

# Te 掺杂对 $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ 化合物热电性能的影响

赵雪盈<sup>1</sup>, 柏胜强<sup>1,2</sup>, 李小亚<sup>1</sup>, 周燕飞<sup>1</sup>, 陈立东<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用熔融法结合 SPS 烧结技术合成了  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物, 并探讨了 Te 掺杂对化合物热电性能的影响. 采用 XRD 及 EPMA 确定了相组成及化学成分, 并测试了材料的高温热电性能. 实验结果表明, 虽然 Te 掺杂降低了 Sr 在  $\text{CoSb}_3$  中的填充量, 但是与具有相近 Sr 填充量的基体相比, Te 掺杂提高了材料的载流子浓度和电导率, 同时也提高了塞贝克系数; Te 掺杂由于引入了电子-声子散射, 进一步降低了材料的晶格热导率, 并且随着 Te 掺杂量的增加, 晶格热导率的降低幅度提高; 对  $x=0.05$  的样品  $\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$ , 在 850K 时, 材料的最大  $ZT$  值接近 1.0, 与具有相近填充量的基体材料相比,  $ZT$  值提高了 35%.

**关键词:** Te 掺杂;  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物; 热电传输性能

中图分类号: O482; TN37

文献标识码: A

## Effect of Te Doping on Thermoelectric Property of $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ Compounds

ZHAO Xue-Ying<sup>1</sup>, BAI Sheng-Qiang<sup>1,2</sup>, LI Xiao-Ya<sup>1</sup>, ZHOU Yan-Fei<sup>1</sup>, CHEN Li-Dong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Skutterudite compounds,  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ , were synthesized by melting method and SPS method, the thermal and electrical properties were measured in the temperature range from 300K to 850K. Both carrier concentration and electrical conductivity of  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  compounds are higher than those of the matrix with similar Sr filling fraction. The magnitude of Seebeck coefficient is increased in comparison with that of matrix with similar carrier concentration, especially at high temperature. Lattice thermal conductivity is further decreased due to the extra electron-phonon scattering mode introduced by Te doping. The maximum  $ZT$  value of 1.0 is obtained for  $\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$  at 850K, which is improved by 35% compared with that of  $\text{Sr}_{0.17}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .

**Key words:** Te doping;  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  compound; thermoelectric transport properties

$\text{CoSb}_3$  基填充方钴矿化合物因具有良好的热电转换性能, 近十年来, 受到国内外热电领域科研工作者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 填充方钴矿化合物的显著特点是填充原子在 Sb 组成的二十面体空洞中的扰动效应, 能强烈散射晶格声子, 显著降低材料的晶格热导率. 调整填充原子的种类及填充量或对 Co、Sb 位进行原子替代<sup>[1-7]</sup>均可以优化材料的热电性能. 目前, 许多稀土 (La, Ce, Eu, Yb, Nd)<sup>[1-5,7-9]</sup>、碱土 (Ca, Ba, Sr)<sup>[10-12]</sup>、

碱金属 (K)<sup>[13]</sup> 及其它金属 (Tl, In)<sup>[14-16]</sup> 等原子被成功填充到  $\text{CoSb}_3$  的孔洞中, 形成填充方钴矿化合物, 并且获得了具有较高  $ZT$  值的 p 和 n 型材料<sup>[1,10]</sup>.

前期, 本课题组合成了  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物<sup>[12]</sup>. 研究表明, 虽然  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物的晶格热导率远低于  $\text{CoSb}_3$  化合物, 但是, 其晶格热导率仍高于具有相近填充量的稀土 (La, Ce, Eu, Yb, Nd)<sup>[1-5,7-9]</sup> 及其它金属原子 (Tl, In)<sup>[14-15]</sup> 填充的方钴矿化合物. 在 Co 或

收稿日期: 2008-11-19, 收到修改稿日期: 2009-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50702070); 国家重点基础研究发展 (973) 计划 (2007CB607502)

作者简介: 赵雪盈 (1974-), 女, 博士, 助理研究员. E-mail: zhaoxy@mail.sic.ac.cn

通讯联系人: 陈立东, 研究员. E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

Sb 位进行适当的原子替代, 有望进一步降低  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物的晶格热导率. 文献报道, 对  $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{Ca}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  和  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  等填充方钴矿化合物<sup>[16-18]</sup>, 在 Co 位进行 Ni 或 Pd 掺杂有效降低了材料的晶格热导率, 同时, Ni 或 Pd 还向结构中提供电子, 引入离子杂质散射, 进一步优化了材料的电传输性能, 提高了  $ZT$  值. Te 也向结构中提供电子, 在 Sb 位进行 Te 掺杂有望获得与 Ni 掺杂类似的效果, 即进一步降低材料的晶格热导率, 优化电传输性能. 目前, 关于在  $\text{CoSb}_3$  化合物中的 Sb 位进行 Te 掺杂的研究较多<sup>[19-26]</sup>, 研究表明, Te 掺杂能影响材料的电子结构, 可以提高材料的载流子浓度和电导率, 同时降低晶格热导率, 提高  $ZT$  值. 文献报道<sup>[26]</sup>,  $\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  化合物的最高  $ZT$  值达到了 0.9. 但是就填充方钴矿化合物的 Sb 位进行 Te 掺杂, 鲜有报道, 仅有 Jung 等<sup>[27]</sup>报道了  $\text{In}_2\text{Co}_4\text{Sb}_{12-y}\text{Te}_y$  化合物的热电性能. 研究结果表明, Te 掺杂虽然降低了材料的电阻率, 但最大  $ZT$  值仅为 0.6. 为了进一步降低  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物的晶格热导率, 尝试在 Sr 填充的基础上用 Te 替代部分 Sb, 以期获得更高性能的热电材料, 并系统研究 Te 掺杂对  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物热电性能的影响.

## 1 实验

起始原材料采用高纯度 Sr (99%, 块状), Co (99.99%, 粉末)、Te (99.99%, 粉末)、Sb (99.9999%, 粒状), 原料按化学式  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  ( $y = 0.4$ ,  $x = 0 \sim 0.2$ ) 称重, 封装入石英管中, 在  $1080^\circ\text{C}$  熔融 24h 后淬火, 随后在  $680^\circ\text{C}$  退火 7d, 将所得到的材料研磨成粉后, 进行 SPS 烧结获得块体材料, 烧结温度和时间分别为  $580^\circ\text{C}$  和 10 ~ 15min.

合成的粉末及烧结体的相组成用粉末 X 射线衍射方法 ( $\text{CuK}\alpha$ ) (Rigaku RINT2000) 确定. 材料的成分采用 EPMA 获得. 电导率 ( $\sigma$ ) 采用直流四端子法在 Ar 气氛下测定. 赛贝克系数 ( $\alpha$ ) 通过测量给定温差下 ( $0 \leq \Delta T \leq 5^\circ\text{C}$ ) 产生的热电势得到. 热扩散系数采用激光脉冲法 (NETZSCH LFA427) 在 Ar 气氛下测定, 热导率 ( $\kappa$ ) 根据公式:  $\kappa = \rho \lambda C_p$  (其中  $\rho$  为材料的密度,  $\lambda$  为热扩散系数,  $C_p$  为热容) 计算得到. 所有测量都在室温至 850K 的温度范围内进行. 室温载流子浓度采用 Van de Pauw 方法测试.

## 2 结果与讨论

根据前期工作, 当 Sr 的填充量  $y = 0.28$  时,  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物具有最佳  $ZT$  值<sup>[12]</sup>. 因此, 本实验

中, 将 Sr 填充量固定在  $y = 0.28$  附近; 由于 Sr 在高温下具有较高的蒸气压, 根据前期的实验经验, 当 Sr 的名义组分  $y = 0.4$  时, Sr 的实际填充量在 0.28 左右, 所以在配料时, Sr 的名义组分控制在  $y = 0.4$ , Te 的掺杂量在 0 ~ 0.2 范围内变化.

图 1 是  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的粉末 XRD 图谱. 图中的衍射峰均为  $\text{CoSb}_3$  的衍射峰, 没有其它杂质相的衍射峰, 表明合成的材料为单相的  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物. 电子探针 (EPMA) 分析结果进一步表明, 除  $x = 0.20$  样品外, 其它化合物均由比较均匀的  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  相组成. 各样品的实际组分由 EPMA 确定, 由于 Te 掺杂量较少, 采用 EPMA 较难准确测出实际组分, 所以 Te 掺杂量采用名义组分. EPMA 的具体测试方法: 在样品中取 10 个不同的  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  的小区域, 测得该区域的化学组成, 在假设 Co 位原子全部占满的基础上, 计算出各小区域的原子比, 最后取平均值获得化合物的实际组分, 由此获得的 Sr 实际填充量的测量误差为  $\pm 0.01$ , 样品的实际组分见表 1. 对 Te 掺杂的  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物, 虽然 Sr 的名义组分均为 0.40, 但是其实际填充量均小于 0.20. 造成 Sr 实际填充量远小于名义组分的原因可能是, 其一, Sr 在高温下有较高蒸气压, 在熔融过程中部分 Sr 挥发; 其二, 虽然熔融时, 材料在真空下被封装入石英管中, 但是石英管中仍会存在微量氧气, 少量 Sr 被氧化; 其三, 微量 Sr 与 Sb 反应形成  $\text{SrSb}_2$  化合物. 同时, 还可以看出, 除  $x = 0.02$  样品外, 随着 Te 掺杂量的增加, Sr 的填充量降低, 当 Te 掺杂量为 0.2 时, Sr 在  $\text{CoSb}_3$  中的填充量几乎为零, 也就是说, Te 掺杂降低了 Sr 在  $\text{CoSb}_3$  孔洞中的填充量. 这可能与化合物的晶体结构有关,  $\text{CoSb}_3$  化合物的孔洞是由 Sb 组成的二十面体, 填充原子与 Sb 形成化学键, 因为 Te

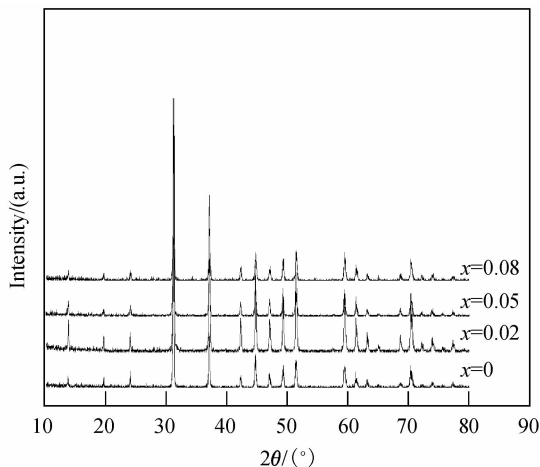


图1  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

表 1  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的 EPMA 组分、晶格常数和室温物理参数

Table 1 Composition, transport and crystallographic characteristics for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  skutterudites at room temperature

Nominal composition	EPMA composition	$\rho/\%$	$n/(\times 10^{20}, \text{cm}^{-3})$	$\alpha/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	$\sigma/(\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$a/\text{nm}$
$\text{Sr}_{0.30}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Sr}_{0.17}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$99.0 \pm 0.1$	-1.6	-129	13.55	0.9052
$\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.98}\text{Te}_{0.02}$	$\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.98}\text{Te}_{0.02}$	$98.6 \pm 0.1$	-1.6	-152	12.15	0.9048
$\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$	$\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$	$98.2 \pm 0.1$	-3.0	-125	18.97	0.9054
$\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.92}\text{Te}_{0.08}$	$\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.92}\text{Te}_{0.08}$	$98.9 \pm 0.1$	-2.8	-131	15.59	0.9053
$\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.90}\text{Te}_{0.10}$	$\text{Sr}_{0.11}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.90}\text{Te}_{0.1}$	$98.8 \pm 0.1$	-1.8	-140	13.93	0.9047
$\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.80}\text{Te}_{0.20}$	$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.80}\text{Te}_{0.20}$	-	-	-	-	0.9044

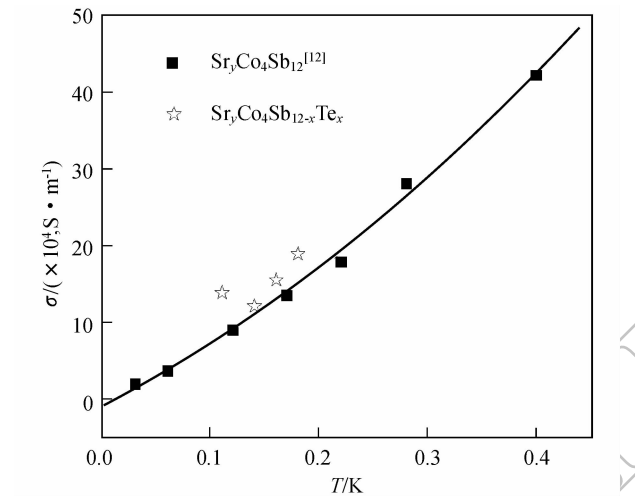


图 2  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  和  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物室温电导率与 Sr 填充量的关系

Fig. 2 Electrical conductivity as a function of Sr filling fraction for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

比 Sb 向结构中多提供一个电子, Te 替代 Sb 后, 它和填充原子之间形成较强的排斥作用, 使得 Sr 进入孔洞中需要更多的能量, 造成 Sr 在  $\text{CoSb}_3$  中的填充量降低. 虽然 Ni 也向结构中多提供一个电子, 但是填充到孔洞中的 Sr 与 Co (Ni) 不直接相互作用, 因此, Ni 掺杂对 Sr 在  $\text{CoSb}_3$  中填充量的影响小于 Te 掺杂.

作为施主掺杂元素, Te 向结构中提供电子, 因此, 与具有相近填充量的基体相比, Te 掺杂增加了化合物的载流子浓度 (表 1), 提高了电导率 (图 2). 图 3(a) 是  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的电导率随温度的变化曲线. 随着温度的升高, 化合物的电导率降低, 即表现出金属型的导电特征. 图 3(b) 是  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的塞贝克系数随温度的变化曲线. 除  $x=0.02$  样品外, 其它样品的塞贝克系数绝对值随着温度的升高而增大. 对 Te 掺杂量  $x=0.02$  的化合物, 塞贝克系数的绝对值在 700K 时达到了最大值, 为  $256\mu\text{V}/\text{K}$ .  $\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.98}\text{Te}_{0.02}$  和  $\text{Sr}_{0.17}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  两化合物的载流子浓度相近, 但是, 前者的塞贝克系数大于后者, 尤其是高温区域, 这一现

象与  $\text{Co}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  化合物类似. Nagamoto 等<sup>[20]</sup> 根据实验及理论分析表明, Te 掺杂使化合物导带中出现了一个具有较大态密度的第二能带, 高温下, 这一能带的电子浓度增大, 增强了载流子在第二能带中的传输能力, 故而提高了赛贝克系数.

由测得的电导率和赛贝克系数, 计算了  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的功率因子随温度的变化关系, 如图 4 所示. 与具有相近 Sr 填充量的  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物相比, Te 掺杂由于增加了化合物的高温赛贝克系数, 同时电导率有一定的增加, 因此, 提高了材料的功率因子.  $\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.98}\text{Te}_{0.02}$  和  $\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.95}\text{Te}_{0.05}$  化合物的功率因子分别在 650K 和 850K 时, 达到了最大值为  $38\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ , 与  $\text{Sr}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化合物的最大值相当, 与具有相近填充量的基体材料  $\text{Sr}_{0.17}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  相比, 功率因子提高了近 30%.

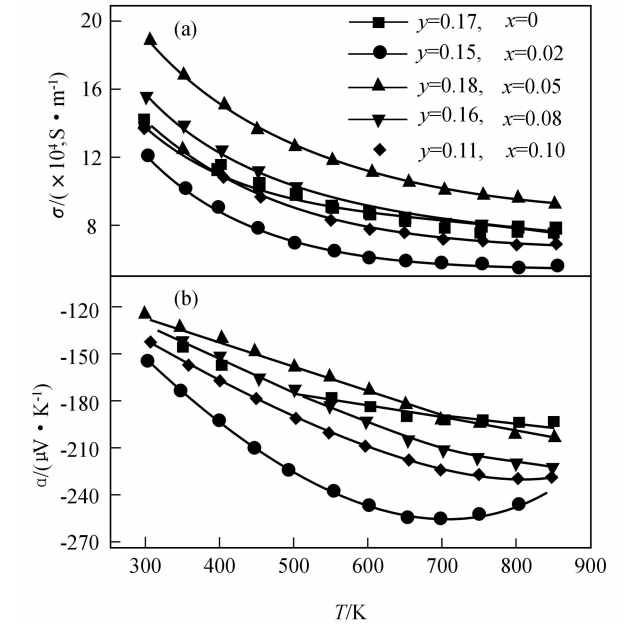


图 3  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物电导率 (a) 和塞贝克系数 (b) 与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of electrical conductivity (a) and Seebeck coefficient (b) for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

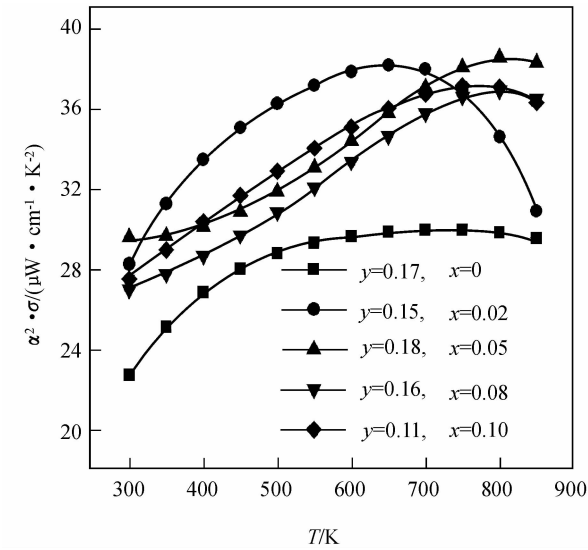


图 4  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物功率因子与温度的关系  
Fig. 4 Temperature dependence of power factor for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

图 5 是  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  及  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的室温晶格热导率与 Sr 填充量的关系. 与具有相近 Sr 填充量的基体相比, Te 掺杂降低了材料的晶格热导率. Caillat 等<sup>[25]</sup>认为, Te 掺杂造成材料晶格热导率降低的主要原因是引入了电子-声子散射. 插图为室温晶格热导率的相对降低量与 Te 掺杂量的关系. 相对晶格热导率根据  $\Delta\kappa_L = (\kappa_{L(\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12})} - \kappa_{L(\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x)}) / \kappa_{L(\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12})}$  式计算得到. 随着 Te 掺杂量的增加, 材料的晶格热导率降低. 当 Te 掺杂量  $x = 0.10$  时, 化合物的晶格热导率降低了 18%.

图 6 是  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物的 ZT 值随温度的

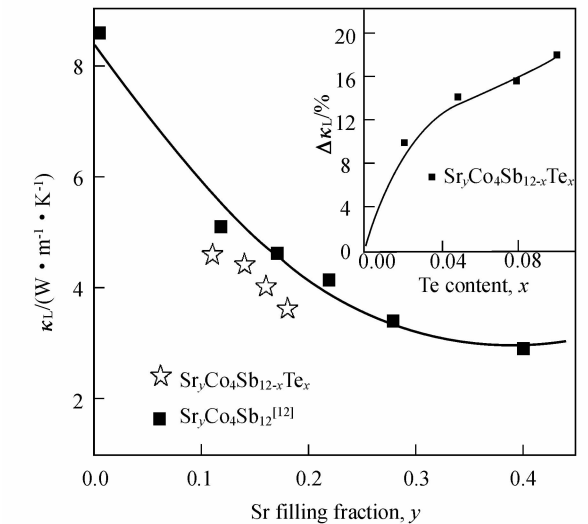


图 5  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  和  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物室温晶格热导率与 Sr 填充量的关系  
Fig. 5 Lattice thermal conductivity at room temperature as a function of Sr filling fraction for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

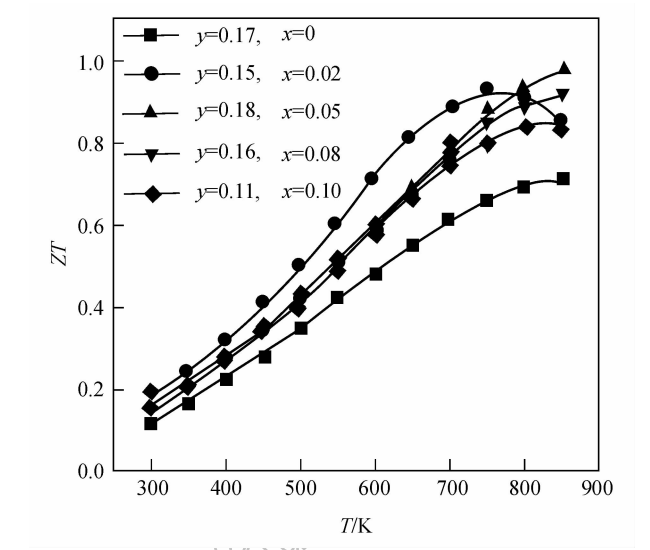


图 6  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物 ZT 值与温度的关系  
Fig. 6 Temperature dependence of ZT for  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$

变化关系. 当 Te 掺杂量  $x = 0.05$ ,  $T = 850\text{K}$  时, 化合物的 ZT 值接近 1; 与相近填充量的基体材料相比, Te 掺杂提高了材料的电导率和赛贝克系数, 降低了热导率, 故而提高了化合物的热电性能, ZT 值最大提高量达到了 35%. 对于 Te 掺杂量  $x = 0.02$  的化合物, 在  $400 \sim 750\text{K}$  温度范围内, 其 ZT 值均高于其它化合物, 也就是说, 当 Sr 填充量较低时, 少量 Te 掺杂会在较宽温度范围内提高材料的 ZT 值, 这对较低温度下热电发电的应用具有一定意义.

### 3 结论

采用熔融法合成了  $\text{Sr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$  化合物, 并研究了 Te 掺杂对化合物热电性能的影响. 实验结果表明, Te 掺杂由于提高了化合物的高温赛贝克系数和电导率, 故而提高了功率因子; Te 掺杂引入电子-声子散射, 进一步降低了化合物的晶格热导率, 随着 Te 掺杂量的增加, 晶格热导率降低幅度提高, 当 Te 掺杂量  $x = 0.10$  时, 化合物的晶格热导率降低了 18%; 与具有相近填充量的基体材料相比, Te 掺杂提高了材料的 ZT 值, 最大提高幅度为 35%.

### 参考文献:

[1] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*, 1996, **272**(31): 1325-1328.  
[2] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(23): 15081-15089.  
[3] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**(1): 164-170.  
[4] Meisner G P, Morelli D T, Hu S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1998,

- 80(16)** : 3551-3554.
- [5] 唐新峰, 陈立东, 後腾孝, 等. 物理学报, 2000, **49(6)** : 1120-1123.
- [6] 赵雪盈, 史迅, 陈立东, 等 (ZHAO Xue-Ying, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21(2)** : 392-396.
- [7] Jr Lamberton G A, Bhattacharya S, Littleton IV R T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2002, **80(4)** : 598-600.
- [8] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Rowe D M. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2003, **15(29)** : 5035-5048.
- [9] Nolas G S, Kaeser M, Littleton IV R T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2000, **77(12)** : 1855-1857.
- [10] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2001, **90(4)** : 1864-1868.
- [11] Puyet M, Lenoir B, Dauscher A, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2004, **95(9)** : 4852-4855.
- [12] Zhao X Y, Shi X, Chen L D, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2006, **99(5)** : 053711-1-4.
- [13] Pei Y Z, Chen L D, Zhang W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2006, **89(22)** : 221107-1-3.
- [14] Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D. *Phys. Rev. B*, 2000, **61(4)** : 2475-2481.
- [15] He T, Chen J, Rosenfeld H D, *et al.* *Chem. Mater.* , 2006, **18(3)** : 759-762.
- [16] 唐新峰, 陈立东, 後腾孝, 等. 物理学报, 2002, **51(12)** : 2823-2828.
- [17] Puyet M, Dauscher A, Lenoir B, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2005, **97(8)** : 083712-1-4.
- [18] Pei Y Z, Chen L D, Bai S Q, *et al.* *Scrip. Mater.* , 2007, **56(1)** : 621-624.
- [19] 糜建立, 赵新兵, 朱铁军, 等 (MI Jian-Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22(5)** : 869-872.
- [20] Nagamoto Y, Tanaka K, Koyanagi T. Proc. int. Conf. on Thermoelectrics (17<sup>th</sup>), Nagoya, Jpn. 1998: 302-305.
- [21] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 1995, **78(2)** : 1013-1018.
- [22] Li X Y, Chen L D, Fan J F, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2005, **98(8)** : 083702-1-4.
- [23] Wojciechowski K T, Tobola J, Leszczynski J. *J. Alloys Compd.* , 2003, **361(1)** : 19-27.
- [24] Wojciechowski Krzysztof T. *Mater. Res. Bull.* , 2002, **37(12)** : 2023-2033.
- [25] Caillat T, Borschevsky A, Fleurial J P. *J. Appl. Phys.* , 1996, **80(8)** : 4442-4449.
- [26] Liu Wei-Shu, Zhang Bo-Ping, Li Jing-Feng, *et al.* *J. Appl. Phys.* , 2007, **102(10)** : 103717-1-7.
- [27] Jung Jae-Yong, Ur Soon-Chul, Kim Il-Ho. *Mater. Chem. Phys.* , 2008, **108(1)** : 431-434.