

n 型 $Ba_y Ni_x Co_{4-x} Sb_{12}$ 化合物的热电性能*

唐新峰¹⁾ 陈立东²⁾ 後藤孝³⁾ 平井敏雄³⁾ 袁润章¹⁾

¹⁾ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

²⁾ 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)

³⁾ 日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577, 日本)

(2002 年 5 月 14 日收到, 2002 年 7 月 4 日收到修改稿)

系统地研究了 Ba 填充分数及 Ni 含量对 n 型 $Ba_y Ni_x Co_{4-x} Sb_{12}$ ($x = 0-0.1$, $y = 0-0.4$) 化合物热性能及电性能的影响规律. n 型 $Ba_y Ni_x Co_{4-x} Sb_{12}$ 的热导率随 Ba 填充分数的增加而显著下降, 当 Ba 填充分数为 0.3 时, 热导率随 Ni 含量的增加而降低, 在 $x = 0.05$ 时, 热导率达到最小值. 晶格热导率随 Ni 含量的增加单调降低. 电子浓度和电导率随 Ba 填充分数及 Ni 含量的增加而增加, 塞贝克系数则随 Ba 填充分数及 Ni 含量的增加而减小. 对于 $Ba_{0.3} Ni_{0.05} Co_{3.95} Sb_{12}$ 试样, 得到了 1.2 最大无量纲热电性能指数 ZT .

关键词: n 型方钴矿, 填充, 置换, 热电性能

PACC: 7215, 6590, 6166

1. 引言

对于热电材料的实用化而言, 需要同时获得具有高热电性能指数的 p 型和 n 型半导体热电转换材料^[1]. 近年来, $CoSb_3$ 基填充式方钴矿化合物 $M_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ ($M = Ce, La, Yb$ 等) 由于具有较大的热电输出因子 P ($P = \alpha^2 \sigma$) 和较小的晶格热导率, 因而作为一种新型中温高性能热电材料引起了人们的极大关注^[2-20]. 人们对 p 型填充式方钴矿化合物进行了大量研究, 并得到了 1.1 的最高热电性能指数^[4, 14, 18]. 然而, 对 n 型填充式方钴矿化合物的研究和报道则较少. 在我们最近的工作中^[21-23] 合成了以 Ba 作为填充原子的系列 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物, 对该化合物的结构及 Ba 填充极限的研究结果表明, 在没有任何电荷补偿的情况下, Ba 在 Sb 的 20 面体空洞中的最大填充分数达到 0.44. 虽然这些化合物较未填充化合物来说显示较低的热导率, 但与以 Ce, La, Yb 为填充原子^[3, 4, 6, 24, 25] 及以 Tl, Sn^[26-28] 等为置换原子的化合物相比其晶格热导率仍然较大. 为进一步减小晶格热导率, 我们在 Co 原子位置用 Ni 置换, 期望 Ni 原子能在结构中提供更多的声子散射并调整

载流子的特性, 以期获得具有更高热电性能指数的热电材料. 本文系统地研究了 Ba 的填充及 Ni 的置换对化合物热性能及电性能的影响规律, 并对 n 型方钴矿化合物的组成和性能进行了优化.

2. 实验

起始原料为高纯金属 Ba(99.99%, 块状), Sb(99.9999%, 粉末), Ni(99.9%, 粉末) 和 Co(99.99%, 粉末). 由于 Ba 与 Sb 和 Co 之间的高放热反应, 因此, 用高纯金属元素直接进行反应难以合成填充式方钴矿化合物 $Ba_y Ni_x Co_{4-x} Sb_{12}$, 本工作采用两步固相反应法合成. 第一步, 以 Sb 和 Ba 为起始原料, 于 903K 反应 96h 合成 $Sb_3 Ba$; 同时, 以 Ni, Co 和 Sb 作为起始原料, 在 Ar 气氛下, 于 973K 反应 72h 合成 $Ni_x Co_{1-x} Sb_2$. 第二步, 以以上合成得到的 $Sb_3 Ba$, $Ni_x Co_{1-x} Sb_2$ 及 Sb 为起始原料, 按 Ba:(Ni+Co):Sb = y:4:12 摩尔比进行配料, 在 973K 反应 72h. 以反应后得到的单相化合物粉末 $Ba_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ 为原料, 用等离子体活化烧结法(Sodic Co. Ltd: PAS-V-K) 烧结得到相对密度约 97% - 98% 的烧结体. 试样的相组成用粉末 x 射线衍射方法(理学: RAD-C,

* 国家教育部优秀青年教师基金、国家高技术研究发展计划和日本文部省青年奖励基金(批准号: 12750591)资助的课题.

CuK α) 确定, 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, 载流子浓度根据实测的霍尔系数用 $p = 1/R_H e$ 计算得到, 这里 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 0—10K 的温差 ΔT 下, 测定试样的温差热电势 ΔE , 赛贝克系数 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. Ba 填充分数的影响

表 1 所示为 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的实际组成、以及室温下的霍尔系数 R_H 和载流子浓度 n . 当 Ba 填充分数 y 大于 0.1 时, 霍尔系数为负值, 因此, $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物表现为 n 型传导. n 型 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电子浓度随 Ba 填充分数的增加而增加, 当 Ba 填充分数从 0.23 增加至 0.35 时, 电子浓度从 9.07×10^{25} 增加到 $1.25 \times 10^{27} m^{-3}$. 图 1 所示为 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电导率 σ 与 Ba 填充分数及温度的关系. 随 Ba 填充分数的增加电导率增大, 特别是在室温时, 当 Ba 填充分数从 0.23 增加到 0.35 时, 电导率从 8.5×10^4 增大到 $19.3 \times 10^4 Sm^{-1}$. 一般而言, 严格化学计量时 $Co_4 Sb_{12}$ 化合物表现为电中性, 当 Co 欠缺时, 表现为 p 型传导, 而当一个 Ba^{2+} 在 $Co_4 Sb_{12}$ 的 Sb 正 20 面体空洞中填充时作为施主向结构中提供 2 个电子, 因此, Ba 的填充使 $Co_4 Sb_{12}$ 化合物从空穴传导向电子传导转变, 且随 Ba 填充分数的增加 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电子浓度和电导率增大. 另外, 从图中可以看出, $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电导率与温度的依赖关系随 Ba 填充量的不同而异, Ba 填充分数较低的 $Ba_{0.23} Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电导率随温度的增加而上升, 在 300—900K 的温度范围内, 其电导率从 3.1×10^4 增大到 $8.5 \times 10^4 Sm^{-1}$, 表现出本征半导体的传导特征.

随 Ba 填充分数增加, 电导率与温度的依赖关系变弱, Ba 填充分数为 0.35 的 $Ba_{0.35} Co_4 Sb_{12}$ 化合物的电导率随温度的增加而降低, 表现为金属的传导

特征.

表 1 n 型 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物的组成和某些室温特性

组 成	霍尔系数 $R_H/cm^3 C^{-1}$	载流子浓度 N_n/m^{-3}
1: $Ba_{0.23} Co_4 Sb_{12}$	-6.44×10^{-2}	9.07×10^{25}
2: $Ba_{0.30} Co_4 Sb_{12}$	-8.16×10^{-3}	7.60×10^{26}
3: $Ba_{0.35} Co_4 Sb_{12}$	-5.01×10^{-3}	1.25×10^{27}

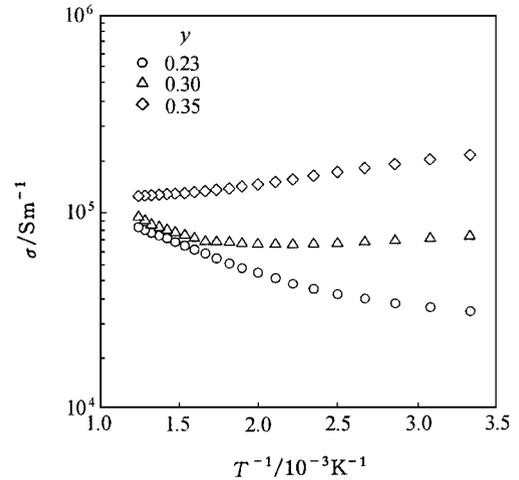


图 1 Ba 填充分数 y 及温度 T 对 n 型 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响

图 2 所示为 Ba 填充分数及温度对 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物赛贝克系数 α 的影响. $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物赛贝克系数随温度的增加而增大. 在三种组成中, Ba 填充分数为 0.3 的 $Ba_{0.3} Co_4 Sb_{12}$ 试样显示出最大的赛贝克系数. 一般来说, 赛贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 随载流子有效质量 m^* 的增加而增加. 文献 [4] 报道, $Ce_y Fe_x Co_{4-x} Sb_{12}$ 化合物载流子的有效质量由于 Ce 的填充而增大, 另外, 也有文献报道 [26], n 型化合物的有效质量随载流子浓度的增加而增大. 本工作, 对 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物, 用实测的赛贝克系数 α 和载流子浓度 n 计算了载流子的有效质量 m^* , 当 $y = 0.23$ 和 0.3 时, 其有效质量分别为 $2.7m_0$ 和 $5.8m_0$. $Ba_{0.3} Co_4 Sb_{12}$ 试样显示出最大的赛贝克系数可能与其具有合适的载流子浓度及较大的载流子有效质量有关.

图 3 所示为 Ba 填充分数及温度对 $Ba_y Co_4 Sb_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响. 所有试样的热导率在约 40K 处显示峰值, 这些峰值随 Ba 填充分数的增加而大幅度下降. 例如, 在约 40K 时 $Ba_{0.04} Co_4 Sb_{12}$ 的热导率约

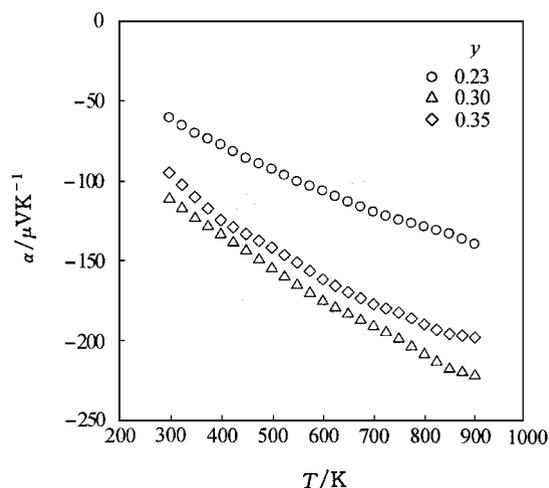


图2 Ba 填充分数 y 及温度 T 对 n 型 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物赛贝克系数 α 的影响

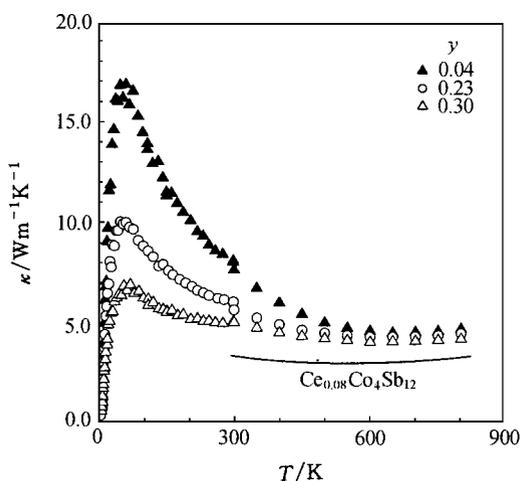


图3 Ba 填充分数 y 及温度 T 对 n 型 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响

为 $17\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 而 $Ba_{0.04}Co_4Sb_{12}$ 的热导率则下降到约为 $7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. 另外, 热导率随温度的升高而大幅度降低, 且降低的幅度随温度上升而减小, 在约 800K 时, 热导率几乎不随 Ba 填充分数而变化. 以上结果表明, $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物表现为晶体的热传导特征, 且填充在 Sb 的 20 面体空洞中的 Ba 原子对降低热导率具有非常显著的作用. 在文献 [21, 22] 中, 我们计算的 Ba 原子的热振动参数远大于 Sb 和 Co 原子的热振动参数, 表明 Ba 在 Sb 的 20 面体空洞中扰动, 其扰动使声子的散射增强、平均自由程减小, 因此, Ba 填充 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物热导率的降低与 Ba 的扰动作用密切相关. 尽管 Ba 有降低热导率的作用, 但迄今为止, 对于 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物所得到的最低热导率仍然较高, 高于以 Ce 为填充原子、且填充量相同的 $Ce_yCo_4Sb_{12}$ 化合物的热导率 [29]. 为进一步降低 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 的热导率并调整载流子浓度, 我们用 Ni 原子取代部分 Co 原子, 下面讨论 Ni 置换对 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热电传输特性的影响.

3.2. Ni 含量的影响

从以上的讨论可知, 当 Ba 填充分数为 0.3 时, $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 化合物具有较高的电导率、较大的赛贝克系数和较低的热导率. 因此, 我们固定 Ba 填充分数在 0.3, 改变 Ni 的置换量, 研究 Ni 含量的影响.

图 4 所示为 Ni 含量及温度对 n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响. 在中低温领域 ($< 700\text{K}$) 所有试样的热导率随温度的升高而降低, 这

是由于声子散射随温度升高而增强; 在中高温领域 ($> 700\text{K}$), 热导率随温度的升高而增加, 表现为光子参与热传导. 当 Ni 含量小于 0.05 时, $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热导率随 Ni 含量的增加而降低, 而 Ni 含量为 0.08 的试样, 其热导率反而高于 Ni 含量较低的试样, 这是由于随着 Ni 含量增加, n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的电子浓度及电导率大幅度上升, 而导致热导率中载流子部分 κ_e 大幅度增加, 下面我们将会看到 Ni 含量为 0.08 的试样其电导率较其他 Ni 含量的试样大许多.

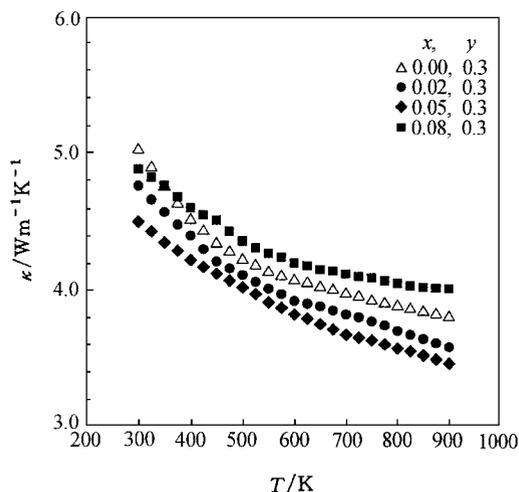


图4 Ni 含量 x 及温度 T 对 n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热导率 κ 的影响

为讨论 Ni 含量对声子散射及晶格热导率的影

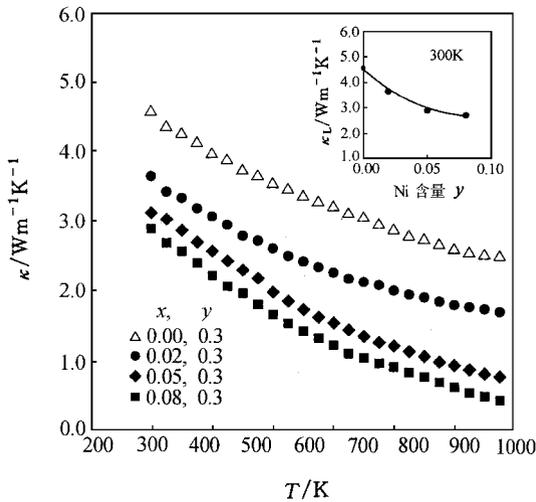


图5 Ni含量 x 及温度 T 对 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率 κ_L 的影响

响,我们用 Wiedemann-Franz 定律,即 $\kappa_e = L\sigma T$ (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分,洛伦兹常量使用文献值^[4] $2 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$,电导率用实测数据。 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 从实测的热导率 κ 中减去热导率的载流子成分 κ_e 而得到.图5所示是 Ba 填充量为 0.3 时 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 和 Ni 含量及温度的关系.室温下 Ba 填充量对 κ_L 的影响显示在如图5的右上角.所有试样的 κ_L 都随温度的升高而降低,随 Ni 含量增加而降低,且在 Co 位置上少量的 Ni 置换可使晶格热导率大幅度降低.例如,与未被 Ni 置换的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 试样相比,Ni 置换量仅为 0.02 的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{3.98}\text{Sb}_{12}$ 化合物的室温晶格热导率 κ_L 从 4.6 降低到 $3.7 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.我们在文献[14]中讨论过在 Co 原子位置 Fe 的置换对 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格热导率的影响,由于 Fe 的置换,在方钴矿晶体结构中引入质量和应变的波动,尽管这一波动只有 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.此外,部分填充的 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物可以看作是 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\square\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (\square 是空位)的固溶体,因此点缺陷(空位)散射也引起晶格热导率的降低.Ni 和 Co 的原子质量及离子半径相差很小,因此它对晶格热导率的影响也类似于 Fe,但其影响比 Fe 更强.

当 Ba 填充分数大于 0.1 时,化合物 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 表现为 n 型传导.载流子浓度随 Ni

含量的增加而增加,在方钴矿晶体结构中 Ni 通常呈现为 +4 价,即一个 Ni 原子向结构中提供 4 个电子,因此载流子的增加起因于随 Ni 含量的增加其向结构中提供更多的电子.图6所示为组成及温度对 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物电导率的影响,当 Ni 含量大于 0.02 时,电导率随 Ni 含量的增加而显著增加,随温度的升高减小,表现出金属的传导特征.这与载流子浓度的变化规律是一致的.试样 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{3.92}\text{Sb}_{12}$ 显示最大的电导率,室温下其电导率达 $3.31 \times 10^5 \text{Sm}^{-1}$. n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的赛贝克系数 α 随 Ni 含量的增加而减少,未被 Ni 置换的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 试样显示最大的赛贝克系数.以上结果表明:置换原子 Ni 不仅在降低晶格热导率,而且在调整载流子的浓度和控制 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电传输特性方面具有重要的作用.

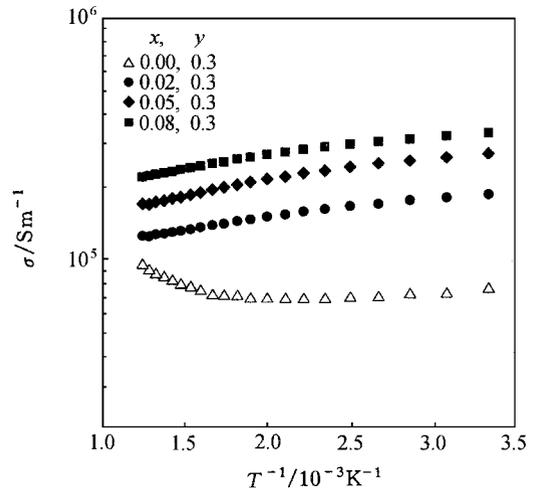


图6 Ni含量 x 及温度 T 对 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物电导率 σ 的影响

3.3. 无量纲热电性能指数 ZT

根据实测的电导率 σ ,赛贝克系数 α 和热导率 κ 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT .所有试样的 ZT 值都随温度升高而增加.图7所示为 300—900K 温范围内 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的最大无量纲热电性能指数 ZT 和 Ba 填充分数及 Ni 含量的关系.在未被 Ni 置换的 $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物中,试样 $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 显示最大的性能指数,而在被 Ni 置换的 n 型 $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中,Ni 含量为 0.05 的 $\text{Ba}_{0.3}$

$Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb_{12}$ 试样具有最大的热电性能指数,其最大值在 900K 时达 1.2. 这是由于在 0.05 的 Ni 含量时, $Ba_{0.3}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb_{12}$ 化合物不仅具有较低的热导率而且具有较高的电导率和较大的赛贝克系数.

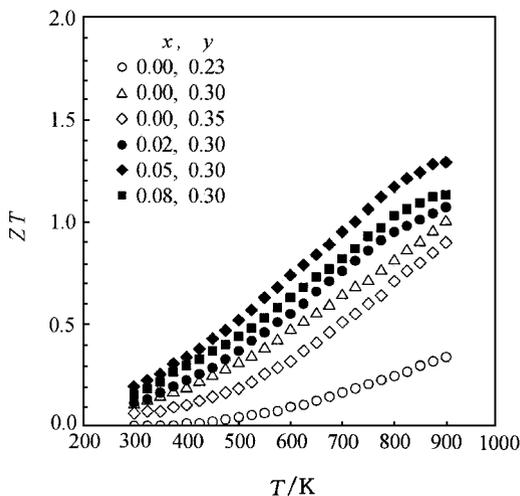


图 7 Ba 填充分数 y 及 Ni 含量 x 对 n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热电性能指数 ZT 的影响

4. 结 论

本文通过对 Ba 填充分数及 Ni 含量对 n 型填充式方钴矿化合物热电传输特性影响规律的研究,得到以下结论.

1. Ba 填充分数大于 0.1 时, $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 表现为 n 传导. n 型 $Ba_yCo_4Sb_{12}$ 的载流子浓度和电导率随 Ba 填充分数的增加而增加,赛贝克系数在 Ba 填充分数为 0.3 时达到最大,热导率由于 Ba 在 Sb 的 20 面体空洞中的填充而降低,且随 Ba 填充分数的增加而进一步下降,但其热导率高于相同填充分数 $Ce_yCo_4Sb_{12}$ 化合物的热导率.

2. n 型 $Ba_{0.3}Ni_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 的热导率在 Ni 含量为 0.05 时达到最小,而晶格热导率随 Ni 含量的增加单调减小,载流子浓度和电导率随 Ni 含量的增加而显著增加,赛贝克系数随 Ni 含量的增加而减少.即在 Co 原子位置微量 Ni 的置换对于控制和改善 n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的热电传输特性具有显著的作用.

3. 在各种组成的 n 型 $Ba_yNi_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物中, $Ba_{0.3}Ni_{0.05}Co_{3.95}Sb_{12}$ 试样显示最大热电性能指数 ZT , 最大 ZT 值在 900K 时达 1.2.

[1] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (New York : CRC Press) 19
 [2] Morelli D T and Meisner G P 1995 *J. Appl. Phys.* **80** 3777
 [3] Sales B C , Mandrus D and Willams R K 1996 *Science* **272** 1325
 [4] Sales B C , Mandrus D , Chakoumakos B C , Keppens V and Thompson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081.
 [5] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D and Keppens V 1999 *Acta Cryst. B* **55** 341
 [6] Chen B X , Xu J H , Uher C , Morelli D T , Meisner G P , Fleurial J P , Caillat T and Borshchewsky A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476
 [7] Morelli D T , Meisner G P , Chen B X , Xu J H and Uher C 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7376
 [8] Nolas G S , Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [9] Singh D J , Mazin I I 1997 *Phys. Rev. B* **56** R1650
 [10] Gajewski D A , Dilley N R , Bauer E D , Freeman E J , Chau R , Maple M B , Mandrus D , Sales B C and Lacerda A H 1998 *J. Phys. :Condens. Matter* **10** 6973
 [11] Meisner G P , Morelli D T , Hu S , Yang J and Uher C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **16** 3551
 [12] Feldman J L , Singh D J , Mazin I I , Mandrus D and Sales B C 2000 *Phys. Rev. B* **61** R9209

[13] Tang X F , Chen L D , Goto T and Hirai T 1999 *J. Japan Inst. Metals* **63** 1412
 [14] Tang X F , Chen L D , Goto T and Hirai T 2001 *J. Mat. Res.* **16** 837
 [15] Sales B C , Chakoumakos B C and Mandrus D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475
 [16] Anno H , Nagamoto Y , Ashida K , Taniguchi E , Koyanagi T and Matsubana K 2000 in *Proc. 19th Inter. conf. on Thermoelectrics* (IEEE , 2000) , in press
 [17] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2437 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 2437]
 [18] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2460 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 2460]
 [19] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 965 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 2001 物理学报 **50** 965]
 [20] Sales B C , Chakoumakos B C , Mandrus D and Sharp J W 1999 *J. Solid State Chem.* **146** 528

- [21] Chen L D , Tang X F , Goto T and Hirai T 2000 *J. Mat. Res.* **15** 2276
- [22] Tang X F , Chen L D , Goto T , Hirai T and Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2196 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝、平井敏雄、袁润章 2000 物理学报 **49** 2196]
- [23] Chen L D , Kawahara T , Tang X F , Goto T , Hirai T , Dyck J S , Chen W and Uher C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864
- [24] Fleurial J P , Caillat T and Borshchevsky A 1997 In *Proc. 16th Inter. conf. on Thermoelectrics* (IEEE , Piscataway , Nj) p1
- [25] Dilley N R , Baure E D , Maple M B , Dordevic S , Basov D N , Freibert F , Darling T W , Migliori A , Chakoumakos B C and Sales B C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4608
- [26] Dilley N R , Baure E D , Maple M B and Sales B C 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1948
- [27] Nolas G S , Kaeser M , Littleton R T and Tritt T M 2000 *J. Appl. Phys. Lett.* **77** 1855
- [28] Nolas G S , Takizawa H , Endo T , Sellinschegg H and Johnson D C 2000 *J. Appl. Phys. Lett.* **77** 52
- [29] Tang X F 2000 *Thesis Ph D* (Tohoku University , Japan) p110

Thermoelectric properties of n-type $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ *

Tang Xin-Feng¹⁾ Chen Li-Dong²⁾ T Goto³⁾ T Hirai³⁾ Yang Ren-Zhang¹⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing ,
Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

²⁾ State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Structure ,
Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

³⁾ Institute for Materials Research , Tohoku University , Sendai 980 - 8577 , Japan)

(Received 14 May 2002 ; revised manuscript received 4 July 2002)

Abstract

Effects of Ba filling fraction and Ni content on the thermoelectric properties of n-type $\text{Ba}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0-0.1$, $y = 0-0.4$) were investigated. Thermal conductivity decreased with increasing Ba filling fraction and temperature. When y was fixed at 0.3 , the thermal conductivity decreased with increasing Ni content , and reached a minimum value at about $x = 0.05$. Lattice thermal conductivity decreased with increasing Ni content , monotonically ($y \leq 0.1$). Electron concentration and electrical conductivity increased with increasing Ba filling fraction and Ni content. Seebeck coefficient decreased with increasing Ba filling fraction and Ni content. The maximum ZT value of 1.2 was obtained at about 900 K for n-type $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$.

Keywords : n-type skutterudite , filling , substitution , thermoelectric properties

PACC : 7215 , 6590 , 6166

* Project supported by the Excellent Young Teachers Program of Ministry of Education , China , and by the National High Technology Development Program of China , and by a Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists (A) (Grant No. 12750591) of Japan , partially.