

• 电子信息材料与器件 •



CoSb₃ 基方钴矿热电材料综述

王超^{1,2*}, 张蕊^{1,2}, 姜晶^{1,2}, 牛夷^{1,2}, 杨钺钺^{1,2}, 周婷^{1,2}, 潘燕^{1,2}

(1. 电子科技大学电子科学与工程学院 成都 611731; 2. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 611731)

【摘要】 热电材料是一种能够实现电能和热能相互转化的新型清洁能源材料。方钴矿热电材料利用其独特的笼状结构能大幅降低热导率,是中温段性能最好的热电材料之一。该文回顾了方钴矿化合物的热电性能,对方钴矿化合物热电性能的主要改善途径做了一些归纳总结,包括替位方钴矿、填充方钴矿、纳米结构方钴矿等。下一步的研究方向是扩展到热电器件的商业应用中。

关键词 CoSb₃ 基方钴矿; 功率因子; 热电材料; 热电性能

中图分类号 TB34 **文献标志码** A **doi**:10.12178/1001-0548.2019124

CoSb₃ Based Skutterudites Thermoelectric Materials

WANG Chao^{1,2*}, ZHANG Rui^{1,2}, JIANG Jing^{1,2}, NIU Yi^{1,2}, YANG Cheng-cheng^{1,2}, ZHOU Ting^{1,2}, and PAN Yan^{1,2}

(1. School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 611731;

2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 611731)

Abstract Thermoelectric material as a new clean energy material can realize transfer between electricity and heat. Skutterudite compound is one of the best thermoelectric materials in the middle temperature range due to its unique cage-like structure. In this paper, the thermoelectric properties of the CoSb₃ based skutterudites compounds are reviewed, and the main ways to improve the thermoelectric properties of the CoSb₃ based skutterudites compounds are summarized, including doped skutterudites, filled skutterudites and nanostructured skutterudites. Hope to extend to the application of thermoelectric skutterudites.

Key words CoSb₃ based skutterudite; power factor; thermoelectric materials; thermoelectric properties

根据统计,目前人类对化石能源的消耗已经超过了现有预测储量的一半以上,很快地球上的化石能源将会枯竭耗尽^[1]。而且,化石能源的使用过程也对环境造成了极大的破坏,不利于环境的可持续性发展。因此,发展新型的清洁可持续的绿色能源技术已迫在眉睫。

事实上,除了风能、潮汐能和太阳能等清洁能源外,自然界和人类活动中还蕴藏着大量的热能未被开发利用,例如地热能以及现代工业生产和生活中排放的各种废热能等。利用塞贝克(Seebeck)效应,热电材料可以直接将地热能和废热能转换成电能,从而提高能源的利用率并减少环境污染,其研究为发展新型清洁能源技术打开了新的视角^[2-5]。

1 热电材料的发展现状

影响热电系统的能量转换效率有很多因素,

如:温差电元件的类型及性能、热量的损失、设备的整体精确度等,其中,最关键的因素是热电材料的性能。用无量纲的热电优值 zT 值来衡量热电材料的性能^[6-7],表达式为:

$$zT = \frac{\alpha^2 T \sigma}{\kappa}$$

式中, T 为绝对温度; α 、 σ 和 κ 分别为材料的塞贝克系数、电导率和热导率。

图1列出了近年来热电材料的发展现状^[8],总体而言,其发展可以分为3个时期^[9]: 1) zT 值较低的第一个时期,此时热电材料的 zT 值不到1,热电器件的能量转换效率只有4%~5%; 2) zT 值突飞猛进的第二个时期,此时热电材料的 zT 值达到1.7,热电器件的能量转换效率提升到11%~15%^[10-13]; 3) zT 值突破2的第三个时期,此时热电器件的能量转换效率可以达到15%~20%^[14-17]。

收稿日期: 2019-05-27; 修回日期: 2020-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(51672037, 61727818); 四川省国际科技合作与交流研发项目(2019YF0009); 国家重点研发计划(2017YFC0602102)

作者简介: 王超(1978-),男,博士,教授,主要从事热电材料及器件方面的研究. E-mail: cwang@uestc.edu.cn

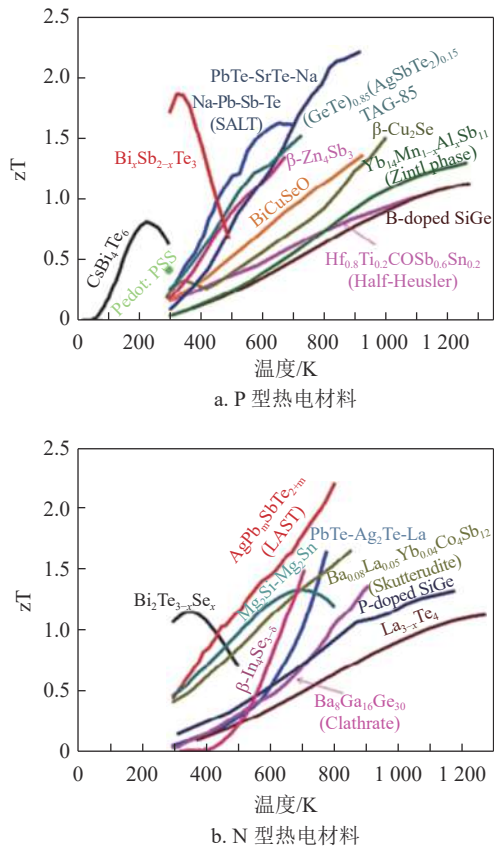


图 1 N 型和 P 型热电材料的 zT 值随温度的变化趋势^[8]

高 zT 值意味着材料需要具有高的塞贝克系数、高的电导率以及低的热导率。然而，塞贝克系数、电导率、热导率这 3 个参数是相互影响彼此制约的，改变其中任何一个都会对另两个带来不利影响，很难同时优化。基于此，1995 年，美国科学家 Slack 率先提出了“声子玻璃-电子晶体 (PGEC)”的热电材料设计理念^[18-19]，认为好的热电材料应该同时具备像玻璃一样的声子传导特性以及像晶体一样的电子传导特性，从而同时具有低热导率和高电导率。方钴矿、笼化物材料 (clathrates) 和 β -Zn₄Sb₃ 化合物等笼状化合物热电材料由于具有“声子玻璃-电子晶体 (PGEC)”的特征而获得人们的广泛关注^[20-25]。以方钴矿材料为例，由于其晶体结构中存在大量的本征晶格空洞，在这些晶格空洞中可以填充其他原子，通过填充原子在晶格空洞中的“rattling”振动极大地散射声子，从而显著降低材料的晶格热导率，进而优化材料的热电性能。近年来，随着热理论体系的迅速发展，一些新型热电材料体系引起了人们的注意，2006 年欧盟颁发的“WEEE”和“RoHS”条令，使得方钴矿作为中温段性能最好的热电材料之一，依然是热电领域研究的热点。

2 方钴矿的晶体结构和电子结构

方钴矿的英文名为 Skutterudite，因最初是在挪威小镇 Skutterud 被发现而命名。方钴矿的化学通式为 MX_3 ，其中 M 表示铁 (Fe)、钌 (Ru)、锇 (Os)、钴 (Co) 等过渡金属元素，X 表示磷 (P)、砷 (As)、锑 (Sb) 等 V 族元素^[26]，其晶体结构如图 2 所示，具有复杂的体心立方结构，空间群为 $Im\bar{3}$ 。方钴矿的每个晶胞中共包含 32 个原子，为 8 个 MX_3 单元，其中 M 原子占据 8c 位置，形成 8 个小立方体结构；X 原子占据 24g 位置，每 4 个 X 原子组成一个四方环，形成 6 个四方环结构。在这 8 个小立方体结构中，有 6 个小立方体的中心被 X 原子构成的四方环占据，剩余 2 个没有被四方环占据的小立方体就形成了两个本征晶格空洞。而方钴矿材料的特点就在于这两个晶格空洞的存在，每个晶格空洞的半径可达 1.89\AA ^[27-28]，可以在晶格空洞中填充稀土原子、碱土金属原子或镧系原子等其他原子，形成填充方钴矿。填充方钴矿的化学通式为 RM_4X_{12} ，其中 R 原子为填充原子，每个晶胞中有 2 个 R 原子。填充原子在空洞中的位移参数远远大于 M 原子和 X 原子，相当于这些原子在一个很大的由原子组成的笼子中“rattling”振动，因而可以极大地降低热导率。同时，方钴矿的电子传输主要由 X 原子构成的电子轨道决定，与形成“rattling”振动的原子在空间上是分离的，因而电导率受到的影响较小，从而表现出良好的“电子晶体-声子玻璃”特性。

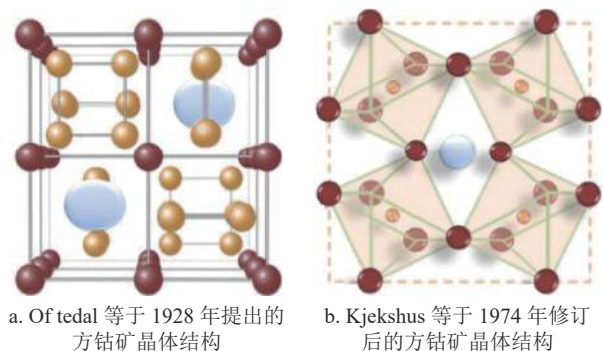


图 2 方钴矿化合物的晶体结构^[8, 26]

从方钴矿的晶体结构中可知，在 CoSb₃ 基方钴矿材料中，Sb 原子与 Sb 原子之间存在较强的共价键，起到了稳定结构的作用，而 Sb 原子与 Co 原子之间存在较明显的共价杂化和弱离子相互作用，使材料显示出窄带隙特性^[29]。文献 [29] 系统地研究

了 CoSb_3 基方钴矿的电子结构, 发现 CoSb_3 的导带底存在三重简并现象, 主要由 Sb 原子轨道、 Co 原子轨道以及 Sb-Co 原子间的相互共价耦合组成, 而价带顶主要由 Sb 原子轨道、 Sb-Sb 原子间的相互共价耦合以及少量的 Co 原子轨道组成, 如图 3 所示, 在 CoSb_3 的能带结构中, 导带底和价带顶均位于 Γ 点, 是一种直接带隙半导体, 室温环境下其费米能级位于带隙的中间位置, 表现出本征半导体材料的特性^[29]。

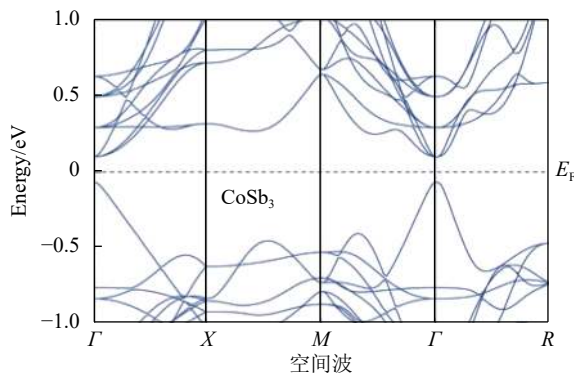


图 3 CoSb_3 方钴矿化合物的电子结构

表 1 为 CoSb_3 基方钴矿材料在室温下的各个物理参数, 包括晶格常数、热膨胀系数、电阻率、塞贝克系数、晶格热导率等^[30]。

表 1 CoSb_3 基方钴矿室温下的物理性能参数

性能参数	值
晶格常数/ \AA	9.0345
德拜温度/ K	307
热膨胀系数/ 10^{-6}K^{-1}	6.36
格林艾森常数	0.952
电阻率/ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	1.894
霍尔迁移率/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	2835
霍尔载流子浓度/ 10^{19}cm^{-3}	0.116
塞贝克系数/ $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	220
晶格热导率/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	10
能带宽度/ eV	0.55

从表中可以看到, 未填充的 CoSb_3 基方钴矿具有十分优异的电输运性能, 其电阻率仅为 $1.9\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 但是晶格热导率很大, 达到了 $10\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 过高的晶格热导率导致其热电性能较差, 当温度为 610 K 时, 未填充的 CoSb_3 基方钴矿材料的最大 zT 值仅为 0.17 。由此可见, 降低 CoSb_3 基热电材料的晶格热导率是优化其热电性能的关键。

3 替位方钴矿

通过替换 Co 或 Sb 位的原子可以形成具有不同导电类型的 CoSb_3 基热电材料。同时, 替位原子的引入相当于在 CoSb_3 中形成了原子尺度的缺陷, 进一步增加了声子散射中心, 从而降低材料的晶格热导率。

3.1 n 型替位方钴矿

通过在 Co 位部分替换成镍 (Ni)、钯 (Pd)、铂 (Pt) 等施主原子^[31-35], 或者在 Sb 位部分替换成锗 (Ge)、锡 (Sn)、碲 (Te) 等施主原子时^[36-42], 可以形成 n 型的 CoSb_3 基替位方钴矿。通常, Co 或 Sb 位的原子替换将引起 CoSb_3 材料晶格常数和电子传输特性的变化。一方面, 施主原子的引入将使 CoSb_3 材料的能带结构发生改变, 进而影响其电子传输特性; 另一方面, 施主原子的引入也将导致 CoSb_3 材料中的电子浓度显著增加, 从而改变材料的电子-声子散射机制, 并将在材料的晶格中引入更多的声子散射中心, 增强对声子的散射。

理论上, Sb 位的替换可以更加显著地改善热传输性能, 因为 Sb 原子主要是低频声子振动, 而 n 型 CoSb_3 方钴矿的传热声子模式主要是低频长波声子^[43]。然而, 实验发现 Te 原子的引入并没有如理论所述, 很显著地提升材料的热电性能, 化合物 $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ 的 zT 值在 800 K 时仅为 0.95 ^[32], 主要是因为 Te 原子的引入虽然可以散射更多低频长波段的声子, 降低化合物的热导率, 但同时也破坏了本征方钴矿的能带结构, 使导带底的电子结构发生变化, 降低了材料的电子迁移率。因此, Sb 位的替换主要以双原子替位为主, 特别是第六主族和第四主族双原子的替位, 这两个主族双原子的引入能够起到平衡化合物内部载流子浓度的作用, 使材料晶格热导率降低的同时, 电输运性能基本保持不变。当温度为 800 K 时, $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ 的 zT 值为 1.1 ^[44]; 当温度为 793 K 时, $\text{CoSb}_{2.75}\text{Te}_{0.20}\text{Sn}_{0.05}$ 的 zT 值为 1.17 ^[45]; 另外, 与 Te 原子同主族的 Se 原子和 S 原子部分取代 Te 原子也能够增加材料的点缺陷而降低其热导率, 进而优化其热电性能, 室温时, $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{Se}_x$ 的热导率降为 $1.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[46], 当温度为 800 K 时, $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.3}\text{Te}_{0.58}\text{Se}_{0.12}$ 材料的 zT 值为 1.11 ^[47], $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.3}\text{Te}_{0.63}\text{S}_{0.07}$ 的 zT 值为 1.1 ^[48]。

实验发现 Co 原子和 Sb 原子同时被施主原子部分取代时, 热电性能也能有效改善。目前为止, 最好的结果是文献 [49] 通过高压转矩的方法合成

的材料 Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{11.5}Te_{0.5} 的 zT 值在 820 K 时达到 1.3。Co 原子位和 Sb 原子位的其他不同替换方式的掺杂也已经被广泛研究, 当温度为 800 K 时, Ni, Te, Se 三元掺杂的 Co_{4-x}Ni_xSb_{11.9-y}Te_ySe_{0.1} 化合物的 zT 值为 1.1^[50]; 873 K 时, 化合物 Co_{3.5}Sb_{11.8}Pd_{0.5}Se_{0.2} 的 zT 值为 1.096^[51]。

3.2 p 型替位方钴矿

通过在 Co 位部分替换成铁 (Fe) 等受主原子时, 可以形成 p 型的 CoSb₃ 基替位方钴矿。相较于 n 型材料, p 型 CoSb₃ 材料的结构稳定性较差, 这是由于 Fe 原子的核外电子数比 Co 原子少引起的, 当用 Fe 原子部分取代 Co 原子时, 由于核外电子的缺失, 整个体系不能稳定存在, 必须要在 CoSb₃ 的晶格空洞中再填入金属原子进行核外电子的补偿, 才能形成结构稳定的 p 型 CoSb₃ 材料。

文献 [52] 通过微波合成的方法研究了 p 型 Co_{1-x}Fe_xSb₃ 材料的热电性能, 当温度为 700 K 时, 该材料的 zT 值为 0.33。文献 [53] 通过高压的方法制备了 p 型 CoSb₃ 基替位方钴矿材料并研究了其热电性能, 相比于传统的熔融-退火制备方法, 高压制备可以显著改善材料的热电性能, 当温度为 823 K 时, Co_{3.2}Fe_{0.8}Sb₁₂ 材料的 zT 值可以达到 0.53, 这是目前为止 p 型 CoSb₃ 基替位方钴矿中最好的热电性能。

4 填充方钴矿

尽管替位掺杂可以优化系统的载流子浓度, 降低热导率, 但同时也破坏了本征方钴矿的电子结构, 降低了材料的载流子迁移率, 使得 CoSb₃ 基方钴矿热电性能的改善不是很显著。

文献 [54] 首次提出了填充方钴矿的概念, 通过在方钴矿的晶格空洞中填充合适的杂质原子可以极大优化材料的热电性能。从理论上讲, 填充原子可以是元素周期表中的任何一种元素, 填充原子进入方钴矿的晶格空洞之后, 将呈现出施主掺杂的特性, 使材料呈现出 n 型半导体的导电特征。文献 [55-56] 的研究表明, 填充原子与 CoSb₃ 原子之间的耦合较弱, 填充原子在 CoSb₃ 晶格空洞中形成“rattling”的振动。在填充方钴矿中, 填充原子可以提供额外的电子, 从而增大整个材料的载流子浓度, 同时, 填充原子在晶格空洞中强烈的“rattling”振动, 将在材料内部形成局域低频声子, 这些低频的局域声子与本征晶格声子之间的交互作用将产生少量的被束缚能量, 这部分能量将束缚部分晶格声

子, 使其波矢变得不连贯, 从而增强对晶格声子的散射, 使填充方钴矿材料的晶格热导率大幅度降低^[57]。

文献 [58] 基于热力学竞争关系和电子结构计算分析, 得到填充原子电负性选择规则的重要发现, 即只有当填充原子与 Sb 原子之间的电负性差值大于 0.8 时, 填充原子才能稳定地存在于方钴矿材料的晶格空洞中。而且, 填充原子的填充量与其表现出来的有效价态也密切相关, 有效价态越高, 填充量越低^[30]。这是由于填充原子与 Sb 原子之间存在相互吸引的作用, 而填充原子与填充原子之间则存在库仑排斥的作用, 因此, 填充原子的有效价态越高, 填充原子之间的库仑排斥力就会越大, 填充量也就越小。另一方面, 当填充原子满足了电负性选择规则的前提下, 其在方钴矿晶格空洞中的填充上限与其原子直径大小以及方钴矿的晶格空洞大小也都有着密切的关系。文献 [59] 指出, 对于 CoSb₃ 基方钴矿材料, 只有当填充离子的半径与晶格空洞的半径之比在 0.6~0.9 时, 填充原子才能稳定地存在于 CoSb₃ 的晶格空洞中。

基于以上分析, 理论上只有碱金属、碱土金属和部分稀土元素能够稳定填入方钴矿的晶格空洞中, 如图 4 所示。一般地, 碱金属元素表现出+1 价的有效价态, 而碱土金属元素的有效价态为+2 价, 稀土金属元素的有效价态更高, 因此, 碱金属原子具有比碱土金属原子和稀土原子更高的填充上限。

H																	He
2.20																	3.89
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	3.67
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	3.3
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16	1.9	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.67
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	1.62	2.33	2.02	2.0	2.20	2.20	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
0.7	0.9	1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	1.62	2.33	2.02	2.0	2.20	2.20	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
1.1	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.2	1.1	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.13	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3			

图 4 电负性元素周期表

进一步地, 理论研究发现, 填充多种具有不同振动频率的原子将能更好的改善方钴矿的热电性能^[60-61]。不同填充原子具有不同的相对原子质量和半径, 在方钴矿晶格空洞中的振动频率不同, 使得晶格内部局域声子的振动频率分布变宽, 更多的传热晶格声子被散射, 从而比单原子填充系统更进一步地降低材料的晶格热导率, 优化其热电性能。

文献 [62] 采用放电等离子体烧结的制备技术首次合成 Ce 和 La 双原子填充方钴矿, 材料的热

导率降低到 $1.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 但由于其电输运性能较差, 当温度为 773 K 时, $\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{0.2}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 的 zT 值仅为 0.6。随后一系列的双原子填充方钴矿被研究, 如 $\text{Ba}-\text{Yb}$ ^[63]、 $\text{Ba}-\text{Ce}$ ^[64]、 $\text{Ca}-\text{Ce}$ ^[65]、 $\text{Ca}-\text{Li}$ ^[66]、 $\text{Ca}-\text{Yb}$ ^[67]、 $\text{Sr}-\text{Yb}$ ^[68]、 $\text{Sr}-\text{Ba}$ ^[68]、 $\text{Ba}-\text{In}$ ^[69]、 $\text{Ce}-\text{In}$ ^[70]、 $\text{La}-\text{Al}$ ^[71]、 $\text{Nd}-\text{Yb}$ ^[72]、 $\text{La}-\text{Yb}$ ^[73]、 $\text{Pr}-\text{Nd}$ ^[74]、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ ^[75]、 $\text{La}-\text{Pr}$ ^[76]、 $\text{Ce}-\text{Yb}$ ^[77] 等。

近年来, 通过组合不同振动频率的填充原子形成的三元填充方钴矿被认为相比双原子填充在不改变其电输运性能的前提下, 能更显著地散射晶格声子, 降低晶格热导率。当温度为 850 K 时, 三元填充方钴矿 $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的 zT 值为 1.7^[78]。文献 [79] 系统地研究了一系列填充方钴矿的热电性能 $(\text{R}_{0.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Yb}_{0.33})_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ($\text{R}=\text{Sr}, \text{La}$, 稀土金属混合物 Mm , 铈镧化合物 DD , SrMm , SrDD), 研究发现 Sr 、 Ba 、 Yb 这 3 种原子组合的填充方式可以使方钴矿的热电性能达到最优, 通过熔融技术制备的三元填充方钴矿 $\text{Sr}_{0.09}\text{Ba}_{0.11}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, 当温度为 835 K 时, zT 值达到 1.6。高压合成技术可以更进一步地改善该三元填充体系的热电性能, 当温度为 835 K 时, zT 值提升至 1.9。

5 纳米结构方钴矿

纳米结构已经成为降低材料热导率的有效方式^[80-81], 然而, 高温下纳米晶粒的生长仍然是一个很大的问题。文献 [82] 研制了一种具有微米-纳米-多孔微观结构的方钴矿化合物, 该化合物包含不规则形状的纳米级至微米级尺寸的晶粒和随机取向的多孔结构, 该结构可以使材料的晶格热导率降低到“声子玻璃”的极限, 对于替位方钴矿 $\text{Co}_{23.4}\text{Sb}_{69.1}\text{Si}_{1.5}\text{Te}_{6.0}$ 的 zT 值达到 1.6, 这是迄今为止, 未填充方钴矿报道的最高 zT 值。

纳米薄膜结构能够进一步改善材料的热电性能^[83-84], 但近年来, 有关薄膜方钴矿的研究仅涉及到薄膜的制备和对薄膜结构的表征, 对于热电性能的研究较少^[85-88]。文献 [89] 采用分子束沉积技术制备了厚度仅为 30 nm 的方钴矿 CoSb_3 薄膜材料, 研究发现 Sb 原子的含量对材料的电输运性能有强烈的影响, 未填充的薄膜方钴矿功率因子极低, 并表现出双极传导现象, 通过掺杂或替换能够有效改善薄膜材料的热电性能^[90]。

6 结束语

近年来, 方钴矿热电材料的性能已经取得了长足的进展, 发现了一些能够大幅度降低热导率的同

时, 又保持良好电输运性能的方法。然而, 距离热电材料的商业应用还有许多需要改善的地方, 例如热电器件的效率、制备工艺、材料成本等, 其中最关键因素就是热电器件的转换效率太低。热电性能进一步提升, 从而形成材料和器件的商业化应用。

参 考 文 献

- [1] WISE M, CALVIN K, THOMSON A, et al. Implications of limiting CO_2 concentrations for land use and energy[J]. *Science*, 2009, 324(5931): 1183-1186.
- [2] ZHENG L T, WEN L, SUN C, et al. Ternary thermoelectric AB_2C_2 Zintl[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153497.
- [3] QIU P F, SHI X, CHEN L D. Cu-based thermoelectric materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 3: 85-97.
- [4] SHIOTA Y, OHISHI Y, MATSUDA M, et al. Improvement of thermoelectric property in Ce filled $\text{Fe}_3\text{Co}_1\text{Sb}_{12}$ by Sn addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154478.
- [5] BERETTA D, NEOPHYTOU N, HODGES J M, et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future[J]. *Materials and Engineering R Reports*, 2018, DOI: 10.1016/j.mser.2018.09.001.
- [6] QIN D D, CUI B, YIN L, et al. Tin acceptor doping enhanced thermoelectric performance of n-type Yb single-filled skutterudites via reduced electronic thermal conductivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 25133-25139.
- [7] RO G L, G, GRYSIV A, ANBALAGAN R, et al. Direct SPD processing to achieve high- zT skutterudites[J]. *Acta Mater*, 2018, 159: 352-363.
- [8] RULLBRAVO M, MOURE A, FERNANDEZ J F, et al. Skutterudites as thermoelectric materials: Revisited[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(52): 41653-41667.
- [9] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 48(46): 8616-8639.
- [10] ISLAM S M K N, LI M, AYDEMIR U, et al. Giant enhancement of the figure-of-merit over a broad temperature range in nano-boron incorporated Cu_2Se [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 18409-18416.
- [11] POWELL A V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, DOI: 10.1063/1.5119345.
- [12] ZHANG J W, WU Z W, XIANG B, et al. Ultralow lattice thermal conductivity in SnTe by incorporating with InSb [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c03315.
- [13] ZHOU Z F, CHAI Y W, IKUTA Y, et al. Reduced thermal conductivity of $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions by a gradient composition layered microstructure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c02549.
- [14] HONG M, CHEN Z G, YANG L, et al. Achieving $zT > 2$

- in p-Type AgSbTe_{2-x}Se_x Alloys via exploring the extra light valence band and introducing dense stacking faults[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(9): 1702333.
- [15] OLVERA A A, MOROZ N A, SAHOO P, et al. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in Cu₂Se[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1668-1676.
- [16] SHUAI J, SUN Y, TAN X J, et al. Manipulating the Ge vacancies and Ge precipitates through Cr doping for realizing the high-performance GeTe thermoelectric material[J]. *Small*, 2020, DOI: [10.1002/smll.201906921](https://doi.org/10.1002/smll.201906921).
- [17] HONG M, WANG Y, FENG T L, et al. Strong phonon-phonon interactions securing extraordinary thermoelectric Ge_{1-x}Sb_xTe with Zn-alloying-induced band alignment[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(4): 1742-1748.
- [18] ROWE D M. Thermoelectrics handbook[J]. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, 2005, DOI: [10.1201/9781420038903](https://doi.org/10.1201/9781420038903).
- [19] HOLLOWAY J M, NORDSTROM D K, BOHLKE J K, et al. Ammonium in thermal waters of yellowstone national park: processes affecting speciation and isotope fractionation[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16): 4611-4636.
- [20] KAUR P, MADSEN G K H, BERA C. Thermoelectric figure of merit and thermal conductivity of type-I clathrate alloy nanowires[J]. *Mrs Communications*, 2019, 9(1): 70-374.
- [21] QIN D D, WU H J, CAI S T, et al. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ with In situ formed CoSi nanoprecipitates[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(42), DOI: [10.1002/aenm.201902435](https://doi.org/10.1002/aenm.201902435).
- [22] PASCHEN S, CARRILLO-CABRERA W, BENTIEN A, et al. Structural, transport, magnetic and thermal properties of Eu₈Ga₁₆Ge₃₀[J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(21): 214404.
- [23] SINGH D J. Theoretical and computational approaches for identifying and optimizing novel thermoelectric materials[J]. *Recent Trends Thermoelectr Mater Res*, 2001, 70: 125-177.
- [24] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials[J]. *Science*, 1996, 272: 1325-1328.
- [25] GHOSH S, VALIYAVEETIL S M, SHANKAR G, et al. Enhanced thermoelectric properties of In-filled Co₄Sb₁₂ with InSb nanoinclusions[J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 635-646.
- [26] ANNO H, MATSUBARA K, CAILLAT T, et al. Valence-band structure of the skutterudite compounds CoAs₃, CoSb₃ and RhSb₃ studied by x-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(16): DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/physRevB.62.10737>.
- [27] HERMANN R P, JIN R, SCHWEIKA W, et al. Einstein oscillators in thallium filled antimony skutterudites[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(13): 135505.
- [28] NOLAS G S, SLACK G A, MORELLI D T, et al. The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(8): 4002-4008.
- [29] 席丽丽, 杨炯, 史迅, 等. 填充方钴矿热电材料: 从单填到多填[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41: 706-728.
- XI L L, YANG J, SHI X, et al. Filled skutterudites: From single to multiple filling[J]. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2011, 41: 706-728.
- [30] CAILLAT T, BORSHCHEVSKY A, FLEURIAL J P. Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(8): 4442-4449.
- [31] ALLENO E, ZEHANI E, GABORIT M, et al. Mesosstructured thermoelectric Co_{1-y}M_ySb₃ (M = Ni, Pd) skutterudites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692: 676-686.
- [32] MI J L, ZHAO X B, ZHU T J, et al. Thermoelectric properties of skutterudites Fe_xNi_yCo_{1-x-y}Sb₃(x=y)[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 452(2): 225-229.
- [33] KONG L J, JIA X P, SUN H R, et al. Influence of the high pressure and high temperature synthesis on thermoelectric properties of Ni-doped skutterudite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 697: 257-261.
- [34] WAN S, QIU P F, HUANG X Y, et al. Synthesis and thermoelectric properties of charge-compensated S_yPd_xCo_{4-x}Sb₁₂ skutterudites[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 625-634.
- [35] ALLENO E, ZEHANI E, ROULEAU O. Metallurgical and thermoelectric properties in Co_{1-x}Pd_xSb₃ and Co_{1-x}Ni_xSb₃ revisited[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 572(36): 43-48.
- [36] LEI Y, GAO W S, ZHENG R, et al. Ultrafast synthesis of Te-Doped CoSb₃ with excellent thermoelectric properties[J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2019, 2(6): 4477-4485.
- [37] ZHANG Q, LI X H, KANG Y L, et al. High pressure synthesis of Te-doped CoSb₃ with enhanced thermoelectric performance[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2015, 26(1): 385-391.
- [38] LIANG T, SU X L, YAN Y G, et al. Panoramic approach for high-performance Te-Doped skutterudite[J]. *NPG Asia Mater*, 2017, 9(2), DOI: [10.1038/am.2017.1](https://doi.org/10.1038/am.2017.1).
- [39] SHAHEEN N, SHEN X, JAVED M S, et al. High-temperature thermoelectric properties of Ge-substituted p-type Nd-filled skutterudites[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, DOI: [10.1007/s11664-016-5079-z](https://doi.org/10.1007/s11664-016-5079-z).
- [40] MACKAY J, DYNYS F, HUDAK B M, et al. Co_xNi_{4-x}Sb_{12-y}Sn_y skutterudites: Processing and thermoelectric properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(13): 6117-6132.
- [41] FU L, JIANG Q, YANG J, et al. Enhancement of thermoelectric properties of Ce_{0.9}Fe_{3.75}Ni_{0.25}Sb₁₂ p-type skutterudite by tellurium addition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, DOI: [10.1039/C6TA06325J](https://doi.org/10.1039/C6TA06325J).
- [42] FU L, YANG J, JIANG Q, et al. Thermoelectric performance enhancement of CeFe₄Sb₁₂ p-type skutterudite by disorder on the Sb rings induced by te

- doping and nanopores[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(3): 1240-1244.
- [43] DIMITROV I K, MANLEY M E, SHAPIRO S M, et al. Einstein modes in the phonon density of states of the single-filled skutterudite $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. *Phys Rev B*, 2010, 1(8): 2821-2829.
- [44] SU X, HAN L, YAN Y, et al. Microstructure and thermoelectric properties of $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$ prepared by rapid solidification[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(8): 3536-3544.
- [45] JIANG Y P, JIA X P, MA H G. The thermoelectric properties of CoSb_3 compound doped with Te and Sn synthesized at different pressure[J]. *Modern Physics Letters B*, 2017, 31(28), DOI: [10.1142/S021798491750261X](https://doi.org/10.1142/S021798491750261X).
- [46] SUN H, JIA X, DENG L, et al. Impacts of both high pressure and Te-Se double-substituted skutterudite on the thermoelectric properties prepared by HTHP[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 615: 1056-1059.
- [47] DUAN B, ZHAI P, LIU L, et al. Effects of Se substitution on the thermoelectric performance of n-type $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{Se}_x$ skutterudites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(7): 1670-1673.
- [48] BO D, ZHAI P, XU C, et al. Thermoelectric performance of tellurium and sulfur double-substituted skutterudite materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(13): 4445-4452.
- [49] MALLIK R C, ANBALAGAN R, ROGL G, et al. Thermoelectric properties of $\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{12-x}\text{Te}_x$ skutterudites[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(18): 6698-6711.
- [50] XU C, DUAN B, DING S, et al. Thermoelectric properties of skutterudites $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{11.9-y}\text{Te}_y\text{Se}_{0.1}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(6): 2224-2228.
- [51] BOUHAFS C, CHITROUB M, SCHERRER H. Synthesis and thermoelectric characterizations of Pd and Se-doped skutterudite compound[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(2): 1264-1268.
- [52] IOANNIDOU A A, RULL M, MARTIN-GONZALEZ M, et al. Microwave synthesis and characterization of the series $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ high temperature thermoelectric materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(7): 2637-2643.
- [53] LIU Y, LI X, ZHANG Q, et al. High pressure synthesis of p-type Fe-substituted CoSb_3 skutterudites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(6): 6433-6437.
- [54] JEITSCHKOW, FOECKER A J, PASCHKE D, et al. Crystal structure and properties of some filled and unfilled skutterudites: $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{NdFe}_4\text{As}_{12}$, $\text{Eu}_{0.54}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_3$, CoP_3 and NiP_3 [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2015, 626(5): 1112-1120.
- [55] KEPPENS V, MANDRUS D, SALES B C, et al. Localized vibrational modes in metallic solids[J]. *Nature*, 1998, 395(6705): 876-878.
- [56] LI J, DUAN B, YANG H J, et al. Thermoelectric properties of electronegatively filled $\text{S}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 90(26): 8079-8085.
- [57] LI W, MINGO N. Ultralow lattice thermal conductivity of the fully filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ due to the flat avoided-crossing filler modes[J]. *Phys Rev B*, 2015, 91(14): 95-98.
- [58] SHI X, BAI S, XI L, et al. Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26: 1745-1754.
- [59] CHEN L D. Recent advances in filled skutterudite systems[C]//International Conference on Thermoelectrics. [S.l.]: IEEE, 2002, DOI: [10.1109/ICT.2002.1190261](https://doi.org/10.1109/ICT.2002.1190261).
- [60] SHI X, KONG H, LI C P, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(18): 407-253.
- [61] YANG J, ZHANG W, BAI S Q, et al. Dual-frequency resonant phonon scattering in $\text{Ba}_x\text{R}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (R=La, Ce, and Sr)[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(19), DOI: [10.1063/1.2737422](https://doi.org/10.1063/1.2737422).
- [62] LU Q M, ZHANG J X, ZHANG X, et al. Effects of double filling of La and Ce on thermoelectric properties of $\text{Ce}_m\text{La}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ compounds by spark plasma sintering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(10), DOI: [10.1063/1.2135887](https://doi.org/10.1063/1.2135887).
- [63] TIAN Y F, SIRUSI A A, BALLIKAYA S, et al. Charge-carrier behavior in Ba-, Sr- and Yb-filled CoSb_3 : NMR and transport studies[J]. *Physical Review B*, 2019, DOI: [10.1103/PhysRevB.99.125109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.125109).
- [64] QIU P, XUN S, QIU Y, et al. Enhancement of thermoelectric performance in slightly charge-compensated $\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(6): 1745.
- [65] KIM J, OHISHI Y, MUTA H, et al. Enhanced thermoelectric properties of Ga and Ce double-filled p-type skutterudites[J]. *Materials Transactions*, 2019, 60(6): 1078-1082.
- [66] LI X H, KANG Y L, CHEN C, et al. Thermoelectric properties of high pressure synthesized lithium and calcium double-filled CoSb_3 [J]. *AIP Advances*, 2017, DOI: [10.1063/1.4974501](https://doi.org/10.1063/1.4974501).
- [67] SALVADOR J R, YANG J, WANG H, et al. Double-filled skutterudites of the type $\text{Yb}_x\text{Ca}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$: Synthesis and properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, DOI: [10.1063/1.3296186](https://doi.org/10.1063/1.3296186).
- [68] BAI S Q, HUANG X Y, CHEN L D, et al. Thermoelectric properties of n-type $\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (M=Yb, Ba) double-filled skutterudites[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2010, 100(4): 1109-1114.
- [69] ZHAO W, WEI P, ZHANG Q, et al. Enhanced thermoelectric performance in barium and indium double-filled skutterudite bulk materials via orbital hybridization induced by indium filler[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(10): 3713-20.
- [70] NOVIKOV S V, BURKOV A T, TANG X, et al. Thermoelectric properties of melt-spun and crystalline

- In_{0.2}Ce_{0.1}Co₄Sb_{12.3} ribbons[J]. *Materials Today-Proceedings*, 2019, 8: 713-717.
- [71] BASHIR M B A, SABRI M F M, SAID S M, et al. Enhancement of thermoelectric properties of Co₄Sb₁₂ skutterudite by Al and La double filling[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020: 284.
- [72] GUO L, WANG G, PENG K, et al. Melt spinning synthesis of p-type skutterudites: Drastically speed up the process of high performance thermoelectrics[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 116: 26-30.
- [73] JEON B J, SHIN D K, KIM I H. Synthesis and thermoelectric properties of La_{1-z}Yb_zFe_{4-x}Ni_xSb₁₂ skutterudites[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 44(3): 1-7.
- [74] SHIN D K, KIM I H, JANG K W, et al. Charge transport and thermoelectric properties of double-filled Nd_{1-z}Yb_zFe_{4-x}Co_xSb₁₂ skutterudites[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, 68(7): 875-882.
- [75] SONG K M, SHIN D K, JANG K W, et al. Synthesis and thermoelectric properties of Ce_{1-z}Pr_zFe_{4-x}Co_xSb₁₂ skutterudites[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, DOI: 10.3938/jkps.67.1597.
- [76] SONG K M, SHIN D K, KIM I H. Thermoelectric properties of p-Type La_{1-z}Pr_zFe_{4-x}Co_xSb₁₂ skutterudites[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(3): 1227-1233.
- [77] JOO G S, SHIN D K, KIM I H. Synthesis and thermoelectric properties of p-type double-filled Ce_{1-z}Yb_zFe_{4-x}Co_xSb₁₂ skutterudites[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(3): 1251-1256.
- [78] SHI X, YANG J J, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(5): 2842-2842.
- [79] ROGL G, GRYSIV A, ROGL P, et al. n-Type skutterudites (R, Ba, Yb)_zCo₄Sb₁₂ (R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching ZT approximate to 2.0[J]. *Acta Materialia*, 2014, 63: 30-43.
- [80] KUMAR M, RANI S J, SINGH Y, et al. Tuning the thermoelectric material's parameter: A comprehensive review[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(6): 3636-3646.
- [81] SANTOS R, YAMINI S A, DOU S X, et al. Recent progress in magnesium-based thermoelectric materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3328-3341.
- [82] KHAN A U, KOBAYASHI K, TANG D M, et al. Nano-micro-porous skutterudites with 100% enhancement in ZT for high performance thermoelectricity[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 152-159.
- [83] ZHENG ZH, WEI M, LI F, et al. Improvement of power factor of CoSb₃ thermoelectric thin films via micro-structure optimization[J]. *Coatings*, 2017, 7(11): 205.
- [84] WU Z H, MU E, CHE Z X, et al. Nanoporous (001)-oriented Bi₂Te₃ nanoplate film for improved thermoelectric performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154239.
- [85] LIANG G X, ZHENG Z H, LI F, et al. Nano structure Ti-doped skutterudite CoSb₃ thin films through layer inter-diffusion for enhanced thermoelectric properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(5): 4842-4849.
- [86] ZHENG Z H, LI F, LI F, et al. Thermoelectric properties of co-sputtered CoSb₃ thin films as a function of stoichiometry[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 632: 88-92.
- [87] ZHENG Z H, LI F, LUO J T, et al. Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of nano-sized CoSb₃ thin films prefabricating by co-sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 958-962.
- [88] DANIEL M V, HAMMERSCHMIDT L, SCHMIDT C, et al. Structural and thermoelectric properties of FeSb₃ skutterudite thin films[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(8), DOI: 10.1103/PhysRevB.91.085410.
- [89] DANIEL M V, LINDORF M, ALBRECHT M. Thermoelectric properties of skutterudite CoSb₃ thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(12): 1665.
- [90] LONSKY M, HEINZ S, DANIEL M V, et al. Electronic transport in thermoelectric Yb₂Co₄Sb₁₂ skutterudite thin films studied by resistance noise spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(14): 433-448.