

Yb/Sr 双原子复合填充的 I-型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼合物的合成及热电性能*

曹卫强 鄢永高 唐新峰†

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2009 年 2 月 12 日收到 2009 年 3 月 24 日收到修改稿)

用熔融法结合放电等离子烧结 (SPS) 合成了 Yb/Sr 双原子复合填充的 n 型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 笼合物, 研究了双原子复合填充及 Yb 填充量 x 对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼合物热电传输特性的影响规律. 结果表明, Yb 在 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物中的固溶极限介于 1.0—1.5 之间. 随着 Yb 填充量 x 的增加, 化合物的室温载流子浓度增加而迁移率降低. 在 300—800 K 温度范围内, 随着 x 的增加, 双原子填充试样的电导率逐渐增大, Seebeck 系数逐渐减小, 其中 $x = 0.5$ 的试样与单原子填充的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样相比, 电导率变化不大, Seebeck 系数显著增加. Yb/Sr 双原子复合填充比 Sr 单原子填充更有利于晶格热导率的降低, 且晶格热导率随着 Yb 填充量 x 的增加逐渐降低. 在所有 n 型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物中, $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的 ZT 值最大, 在 800 K 时其最大 ZT 值达 0.81, 与单原子填充的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物相比 ZT 值提高了 35%.

关键词: I-型笼合物, 双原子填充, 热电性能

PACC: 8120, 7215, 6590

1. 引言

热电材料作为一种可实现热能与电能直接相互转换的环境友好材料在热电发电和热电致冷领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 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 α 为 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, 转化效率越高. 由于目前热电材料的 ZT 值还较低, 从而限制了其大规模应用. 因此, 大幅度提高热电材料的 ZT 值成为目前国内研究的重要课题.

I 型笼合物由于具有声子玻璃-电子晶体 (PGEC) 的热电传输特性^[3,4], 作为一种具有潜在应用前景的热电材料引起了人们的广泛关注^[5-9]. 其一般通式为 $A_8^{\text{II}} B_{16}^{\text{III}} B_{30}^{\text{IV}}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ba, Sr}$ 等; $B^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$ 等; $B^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ 等), 单位元胞中包含由 B^{III} 和 B^{IV} 原子构成的 6 个十四面体和 2 个十二面体, 多面体之间通过共面连接, 内部可以填充碱土金属或碱

金属原子, 这些原子在多面体“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, 通过框架结构中 $B^{\text{III}}-B^{\text{IV}}$ 原子的 sp^3 杂化, 使其具有较好的电性能, 因而成为一类可望得到较高 ZT 值的中高温热电材料.

理论计算和实验结果表明^[10-13], 对于 I-型笼合物等具有多面体空洞的化合物, 几种不同性质的原子按一定的比例复合填充时, 由于不同填充原子可以散射不同波长的声子, 多种原子填充对声子的散射作用要比一种原子 100% 填充时对声子的散射作用更强, 因而晶格热导率要比一种原子单独填充时更低. 此外, 多种价态不同的原子的复合填充, 可在更宽的组成范围内调整和优化载流子的特性 (如载流子类型、浓度、迁移率、有效质量等) 和电传输性能, 因而有望提高材料的热电优值. Cohn 等^[3] 研究了 Sr/Eu 填充和 Sr/Eu 复合填充的多晶 I-型锆基笼合物的热导率, 结果表明, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的热导率低于 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的热导率, 表明填充原子的质量越大越有利于热导率的降低, 而双原子复合

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号 50731006) 和武汉市科技攻关项目 (批准号 200710421118) 资助的课题.

† E-mail: tangxf@whut.edu.cn

填充的 $\text{Sr}_4\text{Eu}_4\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 的热导率比 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 还低, 表明多原子复合填充比重原子单独填充更有利于热导率的降低. 因此, 本文用原子质量更大的 Yb 原子部分取代 Sr 原子合成了 Yb/Sr 双原子复合填充的 I-型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼化合物, 研究了 Yb/Sr 双原子复合填充对其热电传输特性的影响规律, 以期获得高性能的 I-型笼化合物热电材料.

2. 实 验

以高纯块状 Si(99%)、块状 Yb(99.9%)、块状 Ga(99.99%) 和块状 Ge(99.99%) 为起始原料, 按化学式 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 称量后, 置于石英管中真空密封. 为避免操作过程中的氧化, 原料的称量及封装均在德国布劳恩惰性气体系统有限公司生产的 Labstar(1500/780) 型手套箱中完成, 气氛为高纯 Ar, 水氧含量小于 0.1 ppm. 将石英管放入熔融炉内以 300 K/h 的速度升温至 1223 K, 保温 10 h 后随炉冷却至室温. 反应物被充分研磨后用 SPS 于真空下烧结, 烧结温度和时间分别为 943 K 和 4 min, 压力为 30 MPa, 得到相对密度大于 99% 的致密块体.

试样的相组成在荷兰飞利浦公司生产的 PANalytical X'Pert Pro X 射线仪(Cu $K\alpha$ 射线)上通过粉末 XRD 法确定. 背散射电子像在日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM)上观察. 元素组成通过 Horiba 250 能谱仪(EDS)来确定. 室温霍尔系数 R_H 、电阻率 ρ 、载流子(电子)浓度 N 及载流子迁移率 μ_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. 电导率和 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. 热扩散系数 λ 在德国 NETZSCH 生产的 LFA457 型激光导热仪上测得. 定压热容 C_p 在美国 TA 仪器生产的 Q20 型差式扫描量热仪上测得. 测试温度为 300—800 K. 热导率通过公式 $\kappa = C_p \lambda d$ (d 为密度, 用 Archimedes 排水法测得)计算得到.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼化合物的合成

图 1 所示为高温熔融并通过 SPS 烧结后样品的

粉末 XRD 图谱. 从图中可以看出, 当 Yb 填充量 $x \leq 1.0$ 时, 所制备的样品均为单相的具有空间群为 $pm-3n$ 的简单立方结构的 I-型笼化合物; 当 Yb 填充量 x 达到 1.5 时, 在 XRD 谱图上 $2\theta = 27.28^\circ$ 处出现了单质 Ge 的特征峰.

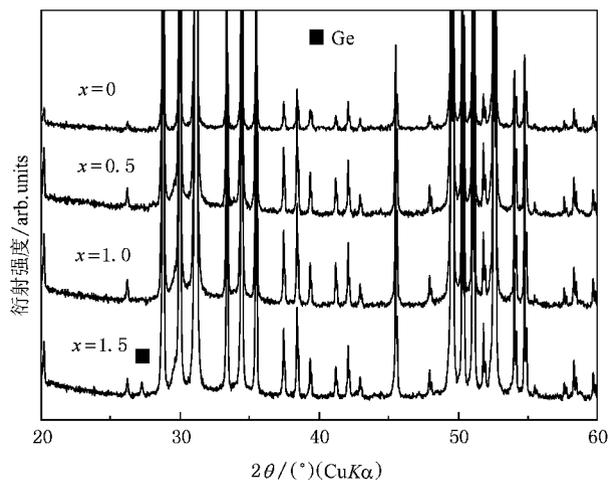


图 1 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物 SPS 烧结后的 XRD 谱线

图 2 所示为 $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样的背散射 FESEM 照片, 从照片上可以看出, Yb 填充量 $x = 1.0$ 的试样为单相的 I-型笼化合物. 结合图 1 中 XRD 结果可以进一步说明, 所制备的 $x \leq 1.0$ 的试样均为单相, Yb 在 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物结构中的固溶极限介于 1.0—1.5 之间, 大于其在 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物中的固溶极限(0.7—1.0)^[9], 这可能是由于 Yb 的原子半径(2.4 Å)与 Sr 原子(2.45 Å)更为接近所致.

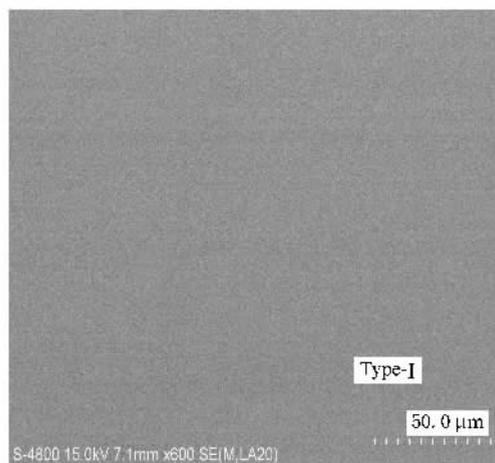


图 2 $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样的背散射 FESEM 照片

3.2. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼合物的电传输特性

表 1 所列为 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的名义组成、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 。从表中可以看出,所有试样的霍尔系数均为负值,表现为 n 型传导。随着 Yb 填充

表 1 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的某些室温特性

名义组成	$\rho/\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$R_H/10^{-2}\text{cm}^3\cdot\text{C}^{-1}$	$N/10^{20}\text{cm}^{-3}$	$\mu_H/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	1.66	-2.91	2.15	17.56
$\text{Yb}_{0.5}\text{Sr}_{7.5}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	1.21	-2.12	2.95	17.46
$\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	0.94	-1.43	4.36	15.17
$\text{Yb}_{1.5}\text{Sr}_{6.5}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	0.83	-1.04	6.03	12.51

与 Yb 填充量 x 以及温度 T 的关系。从图中可以看出,所有试样的电导率在测试温度范围内均随温度的升高而降低,表现出重掺杂半导体的特性。双原子填充试样的电导率随着 Yb 填充量 x 的增加而增加,这是由于随着 x 的增加化合物的载流子浓度增加所致。另外,表 1 中 Hall 测试结果表明, $x=0.5$ 试样的载流子浓度高于 $x=0$ 的试样,但两者的电导率相差不大,这可能是由于 Yb 的原子质量比 Sr 原子大得多, Yb 掺入后增加了体系对载流子的散射,导致载流子迁移率下降所致。

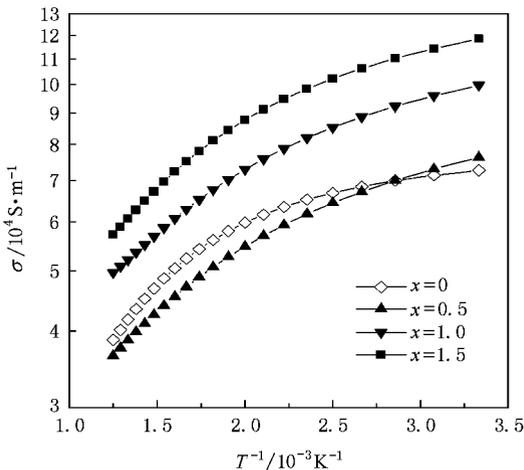


图 3 Yb 填充量 x 和温度对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物电导率 σ 的影响

图 4 所示为 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的 Seebeck 系数 α 与 Yb 填充量 x 以及温度 T 的关系。从图中可以看出,所有试样的 Seebeck 系数均为负值,表现为 n 型传导,且其绝对值随温度的升高而增加,在测试温度范围内没有出现极值。另外,从图中可以看

出,化合物的室温载流子浓度逐渐增加,这是由于 Yb 原子的化合价有 +3 价, Yb 取代 Sr 后能向结构中提供更多的电子。随着载流子浓度的增加,载流子之间的散射作用增强,导致化合物的载流子迁移率随着 x 的增加逐渐减小。

图 3 所示为 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的电导率 σ

出,双原子填充试样的 Seebeck 系数 α 随着 Yb 填充量 x 的增加逐渐降低。这是由于随着 Yb 填充量的增加,试样的载流子浓度增加所致。此外,虽然 $x=0.5, 1.0$ 试样的载流子浓度大于 $x=0$ 试样,但它们的 Seebeck 系数却大于 $x=0$ 试样,这可能是由于稀土元素 Yb 取代 Sr 后在体系中形成了“强关联化合物”体系^[14],在这种体系中由于 Kondo 效应,费米能级处的电子态密度会增加,从而导致 Seebeck 系数的增加^[15],而这种强关联效应在载流子浓度较小的体系中表现的更为显著^[16]。

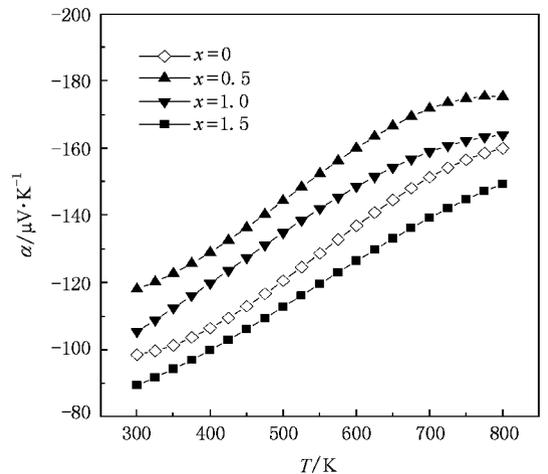


图 4 Yb 填充量 x 和温度对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物 Seebeck 系数 α 的影响

3.3. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼合物的热性能

图 5 所示为 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的热导率 κ 与 Yb 填充量 x 以及温度 T 的关系。从图中可以看

出,双原子填充试样的热导率随着 x 的增加逐渐增大,这是由于随着 x 增加,化合物的电导率逐渐增加,载流子对热导率的贡献增加所致.在所有试样中,Yb 填充量 $x = 0.5$ 试样的热导率最低,其热导率在 800 K 时仅为 1.21 W/mK ,与单原子填充的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样相比有大幅度的降低.

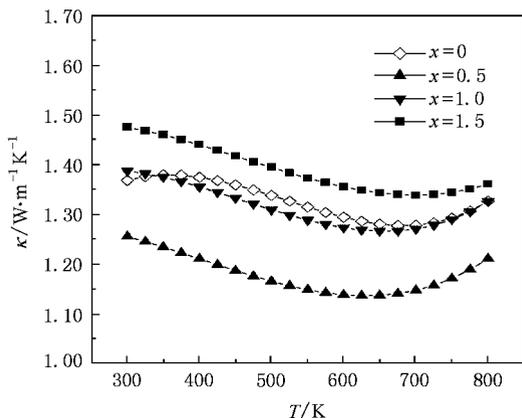


图5 Yb 填充量 x 和温度对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物热导率 κ 的影响

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, $\kappa = \kappa_L + \kappa_C$. 载流子热导率 κ_C 可用 Wiedemann-Franz 定律估算: $\kappa_C = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数, σ 为电导率, T 为绝对温度). $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 由下式计算得到: $\kappa_L = \kappa - \kappa_C$. 电导率使用实测的数据,洛伦兹常数 L 取 $2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$.

图6所示为 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的晶格热导率 κ_L 与 Yb 填充量 x 以及温度 T 的关系.从图中可以看出,所有试样的晶格热导率在中低温领域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;在中高温领域随温度的升高而增加,这主要是由于光学声子参与热传导.与单原子填充试样相比,双原子复合填充试样的晶格热导率显著降低,这是由于一种填充原子有 3 个不同的共振散射频率,引入两种填充原子后就会有 6 个不同的共振散射频率,从而能够对声子产生更为强烈的散射.另外,试样的晶格热导率随着 Yb 填充量 x 的增加而逐渐降低. Tang 等^[9]对 $\text{Yb}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的结构研究表明, Yb 原子在 2a 和 6d 位置的 ADP 远远大于 Ba 原子在这两个位置上的 ADP. 对于 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物而言也应该有类似的结构.随着 Yb 填充量的增加, Yb 的扰动对声子的散射作用增强,导致试

样的晶格热导率逐渐降低.另外,由于 Yb 与 Sr 的原子质量差异较大, Yb 填入后增加了体系的质量波动,也有利于试样晶格热导率的降低.

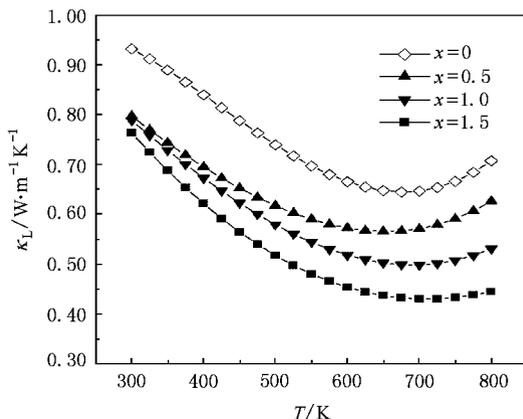


图6 Yb 填充量 x 和温度对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物晶格热导率 κ_L 的影响

3.4. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼化合物的无量纲热电性能指数 (ZT)

根据实测的电导率 σ , Seebeck 系数 α 及热导率 κ 按 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 式计算了 n 型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的无量纲热电性能指数 ZT 值.如图7所示,所有试样的 ZT 值均随温度的升高而增加,并在 800 K 附近达到最大值. Yb/Sr 双原子复合填充试样的 ZT 值较单原子填充试样显著提高.所有试样中, $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样的 ZT 值最大,在 800 K 时其最大 ZT 值达 0.81,与单原子填充的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样相比 ZT

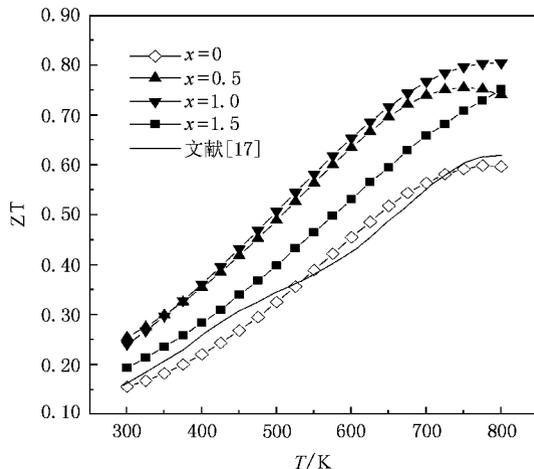


图7 Yb 填充量 x 和温度对 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物 ZT 值的影响

值提高了 35% ,这一结果同样高于 Fujita 等人通过调节 Ga/Ge 优化得到的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物的 ZT 值^[17].

4. 结 论

用熔融法结合 SPS 合成了 Yb/Sr 双原子复合填充的 n 型 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 笼合物,研究了双原子复合填充及 Yb 填充量 x 对其热电传输特性的影响规律,得到了如下结论:

1. 所制备的 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物为空间群为 $Pm\bar{3}n$ 的 I 型笼合物, Yb 在 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 化合物中的固溶极限介于 1.0—1.5 之间.

2. 随着 Yb 填充量 x 的增加,试样的室温载流子浓度增加而迁移率降低;在 300—800 K 温度范围内,双原子填充试样的电导率随着 x 的增加逐渐增大,Seebeck 系数逐渐减小; $x = 0.5$ 试样与单原子填充试样相比,电导率变化不大,Seebeck 系数显著增加.

3. Yb/Sr 双原子复合填充比 Sr 单原子填充更有利于晶格热导率的降低,且晶格热导率随着 Yb 填充量 x 的增加而逐渐降低.

4. 在所有 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样中, $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样的 ZT 值最大,在 800 K 时其最大 ZT 值达到 0.81,与单原子填充的 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 试样相比 ZT 值提高了 35%.

- [1] Ioffe F 1961 *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Interscience , New York)
- [2] Rowe D W , Bhandari C M 1983 *Modern Thermoelectricity* (Holt , Rinchalt and Wiston , London)
- [3] Cohn J L , Nolas G S , Fessatidis V , Metcalf T H , Slack G A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 779
- [4] Sales B C , Chakoumakos B C , Jin R , Thompson J R , Mandrus D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245113
- [5] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A , Schujman S B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [6] Nolas G S , Vanderveer D G , Wilkinson A P , Cohn J L 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8970
- [7] Okamoto N L , Kishida K , Tanaka K , Inui H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113525
- [8] Martin J , Wang H , Nolas G S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 222110
- [9] Tang X F , Li P , Deng S K , Zhang Q J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013706
- [10] Sales B C , Mandrus D , Chakoumakos B C , Keppens V , Thompsom J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [11] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [12] 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]
- [13] Li H , Tang X F , Liu T X , Song C , Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、刘桃香、宋 晨、张清杰 2005 物理学报 **54** 5481]
- [14] Paschen S , Bentien A , Budnyk S , Strydom A M , Grin Y , Steglich F 2006 *22nd International Conference on Thermoelectrics* (Vienna , Austria) ISBN 1-4244-0810-5
- [15] Paschen S 2005 *CRC Handbook of Thermoelectrics : Thermoelectric aspects of strongly correlated electron systems* , edited by Rowe D M , CRC Press , Boca Raton , FL , 2005 , Chapter 15
- [16] Aeppli G , Fisk Z 1992 *Matter Phys.* **16** 155
- [17] Fujita I , Kishimotoa K , Sato M , Anno H , Koyanagi T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093706

The synthesis and thermoelectric properties of Yb/Sr double-atom-filled $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ type- I clathrates^{*}

Cao Wei-Qiang Yan Yong-Gao Tang Xin-Feng[†]

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing ,

Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 12 February 2009 ; revised manuscript received 24 March 2009)

Abstract

n-type Yb/Sr double-atom-filled $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) clathrates have been synthesized by combining melting reaction with the spark plasma sintering (SPS) method. The effects of double-atom filling on thermoelectric properties have been investigated. The results show that the solubility limit of Yb in the Sr-Ga-Ge system is between 1.0 and 1.5 when it is expressed by the formula of $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. With increasing Yb content x , the room-temperature carrier concentration of the $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ samples increases, while the room-temperature carrier mobility decreases. For the double-atom-filled samples, the electrical conductivity raises with increasing x , while the Seebeck coefficient reduces, and in which the $x = 0.5$ sample has a comparable electrical conductivity and a remarkably higher Seebeck coefficient compared with the single-atom-filled $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sample in the temperature range of 300—800 K. The double-atom filling of Yb/Sr has significant influence on the lattice thermal conductivity of the $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ samples and the lattice thermal conductivity decreases gradually with increasing x . Of all the $\text{Yb}_x\text{Sr}_{8-x}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ samples, the maximum dimensionless figure of merit ZT of 0.81 is obtained at 800 K for the $\text{Yb}_{1.0}\text{Sr}_{7.0}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sample. Compared with that of single-atom-filled $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sample, it is 35% higher at the same temperature.

Keywords : type-I clathrate, double-atom filling, thermoelectric properties

PACC : 8120, 7215, 6590

^{*} Project supported by the State Key Program of National Natural Science of China (Grant No. 50731006) and the Key Technologies R&D Program of Wuhan, China (Grant No. 200710421118).

[†] E-mail : tangxf@whut.edu.cn