

$R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 *

唐新峰¹⁾ 陈立东²⁾ 王 军¹⁾ 罗派峰¹⁾ 张清杰¹⁾ 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)

(2003 年 6 月 30 日收到 2003 年 9 月 24 日收到修改稿)

系统地研究了离子半径不同的 Ba, Ce, Y 作为填充原子及 Fe, Ni 作为置换原子对填充化合物 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 晶格热导率的影响规律。结果表明 在 skutterudite 结构的 Sb 组成的 20 面体空洞中 ,Ba, Ce, Y 的填充原子能显著降低其晶格热导率 , 且晶格热导率降低幅度按 Ba, Ce, Y 离子半径减小的顺序而增大 .Sb 组成的 20 面体空洞部分被 Ba, Ce 填充时 , 晶格热导率最小 , 填充原子的扰动对声子的散射作用最强 . 在 Co 位置上 Fe 和 Ni 的置换 , 能显著地降低 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率 , 与 Fe 相比 ,Ni 对晶格热导率的影响更强 .

关键词 : 方钴矿 , 填充 , 置换 , 晶格热导率

PACC : 7215, 6590, 6166

1. 引 言

Skutterudite 晶体结构化合物 MX_3 ($M = Co, Rh$ 或 $Ir, X = P, As$ 或 Sb) 由于具有大的载流子移动度 , 高的电导率和较大的 Seebeck 系数 , 近年来 , 作为一种新型热电材料而引起人们的极大关注 [1,2] . 然而 , 虽然该化合物具有较好的电性能 , 但由于大的热导率使其性能指数处于较低的水平 . 为降低其热导率 , 人们尝试在二元合金中固溶其他元素形成三元合金固溶体 , 依靠固溶产生的晶格畸变来增加对声子的散射从而使热导率降低 [3,4] . 然而 , 固溶体的固溶效果对热导率的影响很有限 . 另一方面 , 由于在 skutterudite 结构中存在两个未被其他原子填充的空洞 , 通过在空洞上填充镧系元素的原子 Ln ($Ln : La, Ce, Eu, Yb$ 等) 形成填充式 $Ln_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物 , 在保持其原有的高的电性能的同时 , 依靠填充原子作为新的振动子对晶格振动产生的扰动可望大幅度降低其晶格热导率 . 最近的一些研究工作表明 [5-24] : 填充在 skutterudite 化合物的 Sb 组成的 20 面体空洞中的原子的确存在扰动效应 , 并使 $Ln_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率大幅度降低 . 迄今为止 , 人们所

用的填充原子大多为离子半径比较接近的稀土原子 , 而对于具有不同离子半径的元素作为填充原子 (R) 时 , 离子半径大小对填充化合物晶格热导率影响的研究尚未见报道 . 关于填充原子的填充分数对晶格热导率的影响有两种观点 [11] . 一种观点认为 , 当填充量达到饱和状态时 , 其填充原子的扰动作用最强 ; 另一种观点认为 , 不是在最大填充量 , 而是在小于最大填充量的某一合适填充量时 , 即空洞被部分填充时 , 原子的扰动作用最强 . 但迄今为止两种观点均未被实验结果证实 . 因此 , 弄清填充原子的填充分数对 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物热传输特性的影响规律 , 对于优化热电材料的组成和热电传输特性具有重要的意义 . 此外 , 在 skutterudite 化合物中 Co 原子位置用 Fe, Ni 置换 , 置换原子对其晶格热导率的影响规律也未见系统报道 .

本工作以不同离子半径的 R ($R : Ba, Ce, Y$) 作为填充原子及 M ($M : Fe, Ni$) 作为置换原子 , 系统研究了填充原子的离子半径、填充量及置换原子对 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响规律 .

2. 实 验

Ce 和 Y 填充的 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物用熔融法

* 国家自然科学基金(批准号 50372049) 国家高技术研究发展计划、教育部跨世纪优秀人才基金资助的课题 .

和一步固相反应法合成^[25—27], Ba 填充的 $Ba_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物用多步固相反应法合成^[28, 29]。以反应后得到的单相化合物粉末 $Ln_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 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 , CuK α) 确定, 试样的组成用诱导耦合等离子发光分光(ICPES) 分析方法确定。电导率(σ) 用标准四端子法在 Ar 气氛下测定。试样的比热(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 C_p , 扩散系数 λ 及密度 d , 用 $\kappa = C_p \lambda d$ 计算得到。

3. 结果和讨论

材料的热导率 κ 由声子部分 κ_L (即晶格部分) 和载流子部分 κ_C (即电子部分) 组成, 如下式所示:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_C, \quad (1)$$

κ_C 根据 Wiedemann-Franz 法则计算,

$$\kappa_C = L\sigma T, \quad (2)$$

这里 L 是 Lorenz 数, σ 是电导率, T 是绝对温度。洛伦兹常数使用文献[7]的值 $2 \times 10^{-8} V^2/K^2$, 电导率用实测数据, 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_C 而得到。

3.1. 填充原子对晶格热导率的影响

3.1.1. 填充原子的种类和离子半径的影响

填充原子 Ce 对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响如图 1 所示。从图中可以看出, 微量(0.08) 的 Ce 填充使 $CoSb_3$ 化合物晶格热导率(κ_L) 大幅度降低。例如, 室温时, $CoSb_3$ 的 κ_L 约为 $10 Wm^{-1} K^{-1}$, 而 $Ce_{0.08}CoSb_3$ 的 κ_L 约为 $4 Wm^{-1} K^{-1}$, 降低很多; 800K 时, 其 κ_L 从 $5.7 Wm^{-1} K^{-1}$ 左右降低到 $3.8 Wm^{-1} K^{-1}$ 左右。另外, 随着 Ce 填充量的增加, 晶格热导率进一步降低。例如, 室温下在 Fe 含量为 1.5 时, 当 Ce 填充量从 0.09 增加至 0.28 时, κ_L 从 $2.7 Wm^{-1} K^{-1}$ 左右降低到 $2.0 Wm^{-1} K^{-1}$ 。表明在 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的 Sb 组成的 20 面体空洞中 Ce 的填充能显著降低其晶格热导率。

图 2 所示为填充原子 Ba 对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响。从图中可以看出, 所有试样的 κ_L 大约在 40K 时有一峰值, 且其峰值随 Ba 填充量

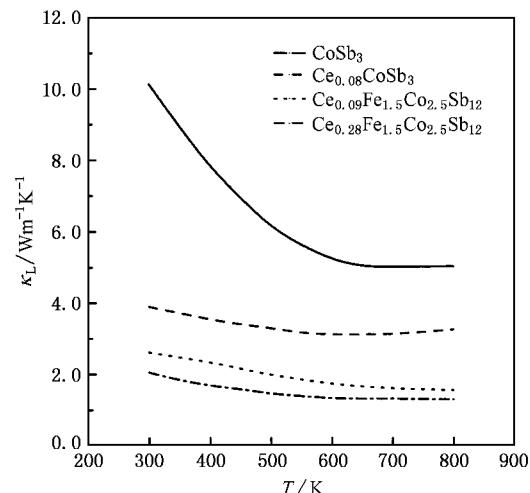


图 1 填充原子 Ce 对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

的增加大幅度降低。例如, 在 40K 时, Ba 填充量为 0.04 的 $Ba_{0.04}CoSb_3$ 的 κ_L 约为 $17 Wm^{-1} K^{-1}$, 而 Ba 填充量为 0.3 的 $Ba_{0.3}CoSb_3$ 的 κ_L 则降低至 $7 Wm^{-1} K^{-1}$ 左右, κ_L 的降低幅度随温度的增加而减小。这些结果也表明, Ba 填充的 Ba_yCoSb_3 化合物表现出晶体的热传导特征, 且填充在 Sb 组成的 20 面体空洞中 Ba 对降低晶格热导率具有显著的作用。

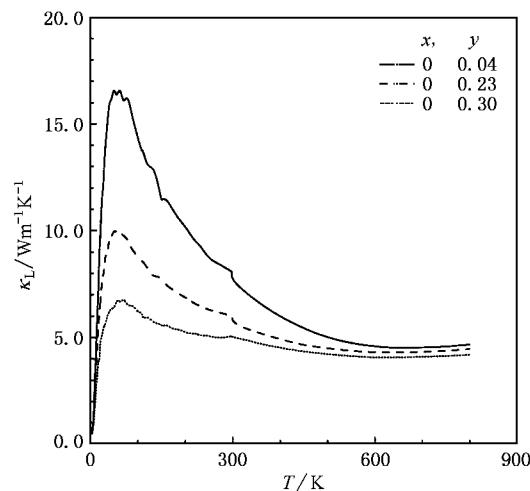


图 2 填充原子 Ba 对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

我们用实测的步进宽角度(10 — 130°) X 射线衍射数据, 通过 Rietveld 结构解析方法对 Ba 填充的 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物进行了结构解析, 得到室温下 Ba 的原子热振动参数为 $B_{Ba} = 0.61$, 远大于 Co 和 Sb 原子的原子热振动参数($B_{Co} = B_{Sb} = 0.3$)^[30], 对 Ce 原子填充也得到了类似的结果。这些结果表明, 填充

在 Sb 组成的 20 面体空洞中 Ba 和 Ce 原子与周围原子的键合作用较弱，在其热平衡位置进行扰动，因此，Ba 和 Ce 填充化合物的晶格热导率的降低起因于它们在其热平衡位置的强烈扰动增强了对声子的散射。Chakoumakos 等人^[8]曾经报道了 La 填充化合物 $La_yFe_3CoSb_{12}$ 在低温下(0—300K)的原子位移参数和热电特性，得到的 La 的原子位移参数远大于 Fe/Co 及 Sb 的，并随温度的升高 La 的原子位移参数增加幅度变大。本工作对 Ce 和 Ba 原子在室温下所得到的结果与之非常类似。

下面讨论填充原子的离子半径对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响规律。图 3 所示为 Fe 含量约为 0.7 时 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率与填充原子的种类及温度的关系。从图中可以看出，晶格热导率按 Ba, Ce, Y 的顺序减小。Ba 和 Ce 填充的化合物 $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$, $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 及未被金属原子填充的 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率在 40K 左右出现峰值，表现出晶体的热传导特征。但用 Y 作为填充原子且填充量仅 0.015 的 $Y_{0.015}Fe_{0.7}Co_{3.3}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率几乎没有峰值，呈现出玻璃态的热传导特征，并随 Y 填充量的增加，玻璃态的热传导特征更加显著。 $Y_{0.156}Fe_{0.7}Co_{3.3}Sb_{12}$ 的热传导特征与 SiO_2 的非常类似。填充原子 Ba, Ce, Y 的离子半径分别为 0.134, 0.103, 0.089nm，如前所述， $Ln_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率按 Ba, Ce, Y 的离子半径减小的顺序而降低，可能是因为随着离子半径的减小，填充原子在 Sb 的 20 面体空洞中的扰动振幅增大、频率增加，对声子的散射作用增强的缘故。原子热振动参数的测试结果表明^[30]，原子热振动参数的确按 Ba, Ce, Y 的顺序增大。

上述结果表明，填充在 Sb 的 20 面体空洞中的 Ba, Ce, Y 原子作为新的晶格振动子，对声子具有强烈的散射作用，并可显著降低 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的晶格热导率。

3.1.2. 填充分数的影响

Ce 的填充分数及温度对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物 κ_L 的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出， κ_L 随温度的升高而下降，当 Ce 填充分数小于 0.3 时， κ_L 随 Ce 填充分数的增加而减小，当填充分数大于 0.3 时， κ_L 随 Ce 填充分数的增加而增加，当 Ce 填充分数大约为 0.3 时 κ_L 达到最小值。以上结果表明：在 skutterudite 结构中 Sb 组成的 20 面体空洞的一部分

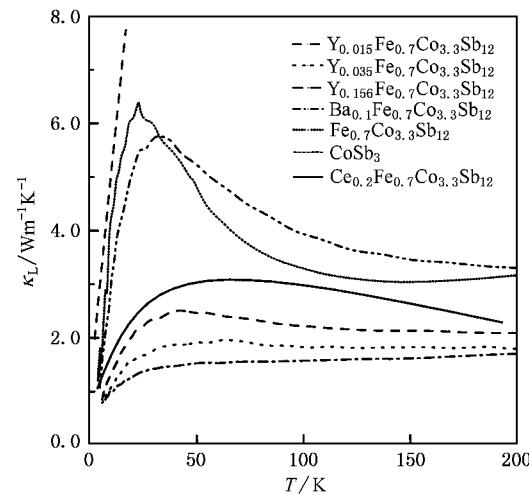


图 3 填充原子 Ba, Ce, Y 对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

被 Ce 原子填充时，Ce 产生的扰动对声子的散射作用最强。

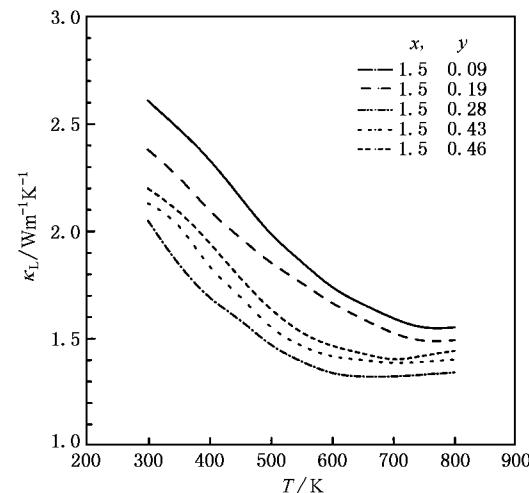


图 4 Ce 填充分数对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

$Ba_yFeCo_3Sb_{12}$ 及 $Ba_yFe_{1.6}Co_{2.4}Sb_{12}$ 化合物室温和 800K 时的晶格热导率和 Ba 填充分数的关系显示在图 5 中。室温下，Fe 含量为 1.6 时，当 Ba 填充分数约为 0.38 时，晶格热导率达到最小值；Fe 含量为 1.0 时，当 Ba 填充分数约为 0.27 时，晶格热导率达到最小值。800K 时的晶格热导率和 Ba 填充分数的关系与室温下有类似的规律，但随温度的升高晶格热导率进一步降低。以上结果表明：无论 Fe 含量如何变化，晶格热导率都在一定的 Ba 填充分数时达到最小值，即在某一填充分数时，Ba 对晶格的扰动效果最强。随 Fe 含量降低，晶格热导率达到最小值的

Ba 填充分数减小,这是由于 Ba 的固溶度随 Fe 含量降低而减小,因而扰动效果最强时 Ba 填充分数也减小.

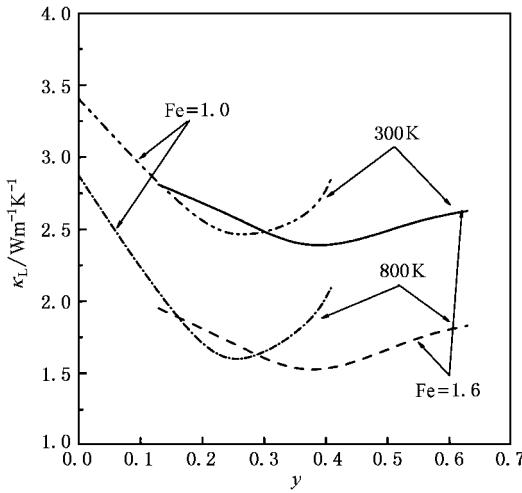


图 5 Ba 填充分数对 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

本工作与 Nolas 等人^[11]的 La 的填充分数对晶格热导率的影响规律相似。Nolas 等人研究了 La 的填充分数对 $La_xCo_4(Sb, Sn)_2$ 化合物晶格热导率的影响,他们发现当 $x = 0.25—0.3$ 时,该化合物晶格热导率最小。根据以上结果,他们进一步推测,在 Sb 的 20 面体空洞中,3—4 种原子分别以 20%—30% 的混合型填充可能比一种原子 100% 的填充对声子产生的散射作用更强。这可能是因为空洞部分填充时,La 的紊乱分布比空洞 100% 的填充时 La 的规则分布对声子产生的散射作用更强,同时紊乱分布的空洞也引入新的声子散射。此外,紊乱分布的填充原子引入的原子质量变化和晶格畸变也产生附加的声子散射。另外,多原子复合填充可能更有利于在较宽的组成范围内调整载流子浓度及电传输特性。但这些预测还需要进一步通过实验验证。

3.2. 置换原子对晶格热导率的影响

Fe 和 Ni 对 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响如图 6 所示。在 300—800K 温度范围内,未被 Fe 和 Ni 置换的 $CoSb_3$ 的晶格热导率在 $10—5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间变化,而对于 Fe 含量为 0.5 的 $Fe_{0.5}Co_{3.5}Sb_{12}$ 试样的晶格热导率降低至 $4.3—3.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,即在 Co 原子位置,由于 Fe 原子的置换使晶格热导率大幅度下降,同时当 Fe 含量从 0.5 增加至 1.0 时,晶格热导率进一步从 $4.3—3.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降低至 $3.4—$

$2.9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,即随着 Fe 含量增加,晶格热导率进一步下降。

在 Co 原子位置上微量的 Ni 置换可使晶格热导率大幅度降低。例如,与未被 Ni 置换的 $Ba_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 试样相比,Ni 置换量仅为 0.02 的 $Ba_{0.3}Ni_{0.02}Co_{3.98}Sb_{12}$ 化合物的室温晶格热导率 κ_L 从 $4.6\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降低到 $3.7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 随 Ni 含量增加,晶格热导率进一步降低。为了比较 Fe 和 Ni 对晶格热导率的影响,去掉 Ba 填充对晶格热导率的影响部分,从图中可以看到 0.08 的 Ni 置换量与 0.5 的 Fe 置换量使晶格热导率的降低幅度相当,即 Ni 对降低晶格热导率的作用更强。

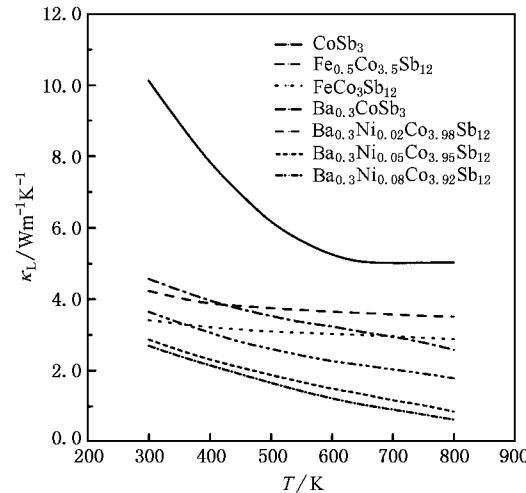


图 6 置换原子 Fe, Ni 对 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率的影响

4. 结 论

本文系统地研究了离子半径不同的 Ba, Ce, Y 作为填充原子及 Fe, Ni 作为置换原子对填充化合物 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 晶格热导率的影响规律,得到以下结论。

在 $R_yM_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物的 Sb 组成的 20 面体空洞中,Ba, Ce, Y 的填充能显著降低其晶格热导率。 $R_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物晶格热导率按 Ba, Ce, Y 的离子半径减小的顺序而降低,即不同离子半径的填充原子对晶格热导率的影响程度不同,离子半径越小,对降低晶格热导率的作用越强。

对于 $Ce, Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ 化合物,当 Ce 填充分数大约为 0.3 时,晶格热导率 κ_L 达到最小值。对于

$Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 化合物, 在 Ba 填充分数为 0.3—0.4 时, 晶格热导率达到最小值。这表明, 在 skutterudite 结构中, Sb 组成的 20 面空洞的部分被填充时, 填充原子的扰动对声子的散射作用最强。

在 Co 原子位置上 Fe 和 Ni 的置换, 能显著地降低 $CoSb_3$ 化合物的晶格热导率, 随置换量的增加, 晶格热导率进一步降低。与 Fe 相比, Ni 对晶格热导率的影响更强。

- [1] Caillat T, Fleurial J P and Borshchevsky A 1996 *J. Crystal Growth* **166** 722
- [2] Caillat T, Borshchevsky A and Fleurial J P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4442
- [3] Fleurial J P, Caillat T and Borshchevsky A 1997 In Proc. 16th Inter. conf. on Thermoelectrics (IEEE , Piscataway, N) p1
- [4] Sharp J W, Jones E C, Williams R K, Martin P M and Sales B C 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1013
- [5] Sales B C, Mandrus D and Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [6] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T, Tritt T M and Ehrlic A C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4002
- [7] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V and Thompson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [8] Chakoumakos B C, Sales B C, Mandrus D and Keppens V 1999 *Acta Cryst. B* **55** 341
- [9] Chen B X, Xu J H, Uher C, Morelli D T, Meisner G P, Fleurial J P, Caillat T and Borshchevsky A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1476
- [10] Morelli D T, Meisner G P, Chen B X, Xu J H and Uher C 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7376
- [11] Nolas G S, Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [12] Singh D J and Mazin I I 1997 *Phys. Rev. B* **56** R1650
- [13] Gajewski D A, Dilley N R, Bauer E D, Freeman E J, Chau R, Maple N B, Mandrus D, Sales B C and Lacerda A H 1998 *J. Phys. :Condens. Matter* **10** 6973
- [14] Meisner G P, Morelli D T, Hu S, Yang J and Uher C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3551
- [15] Feldman J L, Singh D J, Mazin I I, Mandrus D and Sales B C 2000 *Phys. Rev. B* **61** R9209
- [16] Tang X F, Chen L D, Goto T and Hirai T 1999 *J. Japan Inst. Metals* **63** 1412
- [17] Sales B C, Chakoumakos B C and Mandrus D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2475
- [18] 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
- [19] 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
- [20] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T and Tritt T M 2000 *J. Appl. Phys. Lett.* **77** 1855
- [21] Nolas G S, Takizawa H, Endo T, Sellinschegg H and Johnson D C 2000 *J. Appl. Phys. Lett.* **77** 52
- [22] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T and Yuan R Z 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2953
- [23] Berardan D, Godart C, Alleno E, Berger St and Bauer E 2003 *J. Alloys and Compounds* **351** 18
- [24] Morimura T, Hasaka M 2003 *Scripta Materials* **48** 495
- [25] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T and Yuan R Z 2000 *Science in China* **43** 306
- [26] Tang X F, Chen L D, Goto T and Hirai T 2001 *J. Mater. Res.* **16** 837
- [27] 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]
- [28] 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]
- [29] Chen L D, Tang X F, Goto T and Hirai T 2000 *J. Mater. Res.* **15** 2276
- [30] Tang X F 2000 *Ph. D. Thesis* (Tohoku University, Japan) p40

Lattice thermal conductivity of $R_yM_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ^{*}

Tang Xin-Feng¹⁾ Chen Li-Dong²⁾ Wang Jun¹⁾ Luo Pai-Feng¹⁾ Zhang Qing-Jie¹⁾ Goto T.³⁾
Hirai T.³⁾ Yuan Run-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 30 July 2003 ; revised manuscript received 24 September 2003)

Abstract

In this paper , the effects of filling atoms with different ionic radii of Ba , Ce , Y and different substituting atoms Fe , Ni on the lattice thermal conductivity of filled $R_yM_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ are systematically investigated. The results show that the lattice thermal conductivity decreases significantly when Ba , Ce , Y atoms filled in Sb-icosahedron voids , and the reducing range of the lattice thermal conductivity increases in the order of decreasing ionic radius of Ba , Ce and Y. The lowest lattice thermal conductivity and strongest rattling actions of filling atoms to the scattering of phonons are gained when the Sb – icosahedron voids are partly filled . The lattice thermal conductivity of $R_yM_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ decreases greatly by substituting Fe or Ni for Co , and the substituting atoms Ni are more effective than Fe .

Keywords : skutterudite , filling , substitution , lattice thermal conductivity

PACC : 7215 , 6590 , 6166

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50372049) , by the National High Technology Development Program of China , and by Trans-Century Training Programme Foundation for the Talents by the State Education Commission , China.