

# Cd 掺杂 p 型 Ge 基 $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$ I 型笼合物的结构及热电特性\*

邓书康<sup>1)†</sup> 唐新峰<sup>2)</sup> 杨培志<sup>1)</sup> 鄢永高<sup>2)</sup>

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

2) 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2008 年 9 月 25 日收到, 2008 年 10 月 29 日收到修改稿)

以 Cd 作为掺杂元素, 用熔融法结合放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备了具有不同 Cd 含量的  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05, 1.10$ ) I 型笼合物, 研究了 Cd 掺杂对其结构及热电性能的影响. Rietveld 结构解析表明所制备的  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  化合物为空间群  $pm\bar{3}n$  的 I 型笼合物, Cd 原子主要占据在框架 6c 和 16i 位置上且具有较大的原子位移参数 (ADP). 所有样品均表现为 p 型传导, 样品的载流子散射机制由低温的杂质电离散射为主逐渐过渡到高温的声学波散射为主. 随 Cd 掺杂量的增加, 对应化合物电导率逐渐增加, Seebeck 系数逐渐降低. 由于 Cd 原子较大的 ADP, 从而导致较低的晶格热导率. 在室温附近,  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.10}Ge_{28.90}$  化合物的晶格热导率与  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  化合物相比约降低 38%.  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  化合物的最大  $ZT$  值在 600 K 时为 0.173.

关键词: p 型笼合物, 结构, 热电性能

PACC: 8120, 7215, 7430F

## 1. 引言

近年来具有笼式结构的化合物由于其优异的热电特性及在热电发电中的潜在应用前景引起了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 其中 I 型 Ge 基笼合物为其中的一种, 结构式为  $II_8III_{16}IV_{30}$  (其中 IV 为 Ge, Si, Sn 等, III 为 Al, Ga, In 等, II 为 Ba, Sr 等), I 型笼合物的晶体结构由第 III 族元素和第 IV 族元素组成的 6 个十四面体和 2 个十二面体构成<sup>[4]</sup>, 多面体形成的空洞内可填充第 II 族元素, 填充元素有两个晶体学位置, 分别为 2a 和 6d. 框架上有三个晶体学位置, 分别为 6c, 16i 和 24k. 由于填充原子在空洞内的扰动从而使其具有较低的热导率<sup>[5]</sup>. 电子密度分析结果表明<sup>[6]</sup>, 在 I 型笼合物中, 填充原子提供电子, 作为施主, 框架原子由于存在悬挂键接受电子而成为受主. 故在化学结构式为  $II_8III_{16}IV_{30}$  的 I 型笼合物中, 填充原子提供的电子全部填充在框架上, 从而其应表现为本征半导体特性, 然而很多文献报道的样品表现为具有金属特性的 n 型传导<sup>[7-11]</sup>. 研究表明  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$

笼合物的金属特性源于组成偏离化学计量比<sup>[12]</sup>, 因此该化合物载流子浓度主要是由于 III/IV 含量偏离 16/30 的理想组成, 当 IV 族元素过量时为 n 型传导, 当 III 元素过量时为 p 型传导, 但在 I 型笼合物中由于 Ga 的固溶度约为 16 左右, 很难通过 Ga 过量来制备 p 型笼合物<sup>[13]</sup>.

目前虽然有一些关于 p 型笼合物的报道<sup>[14-19]</sup>, 但与具有较高  $ZT$  值的 n 型传导的笼合物<sup>[3, 7-9]</sup>相比, 其热电性能较低, 因此研究和开发高性能 p 型 Ge 基笼合物非常必要和迫切. 由于 Cd 原子质量较大, Cd 掺杂可望通过 Cd 原子在框架上较大的原子位移参数 (ADP) 来降低晶格热导率, 从而优化热电性能.

## 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%) 和块状 Cd (99.999%) 按化学式  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05, 1.10$ ) 称量 (其中 Ba 按 8.3 配料) 后置于内壁沉积碳

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607501, 2007CB607503) 资助的课题.

† E-mail: skdeng@126.com

膜的石英管内,于真空密封,放入熔融炉内以 300 K/h 的速度升温到 1323 K,在 1323 K 下保温 5 h,随炉冷却到室温.反应物被充分研磨后用放电等离子体烧结方法(SPS)于真空下烧结,烧结温度和时间分别为 1023 K 和 900 s,压力为 40 MPa,得到相对密度约为 98% 的致密烧结体.

样品的相组成通过粉末 X 射线衍射(XRD)法(荷兰, PANalytical X'Pert Pro 型衍射仪)获得;晶体结构参数采用 Rietveld 方法通过 XRD 全谱拟合获得.样品的组成及元素实际含量通过背散射电子扫描(BSI, JSM-5610LV)和 X 射线能谱分析(EDX, JSM-5610LV)获得.用 van der Pauw 方法在 Hall 效应测量系统(Accent, HL5500PC)测试样品的 Hall 系数  $R_H$ ; 电导率及 Seebeck 系数在热电性能测试系统(ZEM-1)上同时测得;试样的热容( $C_p$ )和热扩散系数( $\lambda$ )用激光微扰法(TC-7000)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—700 K.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$ 化合物的结构表征

为了研究  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  化合物的晶体结构,采用 GSAS 软件根据熔融反应结合 SPS 烧结后的  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  粉末 XRD 结果进行 Rietveld 结构解析.XRD 数据采集参数为:  $G_uK\alpha$  射线,石磨单色仪,步长  $0.017^\circ$ ,停留时间 50 s.

图 1 所示为 XRD 拟合曲线及可靠因子,其中十字线为理论计算值,实线为实际测量值,图最底部的实线为理论值与实验值之差.从图 1 可知所分析的结果是可靠的,所制备的化合物为单相的具有空间群为  $pm\bar{3}n$  的简单立方结构的 I 型笼合物.晶格常

数  $a = 10.7892 \text{ \AA}$ ,明显大于  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  化合物的值 ( $10.7396 \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>.这是由于 Cd 的共价半径 (1.48) 大于 Ge 的共价半径 (1.22) 的缘故.

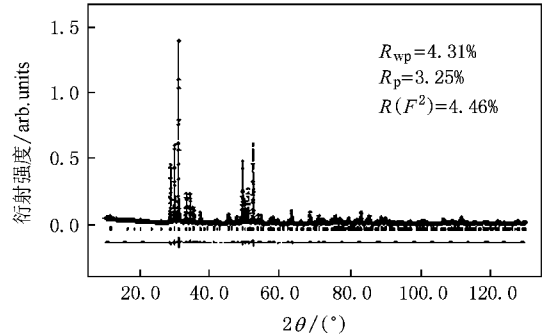


图 1  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  化合物 Rietveld 结构解析图

表 1 为通过 Rietveld 结构解析得到的  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  化合物的晶体结构参数,为了便于比较,将  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  化合物填充原子和框架原子的 ADP<sup>[20]</sup>也列于表中.从表中可知,Cd 基本随机分布在框架上 6c 和 16i 位置,而在 24k 位置占有率极低,Cd 在此位置的 ADP 为负值.当用 GSAS 软件对化合物进行结构解析时,如果 ADP 显示为负值,则表明该原子不占据此位置,因此可以认为 Cd 在框架 24k 位置的占有率为零.这是由于在 I 型笼合物中,6c 和 16i 的能量较低,外来原子或者杂质优先占据此位置.Qiu 等<sup>[21]</sup>的研究表明:在  $Sr_8Zn_8Ge_{38}$  I 型笼合物中,Zn 在框架上优先占据 6c 位置,其占有率达到 88% 以上.Cd 原子的 ADP 较填充原子及占据在同一位置的框架原子大得多.Cd 掺杂对填充在十四面体内的 Ba 原子及框架原子 Ge/Ga 的 ADP 没产生影响,填充在十二面体内的 Ba 原子的 ADP 略小于  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  笼合物相应的 ADP.

表 1 I 型  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  笼合物的晶体结构参数

原子	位置	x	y	z	占有率	ADP/ $\text{\AA}^2$	ADP/ $\text{\AA}^2$ <sup>[20]</sup>
Ba1	2a	0	0	0	1	0.0076	0.01053
Ba2	6d	0	0.25	0.5	1	0.0425	0.0482
Ge1/Ga1	6c	0	0.5	0.25	0.9504	0.0087	0.00957
Cd1	6c	0	0.5	0.25	0.0496	0.1749	—
Ge2/Ga2	16i	0.1846	0.1846	0.1846	0.9710	0.0097	0.00957
Cd2	16i	0.1846	0.1846	0.1846	0.0292	0.1467	—
Ge3/Ga3	24k	0	0.3089	0.1182	0.9986	0.0092	0.00957
Cd3	24k	0	0.3089	0.1182	0.0012	-0.0369	—

图 2 所示为  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  笼合物的 BSI (a) 及对应的 EDX 谱图 (b). 所制备的样品中除 I 型笼合物外还存在极少量的 Ge 单质, 由于 Ge 单质的含量极低 (XRD 中未探测到), 可以认为对热电传输特

性不产生影响. EDX 分析表明, 当  $x = 1.00$  时对应的化学组成为  $Ba_{7.96}Ga_{15.93}Cd_{0.98}Ge_{28.53}$ , 与名义组成基本相符合.

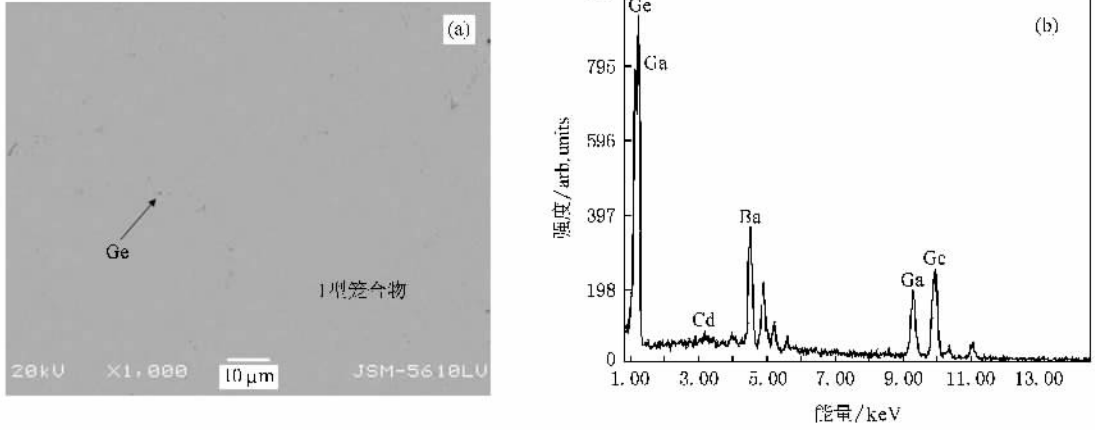


图 2  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.00}Ge_{29.00}$  笼合物的 BSI (a) 及对应的 EDX 谱图 (b)

### 3.2. p 型 $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$ 化合物的电传输特性

图 3 为不同 Cd 含量的  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  笼合物的载流子迁移率与温度的关系, 为了便于讨论, 将所制备化合物在相同的温度范围内载流子浓度与温度的关系图也插于其中. 随 Cd 掺杂量的增加, 对应化合物的载流子迁移率逐渐降低, 这是由于随掺杂量的增加, 化合物的载流子逐渐增加, 从而载流子相互之间的散射作用逐渐增强的结果; 所有化合物的载流子迁移率比  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  化合物<sup>[22]</sup>的略低, 这可能主要由于用较大共价半径的 Cd 原子部分取代  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  的框架原子后, 晶格畸变对载流子散射作用增强所致.

载流子迁移率  $\mu_H$  和温度与载流子散射机制的关系通常表示为<sup>[23]</sup>

$$\mu_H \propto T^{-3/2+r} \quad (1)$$

其中  $r$  为散射因子.  $r = 0.0, -1.0$  和  $3.0$  分别代表声学波散射、声学波和光学波混合散射及杂质电离散射. 100 K 附近, 当  $x = 0.95, 1.00, 1.05, 1.10$  时对应的散射因子  $r$  分别为 1.44, 1.46, 1.47, 1.48, 在 500 K 附近相应的  $r$  值分别为  $-0.33, -0.21, -0.35$  和  $-0.17$ . 这说明载流子散射机制由低温的杂质电离散射为主逐渐过渡到高温的声学波散射为主.

图 4 所示为不同 Cd 含量的  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  笼合物的电导率与温度的关系. 从图中可见, 随温度的

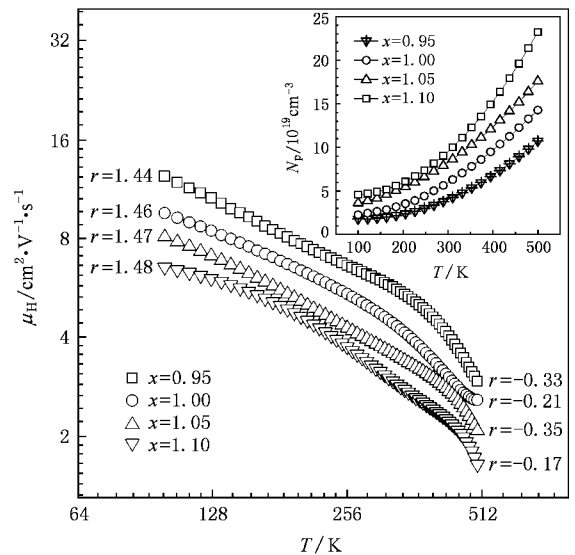


图 3 组成和温度对  $Ba_8Ga_{16}Cd_xGe_{30-x}$  化合物载流子迁移率的影响. 内插图是在相同的温度范围内载流子浓度与温度的关系

升高, 所有样品的电导率均逐渐增加, 在 550 K 附近达到最大值, 随后又随温度的增加而逐渐降低. 这是由于在温度较低时, 载流子浓度随温度的增加急剧增加, 由于晶格振动加剧, 迁移率随温度的增加而降低, 但与迁移率降低对电导率降低的贡献相比, 由于载流子浓度的增加对电导率的贡献较大, 从而电导率随温度的增加而增加. 当温度继续升高, 载流子浓度基本不变, 而晶格振动继续加剧, 迁移率继续降低, 从而导致电导率降低. 在整个温度范围内所有样

品均表现为典型的半导体特性. 随 Cd 掺杂量的增加电导率逐渐增加, 这主要是由于随 Cd 含量的增加, 化合物的载流子浓度逐渐增加所致. 在整个温度范围内 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的电导率都较低.

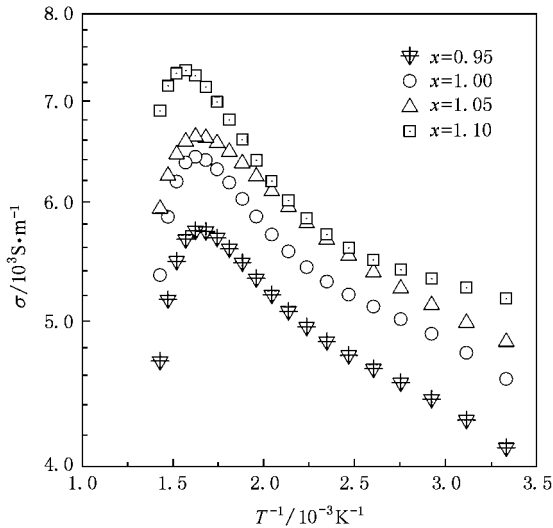


图 4 组成和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物电导率的影响

按电荷补偿概念<sup>[24, 25]</sup>, 在 I 型笼合物中, 填充原子提供 2 个电子, 作为施主, 框架上由于存在悬挂键接受电子作为受主. 因此, 填充原子显正价, 框架原子显负价. 如 I 型笼合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  中, Ge 的最外层有 4 个电子, Ga 的最外层有 3 个电子, 框架上的 16 个 Ga 与其中的 16 个 Ge 形成共价键后框架上存在 16 个悬挂键, 由框架内 8 个 Ba 原子提供的 16 个电子填充在框架上的 16 个悬挂键处而达到电荷平衡. 如果在框架上存在空位时电荷将不平衡而产生额外电子, 如  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$  中框架有 3 个 Ge 空位, 产生 12 个悬挂键, 填充在多面体内的 Ba 原子提供的 16 个电子中其中的 12 个电子与框架上的 12 个悬挂键成对, 从而单位元胞会产生 4 个额外电子. Lattimer 等<sup>[16]</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物的电传输特性产生较大的影响, 如当用 Sb 取代框架上的 Ge 时, 导致空缺能带被填充, 从而导致较低的电导率. 因此我们认为当用 Cd 取代  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  中的部分 Ge 时, 其较低的电导率可能与用 Sb 取代框架上的 Ge 时类似.

图 5 所示为不同 Cd 含量的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的 Seebeck 系数与温度的关系. 所有样品的

Seebeck 系数在整个测试温度范围内均为正值, 表现为 p 型传导. 所有样品的 Seebeck 系数都是先随温度的升高而逐渐增加, 在 550 K 附近达到最大值后又逐渐降低. 随 Cd 含量的增加, 化合物的 Seebeck 系数逐渐降低, 且达到最大值的温度逐渐向低温方向移动, 尤其是当 Cd 掺杂量  $x = 1.10$  时, Seebeck 系数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的偏移. 说明 Cd 掺杂对化合物的能带结构影响较大, 随掺杂量的增加, 能隙逐渐变小, 从而本征激发温度向低温方向移动. 一般情况下 Seebeck 系数是随载流子浓度的增加而降低的, 由于 Cd 的最外层只有两个电子, 而 Ge 的最外层有 4 个电子, 当用 Cd 取代 Ge 后, 结构中会产生空穴, 而且随 Cd 含量的增加, 空穴浓度逐渐增加, 从而 Seebeck 系数逐渐降低. 在所有样品中, 当 Cd 等于 1.00 时对应样品有最大的功率因子, 在 550 K 附近为  $0.35 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

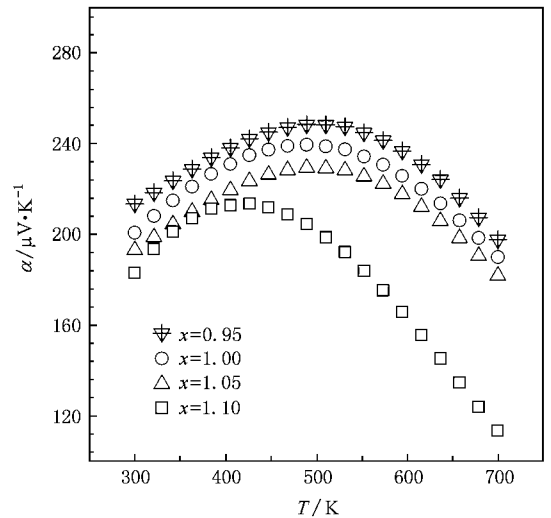


图 5 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的 Seebeck 系数与温度的关系

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

图 6 所示为 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的热导率  $\kappa$  与温度的关系. 从图中可见随 Cd 含量的增加, 对应化合物的热导率逐渐降低. 化合物的热导率  $\kappa$  由声子热导率  $\kappa_L$  (即晶格部分) 和载流子热导率  $\kappa_C$  (即电子部分) 两部分组成, 即  $\kappa = \kappa_L + \kappa_C$ .  $\kappa_C$  根据 Wiedemann-Franz 定律计算:  $\kappa_C = L\sigma T$  ( $L$  为洛伦兹数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度). 洛伦兹数可在整个测量温度范围内根据费米能级计算, 在本研究中

$L$  取文献 [21] 中的值 ( $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

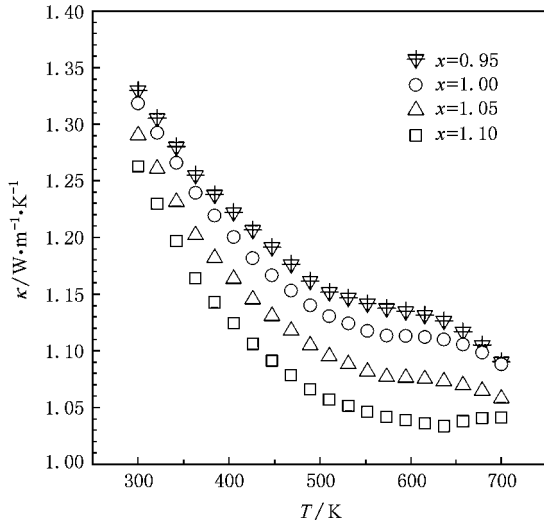


图 6 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的热导率  $\kappa$  与温度的关系

图 7 所示为  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  的晶格热导率及  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  笼合物的晶格热导率<sup>[26,27]</sup>与温度的关系. 随 Cd 含量的增加, 化合物的晶格热导率有所降低, 这可能是由于 Cd 的原子半径较 Ga 和 Ge 的大, 且 Cd 主要占据在框架上  $6c$  和  $16i$  位置, Cd 的掺入导致一定的晶格畸变, 从而对声子产生晶格畸变散射, 且含量越大, 畸变越剧烈. 室温时与  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  笼合物的晶格热导率相比,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_{1.10}\text{Ge}_{28.90}$  化合物的晶格热导率约降低 38% 左右, 这可能主要是由于  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物中占据在框架上的 Cd 原子较大的 ADP 所致.

### 3.4. p 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$ 化合物的 $ZT$ 值

根据实测的电导率、Seebeck 系数及热导率, 计算了  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的无量纲热电性能指数  $ZT$ . 计算结果如图 8 所示. 当 Cd 的含量  $x < 1.05$  时, 对应化合物的  $ZT$  值基本相等, 而对于  $x = 1.10$  时, 由于其对应样品的 Seebeck 系数出现最大值的温度明显向低温方向偏移, 从而其  $ZT$  达到最大值的随温度也明显向低温偏移. 当 Cd 的含量  $x = 1.00$  时, 对应化合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_{1.00}\text{Ge}_{29.00}$  笼合物有最大  $ZT$  值, 在 600 K 时为 0.173. 虽然 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  有较低的晶格热导率, 但由于其电导率与 n 型 Ge 基笼合物相比较低, 且本征激发温度较低, 从而导致较低  $ZT$  值. 通过调整框架上 Ga, Ge 的含量来优化电性能, 有望进一步提高热电性能.

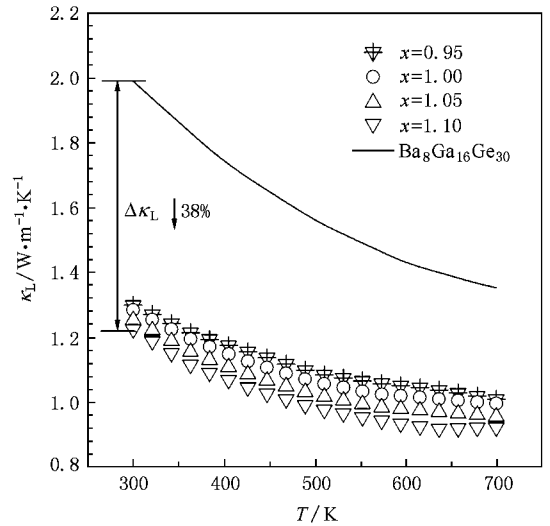


图 7 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  笼合物的晶格热导率  $\kappa_L$  与温度的关系

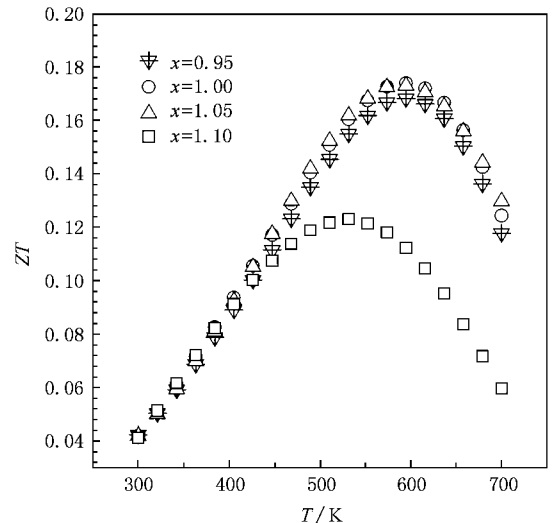


图 8 p 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物的  $ZT$  与温度的关系

## 4. 结 论

采用 Cd 为掺杂元素制备了具有 p 型传导的 Ge 基  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  I 型笼合物, 得到如下结论:

1) Rietveld 结构解析表明所制备的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  化合物为空间群  $pm\bar{3}n$  的简单立方 I 型笼合, Cd 原子主要占据在框架上  $6c$  和  $16i$  位置且具有较高的 ADP.

2) 所有 Cd 掺杂样品的载流子散射机制由低温的杂质电离散射为主逐渐过渡到高温的声学波散射

为主,所有样品均为 p 型传导,随 Cd 掺杂量的增加化合物的电导率逐渐增加, Seebeck 系数逐渐降低,且达到最大值的温度逐渐向低温方向移动. 在所有样品中,当 Cd 的含量  $x = 1.00$  时对应样品有最大的功率因子,在 550 K 附近为  $0.35 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

3) 由于 Cd 原子较大的 ADP, 从而导致所制备化

合物较低的晶格热导率,在室温附近  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.10}Ge_{28.90}$  化合物的晶格热导率与  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  化合物相比约降低 38%.

4)  $Ba_8Ga_{16}Cd_{1.0}Ge_{29.0}$  化合物有最大 ZT 值,在 600 K 时为 0.173.

- [ 1 ] Nolas G S 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **545** 435
- [ 2 ] Slack G A 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* ( Boca Raton : CRC Press ) p407
- [ 3 ] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A , Schujman S B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 178
- [ 4 ] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D G , Nolas G S 2000 *J. Alloys Compd.* **296** 80
- [ 5 ] Cohn J L , Nolas G S , Fessatidis V , Metcalf T H , Slack G A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 779
- [ 6 ] Gatti C , Bertini L , Blake N P , Iversen B B 2003 *Chem. Eur. J.* **9** 4556
- [ 7 ] Kuznetsov V L , Kuznetsova L A , Kaliazin A E , Rowe D M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7871
- [ 8 ] Saramat A , Svensson G , Palmqvist A E C 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023708
- [ 9 ] Kim J H , Norihiko L , Okamoto K K , Katsushi T , Haruyuki I 2006 *Acta Materialia* **54** 2057
- [ 10 ] Bontien A , Pacheco V , Paschen S , Grin Yu , Steglich F , 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165206
- [ 11 ] Cai K F , Zhang L C , Lei Q , Muller E , Stiewe C 2006 *Crystal Growth & Design* **7** 1797
- [ 12 ] Bryan J D , Blake N P , Metiu H , Iversen B B , Poulsen R D , Bontien A 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7281
- [ 13 ] Okamoto N L , Kishida K , Tanaka K , Inui H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073504
- [ 14 ] Avila M A , Suekuni K , Umeo K , Takabatake T 2006 *Physica B* **383** 124
- [ 15 ] Nicolas J , Pierre G , Stanislas P , Bernard C , Michel M , Patrice D , Rodolphe D , Graziella G , Christian C , Michel P 2005 *Comptes Rendus Chimie* **8** 39 ( in French )
- [ 16 ] Latturmer S , Bu X , Blake N , Metiu H , Stucky G 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 61
- [ 17 ] Matsui T , Furukawa J , Tsukamoto K , Tsuda H , Morii K 2005 *J. Alloys Compd.* **391** 284
- [ 18 ] Nolas G S , Slack G A , Schujman S B 2001 *Semiconductors and Semimetals* ( New York : Academic Press ) p291
- [ 19 ] Martin J , Erickson S , Nolas G S , Alboni P , Tritt T M , Yang J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 044903
- [ 20 ] Bontien A , Nishibori E , Paschen S , Iversen B B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144107
- [ 21 ] Qiu L , Swainson I P , Nolas G S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035208
- [ 22 ] Sales B C , Chakoumakos B C , Jin R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245113
- [ 23 ] Allgaier R S , Scanlon W W 1958 *Phys. Rev. B* **111** 1029
- [ 24 ] Carrillo C W , Budnyk S , Prots Y , Grin Y 2004 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** 2267
- [ 25 ] Zhao J , Buldum A , Lu J P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14177
- [ 26 ] Xiong C , Deng S K , Tang X F , Qi Q , Zhang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1190 ( in Chinese ) [ 熊 聪、邓书康、唐新峰、祁 琼、张清杰 2008 物理学报 **57** 1190 ]
- [ 27 ] 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 ]

# Structure and thermoelectric properties of p-type Ge-based $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$ type-I clathrates doping by Cd<sup>\*</sup>

Deng Shu-Kang<sup>1,2,†</sup> Tang Xin-Feng<sup>2)</sup> Yang Pei-Zhi<sup>1)</sup> Yan Yong-Gao<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education of China ,  
Solar Energy Research Institute , Yunnan Normal University , Kunming 650092 , China )*

<sup>2</sup> *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China )*

( Received 25 September 2008 ; revised manuscript received 29 October 2008 )

## Abstract

Cd-doping  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  ( $x = 0.95, 1.00, 1.05, 1.10$ ) type-I clathrates with different Cd contents were synthesized by combining solid-state reaction with spark plasma sintering (SPS) method. The effects of Cd doping on the structure and thermoelectric properties were investigated. Rietveld refinement reveals that  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  compounds prepared by this method are type-I clathrates with space group  $pm\bar{3}n$ ; Cd atoms mainly occupy the 6c and 16i sites in the framework, and the atom displacement parameter (ADP) of Cd is relatively higher than that of other atoms. All specimens show the characteristics of p-type conduction. The carrier scattering mechanism is mainly ionized impurity mechanism in the low temperature range, and gradually changes to acoustical mechanism with the increase of temperature. With the increase of Cd content, the electrical conductivity increases while the Seebeck coefficient decreases gradually. The lattice thermal conductivity of the  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_x\text{Ge}_{30-x}$  compounds is relatively low due to the larger ADP of Cd, and it decreases by about 38% compared with that of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . The maximum  $ZT$  value of 0.173 is obtained at 600 K for  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Cd}_{1.00}\text{Ge}_{29.00}$  compound.

**Keywords :** p-type clathrate , structure , thermoelectric properties

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

\* Project supported by the National Basic Research Program of China ( Grant Nos. 2007CB607501 , 2007CB607503 ).

† E-mail : skdeng@126.com