

Fe 对 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物结构和热电传输性质的影响

唐新峰[†] 陈立东 後藤 孝 平井 敏雄

(日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577)

袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2000 年 4 月 21 日收到, 2000 年 7 月 14 日收到修改稿)

用熔融法合成了单相填充式 skutterudite 化合物 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x=0-3.0$, $y=0-0.74$). 对 Ce 的填充范围, 置换 Fe 原子对化合物的结构及热电传输特性的影响进行了研究. Ce 的填充分数随 Fe 含量的增加而线性增加, 当 Fe 含量大约为 3 时, Ce 的填充分数达到 0.74. 晶格常量 a 随 Fe 含量的增加而增加, Ce 的填充使晶格常量进一步增加. 当 Ce 填充分数达到饱和状态时, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物表现为 p 型传导. 霍尔系数 R_H 随 Fe 含量的增加而降低. 空穴浓度 p 和电导率 σ 随 Fe 含量的增加而增加. 泽贝克系数 α 随 Fe 含量的增加而降低. 当 Fe/Co 比大约为 1.5/2.5 时, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的晶格热导率 (κ_l) 达到最小值.

关键词: 填充式 skutterudite 化合物, 晶体结构, 热电传输性质

PACC: 6166, 7215, 6590

1 引 言

热电材料的性能指数 Z 一般由下式表示^[1]:

$$Z = \alpha^2 \sigma / (\kappa_c + \kappa_l) \propto m^{*3/2} \mu / \kappa_l,$$

其中 α 是材料的泽贝克系数, σ 是电导率, κ_c 和 κ_l 分别是热导率的载流子成分和晶格成分, m^* 是载流子的有效质量, μ 是载流子的迁移率. 为提高热电材料的性能指数, 过去的研究主要是通过载流子浓度的最佳化来提高输出因子 P ($P = \alpha^2 \sigma$) 和微细组织的控制及复合化来降低热导率^[2-4]. 新型热电材料的研究和开发所遵循的基本原则是必须使材料具有很小的晶格热导率同时具有大的载流子迁移率. 传统的热电材料很难同时满足上述两个条件, 因此迄今为止它们的热电性能指数仍然比较低^[5,6]. 最近, 电子晶体-声子玻璃的概念, 即材料具有晶体的高电导率, 同时又像玻璃一样具有大的声子散射的材料设计思想被引入热电材料的研究^[7]. 填充式 skutterudite 化合物表现出电子晶体-声子玻璃的热电传输行为, 因此, 近年来作为一种新型高性能热

电材料引起人们的极大兴趣^[8-14]. skutterudite 化合物 (其代表为 $CoSb_3$) 属于空间群为 $Im\bar{3}$ 的结晶系, 单位晶胞内含有 8 个 Co 原子, 24 个 Sb 原子. 填充式 skutterudite 化合物是在 skutterudite 结构中的 Sb 原子组成的 20 面体空洞中填充有金属原子的化合物. 其晶体结构及填充原子的坐标环境如图 1 所示^[15]. 这类化合物不仅具有大的载流子迁移率, 高的电导率和较大的泽贝克系数, 同时由于填充原子在晶格中的扰动而使晶格热导率大幅度降低^[9,12,13].

然而, 理论计算表明, 在 $CoSb_3$ 化合物中, 金属原子的填充量非常有限, 例如 Ce 原子在 Sb 组成的 20 面体空洞中的最大填充量仅约 0.08^[2]. 若 Co^{3+} 原子位置部分被 Fe^{2+} 置换将可增加 Ce 原子的填充量, 为保持电价平衡和化合物的稳定, 也必须在空洞上填充一定量的阳离子金属. 但 Ce 的填充量及 Fe 含量的关系尚不清楚. 此外, Fe 的置换在晶体中引入新的空穴, 使空穴浓度和电导率增加, 同时使泽贝克系数降低, Fe 的置换固溶体也使热导率下降^[16,17]. 然而关于填充 Ce 原子后, Fe 对 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的结构及 Ce 填充量的影

[†] 联系人, Tel 0081-22-215-2106, Fax 0081-22-215-2107, E-mail: txf@imr.tohoku.ac.jp

响, Fe 含量对 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的载流子行为、电传输特性、热性能等影响的系统研究尚未见报道. 因此, 本文中以 Ce 为填充原子, 系统地研究了

Fe 的含量对 Ce 填充量及填充式 skutterudite 化合物结构的影响, 同时优化 Fe 的组成, 以期达到热电传输特性的最佳化.

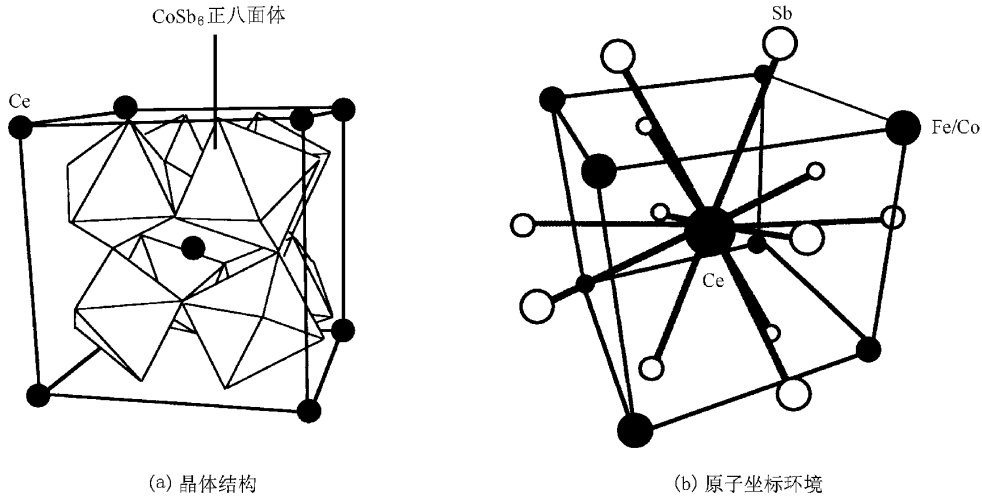


图1 填充式 skutterudite 化合物 $CeFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的晶体结构(a)和原子坐标环境(b)

2 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的制备和特性评价方法

2.1 试样制备

起始原料使用高纯度切削状稀土金属 Ce (99.9%), 块状 Fe (99.99%), Co (99.96%) 和 Sb (99.9999%). 上述金属元素按 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x = 0-3.0$, $y = 0-1.0$) 称重后置入内壁沉积碳化膜的石英管中, 石英管在 10^{-3} Pa 真空条件下密封并置入熔融炉, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 1100°C (由于 Ce 与 Sb 之间的剧烈放热反应, 因此缓慢加热非常重要), 熔融 30h 后将熔体在水浴中快速冷却. 为得到充分反应的填充式 skutterudite 化合物, 将冷却得到的块体材料粉碎压实后再次封入石英管中, 加热至 700°C 进行扩散反应, 反应时间为 168h. 反应后的产物再次被粉碎后用 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 的混合酸清洗, 以除去少量不纯物相 Sb 或 $Fe_xCo_{1-x}Sb_2$. 以酸洗得到的单相化合物粉末 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 为原料, 用等离子体活化烧结法 (Sodic Co. Ltd: PAS-V-K) 于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 600°C 和 900s, 得到的烧结体的相对密度约为 98%.

2.2 特性评价方法

试样的相组成用粉末 X 射线衍射方法 (理学:

RAD-C, $\text{CuK}\alpha$) 确定, 晶格常量 a 用高角度 ($2\theta = 70^\circ-135^\circ$) X 射线衍射结果, 根据 $a(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ 作图外推得到. 试样的组成用诱导耦合等离子体发光分光 (ICPES) 分析方法确定. 霍尔系数 R_H 用 van der Pauw 技术测定, 施加电流为 100mA, 外加磁场为 0.5028T, 载流子浓度根据实测的霍尔系数用 $p = 1/R_{He}$ 计算得到, 其中 p 和 e 分别是载流子浓度和电子电量. 电导率 σ 用标准四端子法在 Ar 气氛下测定. 在 5—10K 的温差 (ΔT) 下, 测定试样的温差热电势 ΔE , 泽贝克系数 α 根据 $\Delta E - \Delta T$ 作图得到的斜率确定. 试样的比热容 C_p 和扩散系数 λ 用激光微扰法 (真空理工: TC-7000 型) 于真空下测定. 热导率 κ 根据实测的比热容 C_p , 扩散系数 λ 及密度 d , 用 $\kappa = C_p\lambda d$ 计算得到.

3 结果与讨论

3.1 Fe 含量对 Ce 填充分数及晶体结构的影响

图 2 为 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物中 Ce 的最大填充分数 y 和 Fe 含量 x 的关系. 为了比较, 图 2 中也示出了 Ce 的理论最大填充分数 y 与 Fe 含量 x 的关系 (虚线所示^[10]). 从图 2 中可以看出, Ce 在 Sb 的 20 面体空洞的最大填充分数随 Fe 含量的增加而线性增加. 对于不含 Fe 的 CoSb_3 , Ce 的最大填充分

数仅为 0.08,而在单胞中 Fe 含量为 3 的 Fe_3CoSb_{12} 化合物中, Ce 的填充分数达 0.74. 本研所得到的 Ce 的填充量和理论计算的最大填充分数很好地一致.

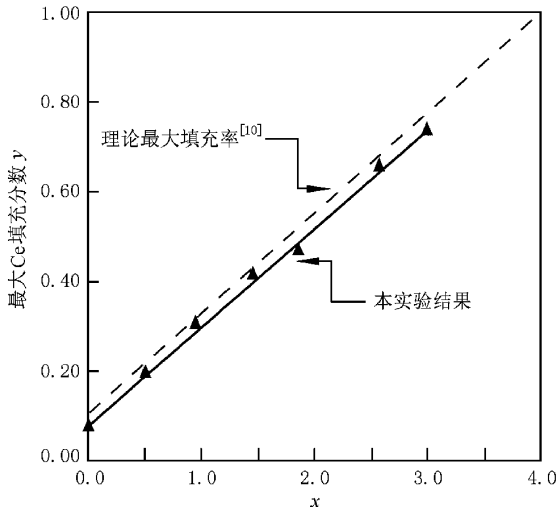


图 2 Ce 最大填充分数 y 与 Fe 含量 x 的关系

图 3 为 Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格常量 a 与 Fe 含量 x 的关系. 作为比较, $CoSb_3$ 和 $CeFe_4Sb_{12}$ 的晶格常量也表示在图 3 中. 从图 3 中可以看出, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 立方晶格的晶格常量随 Fe 含量的增加而线性增加, 且其变化趋势与文献值(即 $CeFe_4Sb_{12}$ 的晶格常量)很好地符合. Fe 的置换使晶胞变大起因于 Fe^{2+} 的离子半径

(0.074 nm) 大于 Co^{3+} 的离子半径(0.063 nm). 另外, Ce 的填充进一步使晶胞变大, 例如, 相对于 $CoSb_3$, 0.08 的 Ce 填充量(即 $Ce_{0.08}Co_4Sb_{12}$)使晶格常量从 9.0035 增至 9.0045 nm. 随 Ce 填充量的增加晶格常量进一步增加.

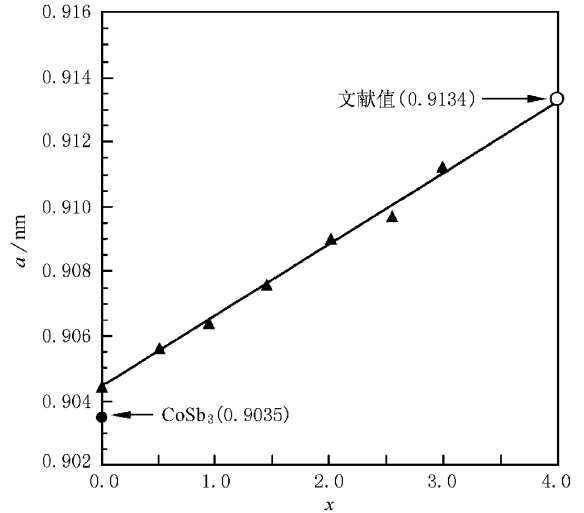


图 3 Ce 填充量达到饱和时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格常量 a 与 Fe 含量 x 的关系

3.2 Fe 含量对电传输特性的影响

表 1 所示为 Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的名义组成, 实际组成及室温下的霍尔系数 R_H 和载流子浓度 p . 所有试样的

表 1 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的名义组成、分析组成及某些室温特性

试样编号 No.	名义组成 x y		分析组成	霍尔系数 R_H/cm^3C	载流子浓度 p/m^{-3}
1	3.0	1.0	$Ce_{0.74}Fe_{2.98}Co_{1.02}Sb_{12}$	2.33×10^{-2}	2.68×10^{26}
2	2.5	1.0	$Ce_{0.67}Fe_{2.55}Co_{1.45}Sb_{12}$	3.51×10^{-2}	1.78×10^{26}
3	2.0	1.0	$Ce_{0.60}Fe_{2.02}Co_{1.98}Sb_{12}$	4.81×10^{-2}	1.30×10^{26}
4	1.5	1.0	$Ce_{0.46}Fe_{1.45}Co_{2.56}Sb_{12}$	9.21×10^{-2}	6.78×10^{25}
5	1.0	1.0	$Ce_{0.35}Fe_{0.94}Co_{3.06}Sb_{12}$	2.57×10^{-1}	2.43×10^{25}
6	0.5	1.0	$Ce_{0.23}Fe_{0.51}Co_{3.49}Sb_{12}$	—	—
7	0.0	1.0	$Ce_{0.08}Fe_{4.0}Sb_{12}$	—	—

霍尔系数都为正值, 因此 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 表现 p 型传导. 空穴浓度随 Fe 含量增加而增加, 当 Fe 含量从 0.94 增加到 2.98 时空穴浓度从 2.43×10^{25} 增加到 $2.68 \times 10^{26} m^{-3}$. 能带理论计算表明, 在 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物中, Co 和 Fe 通常分别表现为 3+ 价和 2+ 价, Ce 呈现 3+ 价. 当 Co 的位置被 Fe 置换后, 使价带上电子不足, 产生新的空穴. 且空

穴浓度随 Fe 含量增加而增加, 因此, 作为控制掺杂水平或载流子浓度的手段之一, 可以通过在 Co 的位置用 Fe 置换即通过改变 Fe/Co 比来实现. 另外, Co 的位置被 Fe 置换后, 为保持在 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的电价平衡, 必须掺杂一定数量的阳离子金属(如 Ce^{3+}), 前述的 Ce 填充分数随 Fe 含量增加而增加也起因于此.

图 4 为 Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的电导率 σ 与 Fe 含量 x 及温度 T 的关系. 由图 4 可见, 随 Fe 含量增加电导率增加. 当 Fe 含量从 0.94 增至 2.98 时, 室温下电导率从 1.24×10^4 增至 $1.29 \times 10^5 S \cdot m^{-1}$ (增加一个数量级). 电导率随 Fe 含量的变化规律与载流子浓度随 Fe 含量增加而增加的变化趋势是对应的. 当 Fe 含量较高时, 电导率与温度的依赖关系较弱, 几乎不随温度而变化, 表现出较强的金属性. 而当 Fe 含量较低时, 电导率的温度依赖性变强, 尤其是在高温时, 随温度的增加而增加. 例如, 对 $Ce_{0.35}Fe_{0.94}Co_{3.06}Sb_{12}$ 试样, 当温度从 300K 上升至 800K 时, 电导率从 1.24×10^4 增至 $2.28 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$. 即对于 Fe 含量较低而 Ce 填充量达到饱和状态的 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物, 其导电特性在高温下表现出本征半导体特征.

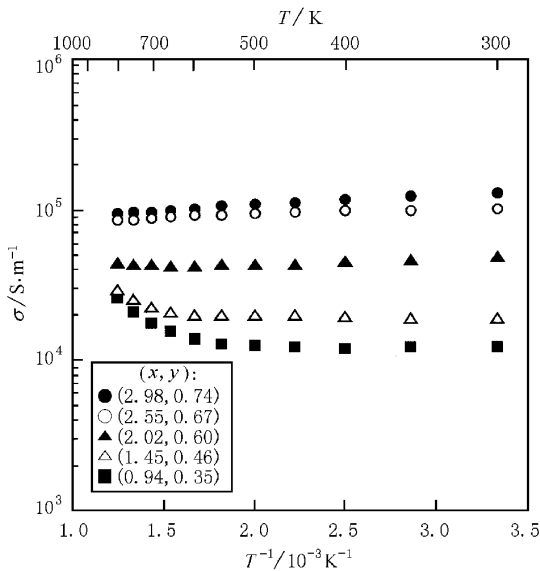


图 4 Ce 填充量达到饱和时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 与 Fe 含量 x 及温度 T 的关系

图 5 为 Fe 含量 x 及温度 T 对 Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的泽贝克系数 α 的影响. 对所有试样, 其泽贝克系数随温度升高而增加, 并在一定温度达到最大值, 泽贝克系数的峰值温度随 Fe 含量增加向高温方向移动. 此外, 随 Fe 含量的降低 (即 Co 含量的增加) 泽贝克系数增加. Morelli 等^[11]曾预测在 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物中, 调节 Co 的含量可控制载流子浓度并增加泽贝克系数. 本研 究所得到的泽贝克系数随 Fe 含量的变化规律与载流子浓度的变化趋势相对应, 并与 Morelli 等的预测很好地符合.

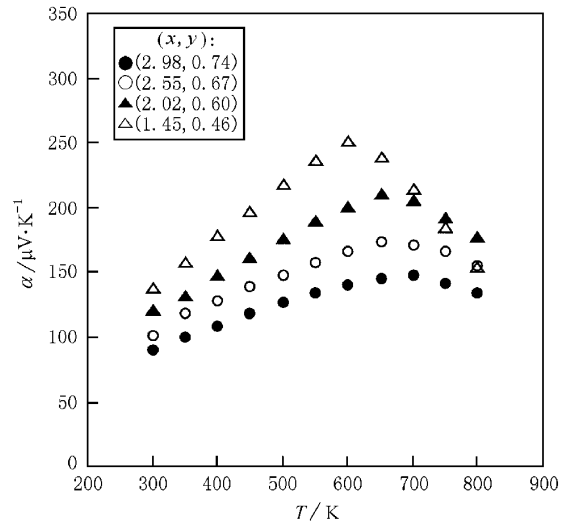


图 5 Ce 填充量达到饱和时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物泽贝克系数 α 与 Fe 含量 x 及温度 T 的关系

3.3 Fe 含量对热传输特性的影响

为讨论 Fe 含量对声子散射及晶格热导率的影响, 我们用 Wiedemann-Franz 定律, 即 $\kappa_c = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度) 估算了热导率的载流子成份, 洛伦兹常量使用文献值 $2 \times 10^{-8} V^2/K^2$ ^[9], 电导率用实测数据. Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_1 从实测的热导率 κ 中减去热导率的载流子成分 κ_c 而得到. 图 6 为 Ce 填充量达到最大值时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_1 和 Fe 含量及温度的关系. 所有试样, κ_1 都随温度的升高而降低, 大约在 600—700K 时, κ_1 达到最低值, 即在此温度范围内, 声子对晶格散射作用最强. 温度进一步升高, 由于光子参与热传导, 热导率增大. 图 7 所示是室温下 Fe 含量对晶格热导率 κ_1 的影响, 从图 7 可以看出, 在富 Co 组成侧, κ_1 随 Fe 含量增加而降低, 而在富 Fe 组成侧, κ_1 随 Fe 含量增加而增加. 当 Fe/Co 比大约为 1.5/2.5 时, κ_1 达到最小值. 高温下 Fe 含量对 κ_1 的影响也有类似的趋势. 即对于 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物, 存在一个使晶格热导率 κ_1 达到最小值的最佳 Fe/Co 比. Uher 等^[14]在 (3—300) K 温度范围内测量了 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_1 , 他们发现当 Fe/Co 比大约为 2.5/1.5 时, κ_1 达到最小值. 关于 Fe 原子对晶格热导率的影响, Chen 等^[10]认为, 由于 Fe 的置换, 在 skutterudite 晶体结构中引入质量和应变的波动, 尽

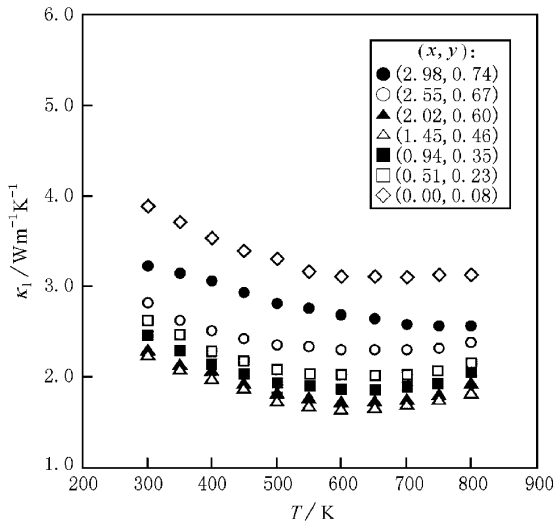


图 6 Ce 填充量达到饱和时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率 κ_l 与 Fe 含量 x 及温度 T 的关系

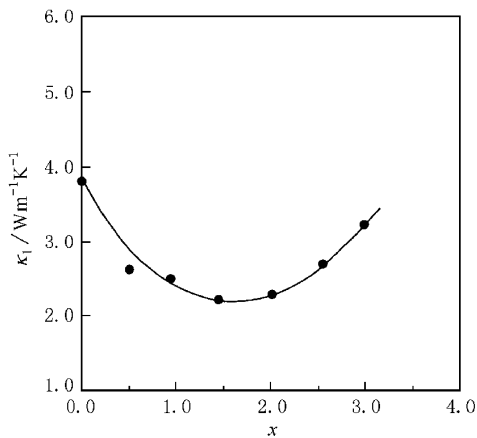


图 7 Ce 填充量达到饱和时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物室温晶格热导率 κ_l 与 Fe 含量 x 的关系

管这一波动只有 5%, 但质量和应变波动能有效地阻碍声子传输, 从而降低热导率. 然而, Meisner

等^[18]认为, Fe 与 Co 的相互置换应该引入较小的声子散射, 因为 Fe 和 Co 具有近似的原子量和原子尺寸. 他们指出, 部分填充的 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物可以看作是 $CeFe_4Sb_{12}$ 和 $\square Co_4Sb_{12}$ (\square 是空位) 的固溶体, 因此热导率的降低是由于点缺陷(空位)散射而引起的, 基于这样的考虑, 应在 Fe/Co 比大约为 2.0/2.0 时, κ_l 达到最小值.

4 结 论

本研究用熔融法合成了单相填充式 skutterudite 化合物 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($x = 0-3.0$, $y = 0-0.74$). 对 Ce 的填充范围, 置换原子 Fe 对化合物的结构及热电传输特性的影响进行了研究, 得到以下几点结论.

1. Ce 在 Sb 组成的 20 面体空洞中的最大填充分数随 Fe 含量的增加而线性增加, 当 Fe 含量大约为 3 时, Ce 的填充分数达到 0.74. 本研究得到的最大 Ce 的填充分数与理论计算的最大填充分数很符合. 填充化合物的晶格常量随 Fe 含量的增加而增加, Ce 的填充使晶格常量进一步增加.

2. Ce 达到饱和填充分数时 $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物表现为 p 型传导, 霍尔系数随 Fe 含量的增加而降低, 空穴浓度和电导率随 Fe 含量的增加而增加, 泽贝克斯系数随 Fe 含量的增加而降低, 泽贝克斯系数的峰值温度随 Fe 含量的增加向高温方向移动. 当 Fe/Co 比大约为 1.5/2.5 时, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的晶格热导率达到最小值, 同时具有较好的电传输特性.

作为本研究的继续, 基于以上研究结果, 我们将 Fe/Co 比固定在 1.5/2.5, 改变 Ce 的填充分数, 系统地研究了 Ce 的填充分数对 $Ce_yFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 的热电传输特性的影响, 其结果见文献 [19].

[1] D. T. Morelli, G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3777.
 [2] J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, In Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1997), p. 1-11.
 [3] H. Anno, H. Tashiro, H. Kaneko, K. Matsubara, In Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1998), p. 326-329.
 [4] S. Katsuyama, *J. Jpn. Soc. Powd. and Powd. Metallurgy*, **46**(1999), 219.

[5] A. Isao Nishida, *Materia. Japan*, **36**(1996), 943.
 [6] A. Isao Nishida, *Materia. Japan*, **36**(1997), 958.
 [7] G. L. Bennett, CRC handbook of Thermoelectrics, ed. by D. M. Rowe (CRC Press, New York, 1995).
 [8] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272**(1996), 1325.
 [9] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 15081.

- [10] B. X. Chen , J. H. Xu , C. Uher , D. T. Morelli , G. P. Merisner , J. P. Fleurial , T. Caillat , A. Borshchevsky , *Phys. Rev.* , **B55** (1997) , 1476 .
- [11] D. T. Morelli , G. P. Meisner , B. X. Chen , S. Q. Hu , C. Uher , *Phys. Rev.* , **B56** (1997) , 7376 .
- [12] G. S. Nolas , J. L. Cohn , G. A. Slack , *Phys. Rev.* , **B58** (1998) , 164 .
- [13] B. C. Chakoumakos , B. C. Sales , D. Mandrus , V. Keppens , *Acta Cryst.* , **B55** (1999) , 341 .
- [14] C. Uher , S. Q. Hu , J. H. Yang , In Proc. 17th Inter. Conf. on Thermoelectrics , IEEE , (1998) , p. 306—309 .
- [15] H. Takizawa , K. Miura , M. Ito , T. Suzuki , T. Endo , *J. Alloys and Compounds* , **282** (1999) , 79 .
- [16] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , R. Z. Yuan , *Acta Physica Sinica* , **49** (2000) , 1120 (in Chinese] 唐新峰等 , *物理学报* , **49** (2000) , 1120] .
- [17] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , R. Z. Ruan , *Science in China* , **43** (2000) , 306 .
- [18] G. P. Meisner , D. T. Morelli , S. Q. Hu , J. H. Yang , C. Uher , *Phys. Rev. Lett.* , **80** (1998) , 3551 .
- [19] X. F. Tang , L. D. Chen , T. Goto , T. Hirai , R. Z. Yuan , *Acta Physica Sinica* **49** (2000) 2460 (in Chinese] 唐新峰等 , *物理学报* **49** (2000) 2460] .

EFFECT OF Fe CONTENT ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE THERMOELECTRIC TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$

TANG XIN-FENG CHEN LI-DONG GOTO TAKASHI HIRAI TOSHIO
(Institute for Materials Research , Tohoku University , Sendai 980-8577 , Japan)

YUAN RUN-ZHANG

(State Key Laboratory for Advanced Technology of Materials Compositization , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 21 April 2000 ; revised manuscript received 14 July 2000)

ABSTRACT

Single-phase filled skutterudite compounds $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0—3.0$, $y = 0—0.74$) , were synthesized by a melting method. Effect of Fe content on Ce filling fraction , the crystal structure and the thermoelectric transport properties of $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ saturated by Ce were investigated. Ce filling fraction increased linearly with increasing Fe content. The lattice constants a of $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ increased with increasing Fe content and Ce filling fraction. All samples showed p-type conduction. Hall coefficient R_H decreased with increasing Fe content. Hole concentration p and electrical conductivity σ increased with increasing Fe content. Seebeck coefficient α decreased with increasing Fe content. While Fe/Co ratio was about 1.5/2.5 , the lattice thermal conductivity (κ_l) reached the minimum values.

Keywords : filled skutterudite compounds , crystal structure , thermoelectric properties

PACC : 6166 , 7215 , 6590