

# Zn 掺杂 p 型 $Ba_8Ga_{16}Zn_xGe_{30-x}$ 笼合物的 合成及热电性能\*

邓书康 唐新峰† 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)

(2006 年 11 月 14 日收到, 2007 年 1 月 22 日收到修改稿)

用熔融法结合放电等离子烧结方法合成了 Zn 掺杂单相 p 型 Ge 基 I 型笼合物  $Ba_8Ga_{16}Zn_xGe_{30-x}$  ( $x = 3, 4, 5, 6$ ), 探索 Zn 取代 Ge 对其热电性能的影响规律. 结果表明, 所制备的  $Ba_8Ga_{16}Zn_xGe_{30-x}$  化合物为 p 型传导. 随 Zn 取代量  $x$  的增加, 化合物室温载流子浓度  $N_p$  逐渐增加, 室温载流子迁移率  $\mu_H$  和电导率逐渐降低. 在所有试样中,  $Ba_8Ga_{16}Zn_3Ge_{27}$  化合物的 Seebeck 系数  $\alpha$  在 300—870 K 内始终最大, 温度为 300 K 时 Seebeck 系数为 234  $\mu V/K$ , 在 700 K 附近达 295  $\mu V/K$ . 化合物的热导率随 Zn 取代量  $x$  的增加而降低.  $Ba_8Ga_{16}Zn_3Ge_{27}$  化合物在 806 K 最大  $ZT$  值达 0.38.

关键词: p 型笼合物, 合成, 热电性能

PACC: 8120, 7215, 7430F

## 1. 引 言

热电材料作为一种新能源材料, 近几年来已成为国内外研究的热点. 热电材料的性能可用无量纲热电性能指数  $ZT$  表示,  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率,  $T$  为绝对温度. 尽管近 30 年来热电材料的  $ZT$  值有较大的提高, 但实用块体热电材料的最大  $ZT$  值仍然在 1 左右. 近年来, 为寻求具有较高  $ZT$  值的热电材料, 很多研究都集中在那些具有复杂晶体结构的化合物, 如填充式方钴矿化合物<sup>[1-6]</sup>和笼合物<sup>[7-9]</sup>等.

I 型 Ge 基笼合物由于具有声子玻璃-电子晶体 (PGEC) 的特征, 作为一种具有潜在应用前景的热电材料引起了人们广泛关注. I 型笼合物的一般通式为  $A_8^{II} B_{16}^{III} B_{30}^{IV}$  ( $A^{II} = Ba, Sr$  等,  $B^{III} = Al, Ga, In$  等,  $B^{IV} = Si, Ge, Sn$  等), 元胞中包含由  $B^{III}$  和  $B^{IV}$  原子构成的 6 个十四面体和 2 个十二面体, 十四面体和十二面体之间通过共面连接, 多面体内填充碱土金属原子, 由于其在“笼子”内振动, 从而对声子产生散射, 降低晶格热导率. 另一方面, 框架结构通过  $B^{III}-B^{IV}$

原子的  $sp^3$  杂化, 使其具有较好的电性能, 因而可望得到较高的  $ZT$  值. 迄今为止关于 n 型 Ge 基笼合物的研究报道较多. Kuznetsov 等<sup>[10]</sup>将化学计量比的高纯金属置于内沉积碳膜的氧化铝坩埚中熔融反应得到的 n 型  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  笼合物在 700 K 时  $ZT$  值为 0.7. Saramat 等<sup>[11]</sup>用 Czochralski 法生长的具有 n 型传导的  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  笼合物在 900 K 时  $ZT$  值为 1.35. 但由于在设计热电器件时同时需要 n 型和 p 型热电材料, 国内外对 p 型笼合物的研究也刚刚起步<sup>[12-14]</sup>, 其工作主要集中在笼合物结构及低温区域的性能研究. 有关 p 型笼合物在中高温区域的热电传输特性的研究尚未见报道. 本文以 Zn 作为掺杂原子, 通过 Zn 对  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  结构中 Ge 位的取代制备具有 p 型传导的 I 型 Ge 基笼合物, 研究 Zn 掺杂对化合物热电传输特性的影响规律.

## 2. 制备与测试

起始原料为高纯块状 Ba (99%)、块状 Ga (99.99%)、块状 Ge (99.99%) 和粒状 Zn (99.999%) 按化学式  $Ba_8Ga_{16}Zn_xGe_{30-x}$  ( $x = 3, 4, 5, 6$ ) 称量 (其中

\* 国家自然科学基金重大国际合作项目 (批准号: 50310353) 和教育部科技创新工程重大项目培育基金 (批准号: 705035) 资助的课题.

† E-mail: tangxf@whut.edu.cn

Ba 的化学计量按 8.3 配料),置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中,真空密封,以 300 K/h 的速度升温到 1323 K,保温 5 h,随炉冷却到室温.最后以得到的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  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 1023 K 和 480 s,压力为 40 MPa,得到相对密度大于 98% 的致密块体.

试样的相组成在日本理学公司生产的 D/Max-III 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu  $K\alpha$  射线) 通过粉末 XRD 法确定.室温下霍尔系数  $R_H$ 、电阻率  $\rho$ 、载流子 (空穴) 浓度  $N_p$  及载流子迁移率  $\mu_H$  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.试样的定压热容  $C_p$  和热扩散系数  $\lambda$  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测得,热导率通过公式  $\kappa = C_p \lambda d$  ( $d$  为密度) 计算,测试温度为 300—870 K.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$ 化合物的结构分析

图 1 为熔融后通过 SPS 方法烧结样品的粉末 XRD 谱.从图 1 可见,所制备的样品均为单相的具有空间群为  $pm\bar{3}n$  的简单立方结构,当取代量  $x = 5$

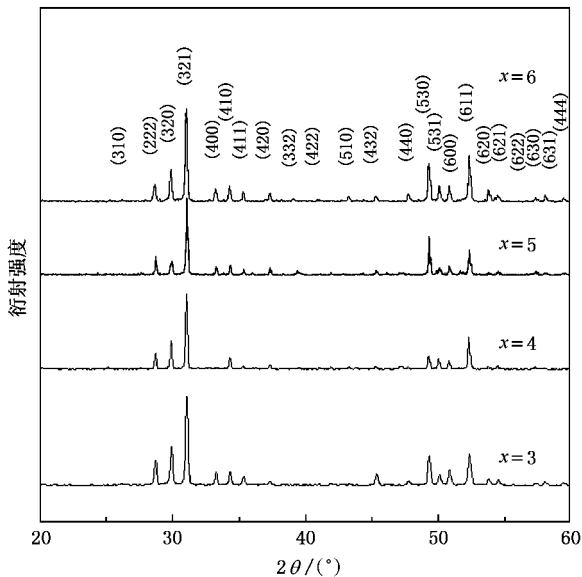


图 1 反应产物在熔融并通过烧结后的 XRD 谱

时对应样品的 XRD 谱中 (222) 峰强于 (320) 峰.在 I 型笼合物中 (222) 峰与 (320) 峰的强度比  $I_{222}/I_{320}$  依赖于 Ga 在框架上的占据情况<sup>[15]</sup>.当 Ga 在框架上随机分布时 (320) 峰相对较强,当 Ga 在框架上优先占据 6c 位置时 (222) 峰较强.在本试验中,当 Zn 的取代量  $x = 5$  时,所对应样品中 Ga 在框架上可能也优先占据晶体学 6c 位置,而其余样品中 Ga 在框架上随机分布,原因有待于进一步研究.

#### 3.2. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$ 化合物的电性能

表 1 所列为  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物在名义组分下的室温电阻率  $\rho$ 、霍尔系数  $R_H$ 、载流子浓度  $N_p$  和载流子迁移率  $\mu_H$ .所有试样的霍尔系数均为正值,因此  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物表现为 p 型传导.样品的室温载流子浓度较 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>[9]</sup> 低.随 Zn 取代量  $x$  的增加,载流子浓度逐渐增加,载流子迁移率  $\mu_H$  逐渐降低.例如,当 Zn 的取代量  $x = 3$  时,对应样品的载流子浓度  $N_p = 3.56 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,载流子迁移率  $\mu_H = 99.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ;当 Zn 的取代量增加到  $x = 6$  时,对应样品的载流子浓度  $N_p$  增加到  $4.74 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,载流子迁移率  $\mu_H$  降低到  $3.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .由于室温载流子迁移率的降低,从而导致室温电阻率逐渐增加.例如,当  $x$  从 3 增加到 6 时,对应的室温电阻率从 17.6 mΩcm 增加到 42.7 mΩcm.由于 Zn 原子的最外层电子数为 2,Ge 原子的最外层电子数为 4,Ga 原子的最外层电子数为 3,Zn 在框架上可能取代 Ge 位,也可能取代 Ga 位,即 Zn 可能与 Ge 成键,也可能与 Ga 成键,但最终的结果都将在结构中引入空穴,且随掺杂量的增加,空穴浓度逐渐增加.但由于 Zn 的离子半径比 Ge 的大,当 Zn 的取代量增加时,晶格畸变变大,晶格缺陷对载流子的散射作用增强,从而导致电阻率增加.与 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  化合物<sup>[9]</sup> 相比,p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的载流子迁移率较高.例如  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  样品室温下载流子迁移率为  $99.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,而 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  室温下的载流子迁移率为  $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,因此导致  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物电导率较低的主要原因是载流子浓度较低.

图 2 所示为  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的电导率  $\sigma$  与 Zn 取代量  $x$  和温度  $T$  的关系.从图 2 可以看出,所有样品的电导率  $\sigma$  在温度较低 ( $T < 700 \text{ K}$ ) 时随温度的升高而增大,达到一极值后随温度的升高而

略有降低, 然后又逐渐增大. 这是因为温度较低时本征激发可以忽略, 载流子主要由杂质电离提供, 它随温度的升高而增加, 散射主要由电离杂质决定, 迁移率也随温度的升高而增大, 所以电导率随温度的升高而增大. 温度继续升高, 杂质已全部电离, 本征激发还不十分明显, 载流子基本上不随温度变化, 晶格散射成为主要的散射机制, 迁移率随温度的升高而降低, 电导率随温度的升高而降低. 温度再继续升

高, 本征激发很快增加, 大量本征载流子的产生远远超过因迁移率降低对电导率的影响, 杂质半导体的电导率将随温度的升高而急剧增加, 表现出与本征半导体相似的特征.  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物在 300—870 K 内表现出较低的电导率, 如在整个温度范围内电导率最高的样品  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  在室温附近的电导率约为  $5.2 \times 10^3 \text{ S/m}$ , 在 870 K 处约为  $9.6 \times 10^3 \text{ S/m}$ .

表 1 化合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  名义组成下的室温特性

试样编号	名义组成	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 $N_p/10^{18} \text{ cm}^{-3}$	载流子迁移率 $\mu_H/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$	17.6	+ 1.755	3.56	99.70
2	$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_4\text{Ge}_{26}$	21.8	+ 0.976	6.32	45.40
3	$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_5\text{Ge}_{25}$	25.3	+ 0.542	11.3	21.86
4	$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_6\text{Ge}_{24}$	42.7	+ 0.130	47.4	3.090

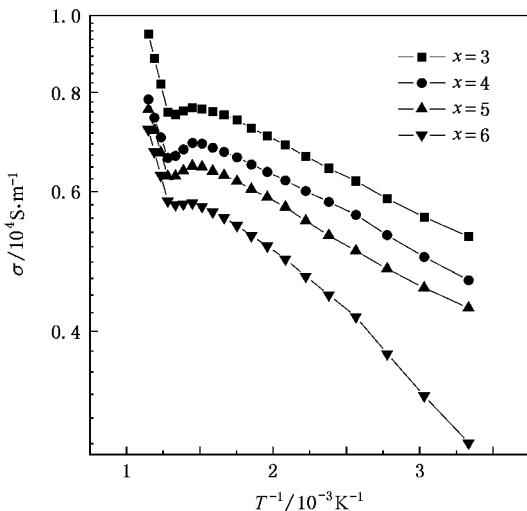


图 2 Zn 取代量  $x$  和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物电导率的影响

图 3 所示是  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的 Seebeck 系数  $\alpha$  与 Zn 取代量  $x$  和温度  $T$  的关系. 从图 3 可以看出, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值, 表现为 p 型传导, 这与室温霍尔系数的测量结果一致. 样品的 Seebeck 系数  $\alpha$  随 Zn 取代量  $x$  增加逐渐降低, 当 Zn 的取代量  $x = 3$  时所对应样品的 Seebeck 系数在整个测试温度区间内始终最大, 室温 Seebeck 系数为  $234 \mu\text{V/K}$ , 在 700 K 附近达  $295 \mu\text{V/K}$ . 随温度的升高, 所有试样的 Seebeck 系数都呈现先增加, 在 700 K 附近达最大值后又逐渐降低, 这是因为高温下本征激发载流子参与传导, 材料的绝对温差电动势逐渐降低. 随 Zn 取代量  $x$  的增加, 试样的 Seebeck 系

数逐渐降低, 且最大值向低温方向移动. 一般而言, Seebeck 系数随载流子浓度的增加而降低. 在本研究中, 当 Zn 取代量增加时, 载流子浓度逐渐增加, 从而 Seebeck 系数逐渐降低. 随  $x$  的增加 Seebeck 系数最大值向低温方向移动, 可能是因为随 Zn 取代量  $x$  的增加, 样品的能隙  $E_g$  逐渐变小, 本征激发能逐渐降低, 从而使本征激发温度逐渐降低. 在所有试样中,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  的功率因子  $P (P = \alpha^2 \sigma)$  最大, 在 700 K 附近为  $0.67 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ . 由此可见, p 型传导的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的 Seebeck 系数较高, 但电导率较低. 目前国外所报道的 p 型传导 I 型笼合物的电导率都比较低. Nicolas 等<sup>[13]</sup>用高频感应熔炼方法在 900 °C 退火 120 h 得到 Au 掺杂具有 I 型笼合物结构的 p 型  $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$  ( $x = 5.4$ ) 化合物其室温电导率为  $1.0 \times 10^3 \text{ S/m}$ , 室温 Seebeck 系数为  $32 \mu\text{V/K}$ . Lattumer 等<sup>[12]</sup>用 GaSb 取代  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  中的部分 Ge 得到 p 型传导的 I 型笼合物, 其室温附近 Seebeck 系数为  $100 \mu\text{V/K}$ , 电导率为 8800 S/m. 最近 Kishimoto 等<sup>[14]</sup>用 SPS 法合成的 p 型  $\text{Ge}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_8$  笼合物, 其室温电导率约为  $1.0 \text{ S/m}$ , 在 800 K 附近为 8000 S/m, 最大功率因子在 600 K 处为  $0.1 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ .

电荷平衡的 Zintl 相化合物(如  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  笼合物)应该表现为半导体行为, 框架内的碱金属原子提供的电子填充在由 Ga 和 Ge 构成的框架上电子空缺处, 当用 Sb 进行掺杂时所得到的化合物应该表现为 n 型传导. Lattumer 等<sup>[12]</sup>认为:  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  化合物在框架上存在未被电子填充的空缺能带, 从而控制电子的传输, 如果在框架上引入缺陷或掺杂将对化合

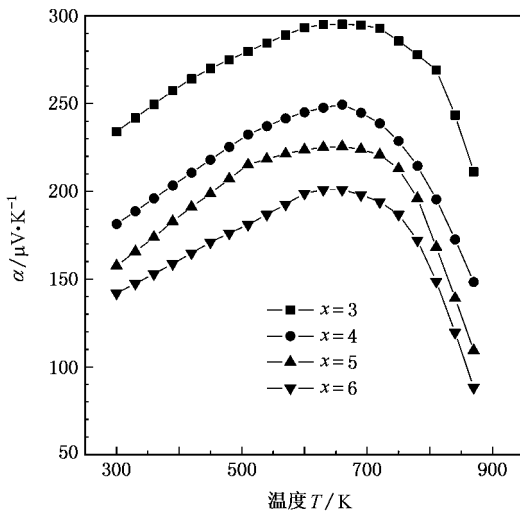


图 3 Zn 取代量  $x$  和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物 Seebeck 系数的影响

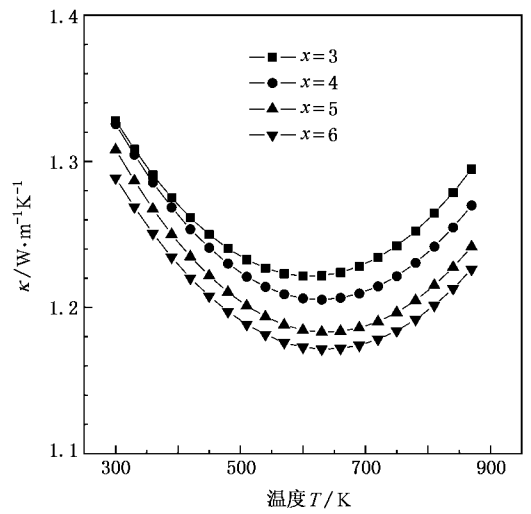


图 4 Zn 取代量  $x$  和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物热导率的影响

物的电传输特性产生较大的影响. 当用 Sb 取代框架上的 Ge 时, 导致空穴能带被填充, 化合物的导电只能通过更高能带进行, 从而导致较低的电导率. 因此, 我们认为当用 Zn 取代  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  中的部分 Ge 时, 其对化合物电导率的影响与用 Sb 取代框架上的 Ge 类似.

### 3.3. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$ 化合物的热性能

图 4 为 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物热导率  $\kappa$  和 Zn 取代量  $x$  及温度的关系. 从图 4 可以看出, 随着  $x$  的增加, 化合物的热导率逐渐减小, 这是因为随着  $x$  的增加, 化合物的电导率逐渐降低, 从而载流子对热导率的贡献减少. 通过计算表明, Zn 含量  $x$  的增加对化合物的晶格热导率影响不明显. 因此, 随着  $x$  的增加化合物的热导率逐渐减小. 随着温度的升高, 所有样品的热导率先减小后逐渐增大, 在 660 K 附近达到最小值. 这是因为在低温领域 ( $T < 660\text{ K}$ ), 当温度  $T$  升高时, 化合物的晶格热振动加剧, 从而对声子的散射作用增强; 在高温领域 ( $T > 660\text{ K}$ ), 由于本征激发, 光学支参与热传导.

下面考察 Zn 掺杂对化合物室温晶格热导率的影响. 用 Wiedemann-Franz 定律  $\kappa_e = L\sigma T$  ( $L$  为洛伦兹数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度) 估算热导率的载流子部分, 电导率用实测的数据,  $L$  取  $2.4 \times 10^{-8}\text{ V}^2\text{K}^{-2}$ .  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的晶格热导率通过公式  $\kappa_p = \kappa - \kappa_e$  计算得到. 计算表明, 由于  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的电导率较低, 在总热导率

$\kappa$  中晶格热导率占主导, 当取代量  $x = 3, 4, 5, 6$  时  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物在 300 K 时的晶格热导率分别为 1.31, 1.31, 1.30, 1.29 W/mK. 所以, 随着  $x$  的增加化合物的室温晶格热导率有降低趋势. 所有化合物在室温附近的晶格热导率比未掺杂  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  的文献值 (1.4 W/mK) [16] 低, 可能是由于掺杂 Zn 原子产生的晶格畸变对声子产生较强的散射所致.

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

根据实测的电导率  $\sigma$ , Seebeck 系数  $\alpha$  及热导率  $\kappa$ , 利用公式  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  计算了 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的无量纲热电性能指数  $ZT$

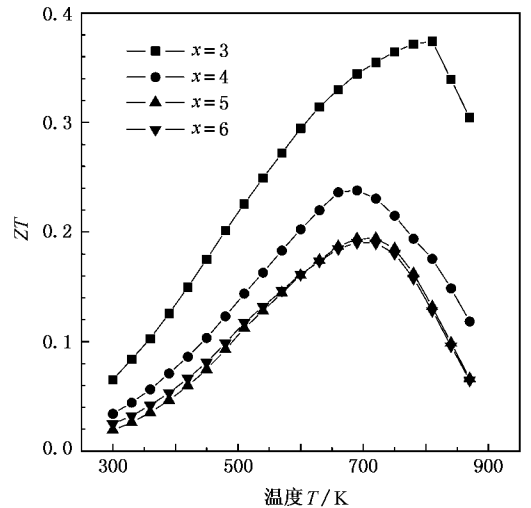


图 5 Zn 取代量  $x$  和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物  $ZT$  值的影响

值结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 所有试样的  $ZT$  值都随温度的升高而增加, 并在 800 K 附近达到最大值. 随取代量  $x$  的增加, 化合物  $ZT$  值逐渐减小. 所有样品中,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  化合物在 806 K 处获得最大  $ZT$  值 0.38.

虽然本文所得到的 Zn 掺杂的 p 型传导 I 型 Ge 基笼合物的无量纲热电性能指数  $ZT$  值还较低, 但通过进一步调整 Zn 含量及 Ga/Ge 的比值以提高载流子浓度, 优化其电性能, 将有可能大幅度提高  $ZT$  值.

## 4. 结 论

用熔融法及 SPS 烧结合成了单相 p 型 Ge 基  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  I 型笼合物, 研究 Zn 的取代量  $x$  对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物热电性能的影响规律, 所

得结论如下:

1) 霍尔系数及 Seebeck 系数测试表明,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  为 p 型传导, p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的电导率表现为典型的杂质半导体行为, 且随 Zn 取代量  $x$  的增加化合物的电导率逐渐降低.

2) p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的 Seebeck 系数随 Zn 取代量  $x$  的增加而降低,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  的 Seebeck 系数在整个测试温度区间内始终最大, 室温 Seebeck 系数为 234  $\mu\text{V}/\text{K}$ , 在 700 K 附近达最大值 295  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

3)  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的热导率随 Zn 取代量  $x$  的增加而降低, 其中主要以晶格热导率为主. 在所有 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物中,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  化合物在 806 K 最大  $ZT$  值达 0.38.

- [ 1 ] Luo P F , Tang X F , Xiong C , Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2404 ( in Chinese ) [ 罗派峰、唐新峰、熊 聪、张清杰 2005 物理学报 **54** 2404 ]
- [ 2 ] Liu W S , Zhang B P , Li J F , Liu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 645 ( in Chinese ) [ 刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2006 物理学报 **55** 645 ]
- [ 3 ] Luo P F , Tang X F , Li H , Liu T X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3234 ( in Chinese ) [ 罗派峰、唐新峰、李 涵、刘桃香 2004 物理学报 **53** 3234 ]
- [ 4 ] Arushanov E , Fess K , Kaefer W , Kloc C , Bucher E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1911
- [ 5 ] Tang X F , Zhang Q J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093712
- [ 6 ] Yang L , Wu J S , Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 516
- [ 7 ] Okamoto N L , Oh M W , Nishii T , Tanaka K , Inui H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073504
- [ 8 ] Huo D , Sakata T , Sasakawa T , Avila M A , Tsubota M , Iga F , Fukuoka H , Yamanaka S , Aoyagi S , Takabatake T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 075113
- [ 9 ] Qiu L Y , Swainson I P , Nolas G S , White M A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035208
- [ 10 ] Kuznetsov V L , Kuznetsova L A , Kaliazin A E , Rowe D M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [ 11 ] Saramat A , Svensson G , Palmqvist A E C 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023708
- [ 12 ] Latturmer S , Bu X H , Blake N , Metiu H , Stucky G 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 61
- [ 13 ] Nicolas J , Pierre G , Stanislas P , Bernard C , Michel M , Patrice D , Rodolphe D , Graziella G , Christian C , Michel P 2005 *C. R. Chimie* **8** 39
- [ 14 ] Kishimoto K , Akai K , Muraoka N , Koyanagi T , Matsuura M 2006 *J. Appl. Phys. Lett.* **89** 172106
- [ 15 ] Imai M , Nishida K , Kimura T , Yamada K 2002 *J. Alloys Compd.* **335** 270
- [ 16 ] Sales B C , Chakoumakos B C , Jin R , Thompson J R , Mandrus D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245113

# Synthesis and thermoelectric properties of p-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$ clathrates<sup>\*</sup>

Deng Shu-Kang Tang Xin-Feng<sup>†</sup> Zhang Qing-Jie

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

(Received 14 November 2006; revised manuscript received 22 January 2007)

## Abstract

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  ( $x = 3, 4, 5, 6$ ) clathrates with different Zn content were synthesized by melt method reaction and spark plasma sintering. The effect of Zn composition on the thermoelectric properties were investigated. The results show that all samples behave p-type conductor. The electric conductivity and room-temperature carrier mobility decrease with increasing Zn content, and the room-temperature carrier density  $N_p$  increases with increasing Zn content. Of all p-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  compounds,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  has the highest Seebeck coefficient, the value of which is  $234 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  at 300 K, and reaches as high as  $295 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  around 700 K. The thermal conductivity of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Ge}_{30-x}$  decrease with increasing  $x$ . The maximum  $ZT$  value of 0.38 is obtained at 806 K for  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$ .

**Keywords** : p-type clathrates, synthesis, thermoelectric properties

**PACC** : 8120, 7215, 7430F

<sup>\*</sup> Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353) and the Cultivation Foundation of the Major Program of the Scientific and Technical Innovation of Ministry of Education, China (Grant No. 705035).

<sup>†</sup> E-mail: tangxf@whut.edu.cn