

Термоэлектрические свойства скуттерудитов $\text{Ce}_x\text{Nd}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

© К.И. Литвинова¹, А.И. Воронин^{1,2}, М.В. Горшенков¹, Д.Ю. Карпенков¹,
А.П. Новицкий¹, В.В. Ховайло¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

² Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
454080 Челябинск, Россия

E-mail: litvinova@misis.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Приведены экспериментальные результаты исследований термоэлектрических свойств $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, полученных методом индукционной плавки. Термоэлектрическая эффективность ZT исследованного $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ превышает примерно в 2 раза ZT незаполненных скуттерудитов, приготовленных традиционным методом твердофазного синтеза. Термоэлектрическая эффективность $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ оказалась ниже, чем в $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, вследствие наличия примесной фазы металлической сурьмы в первых двух образцах. Предполагается, что термоэлектрические свойства заполненных скуттерудитов можно значительно повысить после оптимизации метода индукционной плавки.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44655.41

1. Введение

Термоэлектрическая эффективность материалов определяется как

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{k} T, \quad (1)$$

где α — коэффициент термоэдс (коэффициент Зеебека), σ — электропроводность, k — теплопроводность. Как видно из этой формулы, повышение термоэлектрической эффективности ZT возможно за счет увеличения коэффициента термоэдс и электропроводности, а также за счет снижения теплопроводности, которая, в свою очередь, связана с электропроводностью через закон Видемана–Франца [1,2].

В последнее время значительно вырос интерес к термоэлектрическим материалам, реализующим концепцию „фононного стекла–электронного кристалла“, главной характеристикой которых является то, что они могут проводить электрический ток как кристалл, но ведут себя как аморфный материал по отношению к теплопроводности [3–9]. Такими „фононными стеклами“ являются скуттерудиты — бинарные соединения состава MX_3 , где M представляет собой переходный металл, такой как Co , Rh или Ir , а X — элемент пятой группы главной подгруппы, такой как P , As и Sb [1–3].

Структура данного соединения изображена на рис. 1. Элементарная ячейка содержит восемь кубов, сформированных атомами M , из которых только шесть кубов содержат атомы X , в то время как оставшиеся два остаются пустыми, образуя пустоты в структуре — октапоры. Октапоры могут быть заполнены тяжелыми элементами — раттлерами, которые ведут себя как независимые осцилляторы, взаимодействие которых с фоннными модами кристаллической решетки приводит к существенному уменьшению фоннного вклада в общую теплопроводность скуттерудитов. Большое количество научных работ посвящено улучшению термоэлектрических свойств скуттерудитов за счет добавления в кристаллические пустоты таких элементов как Ce , Ba , Yb и La [10–15]. Поскольку было отмечено, что наибольшего рассеяния фононов удастся достигнуть, если раттлеры будут иметь разные массы и, как следствие, разные частоты колебаний, ряд работ был посвящен исследованию термоэлектрических свойств заполненных скуттерудитов, где в качестве раттлеров выступала комбинация редкоземельных материалов, таких как Ce-La и La-Yb-Ba [16,17].

Традиционный метод получения фазы скуттерудита заключается в твердофазном синтезе в течение 7 дней с последующим четырехдневным отжигом [18]. Для сокращения времени получения образцов термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов нами

Традиционный метод получения фазы скуттерудита заключается в твердофазном синтезе в течение 7 дней с последующим четырехдневным отжигом [18]. Для сокращения времени получения образцов термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов нами

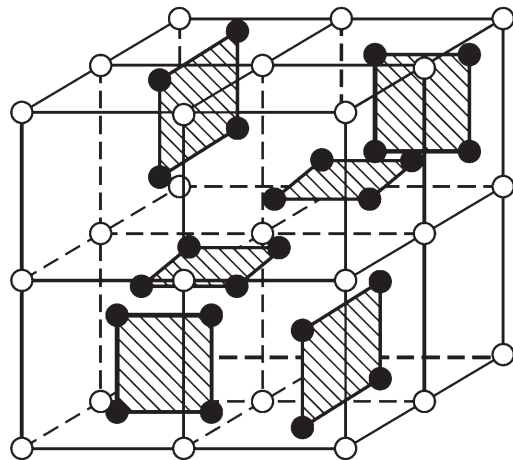


Рис. 1. Структура скуттерудита MX_3 . Пустые круги — атомы металла M , заштрихованные круги — атомы X (элементы V группы главной подгруппы).

был предложен метод, комбинирующий индукционную плавку и отжиг; время всех процессов занимает не более 10 ч [19]. В данной работе мы использовали этот метод для приготовления образцов химического состава $Ce_xNd_yCo_4Sb_{12}$ и исследования комбинированного влияния Ce и Nd на термоэлектрические свойства Co_4Sb_{12} .

2. Образцы и методы исследования

Плавка образцов производилась методом индукционной плавки на установке Indutherm MC 100V, исходная загрузка определялась с учетом летучих компонентов, прекурсоры — чистые элементы Ce, Nd, Co и Sb. После плавки слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в атмосфере аргона. Были получены три слитка номинальных химических составов Co_4Sb_{12} , $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ и $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$ (ат%).

Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН при комнатной температуре с использованием $Cu K\alpha$ -излучения. Оценка структурных и размерных характеристик образцов была произведена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Tescan VEGA 3.

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс измерялись четырехзондовым методом на установке „Криотел“. Исследование температурной зависимости температуропроводности производилось методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 447 NanoFlash. Плотность образцов определялась методом Архимеда. Теплоемкость образцов была принята равной теплоемкости, рассчитанной с использованием закона Дюлонга-Пти ($C_p = 0.21 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$). Теплопроводность образцов была определена на основании этих данных.

3. Результаты исследований

Изображения микроструктур отожженных образцов, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что скуттеррудиты, полученные этим методом, имеют такую же микроструктуру, как и скуттеррудиты, полученные методом твердофазного синтеза [18] (рис. 2). Анализ рентгенограмм показал, что положение пиков соответствует фазе скуттеррудита (рис. 3). Необходимо отметить, что на рентгенограммах образцов $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ и $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$ присутствуют пики, не соответствующие фазе $CoSb_3$. Дополнительные пики были индексированы как соответствующие элементарной сурьме, избыток которой был добавлен в исходную загрузку ввиду ее летучести.

Температурные зависимости теплопроводности (рис. 4) указывают на общую для всех образцов тенденцию к понижению теплопроводности с ростом температуры, что согласуется с опубликованными экспериментальными данными для других скуттеррудитов [18]. Кроме этого, из рис. 4 видно, что атомы

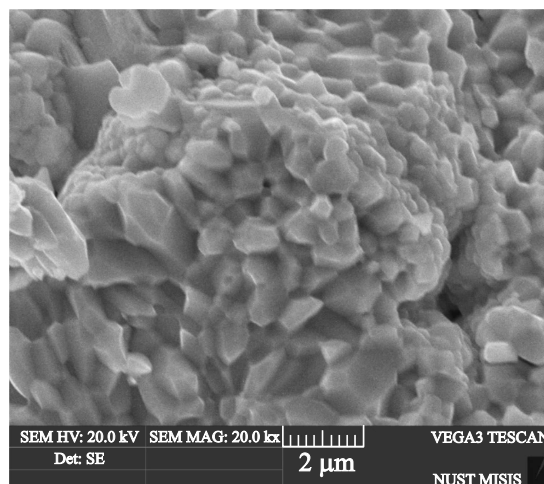


Рис. 2. Микроструктура $Ce_xNd_yCo_4Sb_{12}$ после индукционной плавки с последующим отжигом.

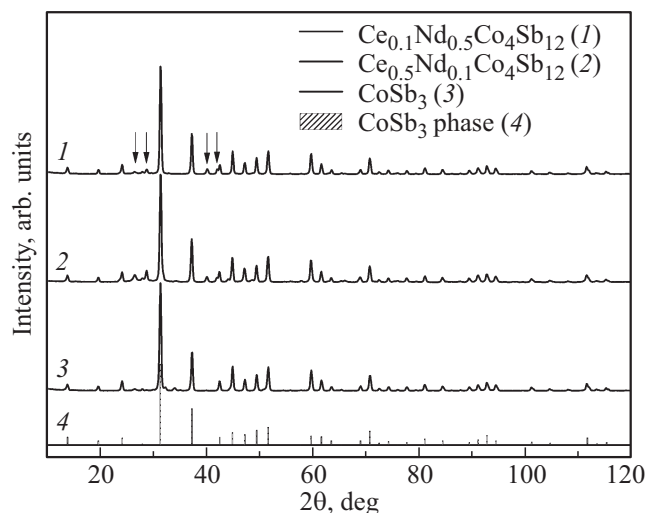


Рис. 3. Дифрактограмма образцов $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ (1), $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$ (2) и Co_4Sb_{12} (3) (стрелками показана примесная фаза).

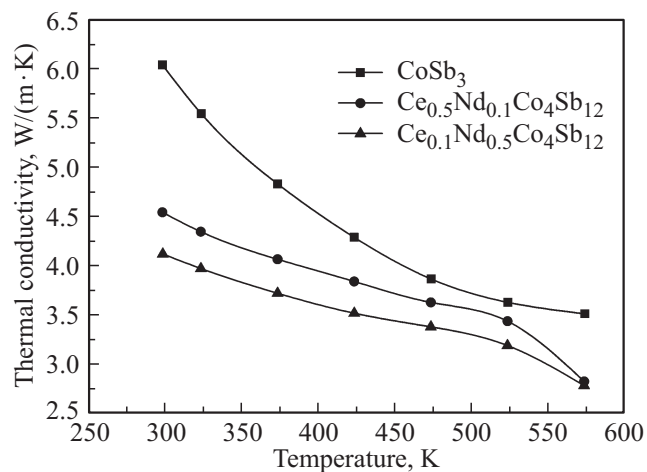


Рис. 4. Зависимость теплопроводности от температуры для Co_4Sb_{12} , $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ и $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$.

внедрения способствуют эффективному рассеянию фононов, которое приводит к существенному понижению общей теплопроводности исходного $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

Зависимости величин удельной электропроводности от температуры для исследуемых образцов представлены на рис. 5. Характер изменения электропроводности с температурой для $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и отчасти для $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ носит металлический характер, что вероятно обусловлено влиянием металлической сурьмы как примесной фазы. Зависимости коэффициента термоэдс от температуры (рис. 6) указывают на существенное понижение (по модулю) коэффициента термоэдс в образцах $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ по сравнению с исходным $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, что также может быть обусловлено влиянием металлической сурьмы в образцах, содержащих Ce и Nd.

Температурные зависимости термоэлектрической эффективности, рассчитанные по формуле (1), приведены на рис. 7. На наш взгляд, тот факт, что тер-

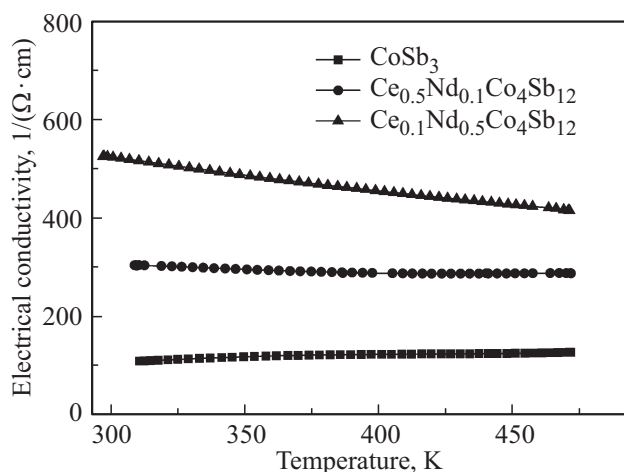


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от температуры для $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

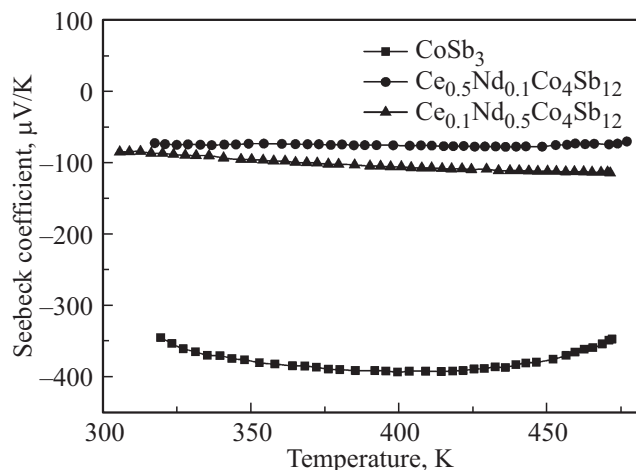


Рис. 6. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

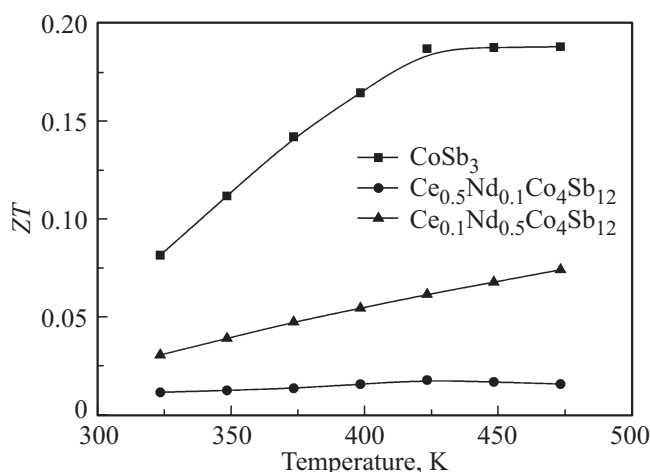


Рис. 7. Зависимость термоэлектрической эффективности от температуры для $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$.

моэлектрическая эффективность $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ оказалась существенно ниже термоэлектрической эффективности исходного $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ обусловлен в первую очередь наличием металлической сурьмы в первых двух соединениях, что негативно влияет прежде всего на величину коэффициента термоэдс.

4. Заключение

Показано, что метод индукционной плавки позволяет получать скуттерудитные соединения значительно быстрее, чем это указывается в мировой литературе. Двойное внедрение редкоземельных элементов, таких как Ce и Nd, позволяет снизить решеточную теплопроводность незаполненного $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, как минимум, на 10–15%. Несмотря на это, нам не удалось повысить термоэлектрическую эффективность $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ из-за присутствия металлической сурьмы в этих образцах, что указывает на необходимость дальнейших исследований по определению оптимального содержания избытка сурьмы в исходной загрузке. Что касается термоэлектрической эффективности исходного $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, то необходимо отметить, что величина ZT образца, полученного методом индукционной плавки, примерно в 2 раза превосходит ZT образцов, полученных традиционным методом твердофазного синтеза. Этот факт позволяет надеяться на достижение рекордных значений ZT в заполненных скуттерудитах после оптимизации метода индукционной плавки.

Один из авторов (Д.Ю. Карпенков) благодарен за финансовую поддержку в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ (грант № К4-2015-013).

Список литературы

- [1] *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [2] M. Rull-Bravo, A. Moure, J.F. Fernandez, M. Martin-Gonzalez. RSC Adv., **5** (52), 41653 (2015).
- [3] D.J. Braun, W. Jeitschko. J. Solid State Chem., **32** (3), 357 (1980).
- [4] A.L. Prieto, M.S. Sander, M.S. Martín-González, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy. J. Am. Chem. Soc., **123** (29), 7160 (2001).
- [5] J. Yang, D.T. Morelli, G.P. Meisner, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher. Phys. Rev. B, **67** (16), 165207 (2003).
- [6] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'quinn. Nature, **413** (6856), 597 (2001).
- [7] L.D. Chen, T. Kawahara, X.F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J.S. Dyck, C. Uher. J. Appl. Phys., **90** (4), 1864 (2001).
- [8] A. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. Energy Env. Sci., **2** (5), 466 (2009).
- [9] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, M. Zehetbauer. Intermetallics, **19** (4), 546 (2011).
- [10] T. Dahal, H.S. Kim, S. Gahlawat, K. Dahal, Q. Jie, W. Liu, Z. Ren. Acta Mater., **117**, 13 (2016).
- [11] W. Paschinger, G. Rogl, A. Grytsiv, H. Michor, P.R. Heinrich, H. Müller. Dalton Trans., **45** (27), 11071 (2016).
- [12] R. Liu, J.Y. Cho, J. Yang, W. Zhang, L. Chen. J. Mater. Sci. Tech., **30** (11), 1134 (2014).
- [13] Y. Liu, X. Li, Q. Zhang, L. Zhang, D. Yu, B. Xu, Y. Tian. Materials, **9** (4), 257 (2016).
- [14] S. Wang, J.R. Salvador, J. Yang, P. Wei, B. Duan, J. Yang. NPG Asia Mater., **8** (7), e285, (2016).
- [15] A.H. Reshak. J. Magn. Magn. Mater. **401**, 684 (2016).
- [16] R. Liu, J. Yang, X. Chen, X. Shi, L. Chen, C. Uher. Intermetallics, **19** (11), 1747 (2011).
- [17] J. Yang, W. Zhang, S.Q. Bai, Z. Mei, L.D. Chen. Appl. Phys. Lett., **90** (19), 2111 (2007).
- [18] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl. Acta Mater., **63**, 30 (2014).
- [19] V.V. Khovaylo, T.A. Korolkov, A.I. Voronin, M.V. Gorshenkov, A.T. Burkov. J. Mater. Chem. A, **5**, 3541 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric properties of $Ce_xNd_yCo_4Sb_{12}$ skutterudites

K.I. Litvinova¹, A.I. Voronin^{1,2}, M.V. Gorshenkov¹, D.Yu. Karpenkov¹, A.P. Novitskii¹, V.V. Khovaylo¹

¹ National University of Science and Technology „MISIS“, 119049 Moscow, Russia

² National Research South Ural State University, 454080 Chelyabinsk, Russia

Abstract Experimental results of the studies of thermoelectric properties of Co_4Sb_{12} , $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ and $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$ prepared by induction melting method are given. Figure of merit ZT of the studied Co_4Sb_{12} is twofold larger than that of unfilled skutterudites prepared by a conventional solid state reaction methods. Figure of merit of $Ce_{0.1}Nd_{0.5}Co_4Sb_{12}$ and $Ce_{0.5}Nd_{0.1}Co_4Sb_{12}$ turned out to be lower than that of Co_4Sb_{12} because of the presence of the metallic antimony in the former samples. It is suggested that the thermoelectric properties of filled skutterudites can be significantly enhanced by the optimization of the induction melting method.