

I 型锗基笼合物 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 的合成及热电性能^{*}

熊 聪 唐新峰[†] 祁 琼 邓书康 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2005 年 12 月 21 日收到, 2006 年 7 月 3 日收到修改稿)

用高温熔融结合放电等离子烧结 (SPS) 方法合成了 Sb 掺杂的单相 n 型 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物, 探索了 Sb 对 Ga 的取代对其热电性能的影响规律. 研究表明, 随着 Sb 取代分数 x 的增加, Seebeck 系数逐渐降低, Seebeck 系数峰值对应的温度向低温方向偏移. 电导率随着 x 的增加先增大后减小, 当 $x = 2$ 时达到最大值. Sb 取代 Ga 后对化合物的热性能有较大影响, 其热导率和晶格热导率都有不同程度的降低. 在所有 n 型 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物中, $Ba_8Ga_{14}Sb_2Ge_{30}$ 化合物的 ZT 值最大, 在 950 K 左右其最大 ZT 值达 1.1.

关键词: 热电性能, 笼合物, 框架取代, 合成

PACC: 7430F, 7215, 8120

1. 引 言

最近, 人们对热电材料的研究又产生了浓厚的兴趣^[1-5], 努力寻找高性能的热电材料来应用于制冷和发电. 尽管现在有些热电材料(如 Bi_2Te_3 等)已经在实际中得到应用, 但由于它们的转换效率太低, 限制了其使用范围. 热电材料的转换效率与其热电性能指数 ZT 值有关, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 为材料的 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 材料的 ZT 值越大, 转换效率越高. 而目前普遍使用的热电材料其 ZT 值都不高, 均小于 1, 因此需要研究和开发出 ZT 值更高的热电材料.

I 型笼合物由于表现出电子晶体-声子玻璃的热电传输特性^[6], 近几年来, 作为一种新型中温热电材料受到人们的广泛关注^[7-9]. I 型笼合物的一般通式为 $A_8^{\text{II}} B_{16}^{\text{III}} B_{30}^{\text{IV}}$ ($A^{\text{II}} = Ba, Sr$ 等, $B^{\text{III}} = Al, Ga, In$ 等, $B^{\text{IV}} = Si, Ge, Sn$ 等), 结构中包含两个正六边形、十二个正五边形组成的十四面体和十二个五边形组成的十二面体, 都是由 B^{III} 和 B^{IV} 原子构成的. 十四面体和十二面体内可以填充碱土金属或碱金属等原子, 这些原子在“笼子”中作为新的晶格散射中心, 对

声子产生强烈的散射, 可望大幅度降低晶格热导率. 另一方面, 在框架结构上, 通过 $B^{\text{III}}-B^{\text{IV}}$ 原子的 sp^3 杂化以及掺杂, 有望大幅度改善和提高电传输特性, 因而可望得到较高的 ZT 值.

研究表明^[10-14], I 型锗基笼合物比其他 I 型(如 Si 基、P 基、Sn 基)笼合物具有更好的热电性能. 特别是 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 在 I 型锗基笼合物中表现出较好的综合热电性能^[10]. Dong 等^[15]通过理论计算, 表明填充原子能大幅度降低锗基笼合物的晶格热导率. Nolas 等^[6]首先制备了 $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ 锗基笼合物, 他们测得其室温下的 ZT 值仅为 0.25. Nolas 等推测, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物在温度大于 700 K 时, 其 ZT 值会大于 1. Blake 等^[11, 16]根据理论计算, 预测锗基笼合物在高温部分的热电性能会远远优于低温部分, ZT 值在高温部分会远大于 1. 此外, 在框架原子的掺杂研究方面, Herrmann 等^[17]合成了用 Au 掺杂的硅基和锗基笼合物, 并研究了晶体结构和磁化率等性质. Kawaguchi 等^[18]合成了用 Mn 掺杂的 $Ba_8Mn_2Ge_{44}$ 化合物, 并研究了铁磁性. Huo 等^[19]合成了 $Ba_8Cu_{16}P_{30}$ 化合物, 其室温下的 ZT 值仅为 0.02. 上述研究主要集中在笼合物的结构计算及掺杂对其磁性能的影响与低温热电性能方面, 有关掺杂元素特别是 Sb 掺杂对

^{*} 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号 50310353)和国家自然科学基金(批准号 50372049)资助的课题.

[†] E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

笼合物高温热电性能影响的研究作者未见系统报道. 理论研究表明, 在 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物中, 如果用 Sb 来取代 Ga, 少量的 Sb 作为施主将向结构中提供更多的电子, 使其电导率增大, 同时也能降低热导率, 可望提高材料的热电性能指数. 因此, 本文主要以 Sb 作为掺杂原子取代 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物框架原子 Ga, 研究了 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的合成方法及 Sb 对结构和高温热电性能的影响规律.

2. 实 验

起始原料使用高纯块状 Ba(99%)、块状 Ga(99.99%)、块状 Ge(99.99%) 和块状 Si(99.999%), 按化学式 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) 称量后置于小石墨坩埚中, 再放入石英管内抽至 1×10^{-3} Pa, 于真空下密封并放入熔融炉内以 300 K/h 的速率升温到 1373 K, 在 1373 K 下保温 3 h, 再在空气中冷却到室温. 反应物被充分研磨后压成片, 密封在真空石英管内, 在 1123 K 下退火 150 h. 最后以 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物粉末为原料, 用放电等离子烧结 (SPS) 方法于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 1073 K 和 900 s, 压力为 40 MPa, 得到相对密度约为 98% 的致密烧结体.

采用日本理学公司生产的 D/Max-III A 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对试样的相组成进行分析. 室温下霍尔系数 R_H 、电阻率 ρ 及载流子浓度 n 用 Van der Pauw 方法在英国 Accent Optical 公司生产的 HL5500PC 型霍尔效应测量系统上同时测得. 电导率及 Seebeck 系数在日本真空理工株式会社生产的 ZEM-1 型热电性能测试系统上同时测得. 使用激光微扰法在日本真空理工株式会社生产的 TC-7000 型激光热常数测试仪上测试试样的定压热容 C_p 和热扩散系数 λ , 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda d$ (d 为密度) 计算. 测试温度在 300—1000 K.

3. 结果及讨论

3.1. $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的合成

图 1 为用高温熔融法合成的 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物在退火前后以及 SPS 后的 XRD 谱. 图 1 中曲线 c 为退火前反应产物的 XRD 谱线, 从中可以看出, 熔融反应后反应产物中除主相 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$

外, 还有少量的 Ge 单质相存在. Matsui 等^[20] 用另一种方法合成 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物时也存在这种现象. 曲线 b 为退火后反应产物的 XRD 谱线, 经过扩散反应后 Ge 单质相明显减少, 但仍有微量的 Ge 单质相存在. 曲线 a 为 SPS 后的 XRD 谱线, 经 SPS, 得到了单相 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物. 这是因为单质 Ge 在高温时容易偏析, 而产物中存在的少量 Ge 单质在烧结时析出, 冷却后与主相化合物分离除去, 因而得到单相化合物. 曲线 d 为 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物的标准谱.

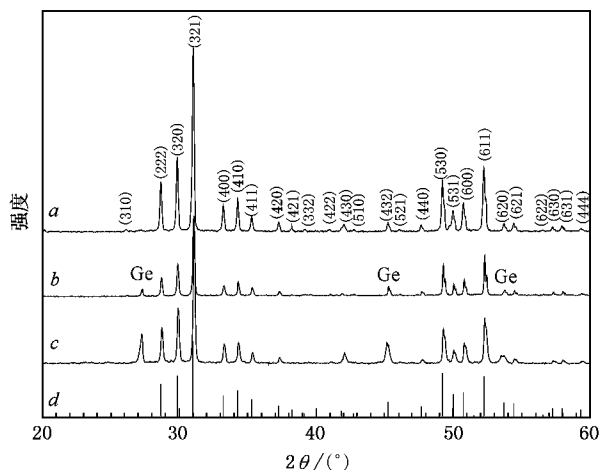


图 1 反应产物在熔融、退火和烧结后的 XRD 谱

3.2. $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的电性能

表 1 所列 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的名义组分、室温下的电阻率 ρ 、霍尔系数 R_H 、载流子浓度 n 和载流子迁移率 μ_H . 所有试样的霍尔系数均为负值, 因此 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物表现为 n 型传导. 从表 1 可以看出, 随着 Sb 取代量 x 的增加, $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的霍尔系数先减小后增加, 电子浓度先增加后降低. 当 x 从 0 增加到 2 时, 霍尔系数从 $3.47 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$ 减小到 $1.09 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$, 载流子浓度从 $4.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $6.22 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 当 x 从 2 增加到 4 时, 霍尔系数从 $1.09 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{C}$ 增加到 $4.35 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{C}$, 载流子浓度从 $6.22 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 减小到 $1.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 同样, 化合物的电阻率也是随着 Sb 取代量 x 的增加先减小后增大. 因此, 载流子的浓度变化关系与电阻率的变化规律符合很好. 从表 1 还可以看出, Sb 掺杂对 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物在室温下的载流子迁移率影响不大.

表 1 化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 的名义组分和某些室温特性

名义组分	电阻率 $\rho/\text{m}\Omega\text{cm}$	霍尔系数 $R_H/\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度 n/cm^{-3}	载流子迁移率 $\mu_H/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	1.35	-3.47×10^{-2}	4.13×10^{20}	10.16
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{15}\text{Sb}_1\text{Ge}_{30}$	1.03	-2.13×10^{-2}	5.60×10^{20}	11.03
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$	0.78	-1.09×10^{-2}	6.22×10^{20}	9.74
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{13}\text{Sb}_3\text{Ge}_{30}$	1.41	-3.60×10^{-2}	4.05×10^{20}	8.36
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Sb}_4\text{Ge}_{30}$	2.67	-4.35×10^{-2}	1.43×10^{20}	12.75

图 2 所示为 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物 Seebeck 系数 α 与 Sb 取代量 x 以及温度 T 的关系. 所有化合物的 Seebeck 系数都是随着温度的增加而逐渐增大, 在高温部分出现最大值, 然后开始有所下降. 从图 2 中可以看出, Seebeck 系数 α 随着 Sb 取代量 x 的增加而逐渐减小, 而且出现最大值的温度向低温方向偏移. 这表明 Sb 对 Ga 的取代使 Ga/Ge 比的组成发生较大变化, 可能对化合物的能带结构有很大的影响, 导致带隙发生变化. Nolas 等^[6]在研究微调 Ga/Ge 含量比对材料热电性能的影响时发现, Ga/Ge 比的变化对材料的 Seebeck 系数和电导率的影响比较显著, 而对热导率的影响不太明显, Ga/Ge 比越小, Seebeck 系数的绝对值也越小. 本文的研究工作表明, 随着 x 的增加, Ga/Ge 比越小, Seebeck 系数也越小, 所得规律与文献 6 的结果一致.

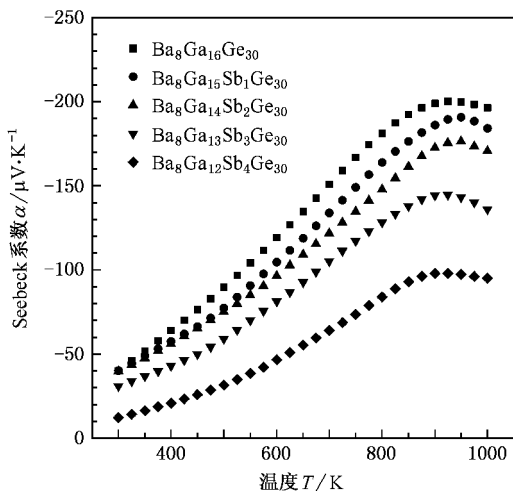
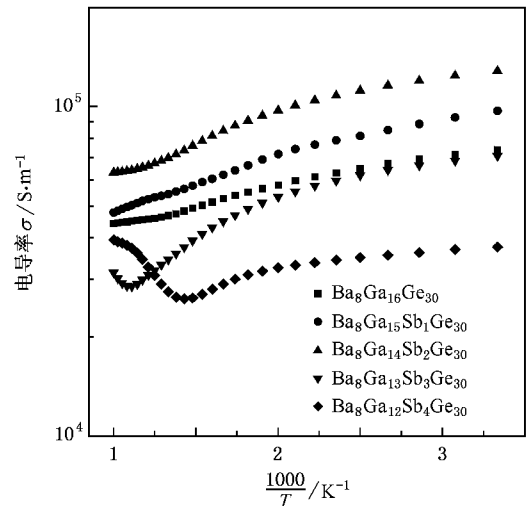
图 2 成分和温度对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物 Seebeck 系数的影响

图 3 所示为 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物电导率 σ 与 Sb 取代量 x 以及温度 T 的关系. 由图 3 可见, 当取代量较小 ($x \leq 2$) 时, 化合物的电导率与温度的关系表现出明显的重掺杂半导体的电导率特性. 随着温度的增加电导率几乎呈直线下降. 当 $x > 2$ 时, 化合物的电导率与温度的关系呈现出典型

半导体的电导率特性, 随着温度的增加电导率先减小后增加. 这主要是由于 x 的增加, 使化合物的本征传导变得更加明显. Anno 等^[21]用 Pt 取代 Ga 合成了 $\text{Ba}_8\text{Pt}_y\text{Ga}_z\text{Ge}_{46-y-z}$ ($z = 16 - 4y$), 其电导率的变化规律与此类似.

图 3 成分和温度对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物电导率的影响

另外, 从图 3 中还可以看出, 化合物的电导率随着 x 的增加而增加. 当取代量较大 ($x > 2$) 时, 电导率反而随着 x 的增加而减小, 其原因可能与 Sb 在框架上的占据位置有关. Zhang 等^[22]研究了 Ga 在 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Sr}_4\text{Eu}_4\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 结构中的分布表明, Ga 优先占据框架上的 $6c$ 位置. Qiu 等^[23]研究了 Zn 取代 Ga 后 Zn 在结构中的分布表明, Zn 也是优先占据框架上的 $6c$ 位置. 在本研究中, 用 Sb 取代 Ga, 当取代量较少 ($x = 1, 2$) 时, Sb 也应该优先占据框架上的 $6c$ 位置. 相对于 Ga 而言, 少量的 Sb 作为施主能向结构中提供更多的电子, 使其电导率增大. 但 Sb 在 $6c$ 位置的固溶是有限的, 当 Sb 取代量较大时, Sb 会占据框架上其他位置. Lattimer 等^[24]在研究 GaSb 对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 的掺杂时发现, Sb 在 $6c$ 位置的占有率接近于零, 而优先占据 $16i$ 和 $24k$ 位置. 因此, 我们认

为当 Sb 对 Ga 的取代量较多 ($x = 3, 4$) 时, Sb 并不是优先占据 6c 位置, 而是占据 16i 和 24k 位置, 也就是部分取代了框架原子中 Ge 的位置. Lattner 等^[24]发现, Sb 取代 Ge 的位置导致化合物的电导率大大降低, 而且由 n 型传导转变为 p 型传导. 文献 24 指出, 这可能是由于加入较多的 Sb 导致框架价带的填充, 电子的传导只能通过 Ba 的更高能带进行. 通过这种能带的传输可能会由于 Ba 的强烈扰动作用而对载流子产生散射, 导致其电性能较差. 并且随着取代量 x 的增加, 这种效果更加明显, 使得 $Ba_8Ga_{12}Sb_4Ge_{30}$ 比 $Ba_8Ga_{13}Sb_3Ge_{30}$ 化合物电导率更低.

3.3. $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的热性能

化合物的热导率 κ 由声子热导率 κ_L (即晶格部分) 和载流子热导率 κ_C (即电子部分) 两部分组成,

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_C.$$

根据 Wiedemann-Franz 定律,

$$\kappa_C = L\sigma T,$$

其中, L 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温度. 电导率使用实测的数据, 洛伦兹常量是在整个测量温度范围内根据费米能级计算得到的, 由于温度的变化, L 会有一些的变化, 因此 L 使用文献参考值^[10]. 对于 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物, L 从 100 K 的 $3.2 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 减小到 850 K 的 $(2.3-2.4) \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$. 根据 κ_C 计算 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的晶格热导率 κ_L .

图 4 为 n 型 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物热导率 κ 与 Sb 取代量 x 及温度 T 的关系. 从图 4 可看出, 所有化合物的热导率均在 700 K 左右达到最小值. 随着 x 的增加, 化合物的热导率逐渐减小, 在中高温部分, 热导率都小于未掺杂的化合物 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$. 这可能与掺杂原子 Sb 与 Ga, Ge 的原子量差异较大有关. Ga, Ge, Sb 的原子量分别为 69.72, 72.59, 121.75, 由于这种原子量的较大差异, 致使 n 型 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物中的原子质量波动加剧, 这种大的原子质量波动也会对声子产生较强的附加散射, 因而使晶格热导率有一定程度的下降, 所以热导率有所降低. 在低温部分, 化合物 $Ba_8Ga_{15}Sb_1Ge_{30}$ 和 $Ba_8Ga_{14}Sb_2Ge_{30}$ 的热导率比未取代的 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物要高. 这主要是由于化合物 $Ba_8Ga_{15}Sb_1Ge_{30}$ 和 $Ba_8Ga_{14}Sb_2Ge_{30}$ 在低温部分的电导率比 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 化合物大得多, 因而载流子热导率较大, 在总的热导率

中占主导地位. Kuznetsov 等^[10]在研究 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 的高温热电性能时推测 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 在高温部分 (300—850 K) 的热导率大约为 2—2.4 W/mK, 比我们实测的结果 (1.75—2.05 W/mK) 稍高一些. 文献 10 估算出 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 的载流子热导率占总热导率的 50% 左右. 在我们的研究结果中, $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物的载流子热导率占总热导率的 40%—60% 左右, 而掺杂量较小的 $Ba_8Ga_{14}Sb_2Ge_{30}$ 化合物在高温部分甚至超过 60%.

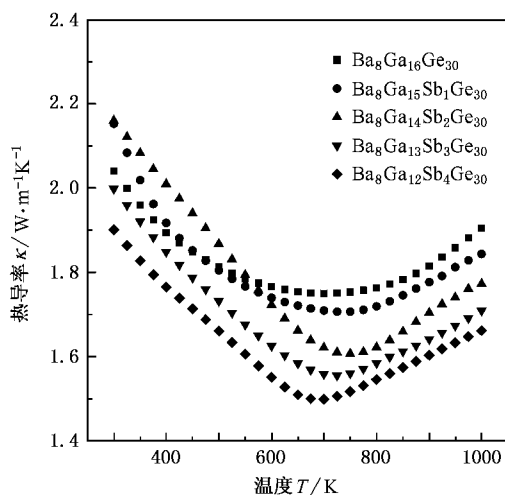


图 4 成分和温度对 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物热导率的影响

图 5 为 n 型 $Ba_8Ga_{16-x}Sb_xGe_{30}$ 化合物晶格热导率 κ_L 与 Sb 取代量 x 及温度 T 的关系. 从图 5 可以看出, 掺杂后的化合物晶格热导率均比未掺杂的低, 但是高温部分降低的幅度不大. 由于掺杂原子 Sb 的取代, 增加了体系的原子质量波动, 使晶格热导率降低. 文献 23—27 在研究笼合物中填充原子和框架原子的原子位移参数 (ADP) 时发现, 填充原子的 ADP 明显大于框架原子, 体系晶格热导率的降低主要来自填充原子的扰动作用, 框架原子的振动对降低晶格热导率并不显著. 因此, 本研究工作中 Sb 对 Ga 的取代对其晶格热导率降低的幅度并不大. 在中低温领域晶格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, 在中高温领域晶格热导率随温度的升高而增加, 主要是光学声子参与热传导.

另外, 从图 5 还可以看出 $Ba_8Ga_{15}Sb_1Ge_{30}$ 和 $Ba_8Ga_{14}Sb_2Ge_{30}$ 的晶格热导率明显比未掺杂前低, 而随着 x 的增加, $Ba_8Ga_{13}Sb_3Ge_{30}$ 和 $Ba_8Ga_{12}Sb_4Ge_{30}$ 的晶格热导率降低幅度并不显著, 其原因是载流子的影

响. Bienten 等^[28]在研究 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 低温部分的热导率时指出, 笼合物有类似于玻璃般的低热导率的一个原因是载流子对声子的散射作用. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15}\text{Sb}_1\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 的晶格热导率要明显地低于 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{13}\text{Sb}_3\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{12}\text{Sb}_4\text{Ge}_{30}$ 的晶格热导率, 主要原因是由于 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物中 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15}\text{Sb}_1\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 的电导率较高, 载流子浓度较大, 对声子的散射作用很强. 根据 Bienten 等的研究, 载流子对声子的散射对降低晶格热导率起了很大作用, 因此 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 由于具有最大的电导率而晶格热导率最低.

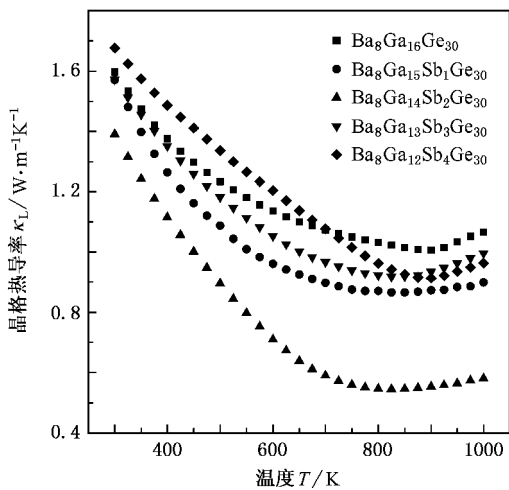


图 5 成分和温度对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物晶格热导率的影响

3.4. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物的热电性能指数 (ZT 值)

根据实测的 Seebeck 系数 α 、电导率 σ 及热导率 κ , 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 计算了 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 值. 如图 6 所示, 所有试样的 ZT 值都随温度的升高而增加, 并在 950 K 附近达到最大值. 当 $x = 1, 2$ 时, 化合物的 ZT 值较未掺杂前有所增加, 达到 1.0 左右. 未掺杂的化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 虽然 Seebeck 系数最大, 但较低的电导率以及相对较大的热导率使其 ZT 值并不是最高, 化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 虽然 Seebeck 系数不是最高, 但其较高的电导率以及较低的热导率使其在 950 K 左右得到最大 ZT 值 1.1.

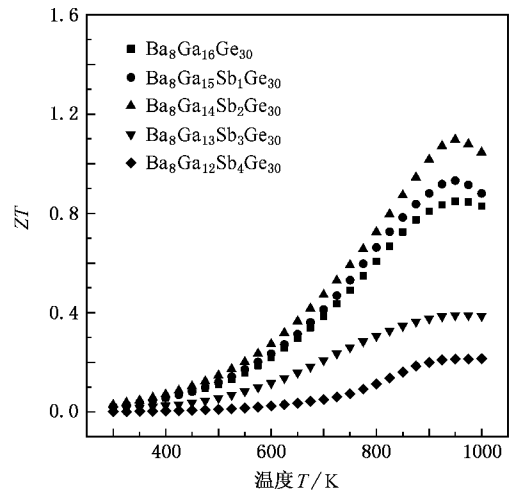


图 6 成分和温度对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物 ZT 值的影响

4. 结 论

用高温熔融及 SPS 方法合成和制备了单相 n 型的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物, 研究了 Sb 的取代量 x 对 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物热电性能的影响规律, 得到了以下结论.

1) n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物 Seebeck 系数都是随着温度的增加而逐渐增大, 在高温部分出现最大值, 然后开始有所减小. Seebeck 系数随着 x 的增加而逐渐减小, 而且出现最大值的温度向低温方向偏移.

2) n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物的电导率随着 x 的增加先增加后减小. 在 $x = 2$ 时, 化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 的电导率最大. 当 $x \leq 2$ 时, 化合物的电导率与温度的关系表现出明显的重掺杂半导体的电导率特性. 随着温度的增加电导率几乎呈直线下降. 当 $x > 2$ 时, 化合物的电导率与温度的关系呈现出典型的半导体的电导率特性, 随着温度的增加电导率先减小后增加.

3) Sb 取代 Ga 后对化合物的热性能有较大影响, 其热导率和晶格热导率都有不同程度的降低.

4. 在所有 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ 化合物中, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ 化合物的 ZT 值最大, 在约 950 K 时其最大 ZT 值达 1.1.

- [1] Li H , Tang X F , Liu T X *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、刘桃香等 2005 物理学报 **54** 5481]
- [2] Tang X F , Chen L D , Goto T *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1463 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝等 2004 物理学报 **53** 1463]
- [3] Tang X F , Chen L D , Goto T *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝等 2002 物理学报 **51** 2823]
- [4] Yang L , Wu J S , Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 516
- [5] Luo P F , Tang X F , Li H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3234 (in Chinese) [罗派峰、唐新峰、李 涵等 2004 物理学报 **53** 3234]
- [6] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [7] Nolas G S 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **545** 435
- [8] Nolas G S , Vanderveer D G , Wilkinson A P *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8970
- [9] Kim S J , Hu S , Uher C *et al* 2000 *J. Solid State Chem.* **153** 321
- [10] Kuznetsov V L , Kuznetsova L A , Kaliazin A E *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [11] Blake N P , Müllnitz L , Kresse G *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3133
- [12] Myles C W , Dong J , Sankey O F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 165202
- [13] Nolas G S , Cohn J L , Dyck J S *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165201
- [14] Nataraj D , Nagao J , Ferhat M *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2424
- [15] Dong J , Sankey O F , Myles C W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2361
- [16] Blake N P , Bryan D , Latturmer S *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10063
- [17] Herrmann R F W , Tanigaki K , Kawaguchi T *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13245
- [18] Kawaguchi T , Tanigaki K , Yasukawa M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3438
- [19] Huo D , Sasakawa T , Muro Y *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2640
- [20] Matsui T , Furukawa J , Tsukamoto K *et al* 2005 *J. Alloys Compd.* **391** 284
- [21] Anno H , Hokazono M , Kawamura M *et al* 2003 22nd International Conference on Thermoelectric (La Grande Motte : IEEE) pp121—126
- [22] Zhang Y , Lee P L , Nolas G S *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2931
- [23] Qiu L , Swainson I P , Nolas G S *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035208
- [24] Latturmer S , Bu X , Blake N P *et al* 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 61
- [25] Nolas G S , Chakoumakos B C , Mahieu B *et al* 2000 *Chem. Mater.* **12** 1947
- [26] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D G *et al* 2000 *J. Alloys Compd.* **296** 80
- [27] Qiu L , White M A , Li Z *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 024303
- [28] Bentien A , Christensen M , Bryan J D *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045107

Synthesis and thermoelectric properties of Sb-doped type-I Ge clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ *

Xiong Cong Tang Xin-Feng[†] Qi Qiong Deng Shu-Kang Zhang Qing-Jie

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

(Received 21 December 2005 ; revised manuscript received 3 July 2006)

Abstract

The single-phase Sb-doped n-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ compounds were synthesized by melting reaction combined with spark plasma sintering. Influences of substituting Sb for Ga on the thermoelectric properties of the compounds were investigated. The results indicate that with the increase of Sb substitution fraction the Seebeck coefficient is decreased gradually, and the temperature which corresponds to the peak value of Seebeck coefficient moves to low-temperature. The electrical conductivity of the compounds increases at first and then decreases with the increase of x ; when $x = 2$, it reaches maximum. Substituting Sb for Ga has a great influence on the thermal properties of the compounds. Both the thermal conductivity and lattice thermal conductivity decrease in various degrees. Of all n-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Sb}_x\text{Ge}_{30}$ compounds, the compound $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sb}_2\text{Ge}_{30}$ has the greatest ZT value, the maximal value of which reaches 1.1 at about 950 K.

Keywords : thermoelectric properties, clathrate compounds, framework substitution, synthesis

PACC : 7430F, 7215, 8120

* Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049).

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn