

Mg掺杂n型Sn基VIII型单晶笼合物的结构及电传输特性*

孟代仪¹⁾ 申兰先¹⁾ 李德聪²⁾ 晒旭霞¹⁾ 邓书康^{1)†}

1)(可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 太阳能研究所, 云南师范大学, 昆明 650500)

2)(云南开放大学光电工程学院, 昆明 650500)

(2014年4月15日收到; 2014年4月30日收到修改稿)

本文采用Sn自熔剂法, 制备Mg掺杂Sn基单晶笼合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-X}\text{Mg}_X\text{Sn}_{30}$ ($0 \leq X \leq 1.5$), 并对其结构及电传输性能进行研究. 结果表明所制备化合物为具有空间群 $I\bar{4}3m$ 的VIII型单晶笼合物, 随Mg掺杂量的增加, 对应化合物的熔点略有升高, 晶格常数减小, 掺杂样品中填充原子Ba的实际含量低于理想值8.0, 其在十二面体空洞中的占有率约为0.93(Mg的名义含量 $X = 1.5$ 时). 所有样品均表现为n型传导, Mg的掺入对材料的能带结构有一定影响, Mg掺杂后, 样品的载流子浓度降低, Seebeck系数的绝对值、电阻率增加, Mg的名义含量 $X = 1.5$ 时, 样品的功率因子在430 K附近取得最大值 $1.26 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

关键词: VIII型笼合物, n型传导, 单晶

PACS: 74.25.fg, 74.25.F-, 74.62.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.177401

1 引言

近年来, 笼状化合物作为极有希望的热电材料受到广泛关注^[1-5]. 热电材料的热电性能用无量纲性能指数 ZT 来衡量, 即 $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$, 其中 α 为材料的Seebeck系数, ρ 为材料的电阻率, κ 为材料的热导率(包括电子热导率 κ_C 和晶格热导率 κ_L); α , ρ , κ 均与对应材料的能带结构、费米能级、化学组分及原子排列紧密相关. 相同的温差下, ZT 值越大, 材料及相应器件的热电转换效率越高, 因此人们希望制备的热电材料同时具有较高的Seebeck系数和较低的电阻率、热导率.

自1995年Slack^[6]提出电子晶体-声子玻璃概念以来, IV族元素Si, Ge, Sn基笼合物因具有良好的热电性能而备受关注. 所谓电子晶体-声子玻璃是指材料同时具有晶体和玻璃的特性. 即, 有较低的电阻率, 表现为典型的晶体; 热导率很小, 如同玻

璃. 按照这一思想, Slack提出并设计了一种化合物半导体——一个原子或分子以弱束缚状态存在于由原子构成的笼状超大型孔隙中, 这种原子或分子在孔隙中做局域化程度很大的非简谐振动, 且这种振动相对晶体中的其他原子来讲是完全独立的, 因此被称为振颤子. 在绝缘晶体中, 局域化的振颤子能使热导率降低至同成分的玻璃热导率的水平. 在热电半导体晶体中, 这种振颤子同样也有降低材料的热导率的作用. 显然, 在某一特定温度区间内材料热导率降低的程度受到振颤子的浓度、质量百分比及其振颤频率等参数的直接影响, 调节这些参数即可改变材料的热导率, 但是材料的热导率有一最低的极限值^[7]. 由于这种振颤子仅降低热导率中声子热导部分, 而对材料的电子输运状况影响较小, 所以这类材料有很高的 ZT 值.

VIII型笼合物(简单立方结构, 空间群为 $I\bar{4}3m$)就属上述有很高 ZT 值的热电材料之一. 目前研究的VIII型笼合物只有四种:

* 国家自然科学基金研究项目(批准号: 51262032)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: skdeng@126.com

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ [8,9], $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16x}\text{Al}_x\text{Ge}_{30}$ ($6 \leq x \leq 10$) [10], $\alpha\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [11–13] 和 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16x}\text{Al}_x\text{Si}_{30}$ ($8 \leq x \leq 10$) [14]. 其中, VIII型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 及掺杂 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的 Sn 基笼合物由于具有良好的热电性能而成为最有应用前景的热电材料之一 [2–5,15]. 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 [16,17].

最近, 研究者们都试图通过对具有 n 型传导的 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的 Ga 位或 Sn 位进行掺杂以试图提高其热电性能. 如 Cu [3], Zn [4], Sb [18], Ge [19] 等对 Ga 位取代, Ge [15] 等对 Sn 位取代. 但迄今为止, Mg 掺杂对具有 n 型传导 VIII 型 Sn 基单晶笼合物结构及电传导特性等的影响未见报道. 在本论文的前期工作中采用 Sn 自熔剂法已制备出具有 n 型传导的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ VIII 型单晶笼合物, 因此本文用 Mg 掺杂制备单晶笼合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{30}$ ($0 \leq X \leq 1.5$), 并对其结构及在 300–600 K 范围内的电传输性能进行研究.

2 实验

在本实验中, 单晶笼合物的制备采用熔融缓冷工艺, 采用 Sn 作自熔剂, 原料分别为高纯 Ba (块状, 99.9%), Ga (块状, 99.99%), Sn (粒状, 99.999%), Mg (块状, 99.99%), 按化学计量比 Ba:Ga:Mg:Sn = 8:16–X:X:50 称量后, 置于石英玻璃管中真空密封. 然后将石英玻璃管放入箱式高温炉内, 3 h 升温至 763 K (根据 Mg 的掺杂量微调此温度), 保温 10 h, 经 50 h 冷却至 663 K, 后将装有样品的石英玻璃管取出, 采用离心分离技术将剩余的熔态 Sn 分离即得到具有金属光泽的单晶材料.

材料的晶体结构通过粉末 X 射线衍射 (DRUKER, Bruker D8 Cu $K\alpha$ 靶) 进行分析. 各元素在单晶中的实际含量通过电子探针微观分析 (EPMA, JXA-8230) 获得 (采集 10 个点取平均). 材料的熔点通过差热分析 (DTA, STA449F3 Jupiter) 在室温至 923 K 范围内以氧化铝坩埚作参比进行分析. 样品的 Hall 系数 R_H 采用直流法测量, 磁场强度 B 为 0.75 T, 电流为 20 mA. 用 Seebeck 系数已知的康铜 (Ni:40%) 作为参比样, 采用对比法在 300–600 K 温度范围内对材料的 Seebeck 系数 α 进行测量, 样品两端的温差维持在 2 K 以下. 采用

四端子法对样品的电阻率 ρ 进行测量, 直流电流为 10 mA.

3 结果与讨论

3.1 样品的结构、含量及熔点分析

通过 Mg 掺杂, 采用 Sn 自熔剂法制备出具有金属光泽的、尺寸约为 5 mm 不同含量组成的 Sn 基单晶笼合物, 作为一个例子, 图 1 所示为 Mg 的名义含量 $X = 1.5$ 时的单晶样品图.

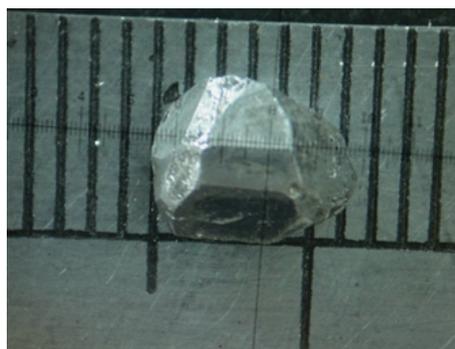


图 1 Mg 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物图

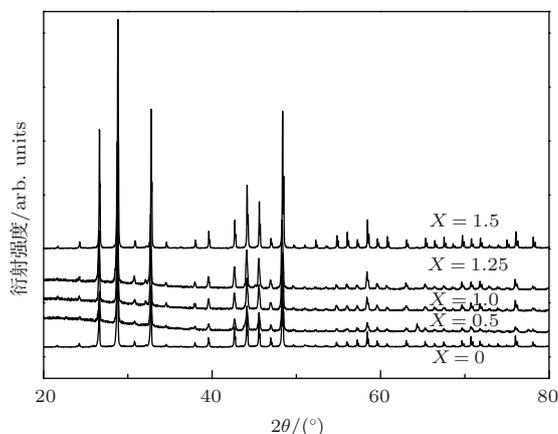


图 2 Mg 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物的粉末 XRD 图谱

图 2 所示为单晶样品的粉末 XRD 图谱, 所有衍射峰均为 VIII 型 Sn 基笼合物 (空间群为 $I\bar{4}3m$) 的衍射峰, 随着 Mg 掺杂量的增加, 衍射峰的位置相对于 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 往 2θ 增大的方向偏移, 说明 Mg 掺杂后材料的晶格常数减小. 表 1 列出了所制备的不同 Mg 名义含量单晶样品的实际化学含量、晶格常数 a 、及室温载流子浓度 n 、霍尔系数 R_H 和载流子迁移率 μ_H 、有效质量 m^*/m_0 . 从表中可见, Mg 掺杂后, Ba 在单晶中的实际含量显著低于理想值 8.0, 而 Mg 在单晶中的实际含量较低, Mg 趋于

取代Ga 的位置, 且随起始含量的增加而增加. 在 VIII 型 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 笼合物中, 单位晶胞中包含有 8 个由 23 个框架原子组成的十二面体空洞, Ba 原子填充在 8 个十二面体空洞内做局域振动^[1]. 在本工作中由于 Mg 的掺杂浓度较低, 因此可以推断晶格常数的减小主要是由于 Ba 的含量低于 8.0, 从而致使部分空洞未被填充而导致笼子尺寸收缩.

表 1 不同 Mg 名义含量下 VIII 型 Sn 基单晶笼合物中 Mg 的实际含量及室温下晶格常数 a 、载流子浓度 n 、霍尔系数 R_H 、载流子迁移率 μ_H 和有效质量 m^*/m_0

Mg 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 $\mu_H / \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	有效质量 m^*/m_0
	Ba	Ga	Sn	Mg					
0	7.96	15.99	30.05	0	11.5998	4.14	-0.152	27.43	0.634
0.5	7.668	15.549	30.771	0.012	11.5988	0.38	-1.639	1.85	0.155
1.0	7.698	15.637	30.639	0.026	11.5977	0.31	-2.016	2.23	0.081
1.25	7.713	15.717	30.230	0.340	11.5962	0.25	-2.500	2.59	0.049
1.5	7.758	15.765	30.057	0.420	11.5939	0.17	-3.676	2.64	0.028

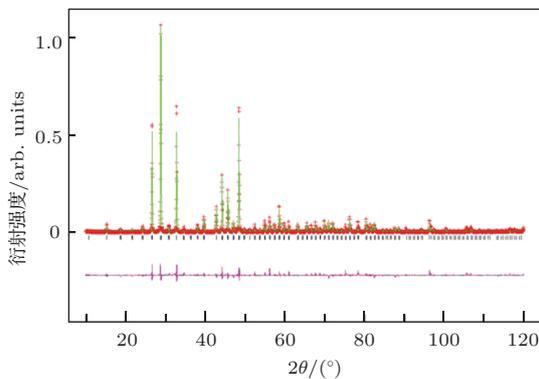


图 3 $X = 1.5$ 的 VIII 型 Sn 基单晶笼合物结构精修图

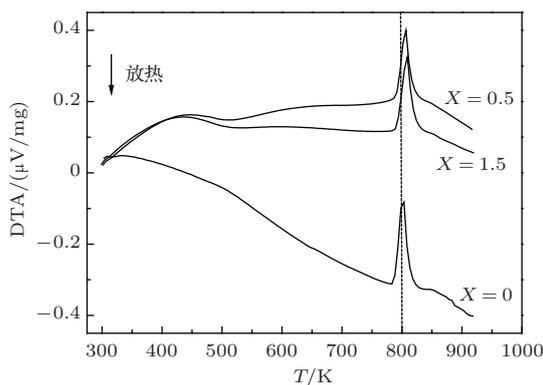


图 4 $X = 1.5$ 样品的 DTA 与温度的关系 (升温速率为 10 K/min)

为了分析 Mg 掺杂对材料熔点的影响, 对所制备的单晶样品在室温到 923 K 范围内进行差热分析, 图 4 为其中几个样品的 DTA 与温度的关系. 由图知, 与未掺杂样品相比, Mg 掺杂后材料的熔点

有所升高, 且熔点随 Mg 含量的增加有升高的趋势, 这是由于 Mg 的熔点为 922 K 高于 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 的熔点, Mg 取代 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 中的 Ga 后固溶体的熔点升高的结果. 这一结果为我们在制备单晶样品时温度程序的设置提供了指导.

3.2 电传输性能

图 5 所示为所制备样品的电阻率 ρ 与温度 T 的关系. 从 $\rho(T)$ 图上可以看到, 在 300—600 K 温度范围内, 随温度的增加, ρ 逐渐增加, 表现为金属特性. 随着 Mg 掺杂量的增加, 样品的电阻率增大, 尤其是 Mg 的名义含量 $X = 1.5$ 的样品室温下的电阻率高达 $1.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, 相比于 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 在室温下的电阻率 ($0.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$) 增大了约 2.6 倍.

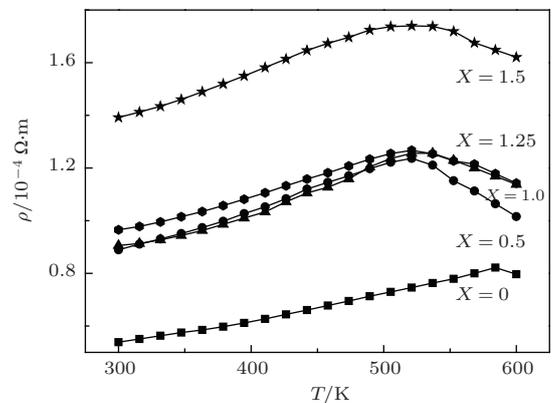


图 5 Mg 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物电阻率与温度的关系

为了进一步研究Mg掺杂对材料电传输特性的影响,我们在室温下测量样品的霍尔系数,根据 $n = -1/(qR_H)$ (q 为电子电量)计算载流子浓度,通过 $\mu_H = |R_H|/\rho$ 计算材料载流子迁移率,结果如表1所示. Mg掺杂后样品的载流子迁移率、载流子浓度显著降低. 按电荷补偿概念^[20,21],在VIII型笼合物 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 中,8个填充原子提供16个电子刚好补偿框架上的16个悬挂键,因而 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 应为本征半导体,而当框架原子中的Ga/Sn小于16/30理想组成时8个Ba原子提供的电子除补偿框架上的悬挂键之外还有多余电子,材料为n型半导体,反之则为p型半导体. 在本工作中Mg原子掺入后,填充原子Ba在晶体中的含量降低,与采用相同方法制备的 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 相比其提供的电子数减少,导致掺杂样品的载流子浓度降低. 其次Mg掺杂后材料的载流子迁移率降低了一个数量级. 如上所述, Mg掺杂后材料的载流子浓度降低,由于载流子之间的相互散射作用减弱,材料的载流子迁移率理应升高,因此我们推断Mg掺杂后材料的载流子迁移率降低的主要原因是所制备单晶中由于部分十二面体空洞未被Ba原子填充,从而导致材料较大的晶格畸变,因此其对载流子的散射作用增强. 综上,载流子浓度及迁移率的降低最终导致掺杂后材料的电阻率升高.

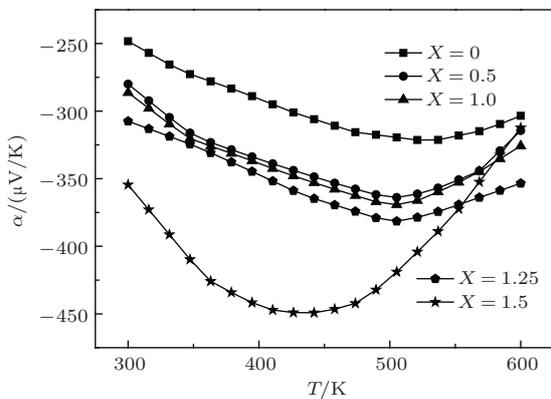


图6 Mg掺杂VIII型Sn基单晶笼合物Seebeck系数与温度的关系

图6所示为所制备样品的Seebeck系数 α 与温度的关系. 从 $\alpha(T)$ 图上可以看到,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系数的绝对值为 $245 \mu\text{V/K}$,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 $325 \mu\text{V/K}$ ^[15]一致. 随Mg掺杂量增加,样品的 $|\alpha|$ 显著增大,这一变化与电导率的变化相符,且达到最大值对应的温度逐渐向低温方向移动,尤其是当Mg掺杂量 $X = 1.5$ 时, $|\alpha|$ 出现最大值的温度在430 K附近,与其他样品相比出现最大值的温度发生了明显偏移,这是由于随掺杂量的增加,带隙逐渐变小,从而本征激发温度向低温方向移动.

在单电子近似及忽略声子曳引效应下,热电材料的Seebeck系数 α 与费米-狄拉克积分的关系表示如下^[22]:

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{q} \left(\eta - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\eta)} \right), \quad (1)$$

其中, k_B 是玻耳兹曼常数, q 是电子电量, η 是简约费米能量, $F(\eta)$ 是费米积分($\eta = \frac{E_F}{k_B T}$),“ \pm ”号表示:n型传导取“+”号,p型传导取“-”号.

载流子浓度可表示为

$$n = N_0(T)(m^*/m_0)^{2/3} F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

$$N_0(T) = \frac{4\pi(2m_0kT)^{3/2}}{h^3}. \quad (3)$$

假设在室温附近散射机理为杂质电离和声子混合散射, $r = 0.5$. 根据实测的Seebeck系数和载流子浓度,计算出室温下n型Mg掺杂Sn基单晶笼合物的载流子有效质量 m^*/m_0 ,结果如表1所示, Mg掺杂后,对应化合物的载流子有效质量较 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 低,表明Mg的掺入对化合物的能带结构产生一定影响. 这是因为Mg的化学特性与Ga和Sn不同及Mg掺杂后Ba含量降低,从而导致所制备的材料中产生化学应力,这种应力可能改变填充原子与框架原子之间轨道的交互作用,从而增强电子之间的交叠及Ba与框架上Ga轨道的有效杂化,进而导致化合物能带结构的变化^[23].

据上述的 $\alpha(T)$ 及 $\rho(T)$ 关系计算得到功率因子 $P = \alpha^2/\rho$ 与温度的关系,如图7所示. 虽然随Mg掺杂量的增加样品的Seebeck系数的绝对值显著增加,但由于电阻率也增大,最终的功率因子比未掺杂样品在473 K处取得的最大值 $1.43 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 低, Mg的名义含量 $X = 1.5$ 时,样品的功率因子在430 K附近取得最大值 $1.26 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

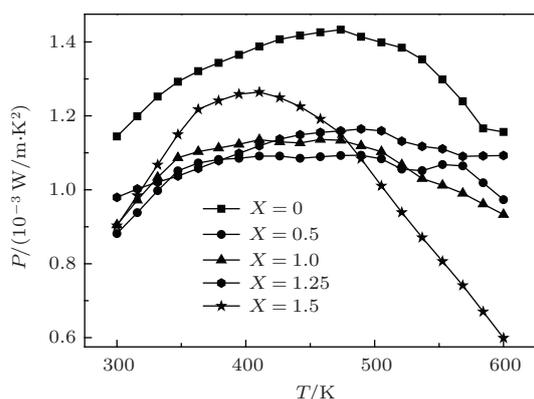


图7 Mg 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物功率因子 P 与温度的关系

4 结 论

本文采用 Sn 自熔剂法, 制备出 Mg 掺杂 VIII 型 Sn 基单晶笼合物, 并研究 Mg 掺杂对所制备化合物结构及电传输特性的影响. 结果表明: 所制备化合物为具有空间群 $I\bar{4}3m$ 的 VIII 型单晶笼合物, 随 Mg 掺杂量的增加, 对应化合物的熔点略有升高, 晶格常数减小, 掺杂样品中填充原子 Ba 的实际含量低于理想值 8.0, 其在十二面体空洞中的占有率约为 0.93 (Mg 的名义含量 $X = 1.5$ 时). 所有样品均表现为 n 型传导, Mg 原子的掺入对材料的能带结构有一定影响, Mg 掺杂后, 样品的载流子浓度降低, Seebeck 系数的绝对值、电阻率增加, 室温下 Mg 的名义含量 $X = 1.5$ 的样品的电阻率比 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的电阻率增大了约 2.6 倍, 功率因子相比于未掺杂样品有所降低, Mg 的名义含量 $X = 1.5$ 时, 样品的功率因子在 430 K 附近取得最大值 $1.26 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

参考文献

[1] 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

[2] Deng S K, Saiga Y, Suekuni K, Takabatake T 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073705

[3] Deng S K, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 103704

[4] Du B L, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 013707

[5] Deng S K, Li D C, Shen L X, Hao R T, Takabatake T 2012 *Chin. Phys. B* **21** 017401

[6] Slack G A 1995 *Handbook of Thermoelectrics* CRC 1995

[7] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131

[8] Avila M A, Suekuni K, Umeo K, Fukuoka H, Yamanaka S, Takabatake T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125109

[9] Suekuni K, Avila M A, Umeo K, Fukuoka H, Yamanaka S, Nakagawa T, Takabatake T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235119

[10] Sasaki Y, Kishimoto K, Koyanagi T, Asada H, Akai K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **105** 073702

[11] Bientien A, Pacheco V, Paschen S, Grin Y, Steglich F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165206

[12] Phan M H, Woods G T, Chaturvedi A, Stefanoski S, Nolas G S, Srikant H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252505

[13] Pacheco V, Bientien A, Carrillo-Cabrera W, Paschen S, Steglich F, Grin Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165205

[14] Kishimoto K, Ikeda N, Akai K, Koyanagi T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 031201

[15] Chen Y X, Du B L, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T 2013 *J. Appl. Phys.* **46** 205302

[16] Saiga Y, Suekuni K, Deng S K, Yamamoto T, Kono Y, Ohya N and Takabatake T 2010 *J. Alloy. Compd.* **507** 1

[17] Deng S K 2008 *Ph. D. Preparation* (Hubei: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [邓书康 2008 博士学位 (湖北: 武汉理工大学)]

[18] Kono Y, Akai K, Ohya N, Saiga Y, Suekuni K, Takabatake T, Yamamoto S 2012 *Mater. Trans* **53** 636

[19] Meng D Y, Shen L X, Shai X X, Dong G J, Deng S K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247401

[20] Carrillo C W, Budnyk S, Prots Y, Grin Y 2004 *Anorg. Allg. Chem.* **630** 2267

[21] Zhao J, Buldum A, Lu J P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14177

[22] Zhao J T, Corbett J D 1994 *Inorg. Chem.* **33** 5721

[23] Blake N P, Lattturner S, Bryan J D 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 8060

Structural and electrical transport properties of Mg-doped n-type Sn-based type VIII single crystalline clathrate*

Meng Dai-Yi¹⁾ Shen Lan-Xian¹⁾ Li De-Cong²⁾ Shai Xu-Xia¹⁾ Deng Shu-Kang^{1)†}

1) (Education Ministry Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

2) (Photoelectric Engineering College, Yunnan Open University, Kunming 650500, China)

(Received 15 April 2014; revised manuscript received 30 April 2014)

Abstract

Mg-doped Sn-based single crystalline samples $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-X}\text{Mg}_X\text{Sn}_{30}$ ($0 \leq X \leq 1.5$) were grown from Sn flux to characterize their structural and electrical transport properties. Research results show that the prepared compounds are well indexed by the type-VIII clathrate structure with a space group $I\bar{4}3m$. With the increase in Mg content, the melting point of the corresponding compounds increases. On the contrary, the lattice constant decreases. The actual content of filling atomic Ba in doped samples is below the ideal value of 8.0, the occupancy of Ba in the dodecahedron is about 0.93 for the sample with $X = 1.5$. All the samples show n-type conduction. The Mg atoms have an effect on the band structure of the materials, and the carrier concentrations in the doped samples are reduced. However, the absolute values of Seebeck coefficient and the resistivity of doped compounds increase, respectively. By calculation, the sample of $X = 1.5$ obtains the maximum value of power factor $1.26 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ near 430 K.

Keywords: VIII-type clathrate, n-type conduction, single crystalline

PACS: 74.25.fg, 74.25.F-, 74.62.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.177401

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

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