

# Зависимость термоэлектрических свойств $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ от параметров механохимического синтеза и искрового плазменного спекания

© К.А. Щербакова, Е.В. Чернышова, Е.В. Аргунов, Ф.Ю. Бочканов, А.И. Воронин, В.В. Ховайло

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,  
119049 Москва, Россия

E-mail: m1804497@edu.misis.ru, m152292@edu.misis.ru

Поступила в Редакцию 11 марта 2024 г.

В окончательной редакции 19 марта 2024 г.

Принята к публикации 19 марта 2024 г.

Скуттерудит  $p$ -типа проводимости номинального состава  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$  получен комбинацией механохимического синтеза и искрового плазменного спекания. По сравнению с традиционными методами синтеза, предложенный подход позволяет более чем на порядок сократить время получения скуттерудитных термоэлектриков. С помощью варьирования как времени помола, так и температуры спекания удалось сократить количество вторичных фаз  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$ , наличие которых оказывает негативное влияние на коэффициент Зеебека в частности и на термоэлектрическую добротность в целом. Наибольшее значение термоэлектрической добротности  $zT = 0.4$  при 773 К продемонстрировал образец, полученный после 30 мин помола и спеченный при 798 К.

**Ключевые слова:** скуттерудиты  $p$ -типа, механохимический синтез, искровое плазменное спекание, термоэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/FTP.2024.02.57871.23T

## 1. Введение

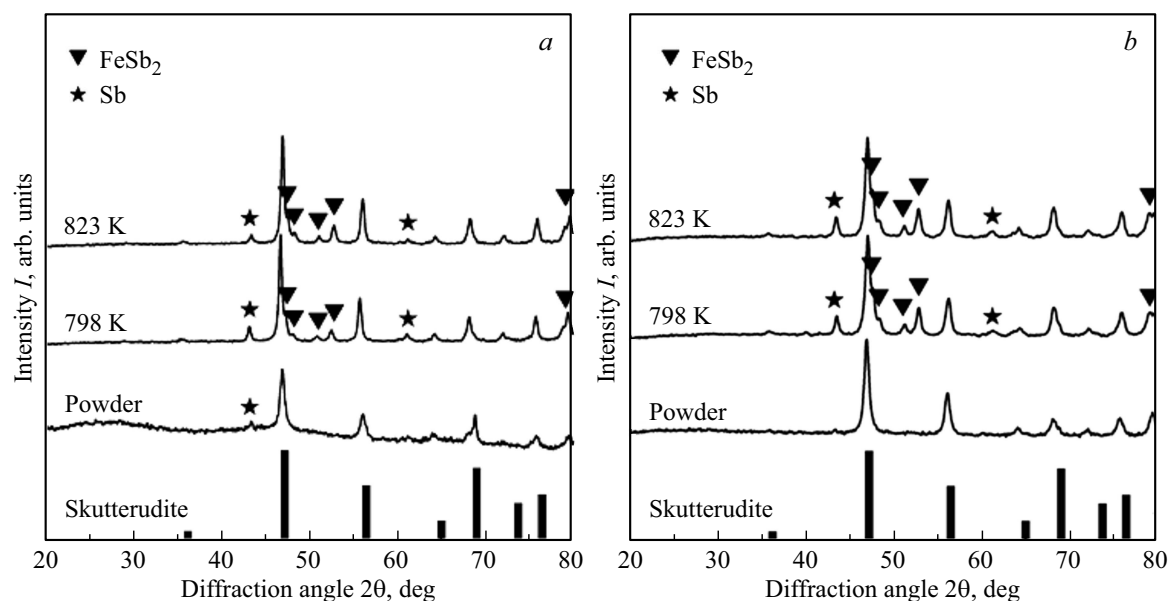
Термоэлектрические (ТЭ) материалы обладают значительным потенциалом для применений в технологии альтернативных источников энергии, а именно в устройствах прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [1,2]. Эффективность ТЭ материалов характеризуется безразмерной термоэлектрической добротностью  $zT$ , определяемой как  $zT = S^2\sigma T/\kappa$ , где  $S$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  — коэффициент Зеебека, электропроводность и общая теплопроводность ( $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat}$ , где  $\kappa_{el}$  и  $\kappa_{lat}$  — электронный и решеточный вклады соответственно) материала, а  $T$  — абсолютная температура [3]. Поскольку  $S$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  представляют собой взаимозависимые характеристики твердых тел, повышение  $zT$  ТЭ материалов является нетривиальной задачей. Распространенной стратегией является снижение теплопроводности, по возможности сохраняя при этом высокие значения коэффициента Зеебека и электропроводности.

Так называемые „заполненные“ скуттерудиты считаются одними из наиболее высокоэффективных ТЭ материалов в среднетемпературном диапазоне [4]. Высокая ТЭ добротность этих соединений обусловлена прежде всего тем, что в них реализуется концепция „фононного стекла — электронного кристалла“ (ФСЭК) [5], которая делает возможной независимую оптимизацию электро- и теплофизических свойств в этих соединениях. Общая формула заполненных скуттерудитов —  $R_x\text{T}_4\text{Pn}_{12}$ , где  $R$  — наполнитель (раттлер), которым являются в основном щелочные или щелочноземельные металлы, а также лантаноиды и актиноиды,  $T$  — переходный металл, а  $\text{Pn}$  — пниктоген. Как правило,  $x$ , который

указывает на степень заполнения октаэдрических пустот кристаллической решетки раттлерами, сильно зависит от химического состава скуттерудитов и не превышает 0.3 для соединений с  $T = \text{Co}$ . На сегодняшний день значения  $zT$  в скуттерудитах  $n$ -типа на основе  $\text{CoSb}_3$  достигают  $\sim 1.80$  в случае добавления к ним двух или трех разных химических элементов в качестве раттлеров [6–9], тогда как значения  $zT$  для скуттерудитов  $p$ -типа в основном остаются ниже единицы [10–12]. Учитывая то, что для ТЭ модулей требуются материалы как  $n$ -, так и  $p$ -типа с сопоставимыми характеристиками, улучшение ТЭ свойств скуттерудитных соединений  $p$ -типа является актуальной задачей.

Поскольку скуттерудиты являются одними из самых ярких представителей фаз Цинтля, стабильность которых определяется числом валентных электронов [13],  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  является стабильным соединением, так как имеет 96 валентных электронов. Скуттерудит  $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ , у которого 92 валентных электрона, является метастабильным соединением. Однако существует возможность стабилизации соединений скуттерудитов на основе железа путем частичного замещения Fe на Co или заполнения октаэдрических пустот, например, лантаноидами. Следует, однако, отметить, что с увеличением содержания кобальта уменьшается предельная доля заполнения пор  $x$ , которая в соединениях на основе  $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  равна 1, а в скуттерудитах с  $T = \text{Co}$  обычно ниже 0.3. Исходя из этого, оптимальным подходом для стабилизации скуттерудитов с  $T = \text{Fe}$  является как частичное замещение Fe на Co, так и внедрение раттлеров в октаэдрические пустоты кристаллической структуры.

Значительные усилия исследователей также направлены на поиск новых, более эффективных методов полу-



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошка (powder) и объемных образцов (798 и 823 К): *a* — после 30 мин МС и различных температур спекания и *b* — после 60 мин МС и различных температур спекания.

чения скуттерудитов, позволяющих сократить затраты энергии на синтез и уменьшить время получения образцов. Как правило, скуттерудитные соединения получают довольно длительными и требующими значительных энергетических затрат методами; например, в одном из них для получения объемного образца используется инкапсульное плавление, закалка, длительный отжиг и последующее искровое плазменное спекание (ИПС) [14], что в среднем занимает около 9 дней и требует больших энергозатрат.

В связи с этим настоящая работа направлена на исследование и отработку метода получения, включающего в себя механохимический синтез (МС) и ИПС, заполненного скуттерудита *p*-типа химического состава  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$  и изучение его ТЭ свойств.

## 2. Методика эксперимента

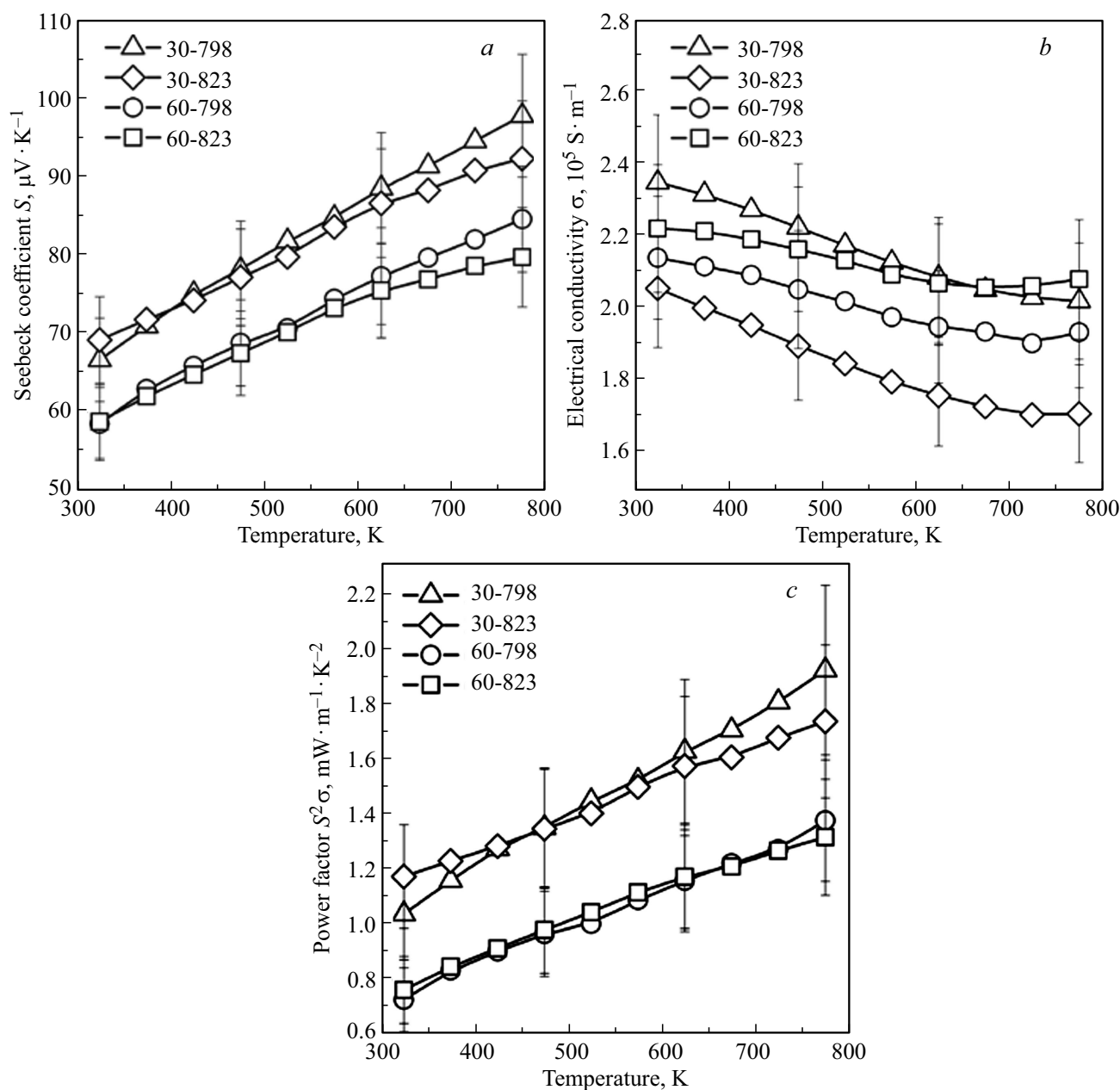
В качестве исходных материалов использовались чистые химические элементы в виде порошков: Се (99.99%), Fe (99.99%), Со (99.99%) и Sb (99.99%). Стехиометрические количества исходных элементов взвешивали и загружали в барабаны планетарной шаровой мельницы внутри перчаточного бокса в атмосфере высокочистого аргона ( $\text{O}_2 < 0.1 \text{ млн}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ млн}^{-1}$ ). МС производился в шаровой планетарной мельнице („Активатор 2S“, ЗАО „Активатор“) в течение 30 и 60 мин при скорости 694 об/мин. Далее проводилось ИПС полученных порошков („Labox 650“, Sinter Land INC.) при 798 и 823 К в течение 10 мин в графитовой пресс-форме диаметром 12.7 мм под давлением 50 МПа со скоростью нагрева и охлаждения 50 и 30 К/мин соответственно в атмосфере высокочистого аргона ( $\text{O}_2 < 0.1 \text{ млн}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ млн}^{-1}$ ). Все образцы

были подвергнуты отжигу в кварцевых трубках в печи („Carbolite“ CTF 12/65/550) при 773 К в течение 6 ч для гомогенизации и снятия внутренних остаточных напряжений.

Фазовый состав образцов определялся методом порошковой рентгеновской дифракции („Дифрей-401“) с использованием  $\text{CrK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.2291 \text{ нм}$ ). Для исследования химического состава всех образцов использовалась энергодисперсионная спектроскопия (EDX, Oxford Inst.). Измерения коэффициента Зеебека ( $S$ ) и удельной электропроводности ( $\sigma$ ) проводились дифференциальным и четырехконтактным методом соответственно (ООО „КРИОТЕЛ“) в атмосфере инертного газа. Теплопроводность ( $\kappa$ ) рассчитывалась по измеренным коэффициенту температуропроводности ( $\alpha$ ), удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и плотности ( $\rho$ ) с использованием соотношения  $\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$ . Коэффициент температуропроводности измеряли методом лазерной вспышки (LFA 457, Netzsch), а удельную теплоемкость оценивали по модели Дебая. Плотность объемных образцов измерялась методом Архимеда. Поскольку относительная плотность всех образцов составила 91–94%, при обработке экспериментальных данных ( $\sigma$  и  $\kappa$ ) применялась поправка на пористость по уравнению Максвелла-Ойкена [15]. Погрешности в измерении коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности находились в пределах 8% для каждой измеряемой величины. Все измерения проводились в диапазоне температур от 323 до 773 К.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошков после МС и объемных образцов скуттерудитов состава



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека (a), электропроводности (b) и фактора мощности (c) в  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ .

ва  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ , полученных ИПС. Дифракционные пики всех образцов соответствуют стандартным данным для фазы скуттерудита. Однако во всех образцах обнаружены примесные фазы, представленные марказитом ( $\text{FeSb}_2$ ) и сурьмой (Sb). Отметим, что отсутствие вторичных фаз, содержащих церий, позволяет предположить, что Ce заполнил октаэдрические пустоты кристаллической решетки скуттерудита. При сравнении количества вторичных фаз в образцах в зависимости от времени помолы, замечено, что после 30 мин их количество значительно меньше, чем после 60 мин. Это связано с тем, что в результате длительного процесса синтеза образуется намот со стенок стальных бара-

банов, и из-за наличия лишнего железа равновесие в системе сдвигается в сторону формирования  $\text{FeSb}_2$ . Если говорить о влиянии температуры ИПС, при 798 K количество примесных фаз на ~5% меньше, чем в образце, спеченном при 823 K.

Исходя из анализа полученных дифрактограмм, образование основной фазы происходит как во время синтеза, так и во время спекания образца, что наблюдается в случае „реакционного“ искрового плазменного спекания [16].

В табл. 1 для удобства дальнейшего рассмотрения ТЭ свойств каждому из образцов присвоен свой номер. Номинальный и фактический составы синтезиро-

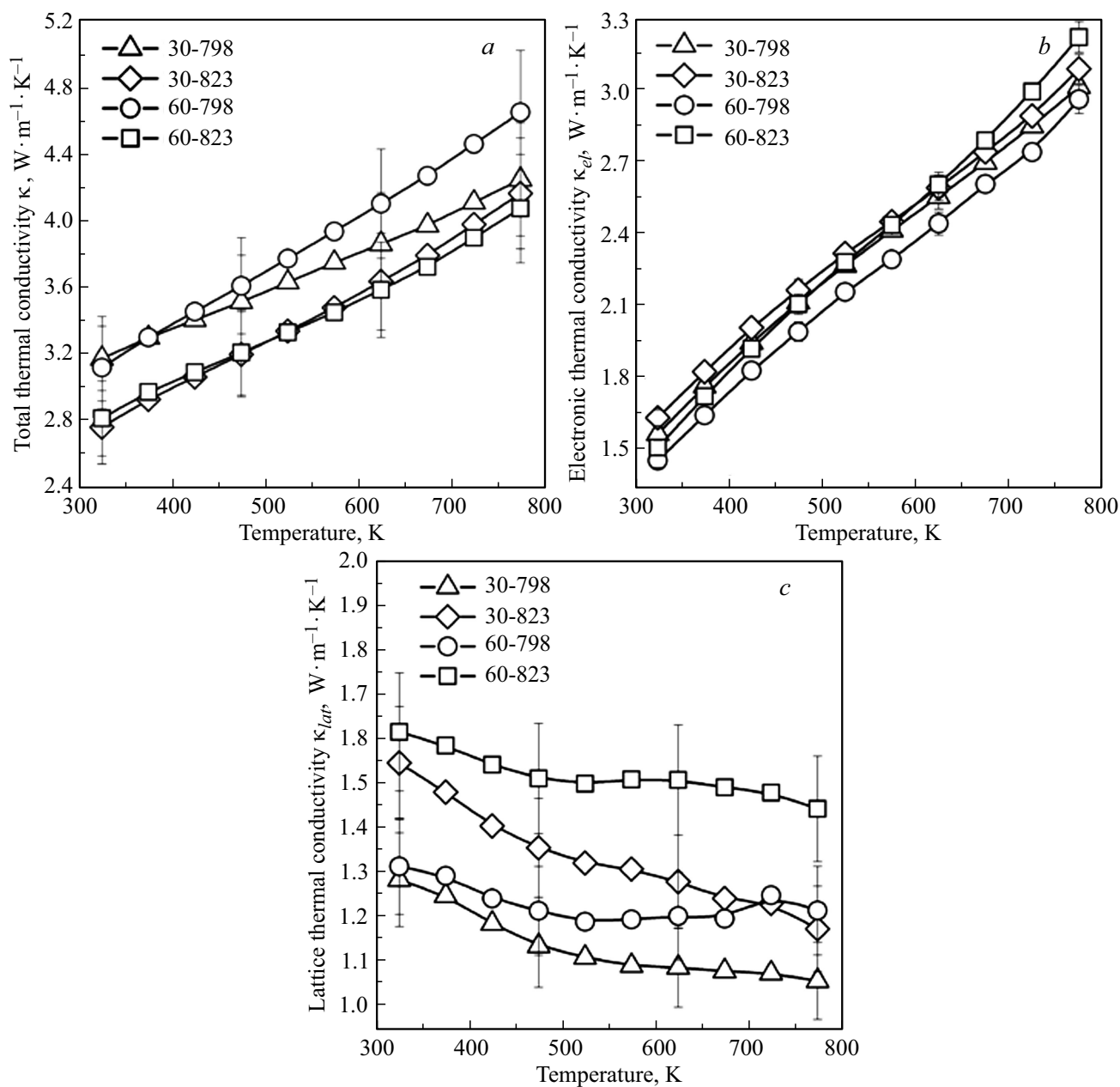


Рис. 3. Температурные зависимости полной (а), электронной (б) и решеточной (с) теплопроводности  $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$ .

Таблица 1. Нумерация образцов состава  $CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$  в зависимости от параметров синтеза

Время МС	Температура ИПС	Номер образца
30 мин	798 К	30-798
	823 К	30-823
60 мин	798 К	60-798
	823 К	60-823

Таблица 2. Номинальный и фактический состав синтезированных объемных образцов

Номер образца	Номинальный состав	Фактический состав
30-798	$CeFe_{3.5}Co_{0.5}Sb_{12}$	$Ce_{0.97}Fe_{3.54}Co_{0.37}Sb_{12.12}$
30-823		$Ce_{1.00}Fe_{3.26}Co_{0.56}Sb_{12.17}$
60-798		$Ce_{0.99}Fe_{3.61}Co_{0.47}Sb_{11.92}$
60-823		$Ce_{0.94}Fe_{3.17}Co_{0.57}Sb_{12.31}$

ванных образцов представлены в табл. 2. Отсутствие Ce-содержащих примесных фаз и то, что фактическое содержание Ce в образцах равно или незначительно ниже номинальных значений, указывает на то, что Ce заполняет октаэдрические пустоты кристаллической структуры. Отклонение значений других элементов от номинального состава обусловлено образованием вторичных фаз, которые были обнаружены в результате фазового анализа.

На рис. 2, *a* показана температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  для  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ . Все образцы обладают положительными значениями  $S$  во всем исследованном диапазоне температур, что свидетельствует о том, что основными носителями заряда в исследуемых соединениях являются дырки. С повышением температуры коэффициент Зеебека увеличивается фактически линейно вплоть до  $T \sim 600$  К. Очевидно, что фазовый состав имеет определяющее влияние на получаемые значения. Так, можно отметить, что образцы после 60 мин помолла, имеющие большее количество примесных фаз, показывают более низкие значения коэффициента Зеебека. Температура спекания не оказывает значительного влияния на  $S$ , так как различие в  $S$  у образцов, спеченных при разных температурах, находится в пределах погрешности измерений. Максимальное значение коэффициента Зеебека  $S = 97.7 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$  имеет образец 30-798 при 773 К.

Температурная зависимость электропроводности синтезированных объемных материалов представлена на рис. 2, *b*. Видно, что все образцы демонстрируют характерный для вырожденных полупроводников металлический характер проводимости. В то же время электропроводность полученных образцов выше значений для этих соединений, полученных традиционным методом (см., например, [17,18]), что обусловлено большей объемной долей вторичных фаз ( $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$ ) в наших образцах. В интервале температур до 673 К наибольшими значениями электропроводности  $\sigma = (2.35-2.05) \cdot 10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  обладает образец 30-798.

Температурные зависимости фактора мощности  $PF = S^2\sigma$  исследуемых образцов приведены на рис. 2, *c*. Поскольку  $PF \sim S^2$  и абсолютное изменение электропроводности — существенно меньше абсолютного изменения  $S$ , зависимости  $PF$  и  $S$  от температуры качественно не отличаются. Максимальное значение  $PF = 1.93 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  наблюдается в образце 30-798.

На рис. 3, *a* представлена температурная зависимость общей теплопроводности ( $\kappa$ ) для всех образцов  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ . Во всем исследованном диапазоне значения  $\kappa$  увеличиваются с ростом температуры. Общая теплопроводность  $\kappa$  представляет собой сумму двух вкладов: решеточного ( $\kappa_{lat}$ ) и электронного ( $\kappa_{el}$ ). Согласно закону Видемана-Франца,  $\kappa_{el}$  можно оценить по формуле  $\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T$ , где  $L$  — число Лоренца. Следовательно,  $\kappa_{lat}$  можно рассчитать, как  $\kappa_{lat} = \kappa - \kappa_{el}$ .

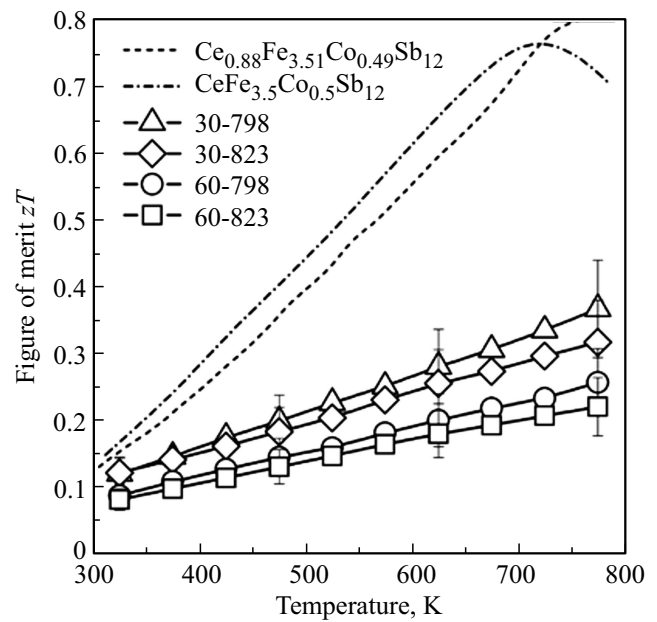


Рис. 4. Температурная зависимость термоэлектрической добротности. Литературные данные приведены для  $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{3.51}\text{Co}_{0.49}\text{Sb}_{12}$  [20] и  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$  [20].

Температурная зависимость  $\kappa_{el}$  для всех образцов показана на рис. 3, *b*. Электронная составляющая теплопроводности растет во всем интервале температур за счет роста средней тепловой энергии носителей заряда. Наименьшие значения  $\kappa_{el} = 1.45-2.96 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  демонстрирует образец 60-823 (рис. 3, *b*). На рис. 3, *c* показана температурная зависимость  $\kappa_{lat}$  образцов. Решеточная составляющая теплопроводности постепенно уменьшается с ростом температуры, что в основном связано с фонон-фононным рассеянием. Наименьшие значения  $\kappa_{lat} = 1.28-1.05 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  во всем интервале температур демонстрирует образец 30-798. Неоднозначная зависимость теплопроводности (рис. 3, *a*) также наблюдается из-за сложной взаимосвязи с микроструктурой и фазовым составом образцов. В образце 30-798 обнаружено наименьшее количество фазы  $\text{FeSb}_2$ , которая характеризуется высокой теплопроводностью, что обуславливает наименьшую  $\kappa_{lat}$  этого образца.

Температурная зависимость ТЭ добротности  $zT$  показана на рис. 4.  $zT$  образцов линейно увеличивается с повышением температуры, достигая максимума при 773 К в представленном диапазоне температур. Максимальное значение  $zT = 0.4$  имеет образец 30-798. Для сравнения на рис. 4 также представлены данные для соединений аналогичного состава, синтезированных более длительными и энергозатратными методами, такими как синтез при высоких давлениях [19], где было получено  $zT \sim 0.8$  при 763 К, или твердофазным синтезом [20], где  $zT$  достигало значений  $\sim 0.78$  при 750 К.

Для анализа влияния параметров синтеза на итоговые значения ТЭ добротности образцов на рис. 5 приведены

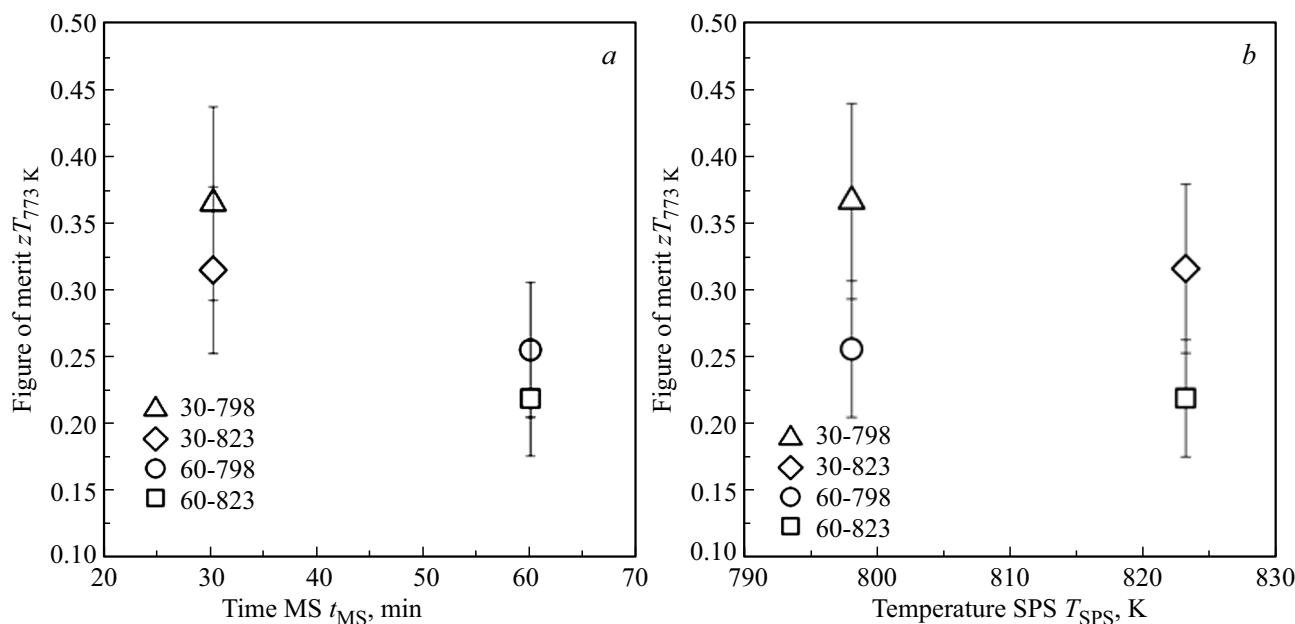


Рис. 5. Зависимость термоэлектрической добротности образцов при 773 К от времени МС (а) и от температуры ИПС (б).

зависимости значений  $zT$  при 773 К от времени МС (рис. 5, а) и от температуры ИПС (рис. 5, б). На основании графиков можно сделать вывод, что время синтеза оказывает более существенное влияние на образцы, чем температура спекания. При увеличении времени помола с 30 до 60 мин  $zT$  снижается  $\sim 30\%$ , а при повышении температуры спекания с 798 до 823 К понижение  $zT$  составляет лишь  $\sim 14\%$ .

#### 4. Заключение

В данной работе представлен метод получения скуттерудита  $\text{CeFe}_{3.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{12}$   $p$ -типа с использованием механохимического синтеза и искрового плазменного спекания. Структурные исследования указывают на то, что образование фазы скуттерудита происходит как в процессе механохимического синтеза, так и при искровом плазменном спекании. Варьируя параметры получения как порошка, так и объемного материала, удается значительно снизить содержание вторичных фаз  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$ . Наибольшие значения термоэлектрической добротности  $zT \sim 0.4$  достигнуты у образца, полученного после 30 мин механохимического синтеза и спеченного при температуре 798 К. Предложенный метод синтеза позволяет получать объемные образцы скуттерудитов  $p$ -типа менее чем за 10 ч, что выгодно отличает его от традиционных методов синтеза, где синтез подобных материалов занимает 5–7 дней. Необходимо, однако, отметить, что синтезированные нами образцы имеют меньшую (в  $\sim 2$  раза) термоэлектрическую добротность по сравнению с рекордными значениями  $zT$ , которые сообщали в литературе [19,20]. Снижение термоэлектрической добротности в наших образцах обусловлено

наличием вторичных фаз  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{Sb}$ , которые снижают коэффициент Зеебека и, в некоторых случаях, увеличивают теплопроводность. Дальнейшая оптимизация параметров как механохимического синтеза, так и искрового плазменного спекания позволит уменьшить долю вторичных фаз и существенно повысить таким образом  $zT$  данных материалов.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10282-П).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D.M. Rowe (ed.). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton, CRC Press, 2006).
- [2] L.E. Bell. *Science*, **321**, 1457 (2008).
- [3] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые элементы* (М.-Л., Изд-во АН СССР, 1956).
- [4] C. Uher (ed.). *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* (Boca Raton, CRC Press, 2012).
- [5] G.A. Slack (ed.). *Handbook of Thermoelectricity* (Boca Raton, CRC Press, 1995) p. 407.
- [6] J.Y. Jung, K.H. Park, I.H. Kim. *J. Kor. Phys. Soc.*, **57**, 773 (2010).
- [7] W. Zhao, Q. Zhang, C. Dong, L. Liu, X. Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3713 (2011).
- [8] J. Graff, S. Zhu, T. Holgate, J. Peng, J. He, T.M. Tritt. *J. Electron. Mater.*, **40**, 696 (2011).

- [9] G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, E. Bauer, C. Raju, R.C. Mallik, P. Rogl. *Acta Mater.*, **95**, 201 (2015).
- [10] G.J. Tan, S.Y. Wang, Y.G. Yan, H. Li, X.F. Tang. *J. Electron. Mater.*, **41**, 1147 (2012).
- [11] J. Yu, W.Y. Zhao, P. Wei, D.G. Tang, Q.J. Zhang. *J. Electron. Mater.*, **41**, 1414 (2012).
- [12] R. Liu, X. Chen, P. Qiu, J. Liu, J. Yang, X. Huang, L. Chen. *J. Appl. Phys.*, **109** (2), 023719 (2011).
- [13] H. Luo, J. W. Krizan, L. Muechler, N. Haldolaarachchige, T. Klimczuk, W. Xie, J.R. Cava. *Nature Commun.*, **6** (1), 6489 (2015).
- [14] Z. Liu, W. Zhu, X. Nie, W. Zhao. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30**, 12493 (2019).
- [15] A. Eucken. *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, **11**, 6 (1940).
- [16] A. Novitskii, I. Serhiienko, S. Novikov, K. Kuskov, D. Pankratova, T. Sviridova, V. Khovaylo. *J. Alloys Compd.*, **912**, 165208 (2022).
- [17] G.J. Tan, S.Y. Wang, Y.G. Yan, H. Li, X.F. Tang. *J. Electron. Mater.*, **41**, 1147 (2012).
- [18] G. Tan, W. Liu, S. Wang, Y. Yan, H. Li, X. Tang, C. Uher. *J. Mater. Chem. A*, **1** (40), 12657 (2013).
- [19] Y. Liu, X. Li, Q. Zhang, L. Zhang, D. Yu, B. Xu, Y. Tian. *Materials*, **9** (4), 257 (2016).
- [20] J. Kim, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki. *AIP Advances*, **8** (10), 105104 (2018).

*Редактор Г.А. Оганесян*

## **Dependence of the thermoelectric properties of CeFe<sub>3.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Sb<sub>12</sub> on the parameters of mechanochemical synthesis and spark plasma sintering**

*K.A. Scherbakova, E.V. Chernyshova, E.V. Argunov, F.Y. Bochkanov, A.I. Voronin, V.V. Khovaylo*

National University of Science and Technology MISIS,  
119049 Moscow, Russia

**Abstract** *P*-type skutterudite of CeFe<sub>3.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Sb<sub>12</sub> nominal composition was prepared by mechanochemical synthesis and spark plasma sintering. Compared to traditional synthesis methods, the proposed approach makes it possible to reduce the time for preparation of skutterudite thermoelectrics by more than an order of magnitude. By varying both the grinding time and the sintering temperature, it was possible to reduce the amount of secondary phases FeSb<sub>2</sub> and Sb, the presence of which has a negative effect on the Seebeck coefficient in particular and on the thermoelectric figure of merit in general. The highest value of thermoelectric figure of merit,  $zT = 0.4$  at 773 K, demonstrated the sample obtained after 30 minutes of grinding and sintered at 798 K.