空位或带正电的反位缺陷, 这些缺陷受压力影响导致其浓度高于常规方法制备的样品, 因此具有较高的载流子浓度。随着 Se 浓度的增大, 样品的载流子浓度增大, 这与 Yao^[11] 利用固相反应结合 SPS 烧结方法制备的 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 实验结果类似。Yao 通过密度泛函理论计算表明: 电负性更强的 Se 替代 S 会减小 CoSbS 的禁带宽度, 进而提高了 CoSbS 的载流子浓度。与 Yao 等人的结果不同, 本研究中加入少量 Se ($x\leq 0.2$) 后样品的霍尔迁移率增大, 迁移率的反常提高可归因于高压条件下 Se 加入后降低了 CoSbS 中 S 空位或其他反位缺陷浓度, 进而降低了缺陷对载流子散射的影响。

图 3 为高压合成 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 固溶体合金的电阻率随温度的变化, 所有样品均表现为半导体导电, 即电阻率随着温度的升高而降低。室温条件下 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x\leq 0.2$) 的电阻率随着 Se 浓度的增大而逐渐减小, 而当 x 为 0.3 时, 由于载流子迁移率降低导致样品的电阻率反而增大。

图 4 表明, 高压合成 $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ 固溶体合金的 Seebeck 系数均为负数, 说明所有样品的多数载流子是电子, 属于 n 型半导体。与电阻率测试结果相近,

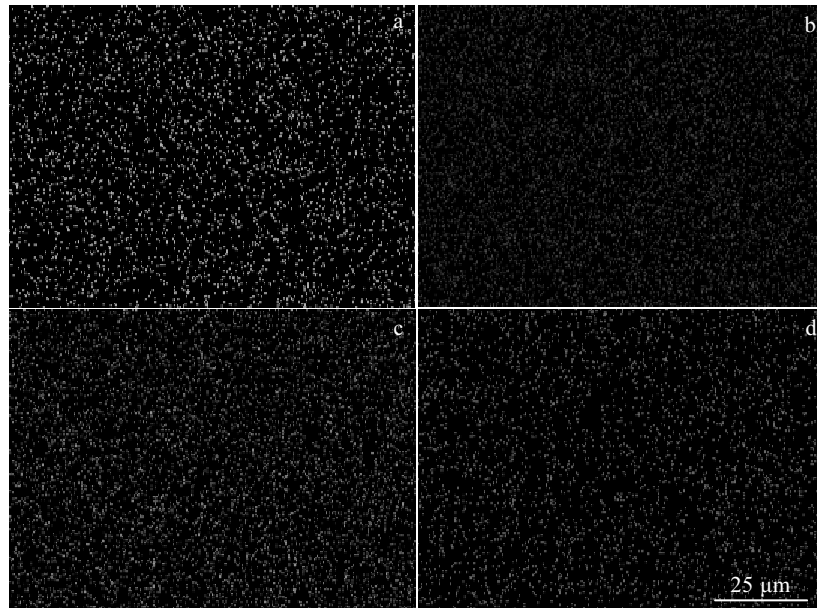


图 2 CoSbS_{0.7}Se_{0.3} 的元素分布

Fig.2 Element map of CoSbS_{0.7}Se_{0.3}: (a) Co, (b) Sb, (c) S, and (d) Se

表 1 室温条件下 CoSbS_{1-x}Se_x 的载流子浓度和霍尔迁移率

Table 1 Carrier concentration and Hall mobility of CoSbS_{1-x}Se_x at room temperature

Composition	Carrier concentration, $n/\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	Hall mobility, $\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
CoSbS	6.91	1.39
CoSbS _{0.9} Se _{0.1}	7.73	2.14
CoSbS _{0.8} Se _{0.2}	12.78	3.11
CoSbS _{0.7} Se _{0.3}	14.20	2.01

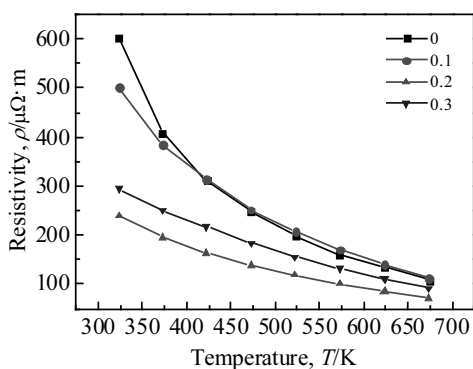


图 3 CoSbS_{1-x}Se_x 的电阻率随温度的变化

Fig.3 Temperature dependence of resistivity of CoSbS_{1-x}Se_x

高压合成 CoSbS 样品的 Seebeck 系数远小于常规方法制备的样品。随着 Se 固溶量的增加, Seebeck 系数在固溶 10% 的 Se 时达到最大值, 进一步提高 Se 的含量, 样品的 Seebeck 系数逐渐减小。CoSbS 的 Seebeck 系

数绝对值随着温度的升高而增大, 而固溶 Se 样品的 Seebeck 系数绝对值随着温度的升高呈现先增大后减小的趋势。固溶 Se 样品的 Seebeck 系数在高温条件下随温度减小, 可归因于 Se 的加入减小了带隙引起少子激发所致^[11]。

图 5 为 CoSbS_{1-x}Se_x 固溶体合金的功率因子随温度的变化。当固溶 Se 的含量 $x \leq 0.2$ 时, 固溶体合金的功率因子明显高于 CoSbS, 主要归功于电阻率的减小。然而, 随着 Se 的进一步增加, 样品的电阻率增大而 Seebeck 系数减小导致功率因子开始下降。当温度为 673 K 时, CoSbS_{0.8}Se_{0.2} 的功率因子达到最大值 $9 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 约

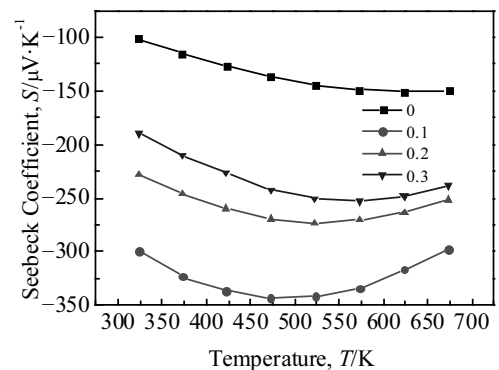


图 4 CoSbS_{1-x}Se_x 的 Seebeck 系数随温度的变化

Fig.4 Temperature dependence of Seebeck coefficient for CoSbS_{1-x}Se_x

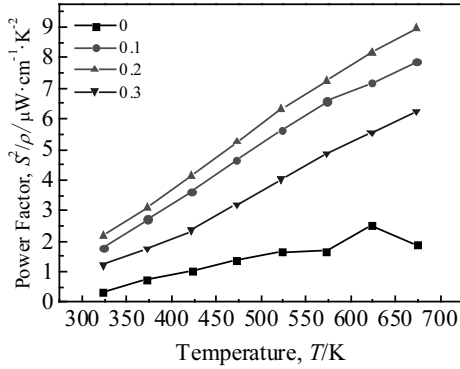


图 5 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的功率因子随温度的变化

Fig.5 Temperature dependence of power factor for $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$

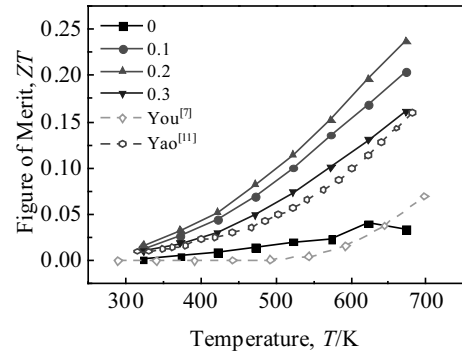


图 7 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的品质因子随温度的变化

Fig.7 Temperature dependence of figure of merit for $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$

为 CoSbS 的 4 倍，也高于 You 和 Yao 利用固相反应结合 SPS 烧结方法制备 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的结果 ($\sim 4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}@673 \text{ K}^{[7]}$, $\sim 7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}@673 \text{ K}^{[11]}$)。高压方法制备样品的高功率因子主要是因为其较高的载流子浓度所引起的较小电阻率所致。

半导体材料的热导率 κ 主要由声子热导率 κ_{ph} 和电子热导率 κ_{e} 两部分组成， κ_{e} 可以根据 Widemann-Franz 定律 ($\kappa_{\text{e}}=LT/\rho$) 计算得到， T 为绝对温度， L 为洛伦兹常数，由公式 $L=1.5+\exp[-|S|/116]$ ^[21] 计算，式中 S 为 Seebeck 系数。图 6 为 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 总热导率和声子热导率随着温度的变化，在整个温度范围内，热导率随温度增加呈现下降的趋势，这是由于高温时声子散射由 Umklapp 过程占主导。本研究中 CoSbS 母体合金的晶格热导率小于 You ^[7] 和 Yao ^[11] 利用传统固相反应结合 SPS 烧结方法制备 CoSbS 样品的结果。这与我们早期利用高压方法制备的方钴矿 ^[17] 和元素半导体碲 ^[15] 的结果相类似，Yang ^[15] 和 Cai ^[14] 等人分别通过透射电

子显微测试观察到高压合成样品内部存在大量位错和晶格扭曲等晶体结构缺陷。因此，高压合成样品的低热导率可归因于高压诱导晶格缺陷所致。Se 固溶后样品的热导率进一步降低。673 K 温度条件下 $\text{CoSb}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ 的声子热导率约为 $2.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，约为母体材料 CoSbS 的 65%。这是由于在 S 位固溶 Se 会产生主原子和杂质原子之间的质量差异（质量场涨落）和尺寸差异（应力场涨落），从而产生原子量级点缺陷，增强短波声子散射，使 CoSbS 的晶格热导率降低。

利用测试得到的 Seebeck 系数、电阻率和热导率计算出 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 固溶体合金的 ZT 。如图 7 所示， $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 ZT 均随温度的升高而增大。由于具有更高的功率因子和更低的热导率，固溶 Se 的样品在整个温度区间的 ZT 均高于母体材料 CoSbS 。当 Se 的固溶量 (x) 小于 0.2 时， $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 ZT 值随着固溶量的增多而变大；进一步提高 Se 的固溶量，由于功率因子降低导致 ZT 值反而下降。 $\text{CoSb}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ 的 ZT 值在 673 K 时到达 0.25，相比于母体材料 CoSbS 提高了近 4 倍。值得关注的是，本研究中一步高压方法合成的固溶体合金在测试温度范围内的 ZT 值均高于 You ^[7] 和 Yao ^[11] 利用固相反应结合 SPS 烧结方法制备 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的数值。这些结果表明：高压方法是制备 CoSbS 基热电材料的一种有效方法。

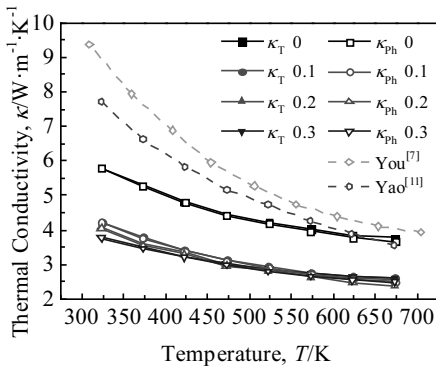


图 6 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 的热导率随温度的变化

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity for $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$

3 结 论

- 1) 利用一步高压烧结方法快速制备出 $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0\leq x\leq 0.3$) 基热电材料。
- 2) $\text{CoSb}_{1-x}\text{Se}_x$ 为 n 型传导，随着 Se 掺杂量的增大，样品的载流子浓度增大，其电学输运性能得到优化。 $\text{CoSb}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ 样品在 673 K 时功率因子达到最大值 ($9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)。

3) Se 置换 S 可以降低 CoSbS 的晶格热导率, CoSbS_{0.8}Se_{0.2} 在 673 K 温度条件下的最低晶格热导率仅为 2.4 W·m⁻¹·K⁻¹, 约为母体 CoSbS 合金的 65%。

4) CoSbS_{0.8}Se_{0.2} 样品的最大 ZT 值达到 0.25, 约为母体 CoSbS 的 4 倍。而且在测试温度范围内高压合成样品的 ZT 值均高于传统固相反应结合 SPS 方法制备 CoSbS_{1-x}Se_x 样品的结果。

参考文献 References

- [1] Snyder G J, Toberer E S. *Nat Mater*[J], 2008, 7(2): 105
- [2] Bell L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457
- [3] Zheng G, Su X L, Liang T *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2015, 3(12): 6603
- [4] You Y H, Su X L, Liu W *et al.* *J Solid State Chem*[J], 2018, 262: 1
- [5] Pei Y Z, Shi X Y, Lalonde A *et al.* *Nature*[J], 2011, 473(7345): 66
- [6] Liu W, Tan X J, Yin K *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2012, 108(16): 166601
- [7] You Y H, Su X L, Liu W *et al.* *RSC Adv*[J], 2017, 7(55): 34466
- [8] Carlini R, Artini C, Borzone G *et al.* *J Therm Anal Calorim*[J], 2011, 103(1): 23
- [9] Parker D, May A F, Wang H *et al.* *Phys Rev B*[J], 2013, 87(4): 045205
- [10] Liu Z H, Geng H Y, Shuai J *et al.* *J Mater Chem C*[J], 2015, 3(40): 10442
- [11] Yao W, Yang D F, Yan Y C *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces* [J], 2017, 9(12): 10595
- [12] Badding J V. *Annu Rev Mater Sci*[J], 1998, 28: 631
- [13] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V. *Chem Mater*[J], 2010, 22(3): 635
- [14] Cai B W, Li J H, Sun H *et al.* *Sci China Mater*[J], 2018, 61(9): 1218
- [15] Yang M, Su T C, Zhu H *et al.* *J Mater Sci*[J], 2018, 120: 1
- [16] Su T C, Zhu P W, Ma H A *et al.* *Solid State Commun*[J], 2006, 138(12): 580
- [17] Su T C, He C, Li H T *et al.* *J Electron Mater*[J], 2013, 42(1): 109
- [18] Su T C, Jia X P, Ma H A *et al.* *J Appl Phys*[J], 2009, 105(7): 073713
- [19] Fan H T, Su T C, Li H T *et al.* *Solid State Commun*[J], 2014, 186: 8
- [20] Thonhauser T, Jeon G S, Mahan G D *et al.* *Phys Rev B*[J], 2003, 68: 205207
- [21] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y *et al.* *APL Mater*[J], 2015, 3(4): 041506

High Pressure Synthesis and Thermoelectric Performance of CoSbS_{1-x}Se_x (x=0~0.3)

Zhu Hongyu¹, Su Taichao², Li Hongtao³, Yang Manman², Du Jingyang²,
Li Shangsheng², Hu Meihua², Hu Qiang¹, Du Baoli¹

(1. School of Physics and Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(2. Henan Key Laboratory of Materials on Deep-Earth Science and Technology, Henan Joint International Research Laboratory for High Performance Metallic Material and Their Numerical Simulation, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(3. Shanghai Customs District P. R. China, Shanghai 200135, China)

Abstract: CoSbS_{1-x}Se_x based solid solution alloys were prepared by one-step high pressure method. The structures and thermoelectric properties were investigated. The results show that high pressure can accelerate the reaction rate and fabricate single-phase CoSbS quickly. Alloying with a small amount of Se can simultaneously optimize three thermoelectric parameters: increasing Seebeck coefficient, reducing resistivity and thermal conductivity. CoSbS_{0.8}Se_{0.2} has the largest figure of merit ZT~0.25 at 673 K, which is about four times as much as that of the parent material CoSbS. Moreover, the ZT of high-pressure synthesized samples at the same temperature is higher than that of CoSbS_{1-x}Se_x prepared by the traditional solid-state reaction combined with spark plasma sintering method. These results indicate that high pressure method is an effective method for preparing CoSbS based thermoelectric materials.

Key words: CoSbS; high pressure; thermoelectric material

Corresponding author: Su Taichao, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3987482, E-mail: stc@hpu.edu.cn