



2011 Chinese Materials Conference

## Effects of Al doping on phase transition and thermoelectric properties of $\beta$ - $Zn_4Sb_3$

Qingqing Wang, Xiaoying Qin\*

*Key laboratory of Materials physics, Institute of Solid state Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

### Abstract

In this paper, Al-doped  $Zn_4Sb_3$  compounds  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) were prepared by using the method consisting of high-temperature melting, rapid cooling and hot-pressing ( $300^\circ C$ ) under a high pressure.  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  has been investigated by low-temperature internal friction (IF) measurements and DSC respectively, the IF measurements show that there is internal friction-peak between 258K and 263K. The peak intensities become lower for higher frequencies but the peak positions are fixed with increasing frequency. It has the typical IF features of phase transition. DSC measurements show that the phase transition is reversible. With the increase of Al doping the phase transition enthalpy increased, the apparent activation energies increased from about 214KJ/mol to 238KJ/mol, prompted Al doping could partially inhibit the phase transition. In addition, high-temperature thermoelectric properties of  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  were investigated. The results indicated that resistivity and thermo power of the doped compound  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  ( $x \neq 0$ ) increased remarkably as compared to that of  $Zn_4Sb_3$ , the power factor of  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  increased between room temperature and 420K, but decreased in the hot parts.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

*Keywords:*  $Zn_4Sb_3$ ; phase transition; thermoelectric properties; activation energies

## Al 掺杂对 $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 的相转变和热电性能的影响

王晴晴, 秦晓英

*中国科学院 固体物理研究所 材料物理重点实验室 安徽 合肥 230031*

\* Corresponding author. Tel.: +86-551-559-1439-212; fax: +86-551-559-1434  
E-mail address: [sunny3406@163.com](mailto:sunny3406@163.com).

## 摘要

我们采用高温熔炼-快速冷却-中温热压的方法制备了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0,0.0025,0.005$ )。用低温内耗方法和示差扫描量热法(DSC)分别对样品的低温相变行为进行了研究,内耗测量表明在 258K 到 263K 之间出现内耗峰,该峰峰位不随频率变化且峰高随频率的增加而降低,具有典型的结构相变内耗特征。DSC 测量显示该相变具有可逆性;随着 Al 掺杂量的增加相变热焓增加,表观激活能由约 214KJ/mol 增加到 238KJ/mol,提示 Al 掺杂可部分抑制该相变过程。高温(300K-600K)热电性能研究表明,Al 掺杂引起电阻率和热电势的显著增大,Al 掺杂后功率因子在室温至 420K 温度范围增大,但在 420K 以上有所降低。

关键词:  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ; 相变; 热电性能; 激活能

## 1. 前言

$\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  是一种很有潜力的中温热电材料, (其 ZT 值在 400℃ 达到 1.3)<sup>[1]</sup>, 它具有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  三种不同晶型, 分别稳定存在于 263K 以下, 263K~765K 之间, 765K 以上<sup>[2,3]</sup>。其中  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  属于菱方晶系, 空间群为  $R\bar{3}C$ 。G.J. Synder 等人<sup>[4]</sup>的同步辐射 X 射线衍射研究表明, 在  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的单胞中除了存在大约 10% 的 Zn 点阵空位外, 还存在 3 种 Zn 的间隙位置, 正确的分子式应为  $\text{Zn}_{39}\text{Sb}_{30}$ 。正是由于这些额外的 Zn 原子在间隙位置的无序占据, 它既提供了满足价态平衡的条件, 又可对传热声子产生强烈散射, 从而使得它的热导率特别的低。 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  常温晶格热导率为  $\sim 0.9\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ , 这是目前人们发现的所有热电材料中热导率最小的材料<sup>[5]</sup>。J. Nylen<sup>[6]</sup>等人的单晶变温 X-射线衍射实验证明, 低温  $\alpha$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  中的间隙 Zn 处于有序占据状态。虽然目前人们对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的两种相结构了解的比较清楚, 但对  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变过程及掺杂对该相变行为的影响研究的较少。

另一方面元素掺杂是调节载流子浓度以及增加声子散射、降低热导的常用的有效方法。本文我们采用高温熔炼-快速冷却-中温热压的方法制备了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0,0.0025,0.005$ ), 采用内耗技术和 DSC 热分析手段对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的相变过程以及掺杂对该相变的影响进行了研究; 同时通过热电输运性质测量, 研究了 Al 掺杂对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  高温热电性能的影响。

## 2. 实验

将高纯 Zn 粒 (5N)、Sb 粉 (99.85%) 和 Al 粉 (99.999%), 分别按  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_{4.04}\text{Sb}_3$  ( $x=0,0.0025,0.005$ ) 的计量比配制 (轻微过量的 Zn 用于补偿制备过程中 Zn 的损失)。将混合物密封在真空度为  $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$  的石英管中, 将密封后的石英管放入管式炉中, 加热到 1023K 并保温 12h (期间可以适当对管转动, 以使元素充分混合), 以形成合金化合物。然后从炉中取出直接放入冷水中淬火冷却至常温。用玛瑙研钵把获得的样品充分研磨成粉末。用碳化物模具在 300℃、600Mpa、保温时间 1h 的条件下真空热压获得高致密块体样品。样品具有圆柱体形状, 直径为 14mm, 厚度大约 2~3mm, 用于 DSC 测量和热电性能测量。另外用一套模具在相同条件下真空热压获得尺寸为 50mm×3mm×(~1mm) 的长方体样品用于内耗测量。

样品的相结构和成分用 XRD 表征。用 DSC 和多功能内耗仪测量样品的低温相转变。用物理性能测试系统 (ZEM) 测量样品的高温热电性能 (电阻率, 热电势)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品的微结构表征

从图 1 可以看出，对于  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )，所有的衍射线峰位和  $(hkl)$  值与  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  标准卡片 (89-1969) 符合得很好，没有探测到其它相的存在。这表明原料合金化反应很完全，淬火后的样品为单相  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 。表 1 列出了我们用阿基米德法测量的所有样品密度及其相对密度。从表中，可以看出，我们所制备的样品致密度很好，它们的相对密度达到了理论密度（理论密度取为  $6.36g/cm^3$ ）的 98.4%到 99.2%。

表 1. 样品  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  实验的密度和相对密度。

Table1. The empirical density and relative density of  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$

	实验的密度 ( $g/cm^3$ )	相对密度 ( $g/cm^3$ )
X=0	6.309	99.2%
X=0.0025	6.265	98.5%
X=0.005	6.259	98.4%

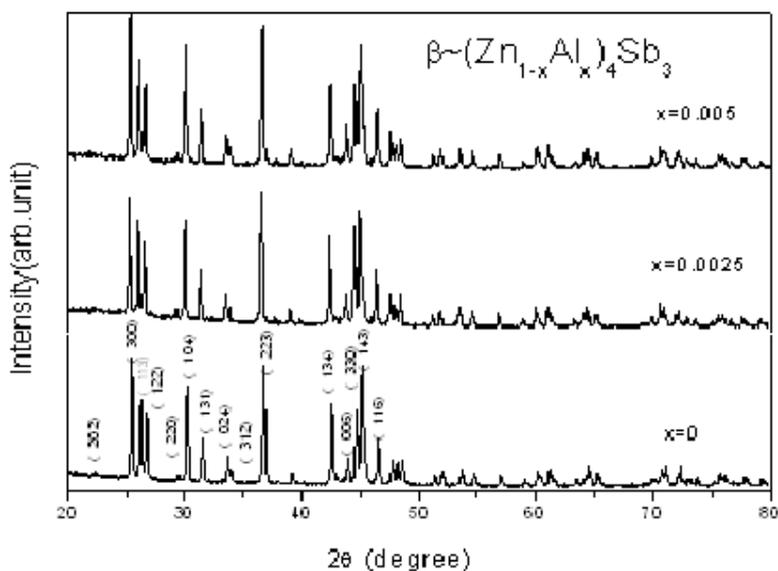


图 1.  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) 的室温 XRD 图

Fig. 1. XRD patterns of  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) at R.T

### 3.2. Al 掺杂对 $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 相转变的影响

#### 3.2.1. 温内耗测量

我们用多功能内耗仪采用低频强迫振动测量方法对样品进行了低温内耗测量，测量结果如图 2 所示，在 258K 到 263K 之间出现内耗峰，图 2 (a) 显示该峰位在同一升温速率不同频率条件下峰温基本不随频率变化，峰高随频率的增加而降低；图 2 (b) 显示该峰位在同一频率不同升温速率条件下，随着升温速率增加，峰温向高温移动，峰高变高。说明在 258K-263K 之间的峰具有典型的结构相变内耗峰特征<sup>[7]</sup>。该相变为  $\beta \leftrightarrow \alpha$  相变。

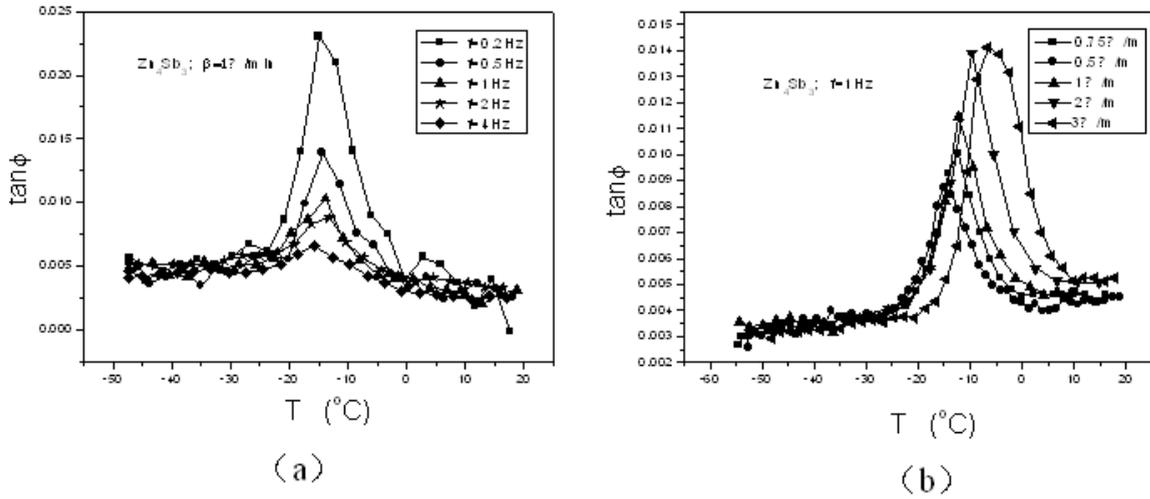


图 2. 样品 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的内耗随温度变化曲线

Fig. 2. The temperature dependence of internal friction for (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)

3.2.2. 低温 DSC 测量

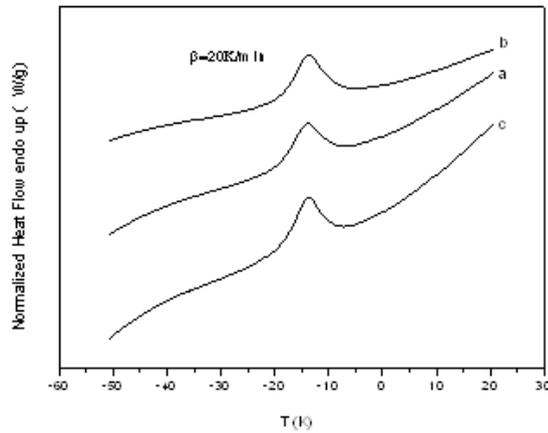


图 3. (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)在升温速率均为 20K/min 时的 DSC 曲线

Fig. 3. DSC curves for (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005) at a heating rate of 20K/min

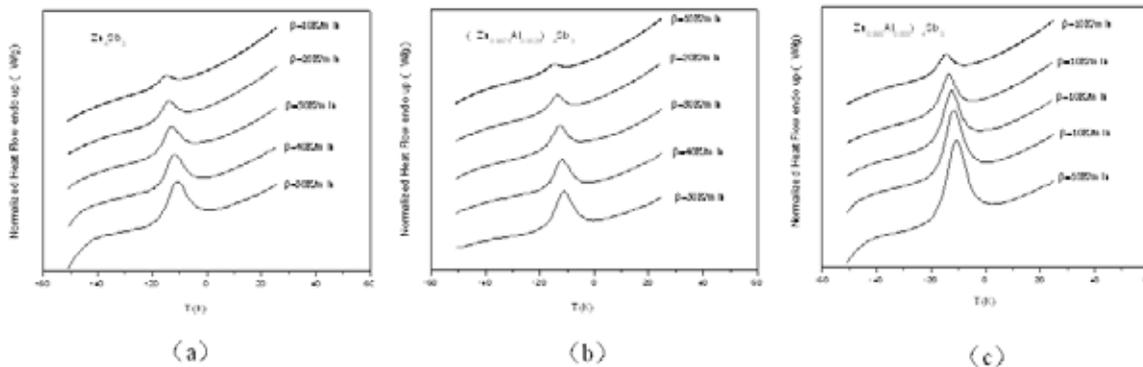


图 4. (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)在不同升温速率 (10、20、30、40、50K/min) 下的吸热曲线

Fig. 4. Endothermal curves of DSC for (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005) at five different heating rates (10,20,30,40 and 50K/min<sup>-1</sup>)

为了更详细的研究在 258K~265K 之间的β↔α相变行为，我们对所有的样品进行了低温 DSC 测量。我们所用的热分析仪器型号为 Pyris Diamond DSC，实验中共进行了 5 次热循环，使用降温速率均为 20K/min，升温速率分别为 10、20、30、40 和 50K/min。部分测量结果见图 3 和图 4，其中图 3 为样品(Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)的升温 DSC 曲线分别标记为 (a)、(b)、(c)，升温速率均为 20K/min。图 4 为样品(Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)的 5 次不同升温速率的 DSC 结果比较，分别用 (a)、(b)、(c) 标记。从图 3 中我们可以看出，(Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的升温 DSC 曲线上有明显的一个放热峰出现，放热峰位于 258K~263K 温区内，应该是β→α的相变。这与 Nylén<sup>[8]</sup>等人研究小组报道的有所不符，我们并没有观察到α→α'相变。

Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 热焓的变化ΔH 由图 5 所示。从图中，可以看出热焓并不随着升温↔降温循环而明显变化，这表明相变的可逆性。对于扫描速率为 10K/min 的ΔH<sub>1</sub> 具有小点的值，这可能来源于测量误差，由于速度很慢时峰值更低。另外热焓随着掺杂量的增加由 695.3 J/mol 增加到 854.7J/mo，可能是因为掺杂引起了无序度的增大造成的。

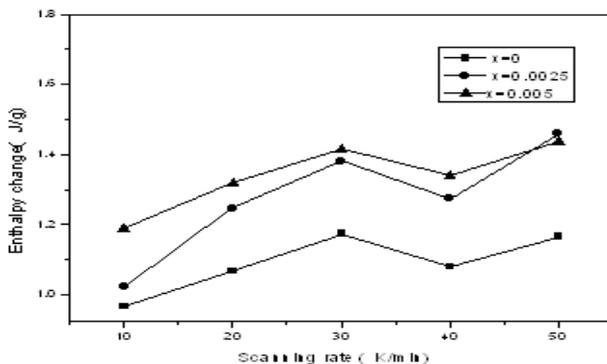


图 5. 样品(Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)的热焓变化

Fig. 5. Enthalpy change of β→α phase transition for (Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(x=0, 0.0025, 0.005)

表 2. 样品 $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$ ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )升温 DSC 曲线上相变对应的平均峰温、相变平均焓变 $\Delta H$ 以及相变表观激活能 ETable2. Average enthalpy changes and apparent activation energies of the endothermic processes corresponding to phase transition in the DSC curves for  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$ ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )

	$\Delta H$ (J/mol)	E(kJ/mol)
X=0	695.3	213.8
X=0.0025	831.3	213.5
X=0.005	854.7	237.7

我们用 Kissinger 方程分析了获得的结果<sup>[9]</sup>:

$$\ln\{\beta T_{max}^2\} = \ln\{RA/E\} - E/RT_{max} \quad (1)$$

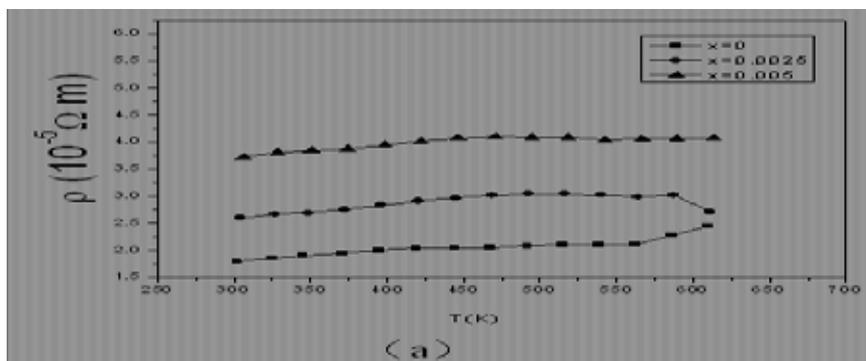
式中的 $\beta$ 是 DSC 的升温速率,  $T_{max}$ 是放热峰的温度, E 是表观激活能, A 是频率系数, R 是气体常数。根据公式 (1), 对实验数据线性拟合就可以得到对应于 $\beta \leftrightarrow \alpha$ 的相变过程的表现激活能 E, 结果和热焓的平均值一起列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 掺杂少量的 Al ( $x=0.0025$ ) 激活能基本没有改变, 可能是由于误差的原因; 当掺杂量增加到  $x=0.005$  时, 激活能从无掺杂的 213.8kJ/mol 增加到 237.7 kJ/mol, 这说明 Al 替代虽然不能抑制 $\beta \leftrightarrow \alpha$ 的相变, 但是却增加了这个相变发生的阻碍作用。

### 3.3. Al 掺杂对 $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ 热电性能的影响

#### 3.3.1. 高温电阻率和热电势

用线切割方法从圆柱体样品上切割尺寸为 10mm $\times$ 3mm $\times$ (~)2mm 的长方体样品用于高温电阻率和热电势的测量。

$(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$ ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )的电阻率与温度的变化关系如图 6 (a) 所示。在所测的温度区间内 (300K-600K), 我们可以清楚的看到所有样品的电阻率均显示金属性导电行为, 即  $d\rho/dT > 0$ 。电阻率随温度升高而逐渐增大, 这一现象可能是因为杂质电离产生的少量电子对多数载流子 (空穴) 的湮灭加上晶格散射随温度升高而增强导致迁移率下降 ( $\rho=1/ne\mu$ , 式中 n 是载流子浓度, e 是电子电荷,  $\mu$ 是载流子迁移率)。另外化合物的电阻率随掺杂量的增加而明显增大。

图 6. 样品 $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$ ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )的电阻率与温度变化关系图 (a)、热电势与温度变化关系图 (b)Fig. 6. The temperature dependence of the electrical resistivity  $\rho$  (a), the Seebeck coefficients S (b) for  $(Zn_{1-x}Al_x)_4Sb_3$ ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )

$(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) 的热电势与温度的变化关系如图 6 (b) 所示。在所测的温度区间内, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 说明所有样品中的主要载流子是空穴。样品的热电势温度关系基本相似, 都是随着温度的升高而增大, 并且伴随着掺杂量的增加热电势也增加。

$(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  的电阻率和 Seebeck 系数与温度的这种随着掺杂量增加而增大的关系, 可能是由于 Al 是+3 价而 Zn 是+2 价, 故而 Al 替代 Zn 起到施主掺杂作用从而减小了空穴浓度, 相应的增加电阻率和 Seebeck 系数。

### 3.3.2. 高温功率因子

图 7 给出了化合物的功率因子  $\text{PF}(=S^2T/\rho)$  随温度变化关系曲线。从图中可以看出, 随着温度的上升,  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) 的功率因子均不断明显的增加。通过掺杂其功率因子在室温到 420K 之间有所增加, 但在高温部分降低。

说明 Al 掺杂不能明显优化  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的高温热电性能。

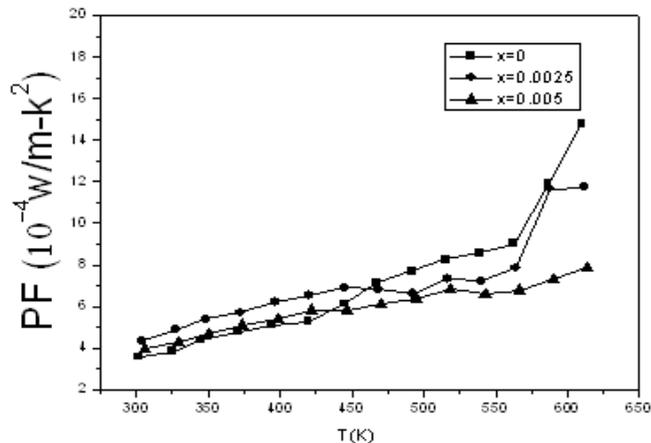


图 7. 样品  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ ) 的功率因子与温度变化关系图

Fig. 7. The temperature dependence of power factor for  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  ( $x=0, 0.0025, 0.005$ )

## 4. 结论

1. 采用真空熔炼然后淬火的方法可获得单相的  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 通过中温热压制各致密无裂纹的样品。
2. 低温内耗测量的研究说明在 258K-263K 之间的峰具有典型的结构相变内耗峰特征。
3. 通过 DSC 测量发现, 在 258K-263K 之间出现  $\beta$ - $\alpha$  相变峰且是可逆的, 热焓的变化说明随着掺杂量的增加样品的无序度增大, 随着掺杂量的增多对应的表观激活能由约 213.8KJ/mol 增加到 237.7KJ/mol, 表明 Al 掺杂能部分抑制相变。
4. 在 300~600K 之间研究了  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  的热电性能, 结果表明  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{Sb}_3$  的电阻率和 Seebeck 系数与温度的变化曲线都随着掺杂量增加而增大, 这可能是由于空穴浓度的减小造成的。掺杂后功率因子在室温到 420K 温度范围内增大, 但在 420K 以上有所降低。

## 致谢

感谢国家自然科学基金的资助项目（50972146；10904144；11174292；51101150）。

## 参考文献

- [1] Caillat T, Fleurial JP, Borshevsky. *J Phys Chem Solids* 1997;**58**:1119.
- [2] Mayer HW, Mikhail I, Schubert K. *J Less-Common Met* 1978;**59**:43.
- [3] Tapiero M, Tarabichi S, Gies JG, et al. *Solar Energy Materials* 1985;**12**:257.
- [4] Tapiero M, Tarabichi S, Gies JG, Noguét C, Zielinger JP, Joucla M, Loison J, Robino M 1985;**12**:257-274
- [5] Caillat T, Fleurial JP, Borshevsky A, *J. Phys. Chem. Solids* 1997;**58**:1119-1125
- [6] Nylén J, Andersson M, Lidin S, Häussermann U. *Am. Chem. Soc* 2004;**126**:16306.
- [7] Nylén J, Lidin S, Andersson M, Iversen BB, Liu H, Newman N, Häussermann, *Chem. Mater* 2007 **19** 834.
- [8] Kissinger HE, *Anal. Chem* 1957; **29**:1702.