

Recent Developments of Skutterudite Materials

Hai Lin, Jincheng Zheng

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen

Email: jczheng@xmu.edu.cn

Received: Jul. 2nd, 2011; revised: Jul. 23rd, 2011; accepted: Jul. 27th, 2011.

Abstract: Skutterudite material is an important kind of thermoelectric material with complicated structure. This paper reviews and discusses the trend of recent studies of Skutterudite from three aspects: 1) “phonon glass-electron crystal” paradigm, 2) structural and thermoelectric properties of Skutterudite materials under pressure, 3) effects of filling factor on thermoelectric conversion efficiency of Skutterudite materials.

Keywords: Thermoelectric Material; Skutterudite; Filling Factor; Phonon Glass-Electron Crystal; Pressure

Skutterudite 类型材料最新研究进展

林海, 郑金成

厦门大学物理系, 厦门

Email: jczheng@xmu.edu.cn

收稿日期: 2011年7月2日; 修回日期: 2011年7月23日; 录用日期: 2011年7月27日

摘要: Skutterudite 类型材料是近年来倍受关注的新型复杂结构热电材料。本文从三个方面分别回顾和展望 Skutterudite 材料近期的研究热点: 1) 声子玻璃 - 电子晶体物理图景; 2) Skutterudite 类型材料在压强下结构以及热电性质变化; 3) 不同填充情况对 Skutterudite 材料热电转化效率的影响。

关键词: 热电材料; 方钴矿; 填充; 声子玻璃 - 电子晶体; 压强

1. 引言

在经济技术高速发展的时代, 能源供给与需求关系已经影响到我们生活和工作的各个层面。近半个世纪以来, 寻找满足社会发展需求的可再生能源已成为社会发展的重大课题之一。热电能源转化技术是一种新型环保的能源转化方式, 它可以直接将热能转化为电能。近年来, 随着新型热电材料的发现和热电转化技术的突破, 热电转化技术重新引发了人们的关注。热电转化技术可以利用生活中广泛的热源产生电能, 比如辐射产生的热、发动机废气的热和各种工业过程中产生的热源等。同时, 热电冷却装置可以用于生产各种冷却系统。热电转化技术在各个工业领域也被广泛应用, 比如红外探测器、电脑芯片和卫星通讯等^[1,2]。

热电转化技术的优势之一是没有容易移动或分离

的部件, 并且在热电转化过程中没有排出对环境有害的气体。然而, 比起其它能源转化模式, 热电转化技术的瓶颈是相对较低的能量转化效率。因此, 提高热电能量转化技术的效率就成为热电研究领域的一个重要分支。

1.1. 热电转化技术简介

热电材料的性能很大程度取决于热电材料的 ZT 值(热电优值), 其表达式为:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_l + \kappa_e} \quad (1)$$

式中 S 为 Seebeck(塞贝克)系数, σ 为电导率, T 为温度, $\kappa_l + \kappa_e$ 为总热导率, 其中 κ_l 为晶格热导率, κ_e 为电子热导率。从公式(1)中看出, 以下几个特性有助

于提高材料的热电优值: 1) 较高的电导率保证产生较大的电流; 2) 较大的 Seebeck 系数, 能在固定温度梯度中产生较大的电势差; 3) 较小的热导率, 便于保持材料两端的温度梯度。通过改进以上三种参数, 可以在一定程度上提高材料的 ZT 值。但是, 这三个参数并不相互独立而是相互关联的^[2-4]。与材料热电转化效率息息相关的这三个参数是由材料本身的晶体结构、电子能带结构、载流子浓度和掺杂等因素共同决定的^[2]。这些因素使得提高材料 ZT 值较为复杂。

在历史上, 许多不同类型的材料都曾被人们用作热电转化材料。属于 V 族的硫属化合物 Bi_2Te_3 是一种常见的热电材料, 其 ZT 值能到达 1 左右。此外, PbTe (IV 族硫属化合物)和 PbTe 相关的纳米材料^[5]、 InSb (III-V 族半导体化合物)和 SiGe (IV-IV 族化合物)也是几种在不同温度下常用的热电材料^[1,2]。而近期复杂结构的热电材料引起了很多关注, 本文将重点介绍的 Skutterudite 类型热电材料就是其中之一。

1.2. Skutterudite 材料结构

Skutterudite 类型材料, 俗名叫方钴矿, 是现在倍受关注的高效热电材料之一。1977 年, Jeitschko 和 Braun 发现 Skutterudite 材料的晶体结构属于体心立方空间点群 $\text{IM}3$ 。填充型的 Skutterudite 材料化学式为 $\text{R}_x\text{M}_4\text{X}_{12}$ ^[6], 其中, R 被称为填充原子, 为稀土金属元素(La, Ce 或 Pr 等); X 为磷族元素(P, As 或 Sb); M 为过渡金属元素(Fe, Ru 或 Os)。完全填充的 Skutterudite 的晶胞由 34 个原子组成, 而原胞只有 17 个原子。图 1 表示一个完全填充的 Skutterudite 类型材料的晶胞, 24 个磷系原子 X(黄色)组成了 8 个倾斜的

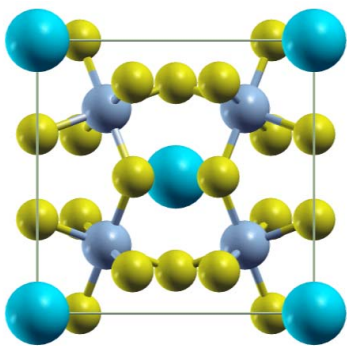


Figure 1. Fully filled Skutterudite material^[7]
图 1. 完全填充的 Skutterudite 类型材料^[7]

八面体, 八面体的中心由过渡金属原子 M(灰色)占据, 而剩下的两个不规则 12 面体由填充原子 R(蓝色)填充占据^[7]。Skutterudite 材料晶体结构特殊之处是其“孔状”结构中存在较大的空隙。稀土金属或其它元素可以填充这些空隙, 而填充之后的 Skutterudite 晶体材料的热导率降低使其成为非常好的热电材料。本文将从声子玻璃-电子晶体、压强对 Skutterudite 材料作用以及不同填充情况对 Skutterudite 热导率的影响三个方面阐述 Skutterudite 材料研究的最新进展。

2. 声子玻璃 - 电子晶体

高效热电材料必须具有玻璃的无序结构(降低热导率)和晶体的有序结构(提高电导率)。同时具备晶体和玻璃这两种性质的材料被称为声子玻璃 - 电子晶体(Phonon glass—electron crystal or PGEC)类型材料。Skutterudite 类型材料就是一种被广泛接受的 PGEC 型热电材料^[8,9]。

填充后的 Skutterudite 类型材料热导率下降是其备受关注的主要原因之一。相比未填充的 Skutterudite 材料, 填充之后的 Skutterudite 材料的电导率依然能保持较高的水平, 而晶格热导率却大大下降。图 2 表示填充和未填充的 Skutterudite 材料晶格热导率和温度的关系, 图中圆圈表示 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率, 而正方形表示 $\text{La}_{0.75}\text{Th}_{0.2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 的晶格热导率, 两者的热导率都比未填充的 CoSb_3 的晶格热导率小得多。在 Skutterudite “孔状”结构空隙中的填充原子和原本体系中原子之间相互作用较弱, 因此填充原子可能出现

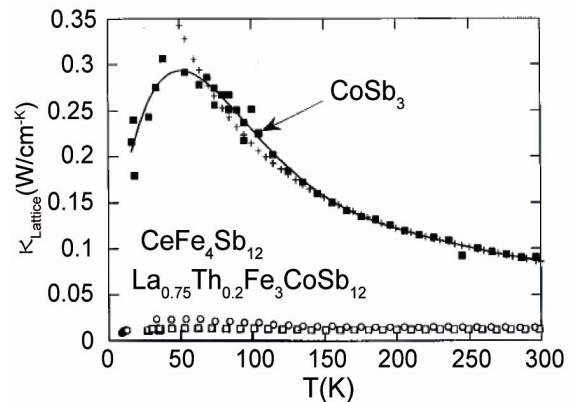


Figure 2. Lattice thermal conductivities of filled and unfilled Skutterudite materials as a function of temperature^[8]
图 2. 填充和未填充的 Skutterudite 材料晶格热导率和温度的关系^[8]

与体系原子不耦合的独立振动的情况，这也被称为“rattling”效应^[8]。

2.1. “rattling”效应

所谓“rattling”效应，是指填充原子处在由体系原子构建的相对较大的空隙内做无规则的、独立的非耦合化振动的情况。在这样一个相对自由的空隙中，填充原子和体系原子之间的原子键较弱，这使得填充原子的振动模式与原本体系原子间振动模式出现不连续性。Skutterudite 类型材料的这个特点使其物理和热电性质较为特殊。

首先，较弱的原子间作用力使得原子振动的相连续性受到破坏。其次，填充原子的势能是更趋近 U 型势而不是传统的谐振势。在谐振势中，

$U(x) = K_0 + K_2x^2(T)$ ，其对于原子位移的二阶导数 $K(x) = d^2U(x)/dx^2 = 2K_2$ 是一个常数，所以不管原子位

移的大小是多少，回复力总是固定的。而在 U 型势中， $U(x) = K_0 + K_2x^2(T) + K_4x^4(T) + \dots$ ，其对于原子位移的二阶导数 $K(x) = d^2U(x)/dx^2 = 2K_2 + 12K_4x^2(T) + \dots$ 和温度相关，并不是一个常数，所以回复力是由原子位移大小决定的^[10]。在不同温度下，原子振动幅度均不同。所以 U 型势中的原子所受到的回复力也将随着温度变化而改变，而谐振势中原子受到的回复力就不会随着温度变化而改变，如图 3 所示。填充原子在 Skutterudite 空隙中有较大的自由空间，因此填充原子位移必然也比较大。这也是“rattler”现象的表现之一。而原子位移参数(Atomic Displacement Parameter or ADP)是直接表现原子位移大小的参量，其表示原子振动时离开平衡位置的均方根大小。各种实验和计算结果也表明填充 Skutterudite 材料中，填充原子振动时的位移要远大于原本体系中原子振动时的位移。

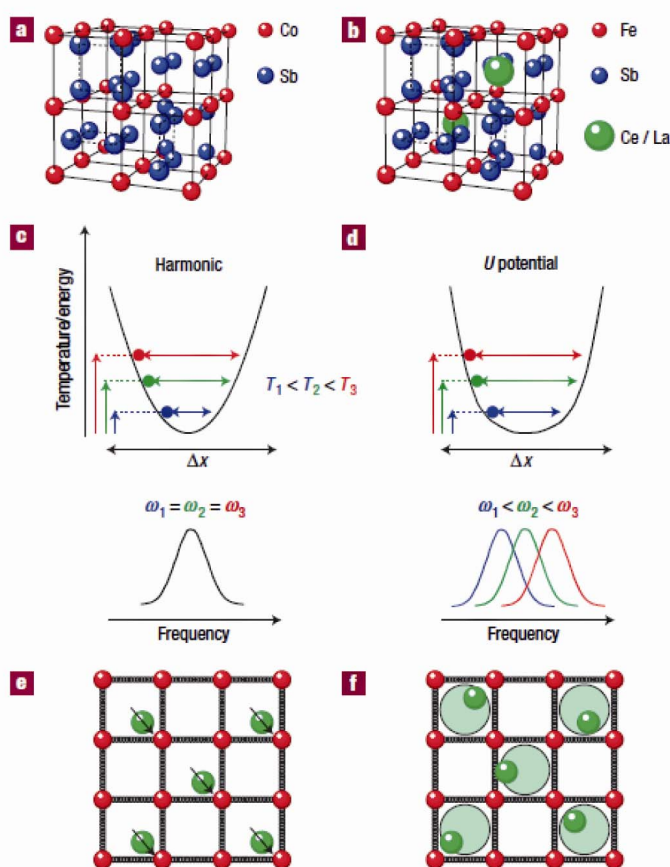


Figure 3. (a) and (b) are unfilled and filled Skutterudite structures, (c) is harmonic potential and its vibrational frequency, (d) is U shape potential and its vibrational frequency, (e) is coupling vibrational mode, (f) is uncoupling vibrational mode^[10]
 图 3. (a)(b)分别为未填充和填充的 Skutterudite 结构，(c)(d)为谐振势和 U 型势和它们对应的振动频率，(e)是填充原子和体系原子耦合的振动情况，所有填充原子振动是相关的，(f)是填充原子和体系原子不耦合的情况，填充原子振动是独立的^[10]

2.2. “PGEC” 物理图景引发的争议

Skutterudite 材料的“rattling”效应和“PGEC”图景一直被广泛接受，但是近期一些报道对此提出了异议。这也让 Skutterudite 材料在近两年来重新成为热电材料研究的焦点。判断“rattling”效应的重要依据是声子振动态密度数据。近期基于高分辨中子散射实验得到的 La 和 Ce 填充的 Skutterudite 材料对比实验中，并没有观察到填充原子明显的非耦合振动模式^[10]。在声子态密度中观测到的峰值可能与边界模式、声学支局域最大值有关，即与声子系统中的 van Hove 奇点有关。这些振动模式的特点是较小的群速度，因此也阻碍了声子顺利传播。上述原因被认为是填充 Skutterudite 材料热导率下降的真正原因，其与“PGEC”物理图景的解释相矛盾^[10]。尽管如此，近期依然有研究发现在 $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 中 Yb 原子存在非耦合的独立振动模式^[11]。这些互相矛盾的结论也引发了对“rattling”效应和“PGEC”的物理图景正确性的广泛讨论。目前对 Skutterudite 体系的“rattling”效应和“PGEC”物理图景的研究仍在继续。

2.3. 展望

填充型 Skutterudite 材料晶格热导率下降的机理目前仍没有明确的结论。而体系空间大小和填充原子振动模式之间的关系依然不明晰。将来对 Skutterudite 材料热导率的研究将更加注重体系中空隙大小和填充原子振动模式之间的联系。而高分辨中子散射数据和声子态密度数据都将为研究 Skutterudite 材料热导率提供更多线索。

3. Skutterudite 材料在压强下的性质变化

由于 Skutterudite 类型材料具有开放式的“孔状”结构，其在压强或者拉伸等外界作用下结构就可能发生变化。材料热导率与填充原子在空隙中的振动模式有关，所以外界压强变化很可能对材料热导率有影响。虽然如此，长期以来对 Skutterudite 类型材料在压强下的物理和热电性质的研究资料还十分少见。直到近几年，才出现了一些关于 Skutterudite 材料在压强作用下结构和物理性质发生变化的报道。其中，较引人注目的是 CoSb_3 材料在较高压强下可能出现的结构形变和自我填充现象^[12]。

3.1. 自我填充

早期的研究表明在 20 GPa 压强之内的外力作用下，Skutterudite 类型材料并没有出现异常的形变或其它明显的物理性质变化。而近期研究表明，在超过 20 GPa 的压强作用下，Skutterudite 类型材料结构会发生变化。图 4 表示在增压和减压两个过程中得到的 CoSb_3 相对体积和压强的关系，空心 and 实心的点分别表示压强在增加和减少时相对体积的变化。实线表示对 20 GPa 以下的数据进行 Birch-Murnaghan equation-of-state(BM-EOS)拟合的结果，而虚线则是对全部数据进行 BM-EOS 拟合的结果。上方的点状虚线是压强减少时得到的相对体积趋势^[12]。20 GPa 压强以下数据通过 BM-EOS 拟合得到的弹性模量为 $B_0 = 93(6)$ GPa，弹性模量一阶导数为 $B_0' = 5(1)$ ，这个数据也与之之前很多研究结果相吻合。但当压强超过 20 GPa 时，体积的变化却更为平缓，而此时拟合得到的弹性模量却较为不合理 [$B_0 = 50(16)$, $B_0' = 23(10)$]。另一个奇妙的现象是，在压强减少的过程中， CoSb_3 的体积比在压强增大过程中的体积大。同时这这也是一个不可逆过程，在先增压再减压的过程中，减压时的体积会比增压时体积增加 2.5% 左右，反之则不会出现类似情况。

出现这种不可逆过程的原因可能是外界压强增加导致的一个两步过程：首先是分解 $\text{CoSb}_3 : \text{CoSb}_3 \rightarrow \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$ 。其次是分解出来的 Sb 原子对体系的自我填充： $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_3^*$ 。而 CoSb_2 也同时在同样的实验中被测出。这也说明在高于 20 GPa 的压强下，Skutterudite 类型材料可能出现自我填

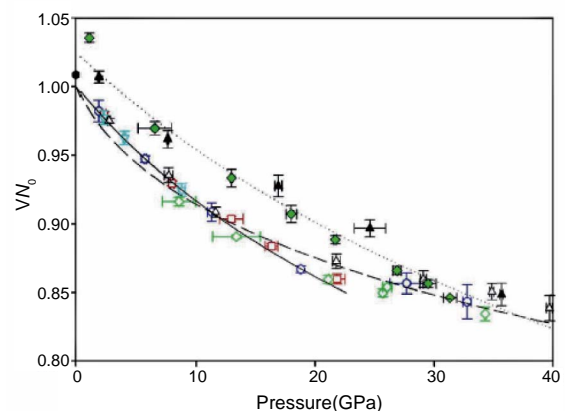


Figure 4. Relativity volume as a function of pressure^[12]
图 4. CoSb_3 的相对体积在压强下变化情况^[12]

充现象(很可能是 Sb 原子填充到体系原本的空隙中)。除了在较大压强下可能出现的形变和自我填充之外,较小压强也能对 Skutterudite 材料的物理性质有明显影响。在压强为 1 GPa 时,在 $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$ 以及 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 中, La 原子振动频率都有 5%左右的增加。并且在 1 GPa 的压强作用下, La 原子的 ADP 系数也有近 5%的增加^[13]。这些结果都说明了 Skutterudite 类型材料对压强作用十分敏感。

3.2. 展望

近期有研究表明^[14,15], 压强作用很可能改变材料的热电性质。由于 Skutterudite 类型材料的开放式结构, 压强对其结构以及物理和热电性质都可能具有显著影响。而 Skutterudite 类型材料在压强下的微观结构变化依然是将来研究的重点, 更重要的是压强对 Skutterudite 类型材料的“孔状”结构空间压缩带来可能的热电性能改变。这也为通过一系列机械手段(如加压等)调控热电材料的热电性能带来了新的启发。

4. 不同填充情况对 Skutterudite 材料热电性质的影响

4.1. 部分填充

早期的研究发现, 相较于完全填充的 Skutterudite 类型材料, 部分填充的 Skutterudite 类型材料的热电性能更佳。在 La 填充的 CoSb_3 中, 热导率下降最多的填充比率并不是之前想象的 100%, 而是接近 50%, 甚至更低。这也引发了一系列关于 Skutterudite 类型材料填充率及其热电性质关系的研究。有研究表明, 在 $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 中, 当 La 元素填充率在 0.31 和 0.75 附近时材料热导率较低。这可能与随机分布填充的 La 原子造成的声子散射有关^[16]。此外, 部分填充的 Skutterudite 材料可能有更好的电导率, 这也保证了部分填充 Skutterudite 类型材料有更好的热电性质。同时也有研究表明部分填充的 Skutterudite 材料, 可以看作完全填充和未填充的 Skutterudite 材料组成的固体溶液^[17]。

4.2. 两相散射

在部分填充的 Skutterudite 材料中, 填充原子的填充率和填充原子几何位置分布都对晶格热导率有影响。近期通过密度泛函理论和分子动力学方法进行的

研究, 揭示了部分填充 Skutterudite 材料可能存在的填充原子分布状态及其对晶格热导率的影响^[18]。

图 5 表示 $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 在不同温度和 Ba 原子填充率下原子排布以及组态变化。图中 γ 的填充率为 0.25, 而 α 相填充率为 0.5。其中 γ 相原子排布较为不规律, 没有明显对称性, γ 相在温度到达 $T = 350 \text{ K}$ 左右时原子排布趋于无序化。相比之下, α 相原子排布更加规律, 其在温度达到 $T = 750 \text{ K}$ 左右趋于无序化。在整个填充率变化过程中, 有许多不同的原子分布状态共存, 而这些共存的状态也对声子散射有明显影响。在温度 $T = 300 \text{ K}$ 时, 从填充率为 0 开始到填充率为 0.25 左右(γ 相开始出现时), 对声子的散射主要集中在随机排布的 Ba 原子所造成的点缺陷散射。而在 Ba 的填充率大于 0.25 之后, 两相(α 相和 γ 相)之间的界面散射成为散射声子的最主要原因, 这也让晶格热导率大大下降。这说明在部分填充 Skutterudite 材料中, 当填充率达到一定程度时, 两相散射成为非常重要的声子散射机制, 而点缺陷散射仅在填充率较低时起主导作用。这些结论为揭示部分填充 Skutterudite 材料晶格热导率

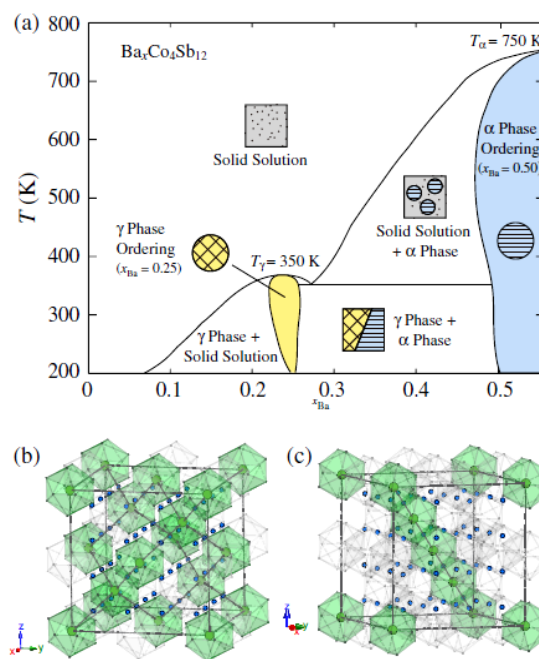


Figure 5. (a) is phase transition of $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ in different filling factor and in different temperature, (b) and (c) are lattice structures in γ phase and α phase, green atom is Ba, blue atom is Co, Sb atom is not shown to avoid crowding^[18]
图 5. (a)中显示了在有序到无序温度之间的 $\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 不同填充率的状态变化, (b)是和(c)分别为 γ 和 α 态下的原子排布, 绿色原子为 Ba, 蓝色原子为 Co, 为了图示更加清晰, Sb 原子未标出^[18]

下降的原因提供了重要线索^[18]。

4.3. 多原子填充

除了部分填充之外,其它填充方式(两种不同元素填充或多种不同元素填充)也能有效降低填充 Skutterudite 材料的晶格热导率。典型的方法是通过同时填充 La 和 Ce 元素,以及改变两种元素填充比例来降低材料的晶格热导率。近期的研究更通过同时填充三种甚至多种元素来降低材料的晶格热导率^[19]。如何通过填充不同原子,以及分配其填充比例来增加材料电导率和增加声子散射机制来提高材料整体热电性能将是今后研究的重点内容之一。

此外,填充率上限也是 Skutterudite 填充情况研究的一个热点^[20]。在多种原子同时填充的情况下,不同填充原子和被填充原子间相互作用将对填充率起决定性的影响。如何突破现有填充率限制制备更高的热电材料也是 Skutterudite 类型材料研究中的一大挑战。

4.4. 展望

Skutterudite 类型材料的填充率对晶格热导率影响的研究还将继续,而在部分填充 Skutterudite 材料中不同原子组态对声子散射的影响也十分重要。同时,找到新的填充原子方法(多原子填充)以及突破现有填充率限制也会成为提高 Skutterudite 类型材料热电效率的突破口。

5. 结论

几年来 Skutterudite 类型材料一直是热电材料研究中的重点。本文主要从“PGEC”物理图景和“rattling”效应引发的争议、Skutterudite 类型材料在压强作用下结构及热电性质的变化、部分填充的 Skutterudite 材料的声子散射机理以及不同填充方法对其热电性能的影响三个方面回顾和展望了 Skutterudite 研究中的现状及问题。基本涵盖了从机理到制备 Skutterudite 类型材料的研究重点。将来相关领域的研究将会对提高 Skutterudite 类型材料热电转化效率有深远影响。

参考文献 (References)

[1] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. Re-

- ports on Progress in Physics, 1988, 51(4): 459.
- [2] J. C. Zheng. Recent advances on thermoelectric materials. Frontiers of Physics in China, 2008, 3(3): 269-279.
- [3] G. D. Mahan, J. O. Sofo. The best thermoelectric. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1996, 93(15): 7436.
- [4] Z. Fan, H. Q. Wang, and J. C. Zheng. Searching for the best thermoelectric through the optimization of transport distribution function. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7): Article ID 073713.
- [5] J. He, J. R. Sootsman, L. Xu, et al. Anomalous electronic transport in dual-nanostructured lead telluride. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(23): 8786-8789.
- [6] W. Jeitschko, D. Braun. LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypic lanthanide-transition metal polyphosphides. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1977, 33(11): 3401-3406.
- [7] A. Kokalj. XCrySDen—A new program for displaying crystal-line structures and electron densities. Journal of Molecular Graphics and Modeling, 1999, 17(3): 176-179.
- [8] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, et al. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. Physical Review B, 1997, 56(23): 15081-15089.
- [9] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, et al. Localized vibrational modes in metallic solids. Nature, 1997, 395(6705): 876-878.
- [10] M. M. Koza, M. R. Johnson, R. Viennois, et al. Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled Fe₄Sb₁₂ skutterudites. Nature Materials, 2008, 7(10): 805-810.
- [11] I. K. Dimitrov, M. E. Manley, S. M. Shapiro, et al. Einstein modes in the phonon density of states of the single-filled skutterudite Yb_{0.2}Co₄Sb₁₂. Physical Review B, 2010, 82(17): Article ID 174301.
- [12] A. C. Kraemer, M. R. Gallas, J. A. H. Da Jornada, et al. Pressure-induced self-insertion reaction in CoSb₃. Physical Review B, 2007, 75(2): Article ID 024105.
- [13] A. L. Martinotto, V. Gava, and C. A. Perottoni. Influence of pressure and transition metal ($T = \text{Fe, Co}$) on the lanthanum bare frequency in La₇Fe₄Sb₁₂. Physical Review B, 81(10): Article ID 104112.
- [14] L. Xu, Y. P. Zheng, and J. C. Zheng. Thermoelectric transport properties of PbTe under pressure. Physical Review B, 2010, 82(19): Article ID 195102.
- [15] N. Wei, L. Xu, H. Q. Wang, et al. Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: A demonstration of magic flexibility. Nanotechnology, 2011, 22(10): Article ID 105705.
- [16] G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. Physical Review B, 1998, 58(1): 164.
- [17] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, et al. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members. Physical Review Letters, 1998, 80(16): 3551-3554.
- [18] H. Kim, M. Kaviani, J. C. Thomas, et al. Structural order-disorder transitions and phonon conductivity of partially filled skutterudites. Physical Review Letters, 2010, 105(26): Article ID 265901.
- [19] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, et al. Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(20): 7837-7846.
- [20] X. Shi, W. Zhang, L. D. Chen, et al. Filling fraction limit for intrinsic voids in crystals: Doping in skutterudites. Physical Review Letters, 2005, 95(18): Article ID 185503.