

热电材料的分类及热电性能

郭 果

郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年6月4日; 录用日期: 2024年7月5日; 发布日期: 2024年7月16日

摘 要

热电材料作为一种可以将电能和热能相互转化的材料, 怎样提高其热电转换效率是当下研究的热点。目前 Bi_2Te_3 基热电材料的ZT值在室温附近能达到1.3~1.4, 还有一些热电材料的ZT值在高温下能达到2.0以上。但是要想实现热电材料更广泛的应用, 必须要寻找在室温条件下热电性能更高的材料。目前常用的提高材料热电性能的方法主要有是通过掺杂和能带工程调控载流子浓度、通过纳米化技术降低材料维度和寻找高性能热电材料。本文主要介绍了提高合金型热电材料 Bi_2Te_3 、新型热电材料方钴矿和氧化物热电材料热电性能的方法, 这些材料的热电性能以及热电材料的应用。

关键词

热电材料, 热电效应, 热电优值

Classification and Thermoelectric Properties of Thermoelectric Materials

Guo Guo

School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Jun. 4th, 2024; accepted: Jul. 5th, 2024; published: Jul. 16th, 2024

Abstract

Thermoelectric materials, as a kind of materials that can convert electrical energy and thermal energy into each other, how to improve the thermoelectric conversion efficiency of thermoelectric materials is a hot topic in current research. At present, the ZT value of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials can reach 1.3~1.4 near room temperature, and the ZT value of some thermoelectric materials can reach more than 2.0 at high temperature. However, in order to achieve a wider range of applications for thermoelectric materials, it is necessary to find materials with higher thermoelectric properties at room temperature. At present, the commonly used methods to im-

prove the thermoelectric properties of materials mainly include regulating the carrier concentration through doping and band engineering, reducing the dimension of materials through nanotechnology, and finding high-performance thermoelectric materials. In this paper, we mainly introduce the methods to improve the thermoelectric properties of alloy-type thermoelectric materials Bi_2Te_3 , new thermoelectric materials galena and oxide thermoelectric materials, the thermoelectric properties of these materials, and the application of thermoelectric materials.

Keywords

Thermoelectric Materials, Thermoelectric Effect, Thermoelectric Advantages

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会的发展,人类对煤炭、石油和天然气等化石燃料的需求也越来越大,由于目前化石能源的利用率比较低,排放到大气中的废热和余热逐渐增加,能源短缺和环境污染日益严重,研发绿色清洁能源成为当今世界研究的热点。热电材料作为一种可以将废热转化为高质量电能的绿色能源材料,其开发和利用受到了人们的广泛关注。热电材料不仅可以实现温差发电还可以实现热电制冷,即在通有电流的情况下吸收周围环境中的热量实现制冷。相比于传统的制冷压缩机,热电材料制成的制冷器无震动,可实现精准控温,因此可以运用在微电子和空间探索等领域。热电材料的发展不容小觑,发展高性能热电材料不仅可以为保护环境做出贡献,还可以使我们国家的经济发展更进一步。目前限制热电材料商业化的主要因素是热电材料的转换率较低,若想使热电材料取得突破性进展,关键还是要提高材料的热电性能。近年来随着一些新型热电材料的发现和制备方法的改进,材料的热电性能呈现出缓慢上升趋势。

2. 提高材料热电性能的方法

热电材料的热电转化效率越高,表示材料的热电性能越好。材料热电性能的大小通常用 ZT 值来表示,其表达式为:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

式中 S 表示热电材料的塞贝克系数; σ 为电导率; T 为绝对温度; κ 为热导率; $S^2 \sigma$ 称为材料的功率因子。电导率 $\sigma = ne\mu$, n 为载流子浓度, μ 为迁移率; 热导率包括晶格热导率 κ_L 和电子热导率 κ_e , 晶格热导率 $\kappa_L = \frac{1}{3} C_V v_g l$, C_V 为定容热容, v_g 为声子速度, l 为声子平均自由程; 电子热导率 $\kappa_e = L\sigma T$, L 为洛伦兹常数; S 、 κ_e 和 σ 都与载流子浓度有关,它们之间存在相互耦合作用。晶格热导率是一个相对独立的参数,实验室常采用降低晶格热导率和提升电导率的方法提高材料的 ZT 值。

2.1. 降低晶格热导率

通过增强声子散射缩短平均自由程可以降低晶格热导率,从而提高材料的热电性能。Yang 等人[1]经过实验发现利用门电压调控二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的散射机制,可以实现塞贝克系数和电导率之间的去耦合作用。声子的散射机制分为点缺陷散射、位错散射、晶界散射和共振散射等[2]。在实际晶体中热传导过程

通常是几种散射机制共同作用的结果，并且不同类型的散射机制在不同温度下的作用效果也不同。点缺陷散射对声子的散射效果是最显著的，并且主要对高频声子起作用；位错散射能够阻止中频声子的传播；晶界散射主要在低温下起作用；共振散射通常存在于具有特殊结构的热电材料中，向材料中填充原子，利用原子的局部振动增强共振散射，并且只对低频声子有效[3]。

2.2. 提高电导率

除了降低晶格热导率之外，优化载流子浓度和迁移率也可以改善材料的热电性能。Li 等人[4]将熔融法与放电等离子烧结技术相结合，在掺有 Br 的 SnSe₂ 的基础上额外加入 Cu，掺入 Cu 后的样品不仅可以优化载流子浓度和迁移率，还可以使样品在高温下仍保持较高的电导率。在 773 K 时，掺有 Br 和 Cu 的样品在垂直于放电等离子烧结方向的 ZT 值为 0.8，相同温度下本征 SnSe₂ 的最大 ZT 值只有 0.09。Qin 等人[5]通过 Te 合金化对 p 型 SnSe 的晶体结构进行改性，结果表明 Te 的掺入使载流子迁移率明显增加，并且最大 ZT 值从 300 K 时的 0.8 增大到 793 K 时的 2.1。因此，掺入一定量的杂质可以明显改善材料的热电性能。

3. 不同类型热电材料的热电性能

20 世纪 50 年代随着固体物理和半导体物理的发展，热电材料迎来了第一批发展热潮。Bi₂Te₃、PbTe 和 GeSi 等材料的热电性能在这一时期快速发展，它们的禁带宽度合适、载流子迁移率也相对较高并且还具有高对称的晶体结构，这些特性使得它们的 ZT 值可以达到 1.0 左右，成为目前商业化应用最广泛的热电材料。

1995 年 Slack [6] 提出声子玻璃 - 电子晶体的概念使得新型热电材料的研究进入人们的视线。声子玻璃 - 电子晶体指的是通过设计和优化热电材料中的声子和电子，将它们剥离，然后分别优化来提高材料的热电性能。Hicks [7] 提出采用纳米化和低维化的方法分别对电子和声子进行针对性的调控以此提高材料的热电性能。这两种方法的提出使得热电材料取得了更进一步的发展，一大批新型热电材料逐渐进入人们的视野，主要有方钴矿结构化合物、笼状化合物、half-Heusler 化合物和氧化物热电材料等。目前一些热电材料的 ZT 值已经可以达到 2.0 以上[8]。

3.1. Bi₂Te₃ 基热电材料

Bi₂Te₃ 热电材料是目前研究最广泛的室温热电材料，在室温下 ZT 值能达到 1.3~1.4。目前常用的提高 Bi₂Te₃ 基热电材料性能的方法有：1) 通过掺杂和能带工程调控载流子浓度降低晶格热导率。Bi₂Te₃ 基材料为特殊六面层状结构，沿不同晶轴方向表现出不同的性质，并且当 Bi₂Te₃ 垂直于 c 轴方向时热电优值最大[9]。层与层之间的作用力为 Te-Te 之间的范德华力，由于这种力的存在较弱使得掺杂较为容易。杂质的引入增加了 Bi₂Te₃ 材料晶格中的点缺陷和位错，从而增强声子散射，降低热导率[10]。掺杂类型主要有稀土元素掺杂，过渡金属掺杂和多元掺杂[11]。稀土元素具有与金属类似的导电性，其 4f 能级更靠近费米能级，f 层的电子与其他元素的 d 层电子相互杂化从而形成中间价态的复合能带结构。在 Bi₂Te₃ 中掺入稀土元素 La, Lu, Ce, Y, Sm 可以有效提高材料的热电性能。将部分 Bi 元素用 Ce, Sm, Y 代替对材料的电导率和 Seebeck 系数并无太大影响，但是可以降低热导率。采用水热法合成的 Ce_{0.2}Bi_{1.8}Te₃ 在 398 K 下 ZT 值达到 1.29 [12]。Heremans [13] 等人在晶格 Te 位中掺入 2% 的 Ti 能够在费米面附近引入电子共振态，提高费米能级附近的能带曲率，从而增大电子的有效质量，提高 Seebeck 系数。掺杂后的 Bi₂Te₃ 材料根据载流子的类型不同可以分为 n 型和 p 型两类。V. R 等人[14]通过提高垂直于超晶格界面方向的电导率和降低热导率来提高 Bi₂Te₃ 基材料的 ZT 值，并测出 p 型 Bi₂Te₃ 和 Sb₂Te₃ 的超晶格结构在 300

K 时, ZT 值能达到 2.4。娄等人[15]用 Na 替代 n 型多晶 Bi_2Te_3 中的 Bi, 在 Bi_2Te_3 基体中引入空穴, 当掺入 Na 的含量为 0.25wt% 时, ZT 值在 303 K 下达到最大值 1.03。

2) 通过纳米技术提高材料热电性能。利用纳米改性的手段可以增强 Bi_2Te_3 基材料的界面散射, 随着晶粒尺寸的减小, 界面体积比会增大, 从而增强散射降低晶格热导率[16]。纳米改性手段主要有降低材料维度、引入异质纳米结构和细化晶粒[17]。低维化是提高纳米材料热电性能的有效手段之一, 降低材料维度和晶粒尺寸会导致费米能级附近的态密度增加, 并且声子散射也会增强[18]。Poudel [19]等人研究发现先通过球磨然后再热压制备的 p 型纳米晶 BiSbTe 合金在 373 K 下 ZT 值达到 1.4。将纳米颗粒作为第二相引入 Bi_2Te_3 中可以增加晶界密度增强声子散射[20]。蒋[21]等人采用球磨法与热压发相结合制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BN}$ 复合热电粒子, 当掺杂质量比达到 5:1 时, 在 300 K 下 Seebeck 系数为 $201.574 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 电阻率为 $0.006 \Omega\cdot\text{cm}$, 热导率为 $0.722 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ZT 值约为 0.678。

3.2. 方钴矿热电材料

方钴矿(Skutterudite)热电材料是中温区热电性能最好的热电材料之一[22], 二元方钴矿的化学通式为 AX_3 , 其中 A 为金属元素, X 为 V 族元素(例如 P、As、Sb)。方钴矿材料的晶体结构中含有本征晶格空洞, 在空洞中填入适当的杂质原子, 杂质原子在空洞中的振动会增强声子散射, 从而降低晶格热导率[23]。替位掺杂和填充是效提高方钴矿热电材料热电性能的有效手段[24]。 CoSb_3 中 Sb 和 Sb 之间由较强的共价键连接, 使得整个化合物的解构较为稳定[25]。Co 和 Sb 的原子轨道之间存在共价杂化和弱离子相互作用, 从而使材料表现出窄带隙特性。 CoSb_3 基方钴矿热电材料在室温下的电阻率为 $1.9 \text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 但是热导率较高, 晶格热导率达到了 $10 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 未填充的 CoSb_3 基方钴矿的最大 ZT 值为 0.17 [26]。替位分为 n 型和 p 型两大类。N 型替位方钴矿通过引入施主原子改变 CoSb_3 的能带结构, 影响电子特性, 增强声子散射。Sb 位的置换以双原子替换为主, n 型替位方钴矿 $\text{CoSb}_{2.75}\text{Te}_{0.20}\text{Sn}_{0.05}$ 的 ZT 值在 793 K 下达到 1.17 [27]。Su [28]等人用熔融纺丝法制备的 n 型 $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ 的 ZT 值在 800 K 时达到 1.1。p 型替位方钴矿通过引入受主原子改变能带结构, 但是稳定性不如 n 型替位方钴矿。替位掺杂在降低材料热导率的同时也破坏了本征方钴矿材料的电子结构, 影响载流子的迁移率。填充原子的半径与晶格空洞的半径之比在 0.6~0.9 时, 结构才能稳定存在[29]。G. Rogl 等人[30]在采用高压合成技术制备的三元填充方钴矿材料 $\text{Sr}_{0.09}\text{Ba}_{0.11}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 在 823 K 下 ZT 值能达到 1.9。

3.3. 氧化物热电材料

最早人们认为氧化物的导电率和塞贝克系数并不高, 不适合作为热电材料, 直到 1997 年 Terasaki [31] 发现 NaCo_2O_4 单晶在室温条件下也具有很好的热电性能, 这一结论的发表引起了人们对研究氧化物热电材料的兴趣。氧化物热电材料的抗氧化能力强, 性能稳定, 在自然界中的资源丰富, 制备成本相对较低。钙钛矿型氧化物热电材料和 ZnO 是目前研究最多的氧化物热电材料。

钙钛矿氧化物热电材料的分子式为 ABO_3 , SrTiO_3 是典型的 n 型钙钛矿氧化物热电材料, 可以通过掺杂高价离子改善导电性。Wang [32]等采用固相烧结法制备出 La 和 Dy 共掺杂的 SrTiO_3 样品, 在 1076 K 时 ZT 值可达到 0.36。 CaMnO_3 在高温下具有较高的塞贝克系数和较低的热导率, 但是导电性差。Wang [33]等发现在 CaMnO_3 中掺入 Dy 和 Yb 可以使热电性能得到明显提高, 当温度为 1000 K 时, ZT 值为 0.2。

ZnO 是一种直接带隙氧化物半导体, 晶体结构有三种, 分别是立方闪锌矿结构、六方纤锌矿结构和 NaCl 式八面体结构[34], 其中六方纤锌矿结构最稳定。ZnO 内部载流子浓度和载流子迁移率都比较高, 导电性比较好, 同时热导率也比较高。采用纳米复合技术是降低热导率的有效方法, Wu 等人[35]采用溶胶-凝胶法制备的 Ag-ZnO 纳米复合材料的电导率是未复合 ZnO 的 100 倍以上, 由于 Ag 的掺入破坏了

ZnO 的晶格结构, 增加了晶界数量使得热导率下降到原来的 1/2。

4. 热电材料的应用

在日常生活领域, 热电材料可以将汽车尾气转化为电能为汽车供电从而减少燃油的消耗, 并且还能用于可穿戴电子设备, 例如热电手表, 它可以将人体散发出的热量转化为电能。热电材料在航空航天领域和军事领域也有着重要的应用, 例如美国研制的 Voyager 外层星系空间探测器, 它的动力来源于放射性同位素温差发电机, 放射性同位素温差发电机利用热电材料的放射性衰变获得能量从而实现发电; 此外还可用于热电堆红外探测器和半导体激光器等。在光学领域, 热电材料可用于高灵敏度 CCD 和分光光度计等。热电制冷器在日常生活中可用于便携式制冷冰箱; 在医学领域可用于冷冻手术用探针, 试管冷却器等。

5. 总结

经过近几十年的研究, 热电材料的性能已经有了很大的提升, 通过掺杂和能带工程提高载流子浓度, 降低材料维度等方法可以有效提高材料热电性能。但是要想实现热电材料的广泛应用, 不仅要提高热电性能还要提高材料的塑性, 降低生产成本等。随着与热电材料相关的物理学、化学和材料学等学科的发展进步, 提高材料热电性能的方法不断在更新进步, 热电转换技术越来越成熟, 一些新型热电材料不断被开发, 未来热电材料一定能够实现商业化应用。

参考文献

- [1] Yang, F., Wu, J., Suwardi, A., Zhao, Y., Liang, B., Jiang, J., *et al.* (2020) Gate-Tunable Polar Optical Phonon to Piezoelectric Scattering in Few-Layer Bi₂O₂Se for High-Performance Thermoelectrics. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2004786. <https://doi.org/10.1002/adma.202004786>
- [2] 吴国强, 胡剑峰, 罗鹏飞, 等. 低晶格热导率热电材料[J]. 自然杂志, 2019, 41(6): 444-452.
- [3] 沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 等. 热电材料中的晶格热导率[J]. 无机材料学报, 2019, 34(3): 260-268.
- [4] 李彩云, 何文科, 王东洋, 等. 通过插层 Cu 实现 SnSe₂ 的高效热电性能[J]. 物理学报, 2021, 70(20): 368-376.
- [5] Qin, B., Wang, D., He, W., Zhang, Y., Wu, H., Pennycook, S.J., *et al.* (2018) Realizing High Thermoelectric Performance in p-Type SnSe through Crystal Structure Modification. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1141-1149. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12450>
- [6] Rowe, D.M. (1995) CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC, 407-440.
- [7] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. (1993) Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Physical Review B*, **47**, 12727-12731. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.12727>
- [8] He, J. and Tritt, T.M. (2017) Advances in Thermoelectric Materials Research: Looking Back and Moving Forward. *Science*, **357**, eaak9997. <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
- [9] 牛厂磊, 唐显, 李鑫. 碲化铋热电材料研究进展评述[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(1): 1-4+9.
- [10] 唐晶晶, 孙彩云, 丛大龙, 等. 碲化铋热电材料掺杂研究进展[J]. 半导体技术, 2022, 47(11): 845-853, 872.
- [11] 于凤荣, 陈思彤, 刘文鑫, 等. Bi₂Te₃ 热电材料的研究现状与发展趋势[J]. 燕山大学学报, 2017, 41(3): 204-218.
- [12] Wu, F., Song, H., Jia, J. and Hu, X. (2013) Effects of Ce, Y, and Sm Doping on the Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, **23**, 408-412. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.007>
- [13] Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., *et al.* (2008) Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, **321**, 554-557. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
- [14] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. and O'Quinn, B. (2001) Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit. *Nature*, **413**, 597-602. <https://doi.org/10.1038/35098012>
- [15] Lou, L., Yang, J., Zhu, Y., Liang, H., Zhang, Y., Feng, J., *et al.* (2022) Tunable Electrical Conductivity and Simultaneously Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties in N-Type Bi₂Te₃. *Advanced Science*, **9**, Article ID:

2203250. <https://doi.org/10.1002/advs.202203250>
- [16] Park, K.H., Mohamed, M., Aksamija, Z. and Ravaioli, U. (2015) Phonon Scattering Due to van der Waals Forces in the Lattice Thermal Conductivity of Bi_2Te_3 Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 015103. <https://doi.org/10.1063/1.4905294>
- [17] 刘志愿, 管希成, 李周, 等. Bi_2Te_3 基热电材料中的声子工程[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 203-217.
- [18] Li, D., Gong, Y., Chen, Y., Lin, J., Khan, Q., Zhang, Y., *et al.* (2020) Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 36. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0374-x>
- [19] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., *et al.* (2008) High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, **320**, 634-638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
- [20] Yu, Z., Zhang, Q., Li, L., Chen, Q., Niu, X., Liu, J., *et al.* (2010) Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, **23**, 664-668. <https://doi.org/10.1002/adma.201003398>
- [21] 蒋祥倩, 李玲, 班春成, 等. 碲化铋基低维氮化硼纳米复合材料的制备及其热电性能研究[J]. 黑龙江大学学报, 2021, 12(3): 155-163.
- [22] 徐庆, 赵琨鹏, 魏天然, 等. 热电材料的研究现状与未来展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1296-1305.
- [23] Jeitschko, W., Foecker, A.J., Paschke, D., Dewalsky, M.V., Evers, C.B.H., Künnen, B., *et al.* (2000) 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 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626**, 1112-1120. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3749\(200005\)626:5<1112::aid-zaac1112>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3749(200005)626:5<1112::aid-zaac1112>3.0.co;2-e)
- [24] 卫群, 刘丹敏, 张忻, 等. 方钴矿热电材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2006(4): 517-522.
- [25] 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(6): 706-728.
- [26] 王超, 张蕊, 姜晶, 等. CoSb_3 基方钴矿热电材料综述[J]. 电子科技大学学报, 2020, 49(6): 934-941.
- [27] Jiang, Y., Jia, X. and Ma, H. (2017) The Thermoelectric Properties of CoSb_3 Compound Doped with Te and Sn Synthesized at Different Pressure. *Modern Physics Letters B*, **31**, Article ID: 1750261. <https://doi.org/10.1142/s021798491750261x>
- [28] Su, X., Li, H., Yan, Y., Wang, G., Chi, H., Zhou, X., *et al.* (2012) Microstructure and Thermoelectric Properties of $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$ Prepared by Rapid Solidification. *Acta Materialia*, **60**, 3536-3544. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.034>
- [29] Chen, L.D. (2002) Recent Advances in Filled Skutterudite Systems. *21st IEEE International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach, 25-29 August 2002, 42-47.
- [30] Rogl, G., Grytsiv, A., Rogl, P., Peranio, N., Bauer, E., Zehetbauer, M., *et al.* (2014) N-Type Skutterudites (R , Ba, Yb) $_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) Approaching $\text{ZT} \approx 2.0$. *Acta Materialia*, **63**, 30-43. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.039>
- [31] Terasaki, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. (1997) Large Thermoelectric Power in NaCo_2O_4 Single Crystals. *Physical Review B*, **56**, R12685-R12687. <https://doi.org/10.1103/physrevb.56.r12685>
- [32] Wang, H.C., Wang, C.L., Su, W.B., Liu, J., Sun, Y., Peng, H., *et al.* (2010) Doping Effect of La and Dy on the Thermoelectric Properties of SrTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 838-842. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04185.x>
- [33] Wang, Y., Sui, Y. and Su, W. (2008) High Temperature Thermoelectric Characteristics of $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$ (R = La, Pr, ..., Yb). *Journal of Applied Physics*, **104**, Article ID: 093703. <https://doi.org/10.1063/1.3003065>
- [34] 徐飞, 李安敏, 程晓鹏, 等. 氧化物热电材料研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(4): 4038-4048.
- [35] Wu, Z.-H., Xie, H.-Q. and Zeng, Q.-F. (2013) Preparation and Thermoelectric Properties of Ag-ZnO Nanocomposites Synthesized by Means of Sol-Gel. *Acta Physica Sinica*, **62**, Article ID: 097301. <https://doi.org/10.7498/aps.62.097301>