

Ge 掺杂 n 型 Sn 基 VIII 型单晶笼合物的制备 及热电传输特性*

孟代仪 申兰先 晒旭霞 董国俊 邓书康†

(云南师范大学, 太阳能研究所, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650092)

(2013 年 9 月 3 日收到; 2013 年 9 月 27 日收到修改稿)

采用 Sn 自熔剂法制备了具有 n 型传导的 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_x\text{Sn}_{30}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 单晶笼合物, 并对其结构和热电特性进行研究. 研究表明: Ge 在单晶中的实际含量较少, 随着掺杂量的增加样品的晶格常数略有减小, Ge 掺杂后样品的载流子浓度较掺杂前低, 迁移率增加; 所有样品的 Seebeck 系数均为负值, 且绝对值较未掺杂样品低, 但 Ge 掺杂后样品的电导率提高了 62%; $x = 0.5$ 的样品在 500 K 附近取得最大 ZT 值 1.25.

关键词: VIII 型笼合物, n 型传导, 热电性能

PACS: 74.25.fg, 74.25.fc, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.62.247401

1 引言

热电材料是利用材料的 Seebeck 效应来实现热能 (如太阳能、工业余热、地热等) 与电能之间相互转换的一种清洁半导体材料. 热电材料的热电性能用无量纲性能指数 ZT 描述, 即 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 式中 α 为材料的 Seebeck 系数, σ 为材料的电导率, κ 为热导率 (包括晶格热导率 κ_L 和电子热导率 κ_C). 在相同的温差下, ZT 值越大, 材料及相应器件的热电转换效率就越高, 因此人们希望制备的热电材料同时具有较高的 Seebeck 系数、电导率和较低的热导率. 20 世纪 90 年代, 美国科学家 Slack^[1] 提出一种理想化概念的热电材料: 电子晶体 - 声子玻璃材料, 即材料在具有理想晶体一样优异的电输运性能的同时具有玻璃一样低的热导率, 并且人们一直默认填充方钴矿和笼合物材料具有典型电子晶体 - 声子玻璃材料的特性. 在填充方钴矿的研究方面, 已取得良好研究进展^[2-5]. 目前作为热电材料研究的笼合物有 I 型笼合物、II 型笼合物、III 型笼合物和 VIII 型笼合物. 在已有的笼合物中只有四

种化合物属于 VIII 型笼合物: $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ ^[6-8], $\alpha\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ^[9-11], $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{30}$ ($6 \leq x \leq 10$)^[12] 和 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Al}_x\text{Si}_{30}$ ($8 \leq x \leq 10$)^[13]. 其中, VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 笼合物由于具有较高的 Seebeck 系数和较低的热导率而成为最有应用前景的热电材料之一^[14-16]. VIII 型笼合物为简单立方结构, 空间群为 $I\bar{4}3m$. 图 1 所示为 VIII 型笼合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的结构, 供填充原子占据的只有一种多面体, Ba 原子填充在由 23 个框架原子构成的多面体空洞内, 相邻的两个多面体之间由 8 个框架原子构成的多面体相连^[17]. 施主原子和框架原子之间要维持电荷平衡, 因此形成带隙和能带边界处不同的态密度, 这种不同的态密度使 Seebeck 系数提高. 而当填充原子和框架原子的半径相差足够大时, 施主原子在空洞中有足够大的空间做无序振动而对传热声子产生散射, 从而有效降低晶格热导率^[18,19]. 另一方面, 能带结构分析表明^[20], 导带底是由框架原子 Ga/Sn 的反键态和 Ba 原子的轨道杂化形成, 价带顶是由 Ga/Sn 键和 sp^3 轨道杂化形成. 在 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型笼合物中, Ba 原子在多面体空洞

* 国家自然科学基金 (批准号: 51262032) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: skdeng@126.com

中心振动, 其原子位移参数比框架原子大 3 倍, 这种“扰动”对传热声子能产生有效散射, 而使该化合物具有较低的晶格热导率 [16].

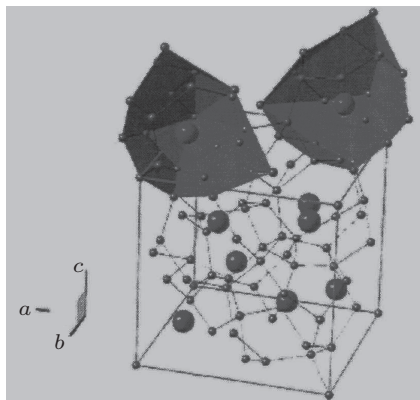


图 1 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 笼合物的结构

研究表明, 在 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 笼合物中, 通过微调 Ga/Sn 原子比使之偏离理想值 16/30 可改变导电类型, Ga 过量时表现为 p 型传导, Sn 过量时表现为 n 型传导 [21,22]. 因此微调 Ga/Sn 的化学计量比可制备出具有 n 型和 p 型传导的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型笼合物. 目前 Saiga 等 [21] 所制备的 n 型和 p 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型单晶笼合物的最大 ZT 值在 $T = 450 \text{ K}$ 附近分别为 0.90 和 0.88.

为了得到更高 ZT 值的热电材料, 在 VIII 型 Sn 基笼合物中, Kishimoto 等 [23] 通过电弧熔融结合等离子烧结法制备了具有 p 型传导的 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16+x}\text{Sn}_{30-x-y}\text{Ge}_y$ 多晶笼合物, 在 550 K 时样品 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16.4}\text{Sn}_{25}\text{Ge}_{4.6}$ 获得最大 ZT 值为 0.62; 600 K 时样品 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16.9}\text{Sn}_{19.8}\text{Ge}_{9.3}$ 获得最大 ZT 值为 0.63. Chen 等 [24] 采用 Ga 自熔剂法, 通过 Ge 取代框架上的 Sn 制备了具有 p 型传导的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15.9}\text{Sn}_{30.1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 4.73$) 单晶笼合物, Ge 掺杂后样品的 Seebeck 系数和电阻率分别提高 1.3 倍和 2 倍, 在 $x = 0.07$, $T = 540 \text{ K}$ 时获得最大 ZT 值 0.87, 与上述多晶样品相比, 单晶材料的 ZT 值显著提高. 在上述 Ge 掺杂 p 型 Sn 基笼合物中, Ge 取代框架原子 Sn, 但迄今为止, Ge 掺杂对具有 n 型传导 VIII 型 Sn 基单晶笼合物的影响未见报道. 因此本文采用 Sn 自熔剂法, 通过 Ge 取代框架原子 Ga, 制备出具有 n 型传导的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_x\text{Sn}_{30}$ 单晶笼合物, 并对其结构和热电传输特性进行研究, 以期制备出具有较高热电性能指数 ZT 的 Sn 基 VIII 型单晶笼

合物.

2 实验

采用 Sn 自熔剂法, 原料分别为高纯 Ba (块状 99.9%), Ga (块状 99.99%), Sn (粒状 99.999%), Ge (块状 99.999%), 按化学计量比 $\text{Ba} : \text{Ga} : \text{Ge} : \text{Sn} = 8 : 16 - x : x : 50$ 称量后, 置于石英管中真空密封. 将石英管放入箱式高温炉内, 3 h 升温到 763 K, 保温 10 h, 经 50 h 冷却到 663 K, 随后将装有样品的玻璃管取出, 并采用离心分离技术将剩余熔态的 Sn 分离即得到单晶材料.

用粉末 X 射线衍射 (日本理学 Ultima IV 型衍射仪) 对样品的晶体结构进行分析, 通过电子探针微观分析 (EPMA, JXA-8230) 获得各元素在单晶样品中的实际含量. 通过差热分析 (DTA, STA449F3 Jupiter) 分析材料的熔点. 采用直流法对样品的 Hall 系数 R_H 进行测量, 磁场强度 B 为 0.75 T, 电流为 20 mA. 在 300—600 K 温度范围内对材料的 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 进行测量. 测量 Seebeck 系数时, 样品两端的温差维持在 2 K 以下. 最后, 通过 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的晶格热导率 κ_L 对样品的热导率进行估算, 进而对所制备样品的无量纲性能指数 ZT 进行评价.

3 结果与讨论

3.1 样品结构及含量分析

通过 Ge 掺杂, 采用 Sn 自熔剂法制备出了具有金属光泽的、尺寸约为 5 mm 不同含量组成的 VIII 型 Sn 基单晶笼合物, 作为一个例子, 图 2 所示为 Ge 的名义含量 $x = 0.25$ 时的单晶样品图.



图 2 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物图

表 1 列出了在室温下, 所制备的不同 Ge 名义

含量下单晶样品实际化学含量 x , 晶格常数 a , 载流子浓度 n , 霍尔系数 R_H 和载流子迁移率 μ_H . 随着 Ge 名义含量增加 ($x = 0—1.0$), 样品中 Ge 的实际含量相应增大, 但 Ge 在单晶中的实际含量较低. 所有样品中 Ga 的实际含量都小于理想值 16, 而 Sn 和 Ge 的含量之和都大于 30, 由于自补偿效应, 框架原子含量之和仍然保持在 46 附近, 这种现象与 Zn 掺杂的 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_{30+x}$ [25] 一致.

图 3 所示为单晶样品的粉末 XRD 图谱, 除在 $2\theta = 32^\circ$ 附近和 $2\theta = 45^\circ$ 附近出现自熔剂 Sn 的衍射峰外, 其余衍射峰均为典型的 VIII 型 Sn 基笼合物 (空间群为 $I\bar{4}3m$) 的衍射峰, 随着 Ge 掺杂量的增加, 衍射峰的位置相对于 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 都往 2θ 增大的方向偏移, 说明 Ge 掺杂后材料的晶格常数减小, 如表 1 所示. 这是因为随 Ge 名义含量的增加, 共价半径较大的 Ga 的实际含量逐渐减小而共价半径较小

的 Ge (1.22 \AA) 的实际含量逐渐增加的结果.

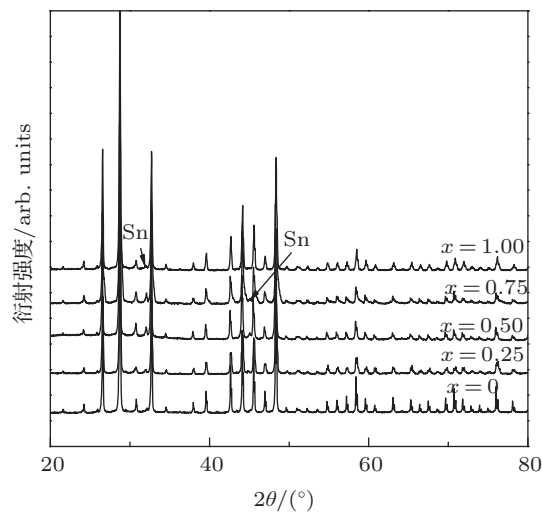


图 3 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物的粉末 XRD 图谱

表 1 不同 Ge 名义含量下 VIII 型 Sn 基单晶笼合物中 Ge 的实际含量 x 及室温下晶格常数 a , 载流子浓度 n , 霍尔系数 R_H 和载流子迁移率 μ_H

Ge 的名义含量 (x)	实际化学含量					晶格常数 $a/\text{\AA}$	载流子浓度 $n/10^{19} \text{ cm}^{-3}$	霍尔系数 $R_H/\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子迁移率 $\mu_H/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	Ba	Ga	Sn	Ge	Sn+Ge				
0	7.96	15.90	30.05	0.00	30.05	11.5998	4.14	-0.152	27.4
0.25	7.98	15.92	30.08	0.03	30.11	11.5988	2.45	-0.255	74.3
0.50	7.96	15.85	30.14	0.05	30.19	11.5977	2.17	-0.288	85.3
0.75	7.93	15.76	30.24	0.08	30.32	11.5962	2.83	-0.221	67.0
1.00	7.99	15.69	30.19	0.13	30.32	11.5843	1.98	-0.316	96.2

为了分析 Ge 掺杂对材料熔点的影响, 我们对所制备的单晶样品进行差热分析, 通过 DTA 与温度的关系曲线得到 $x = 0$ 和 $x = 1.0$ 对应样品的熔点分别为 514 和 518°C , 说明 Ge 的掺杂对该单晶材料的熔点几乎没有影响.

3.2 电传输特性

图 4 所示为所制备样品的 Seebeck 系数 α 与温度的关系. 从 $\alpha(T)$ 图上可以看出所有样品的 Seebeck 系数均为负值, 结合表 1 给出的霍尔系数, 表明制备的样品具有 n 型传导. $x = 0$ 的样品在室温下 Seebeck 系数的绝对值 $245 \mu\text{V/K}$, 在 540 K 附近获得最大值 $325 \mu\text{V/K}$, 与文献报道室温下 $250 \mu\text{V/K}$, 最大值 $325 \mu\text{V/K}$ [21] 一致. 所有掺杂样品的 $|\alpha|$ 随温度升高逐渐增大, 在 530 K 附近出现最大值后逐渐降低, 这是因为高温下由于本征激发少子参与传

导, 材料的绝对温差电动势逐渐降低的结果.

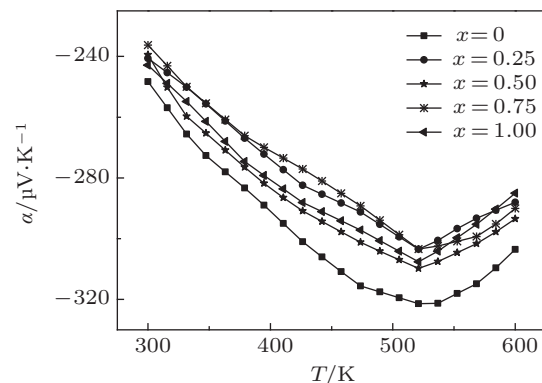


图 4 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物 Seebeck 系数与温度的关系

图 5 所示为所制备样品的电导率 σ 与温度的关系. 从 $\sigma(T)$ 图上可以看到, 在 $300—600 \text{ K}$ 温度范围内, 随温度的增加, σ 逐渐减小, 表现为金属特

性. Ge 掺杂样品之间的电导率变化不大, 室温下在 2.89×10^4 — 3.03×10^4 S/m 之间, 但与 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 相比电导率显著提高, 如室温下未掺杂样品的电导率为 1.88×10^4 S/m, 而 $x = 0.75$ 的样品的电导率为 3.03×10^4 S/m, 大约提高了 62%, 说明尽管 Ge 在单晶中实际掺杂量较小, 但对材料的电传输特性却产生了显著影响. 为了进一步研究 Ge 掺杂对材料电传输特性的影响, 我们在室温下对样品的霍尔系数进行测量, 根据 $n = -1/(qR_H)$ (q 为电子电量) 计算载流子浓度, 通过 $\mu_H = \sigma |R_H|$ 计算材料的迁移率, 结果如表 1 所示. 所有样品的载流子浓度在 1.98 — $4.14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 与 n 型传导的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型单晶笼合物的值相当, 说明少量的 Ge 掺杂对材料的载流子浓度影响不明显. 但 Ge 掺杂后材料的迁移率与未掺杂样品相比提高了近 2 倍.

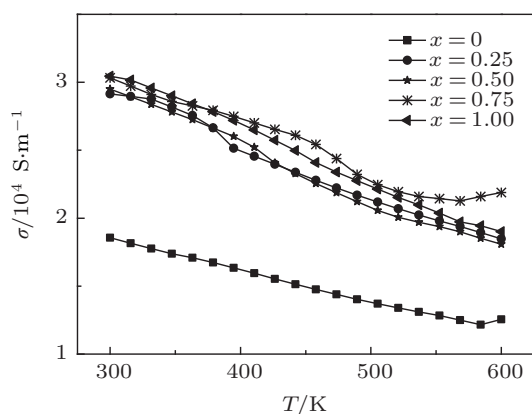


图 5 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物电导率 σ 与温度的关系

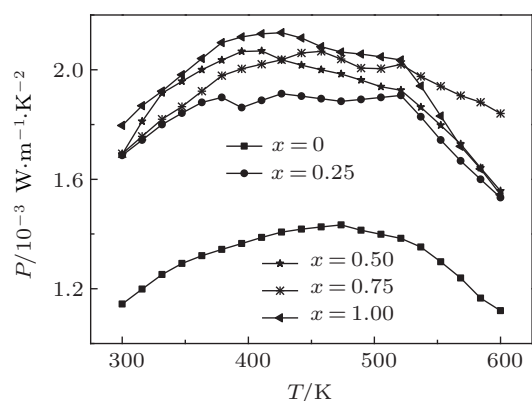


图 6 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物功率因子 P 与温度的关系

图 6 所示为 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物功率因子 P 与温度的关系, 虽然 Ge 掺杂后样品的 Seebeck 系数的绝对值略有降低, 但由于电导率提

高的幅度较大, 最终的功率因子 $P = \alpha^2 \sigma$ 也有明显提高, 未掺杂样品的功率因子在 473 K 处取得最大值 $1.43 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 而当 Ge 的名义含量 $x = 1.0$ 时, 样品的功率因子在 430 K 附近取得最大值 $2.12 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

3.3 热导率和 ZT 值

由于我们制备的单晶样品尺寸较小, 不能满足测量热导率的尺寸要求, 材料的热导率只能通过估算. 对热电材料来说, 材料的热导率 κ 由载流子热导率 κ_C (即电子部分) 和声子热导率 κ_L (即晶格部分) 两部分构成, 即: $\kappa = \kappa_C + \kappa_L$, 其中 $\kappa_C = L\sigma T$. 式中 L 为洛伦兹数, 取文献参考值 $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ [26], σ 为电导率, T 为绝对温度. 根据 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型单晶笼合物热导率的文献值 [22] 获得 $\kappa_L(T)$, 通过实测的电导率 σ 计算不同样品的 κ_C , 最终得到 Ge 掺杂样品的热导率 κ , 计算结果如图 7 所示. 在本实验中, 与 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 化合物相比, Ge 掺杂后一方面在框架上引入了一定的 Ge, 其次框架原子 Sn 的含量增加, 从而增加了体系的质量波动和原子混乱度. 因此, 本实验中 Ge 掺杂后样品的实际热导率应比图 7 中估算值低.

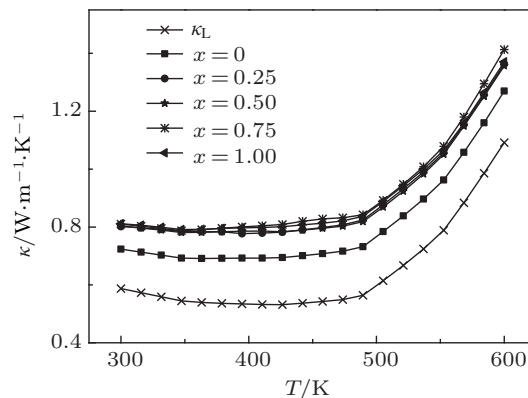


图 7 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物热导率 κ 与温度的关系

根据实测的 $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ 和估算的 $\kappa(T)$ 值, 根据公式 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 计算出所制备单晶样品的无量纲性能指数 ZT , 如图 8 所示. 掺杂后材料的 ZT 值有明显提高, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 在 480 K 附近取得最大 ZT 值约 0.92, 而 $x = 0.5$ 的样品在 500 K 附近获得最大 ZT 值 1.25. 这主要是 Ge 的掺杂对电导率提高的贡献较大, 而对 Seebeck 系数影响不明显的结果.

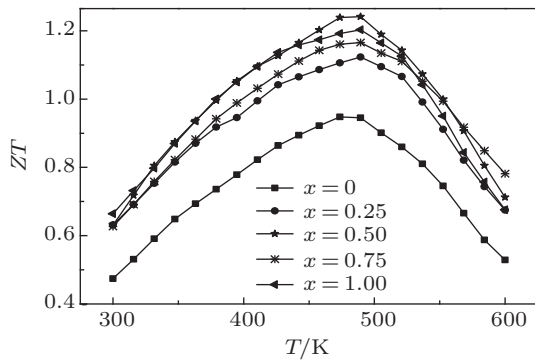


图 8 Ge 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物 ZT 值与温度的关系

4 结论

用 Sn 作自熔剂成功制备了具有 n 型传导的

Ba₈Ga_{16-x}Ge_xSn₃₀ ($0 \leq x \leq 1.0$) VIII 型单晶笼合物, 并对其结构和热电传输特性进行研究, 得出如下结论:

1) 制备的单晶样品尺寸约为 5 mm, 相对于最初名义含量, Ge 在单晶中的实际含量较低, 随着 Ge 掺杂量的增加样品的晶格常数逐渐减小;

2) Ge 掺杂后材料的载流子迁移率增大, Seebeck 系数均为负值, 其绝对值较未掺杂样品的低;

3) Ge 掺杂后样品的电导率显著提高, 约提高了 62%;

4) 通过计算, $x = 0.5$ 的样品在 500 K 附近取得最大 ZT 值 1.25.

- [1] Slack G A 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* CRC
- [2] Li H, Tang X F, Zhao W Y, Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6506 (in Chinese) [李涵, 唐新峰, 赵文俞, 张清杰 2006 物理学报 **55** 6506]
- [3] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J, Dong C L, Liu L S, Tang X F 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3713
- [4] Zhao W Y, Dong C L, Wei P, Guan W, Liu L S, Zhai P C, Tang X F, Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **102** 113708
- [5] Zhai P C, Zhao W Y, Li Y, Liu L S, Tang X F, Zhang Q J, Niino M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052111
- [6] Avila M A, Suekuni K, Umeo K, Fukuoka H, Yamanaka S, Takabatake T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125109
- [7] Suekuni K, Avila M A, Umeo K, Fukuoka H, Yamanaka S, Nakagawa T, Takabatake T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235119
- [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] Bientien A, Pacheco V, Paschen S, Grin Y, Steglich F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165206
- [10] Phan M H, Woods G T, Chaturvedi A, Stefanoski S, Nolas G S, Srikant H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252505
- [11] Pacheco V, Bientien A, Carrillo-Cabrera W, Paschen S, Steglich F, Grin Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165205
- [12] Sasaki Y, Kishimoto K, Koyanagi T, Asada H, Akai K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **105** 073702
- [13] Kishimoto K, Ikeda N, Akai K, Koyanagi T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 031201
- [14] 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
- [15] Xiong C, Tang X F, Qi Q, Deng S K, Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6630 (in Chinese) [熊聪, 唐新峰, 祁琼, 邓书康, 张清杰 2006 物理学报 **55** 6630]
- [16] 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
- [17] Deng S K 2008 *Ph. D. Dissertation* (Hubei: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [邓书康 2008 博士学位论文 (湖北: 武汉理工大学)]
- [18] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [19] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A, Schjuman S B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [20] Kono Y, Ohya N, Taguchi T, Suekuni K, Takabatake T, Yamamoto S, Akai K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 123720
- [21] Saiga Y, Suekuni K, Deng S K, Yamamoto T, Kono Y, Ohya N, Takabatake T 2010 *J. Alloy. Compd.* **507** 1
- [22] Deng S K, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 103704
- [23] Kishimoto K, Yamamoto H, Akai K, Koyanagi T 2012 *J. Appl. Phys.* **45** 445306
- [24] Chen Y X, Du B L, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T 2013 *J. Appl. Phys.* **46** 205302
- [25] Xiong C, Deng S K, Tang X F, Qi Q, Zhang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1190 [熊聪, 邓书康, 唐新峰, 祁琼, 张清杰 2008 物理学报 **57** 1190]
- [26] Caillit T, Borahchevsky A, Fleurial J P 1997 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **478** 103

Growth and thermoelectric properties of Ge doped n-type Sn-based type-VIII single crystalline clathrate*

Meng Dai-Yi Shen Lan-Xian Shai Xu-Xia Dong Guo-Jun Deng Shu-Kang[†]

(Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Solar Energy Research Institution, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

(Received 3 September 2013; revised manuscript received 27 September 2013)

Abstract

Single crystalline samples of type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_x\text{Sn}_{30}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) clathrates are fabricated by the Sn flux method. The structures and thermoelectric properties of the samples at temperatures ranging from 300 to 600 K are studied. Research results show that the actual content of Ge is relatively small in single crystal. The lattice parameters of the samples decrease slightly with the increase of the doping composition of Ge. The Ge doped samples have lower carrier density and higher carrier mobility than undoped samples. The Seebeck coefficients of all the doped samples are negative, and their absolute values are smaller than those of the undoped one. However, the electrical conductivity of the sample is increased by 62% after doping Ge and the sample of $x = 0.5$ obtains a maximum value of ZT (1.25) at about 500 K.

Keywords: type-VIII clathrate, n-type conduction, thermoelectric properties

PACS: 74.25.fg, 74.25.fc, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.62.247401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51262032).

[†] Corresponding author. E-mail: skdeng@126.com