

## In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 热电材料的制备与电热输运

马 兵, 程苏丹, 赵文俞, 张清杰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** 设计了一系列名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  ( $0 \sim 0.08$ ,  $\Delta x = 0.02$ ) 的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料, 并用真空熔融-随炉冷却-放电等离子体烧结工艺成功制备出无裂纹的 In 掺杂单相 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料. 300~700 K 内材料的电热输运特性表明, In 杂质对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物的 Sb 位掺杂可导致载流子浓度和电导率大幅度增大、高温下本征激发几乎消失和晶格热导率显著降低,  $x=0.04$  和  $0.08$  的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物 700K 时晶格热导率均仅为  $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 与纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, 所有 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值均显著增大,  $x=0.06$  的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料 700K 时  $ZT$  值达到 1.13, 提高了 69%.

**关 键 词:** 热电材料;  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ; In 掺杂; 电热输运

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Preparation and Thermoelectric Transport Properties of In-doping $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ Bulk Thermoelectric Materials

MA Bing, CHENG Su-Dan, ZHAO Wen-Yu, ZHANG Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A series of In-doped  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ -based materials with nominal compositions of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  ( $0 \sim 0.08$ ,  $\Delta x = 0.02$ ) by substituting Sb with In were designed in the paper. The single-phase In-doped  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials with no cracks were prepared by the combination of vacuum melting, furnace cooling and spark plasma sintering techniques. The electrical and thermal transport properties of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  in the temperature range of 300–700 K indicate that the In substitution for Sb in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  compound brought the remarkable enhancement in carrier concentration and electrical conductivity, the almost complete vanishing of intrinsic excitation under high temperature, and the significant reduction in the lattice thermal conductivity. The lattice thermal conductivity for  $x=0.04$  and  $0.08$  samples is very low and only about  $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  at 700 K. All In-doped  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials had higher  $ZT$  values as compared to undoped  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  bulk material. A large  $ZT$  value of 1.13 has been achieved for  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.94}\text{In}_{0.06}$  at 700 K that increased by 69%.

**Key words:** thermoelectric materials;  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ; In-doping; electrical and thermal transport

热电材料的热电转换效率取决于无量纲热电优值  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ ,  $T$  是绝对温度,  $\alpha$  是 Seebeck 系数,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率且等于晶格热导率  $\kappa_L$  与载流子热导率  $\kappa_C$  之和 ( $\kappa_C = L_0 T \sigma$ ,  $L_0$  为 Lorenz 常数)<sup>[1]</sup>. 降低  $\kappa$ 、增大  $\alpha$  和  $\sigma$  是提高材料热电优值的三种途径, 但  $\kappa$ 、 $\sigma$  和  $\alpha$  一般是强关联的,  $\kappa$  减小必伴随  $\sigma$  降低,  $\alpha$  增大时  $\sigma$  一般会相应降低,  $\sigma$  增大时因  $\kappa_C$  升高  $\kappa$  必增大.

如何调控  $\kappa$ 、 $\sigma$  和  $\alpha$  以实现  $ZT$  值大幅度增大一直是热电材料学家尚未有效解决的难题.

$\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  是一种极具应用前景的 p 型中温热电材料, 具有  $R\bar{3}c$  晶体对称, 每个单胞中至少存在 3 个无序分布的间隙 Zn 原子<sup>[2]</sup>. 这种无序填隙结构决定了该化合物具有非常低的热导率, 室温下晶格热导率仅为  $0.65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 670 K 时其  $ZT$  达到 1.3<sup>[3]</sup>.

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2007CB607506); 国家自然科学基金(50930004, 50972114)

作者简介: 马兵(1984-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 赵文俞, 教授. E-mail: wyzhao@whut.edu.cn

Zn-Sb 体系的相图非常复杂,在 492、460、437、414、407 和 350 °C 时分别存在相变反应  $\gamma$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>、Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\eta$ )  $\rightleftharpoons$  Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\zeta$ )、Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\eta$ )  $\rightleftharpoons$  Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\zeta$ ) +  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>、液相  $\rightleftharpoons$  Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\zeta$ ) + Zn、Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\zeta$ )  $\rightleftharpoons$  Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\varepsilon$ ) 和 Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>( $\zeta$ )  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> + Zn<sup>[4]</sup>. Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物具有 3 种结构存在状态:  $\alpha$ 、 $\beta$  以及  $\gamma$  相,分别于  $T \leq 263$  K,  $263$  K  $\leq T \leq 765$  K, 以及  $765$  K  $\leq T \leq 839$  K (熔点) 稳定存在<sup>[4]</sup>. 用同族或异族原子掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 以调节其热电传输性能一直是该材料的研究热点,但大量研究表明,In<sup>[5]</sup>、Cd<sup>[6]</sup>、Mg<sup>[7]</sup>、Pb<sup>[7]</sup> 取代 Zn 和(或)Te<sup>[8]</sup> 取代 Sb 都很难大幅度改变  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 材料的载流子输运特性,并不会显著提高材料的综合热电性能,原因是  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 本身是一种重掺杂半导体化合物<sup>[5,9]</sup>. 另外,尽管纳米结构可以协同调控 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、CoSb<sub>3</sub>、PbTe 等热电化合物的电、热输运特性,大幅度提高材料的  $ZT$  值,但  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体材料中纳米粒子对电、热输运特性的调控效果并不理想<sup>[10]</sup>.

本文采用真空熔融-随炉冷却-放电等离子体烧结(SPS)工艺制备了一系列名义组成为 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> (0~0.08,  $\Delta x=0.02$ ) 的无裂纹 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料,表征了这种材料的物相组成和显微结构,并采用 Hall 测量、激光微扰法和四探针法系统研究了材料在 300~700K 内的电热输运特性.

## 1 实验

以高纯 Zn 粉(99.999%)、In 粉(99.99%)和 Sb 粉(99.99%) 为起始原料,按化学计量比为 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> (0~0.08,  $\Delta x=0.02$ )、Zn 适当过量的设计成分称量 Zn 粉、In 粉和 Sb 粉并均匀混合;在真空度小于 0.1 MPa 下将高纯金属粉密封于真空石英管中,尔后置于熔融炉;缓慢升温至 1023 K,在此温度下真空熔融 2 h 后随炉冷却至室温,得到单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物铸体;将该铸体研磨成平均粒径约为 38  $\mu$ m 的粉末,在放电等离子体烧结(SPS)条件下烧结,得到无裂纹的 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料.

样品的物相组成和显微结构采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)确定. 电导率和 Seebeck 系数采用 ZEM-1 型热电性能测试仪测量,电导率在氦气气氛下用四探针法测得,Seebeck 系数利用不同温度差下测得的温差电势  $\Delta E$  由公式  $\alpha = \Delta E / \Delta T$  计算得到. 热扩散系数  $\lambda$  用德国 Netzsch 公司 LFA 457 型热扩散系数测试装置采用激光微扰法测量,热容  $C_p$  用美国 TA Instrument 公司 Q20 型 DSC 测试系统测量,密度  $\rho$  用德国 Sartorius 公司

YDK01 型密度仪采用排水法测量,热导率  $\kappa$  由公式  $\kappa = C_p \lambda \rho$  计算得到. 材料的电输运和热输运特性的测量温度范围均为 300~700 K,室温下的载流子浓度和迁移率用英国 Accent 公司 HL5500PC 型霍尔效应测试系统测量.

## 2 结果与分析

### 2.1 In 掺杂 $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料的相组成和显微结构

图 1(a)是 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料的 XRD 图谱. 可见,在本文研究的 In 掺杂量  $x$  值范围 (0~0.08)内,所有衍射峰均是  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物的特征衍射峰,并无 ZnSb 和 InSb 等杂质相的特征衍射峰出现,表明所有样品均是由单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物组成,In 完全进入了  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的晶格中. Rietveld 结构精修表明,In 杂质取代  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 中 Sb 原子并优先占据 12c 结晶学位置,关于占据 12c 位置的 In 杂质对晶体结构参数(晶格常数、原子坐标和占位率)的影响拟另文报道. 名义组成为 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>2.92</sub>In<sub>0.06</sub> 的 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料的背散射电子像(图 1(b))除孔隙外,其它区域均为一种衬度,这进一步证明样品由单相  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 组成.

### 2.2 In 掺杂 $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料的电输运特性

室温下 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基化合物的 Hall 系数、载流子浓度、迁移率、电导率和晶格热导率详见表 1. 可见,在  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物中掺入微量 In,载流子浓度和迁移率均显著增大,结果电导率由纯  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 的  $2.891 \times 10^4$  S/m 大幅度增大至 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>2.98</sub>In<sub>0.02</sub> 的  $3.948 \times 10^4$  S/m;随着 In 掺杂量  $x$  值增大,尽管迁移率出现振荡变化现象,但载流子浓度显著增大,电导率保持逐渐增大趋势. 室温下,除  $x=0.08$  外,Seebeck 系数随 In 掺杂量  $x$  值增大而增大. 由此推知,In 杂质对 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 化合物的 Sb 位掺杂,不仅因为载流子浓度大幅度增大而显著提高电导率,而且还可以引起 Seebeck 系数增大. 图 2 是名义组成为 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> 的 In 掺杂  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 基块体材料的(a)电导率和(b)Seebeck 系数与温度之间的关系曲线. 可见,纯  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 块体材料( $x=0$ )的电导率在 300~400 K 内随温度升高而逐渐降低,这一现象可能源于两方面原因,一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,二是因为晶格散射随温度升高而增强导致迁移率下降;400~560 K 内电导率先缓慢

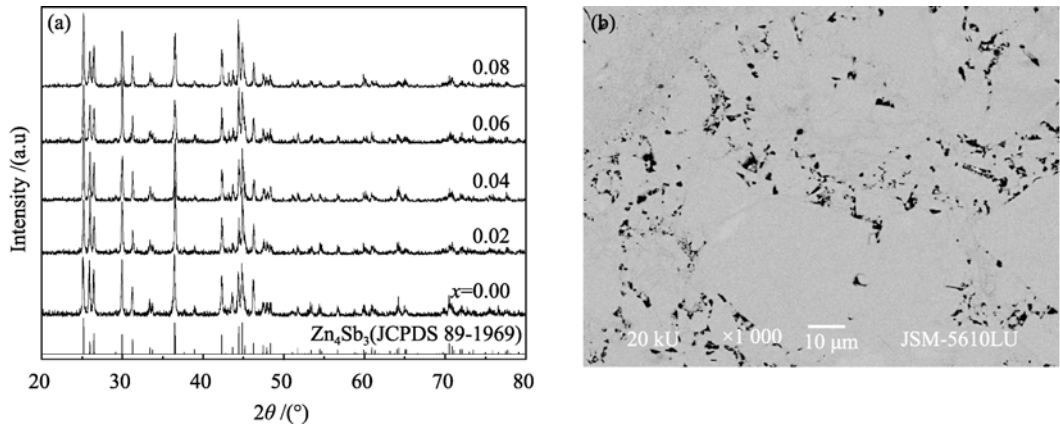


图 1 (a)名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的 XRD 图谱和(b)名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.94}\text{In}_{0.06}$  的 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的背散射电子像

Fig. 1 (a) XRD patterns of In-doped  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials with nominal composition  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  and (b) backscattered electron image of In doped  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials with nominal composition  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.94}\text{In}_{0.06}$

表 1 室温下 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基化合物的 Hall 系数、载流子浓度、迁移率、电导率和晶格热导率

Table 1 Hall coefficient, carrier concentration, carrier mobility, electrical conductivity, and lattice thermal conductivity of In-doped  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ -based compounds at room temperature

Nominal composition	$x$	Hall coefficient /( $\times 10^{-2}$ , $\text{cm}^3\cdot\text{C}^{-1}$ )	Carrier mobility /( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration /( $\times 10^{19}$ , $\text{cm}^{-3}$ )	Electrical conductivity /( $\times 10^4$ , $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Seebeck coefficient /( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Lattice thermal conductivity /( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\text{Zn}_4\text{Sb}_3$	0	10.88	30.58	5.74	2.891	125	0.96
$\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.98}\text{In}_{0.02}$	0.02	8.26	36.39	7.56	3.948	127	0.50
$\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.96}\text{In}_{0.04}$	0.04	7.36	29.51	8.48	3.989	137	0.49
$\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.94}\text{In}_{0.06}$	0.06	6.97	32.84	8.96	4.093	144	0.63
$\text{Zn}_4\text{Sb}_{2.92}\text{In}_{0.08}$	0.08	6.27	31.37	9.96	4.728	126	0.59

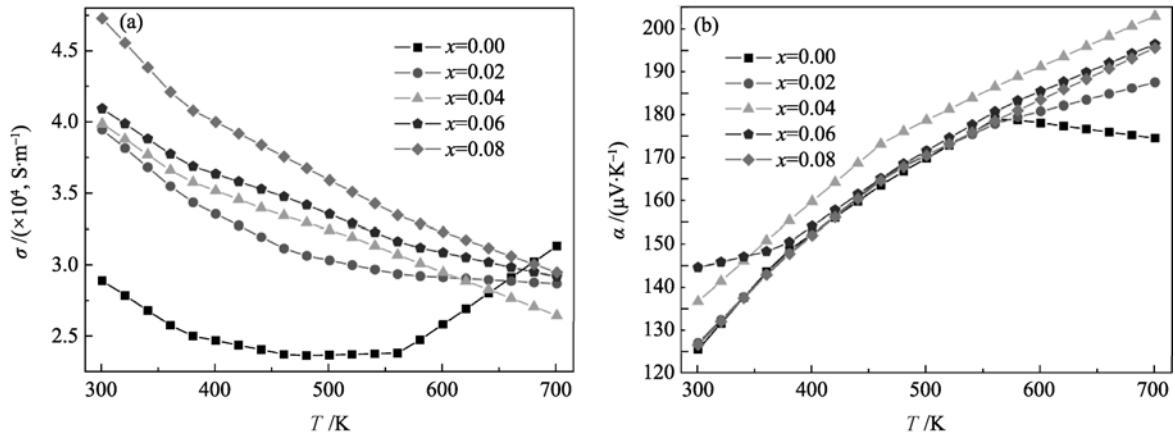


图 2 名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料(a)电导率和(b)Seebeck 系数与温度之间的关系曲线

Fig. 2 Temperature dependence of (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient of In-doped  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials with nominal composition of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$

降低后缓慢增大, 这可能是处于杂质完全电离而本征激发尚不明显状态, 电导率主要受晶格散射的影响; 超过 560 K 后, 由于本征激发的影响, 材料的电导率大幅度增大、Seebeck 系数显著降低. 与纯  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, 所有 In 掺杂样品不仅低温

电导率大幅度增大, 而且本征激发引起的电导率大幅度增大和 Seebeck 系数显著降低现象几乎消失. 因此, In 杂质对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物中 Sb 位掺杂可以显著提高  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的电输运性能.

2.3 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的热输运特

性及  $ZT$  值

图 3(a)是名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂

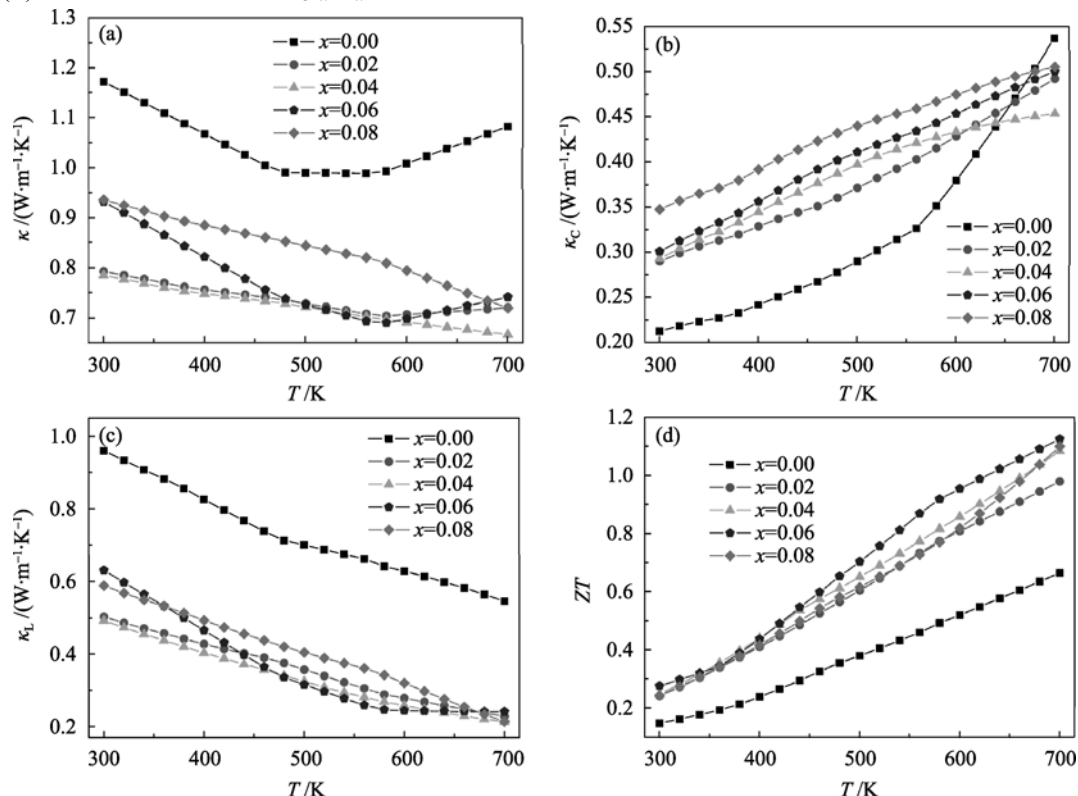


图 3 名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的(a)热导率、(b)载流子热导率、(c)晶格热导率和(d) $ZT$  值与温度之间的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of (a) thermal conductivity, (b) carrier thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, and (d)  $ZT$  values of In-doped  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ -based bulk materials with nominal composition  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$

$\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的热导率与温度之间的关系曲线。In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的热导率随  $x$  增大先降低后升高, 但与纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, 所有 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的热导率均大幅度降低, 且  $x=0.04$  时 700 K 下材料的热导率仅为 0.67 W/(m·K)。采用公式  $\kappa_c = L_0 T \sigma$  ( $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ) 计算载流子热导率, 用公式  $\kappa_L = \kappa - \kappa_c$  计算材料的晶格热导率。图 3(b)和 3(c)分别是名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的载流子热导率和晶格热导率与温度之间的关系曲线。如前所述, In 杂质对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物中 Sb 位掺杂后可导致电导率大幅度提高, 这必然会导致载流子热导率随  $x$  增大而增大。但同时由于 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物 560 K 附近的本征激发几乎消失, 因此高温下其载流子热导率并没有出现大幅度增大现象。与纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物的晶格热导率显著降低,  $x=0.04$  和 0.08 的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物 700 K 时的晶格热导率均仅为 0.21 W/(m·K), 远低于纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物的最低晶格热导率 (0.65 W/(m·K))<sup>[3]</sup>, 但增大 In 掺杂量对晶格热导率的影响

并不明显, 这表明 In 在 Zn-Sb 合金中的掺杂提供了附加散射机制, 有助于增强声子散射。

图 3(d)是名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值与温度之间的关系曲线。可见,  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值均随温度升高而增大, 700 K 时纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料的  $ZT$  值为 0.67; 与纯 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, 所有 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值均显著增大,  $x=0.06$  的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值 700K 时达到 1.13, 提高了 69%。In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值大幅度提高源于载流子浓度大幅度增大、高温下本征激发几乎消失和晶格热导率显著降低。

### 3 结论

设计了一系列名义组成为  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  (0~0.08,  $\Delta x=0.02$ ) 的 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料, 并采用真空熔融-随炉冷却-放电等离子体烧结工艺制备了无裂纹单相 In 掺杂 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料。电热输运特性测量表明, In 杂质对  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物的 Sb 位掺杂可导

致载流子浓度和电导率大幅度增大、高温下本征激发几乎消失和晶格热导率显著降低,  $x=0.04$  和  $0.08$  的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  化合物 700 K 时的晶格热导率均仅为  $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 与纯  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料相比, 所有 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值均显著增大,  $x=0.06$  的  $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{In}_x$  的 In 掺杂  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  基块体材料的  $ZT$  值 700K 时达到 1.13, 提高了 69%.

#### 参考文献:

- [1] Morelli D T, Meisner G P. Low temperature properties of the filled skutterudite  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ . *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(8): 3777–3781.
- [2] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E, *et al.* Disordered zinc in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nature Mater.*, 2004, **3**(7): 458–463.
- [3] Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**(7): 1119–1125.
- [4] Adjadj F, Belbacha El-djemai, Bouharkat M. Differential calorimetric analysis of the binary system Sb-Zn. *J. Alloys Compd.*, 2007, **430**(1/2): 85–91.
- [5] Tsutsui M, Zhang L T, Ito K, *et al.* Effects of in-doping on the thermoelectric properties of  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ . *Intermetallics*, 2004, **12**(7/8/9): 809–813.
- [6] Nakamoto G, Souma T, Yamaba M, *et al.* Thermoelectric properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_4\text{Sb}_3$  below room temperature. *J. Alloys Compds.*, 2004, **377**(1/2): 59–65.
- [7] Lundtoft B, Christensen M, Iversen B B, *et al.* Improved p-type Thermoelectric Materials, a Process for Their Manufacture and uses Thereof. Int Patent: 128467, 2006. 12. 06.
- [8] Pedersen B L, Birkedal H, Frederiksen P T, *et al.* High Temperature Stability of Thermoelectric  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . Proc. of 25<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics, 2006: 520–523.
- [9] Kim S G, Mazin I I, Singh D J. First-principles study of Zn-Sb thermoelectrics. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(11): 6199–6203.
- [10] 赵文俞, 王要娟, 吴晓燕, 等. Cu/ $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  纳米复合热电材料的制备和电输运特性. 功能材料, 2007, **S38**: 1352–1355.