

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 03. 019

# 笼状热电材料 p 型和 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 单晶之间载流子的调谐研究

王 冰, 陈顺礼, 杨吉军, 廖家莉, 杨远友, 刘 宁, 唐 军

(四川大学原子核科学技术研究所教育部辐射物理与技术重点实验室, 成都 610065)

**摘 要:** 本研究首次实现了 p 型和 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (BGG) 单晶之间载流子类型的相互转换。采用以对方单晶为前驱体的再合成调制方法, 再次制备了  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (BGG) 单晶笼状热电材料, 利用物理属性测量系统 (PPMS) 测量单晶样品的变温电阻率并对其载流子类型进行了评价。结果表明: p 型和 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (BGG) 单晶之间载流子类型可以成功地进行相互转换, 且 n 型转换为 p 型样品时前驱体状态及成分配比的不同可导致改性后样品电阻率及载流子浓度不同。以单晶为前驱体的晶体再生长以及载流子调节对于制备珍贵同位素替代的大块单晶具有指导意义, 有益于材料内部笼内及笼上原子的非简谐振动研究, 并对热电材料的再生利用也具有重要意义。

**关键词:** 热电材料;  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  笼状物; 载流子调谐; 变温电阻率

**中图分类号:** O482.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)02-0361-06

## Study on carrier tuning between p- and n- $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ single crystals

WANG Bing, CHEN Shun-Li, YANG Ji-Jun, LIAO Jia-Li, YANG Yuan-You, LIU Ning, TANG Jun

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Carrier-type conversion between p- and n- $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (BGG) single crystals was realized. The temperature dependence of resistivity has been measured to judge the carrier types of the new batch samples synthesized using physical property measurement system (PPMS). The resistivity data show that p- and n-type BGG could be converted to each other under the addition of excessive components. This approach is instructive for tuning the charge carrier type or concentration to effectively investigate the vibration behavior of guest atoms and host cages. In addition, it can also provide some important information to the recycle of the thermoelectric materials.

**Key words:** Thermoelectric; Barium gallium germanium clathrates; Carrier tuning; Resistivity

## 1 引 言

随着世界能源危机日益加重, 寻找新能源或是

提高现有能源的使用效率迫在眉睫。由此, 热电材料便成为近些年来科学界与工程界极为关注的热点功能材料之一<sup>[1-6]</sup>。热电材料又叫温差电材料,

收稿日期: 2014-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(11274234, 91226108); 教育部博士点新教师基金(20110181120001); 自然科学基金委放射化学特殊学科点资助项目(J1210004)

作者简介: 王冰(1990-), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生, 研究方向为笼状热电材料。

通讯作者: 唐军. E-mail: tangjun@scu.edu.cn

是一种可实现热效应和电效应相互转换的新型功能材料,可以通过内部载流子输运达到热能与电能相互转换的目的. 热电材料性能的优劣取决于表征热能与电能之间的转换效率,可以用无量纲优值  $ZT = TS^2 / \rho\kappa$  来表示,  $S$  代表热能即材料的塞贝克系数(Seebeck coefficient),  $T$  代表绝对温度,  $\rho$  代表电阻率,  $\kappa$  代表热导率. 因此,若要得到较高的热电转换效率,热导率的抑制是一个非常关键的因素. Slack 曾提出声子玻璃电子晶体(PGEC)概念<sup>[7,8]</sup>,指出高性能的热电材料需像玻璃一样具有低的热导率,同时需像金属一样具有低的电阻率,它对于寻找一种理想的热电材料具有指导意义.

笼状热电材料被认为是极符合此概念的理想候选者之一. 最近关于笼状热电材料其中的一种类型:I 型笼状物  $M_8Ga_{16}Ge_{30}$  ( $M = Ba$ : BGG,  $M = Sr$ : SGG and  $M = Eu$ : EGG)的研究引起人们极大兴趣<sup>[9-15]</sup>. 其材料内部的每个晶胞内包含 2 个十二面体的小笼子和 6 个十四面体的较大笼子. 在十四面体笼内原子的非简谐振荡可以有效地散射声子<sup>[16-20]</sup>,从而抑制热导率提高热电转换效率. 众所周知,声子散射与材料的载流子类型及浓度有很大关系,Bentien<sup>[10]</sup>曾提出对于不同的 BGG 单晶,声子载流子散射率的差别会导致低温环境下材料热导率存在较大差异. 另外,载流子调谐研究有益于修复已损坏的热电器件,可实现回复再利用. 因此,对于单晶笼状热电材料的载流子调谐研究不仅具有理论意义还具有重大的工程意义.

本文首次提供了新的制备方法来实现 p 型和 n 型 BGG 单晶之间载流子类型的转换. 以对方单晶为前驱体的再合成调制方法进行二次单晶样品制备,样品变温电阻率曲线表明 p 型和 n 型 BGG 单晶之间载流子类型能成功互换. 研究证实此方法对于  $^{76}\text{Ge}$  同位素替代天然丰度 Ge 合成大块单晶具有指导意义,有益于笼内原子的非简谐振动研究,以求阐释电子声子相互作用;同时也对热电材料的循环再利用提出了一种有益的探索.

## 2 实验部分

### 2.1 前驱体 BGG 单晶制备

使用自助溶剂法,在过量 Ga 的液态环境中进行 BGG 单晶的生长. 将高纯度的 Ba 元素(质量分数 99.9%)、Ga 元素(质量分数 99.9999%)和 Ge 元素(质量分数 99.999%)以原子比 8:38:29 和 8:38:34 分别混入 2 个石英管中,标记为 BGG1 和

BGG2<sup>[19,20]</sup>. 该混料操作在氩气气氛的手套箱中进行,其中水和氧的浓度低于 0.1 ppm. 混料完成后进行抽真空封管(真空度大约为  $2.0 \times 10^{-3}$ ),然后将石英管放入烧结炉中,设置温度控制程序进行烧结. Umeo<sup>[21]</sup>合成 BGG 单晶样品时温度控制条件为升温至 1150°C 保温 5-8h,然后以多于 100h 的时间将温度由 980°C 降至 680°C. 本文中对其进行了改进,将最高温调至 1200°C,使原料成分充分均匀混合,另将 980°C 降至 680°C 所需时间调至 150h 以提高样品结晶度. 具体温度控制条件如图 1 所示,缓慢加热至 1200°C,保温 5h 后,快速降温至 980°C,然后以 2°C/h 的速率降至 680°C,退火 70h 后将石英管快速取出进行离心,以去除晶体表面的 Ga. 最后将样品从石英管中取出进行清洗,适当浓度的盐酸浸泡,最终单晶体样品形貌如图 2 所示,直径在 1.0 cm 左右.

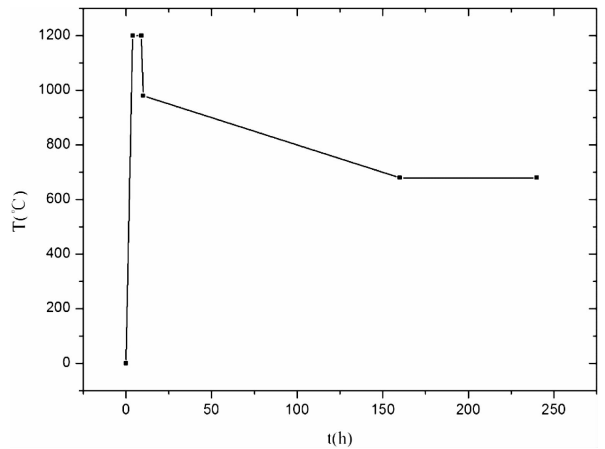


图 1 BGG 单晶生长升温曲线

Fig. 1 Condition of Temperature control for BGG single crystal growth

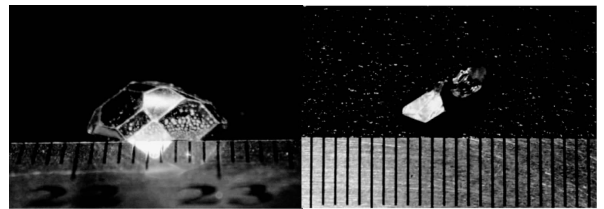


图 2 BGG1(左)和 BGG2(右)单晶图片样貌

Fig. 2 Photographs of single crystals of BGG1 (left) and BGG2 (right) grown from Ga flux

### 2.2 BGG 单晶改性过程

新批次单晶样品 BGG1<sup>#</sup> 和 BGG2<sup>#</sup> 分别以

BGG1 和 BGG2 作为前驱体进行合成, 改性制备过程流程图如图 3 所示. 具体制备工艺如下, 将 BGG1 块体样品研磨成粉, 向其加入高纯度 Ga 元素 (99.9999%) 和 Ge 元素 (99.9999%) 使 Ba:Ga:Ge 为 8:38:34, 然后封装入真空石英管中, 标记为 BGG1<sup>#</sup>. BGG2<sup>#</sup> 样品的制备可通过 3 种方法实现: 第一种是将 BGG2 块体样品研磨成粉后加入 43wt% Ga 元素, 封装入真空石英管中标记为 BGG2<sup>#</sup>-1; 第二种是直接 BGG2 块体样品与 43wt% 的 Ga 元素封装入真空石英管, 标记为 BGG2<sup>#</sup>-2<sup>[17,22]</sup>; 第三种是将 BGG2 块体样品研磨成粉后, 向其加入高纯度 Ba 元素 (99.9%) 和 Ga 元素 (99.9999%), 使 Ba:Ge 为 8:26, 然后封装入真空石英管, 标记为 BGG2<sup>#</sup>-3. 后续操作与之前原始单晶样品制备工艺相同.

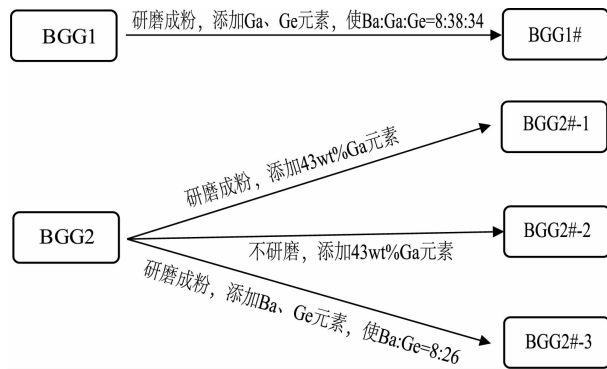


图 3 样品改性制备转换过程示意图

Fig. 3 Conversion process diagram for samples modified preparation

### 2.3 XRD 及变温电阻率测量

利用粉末 X 射线衍射仪对单晶样品 BGG1 和 2 进行粉末 XRD 表征, 以确定单晶相结构. 利用物理属性测量系统 (PPMS) 测量样品的变温电阻率, 温度范围是 10–300K, 判断载流子类型及载流子浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 粉末 XRD

图 4 所示为室温下单晶样品 BGG1 和 BGG2 的粉末 XRD 数据. 利用 MDI jade 9.0 软件进行衍射峰标注及物相检索, 结果表明 2 个样品均是纯  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  笼状物相, 并无杂质相产生.

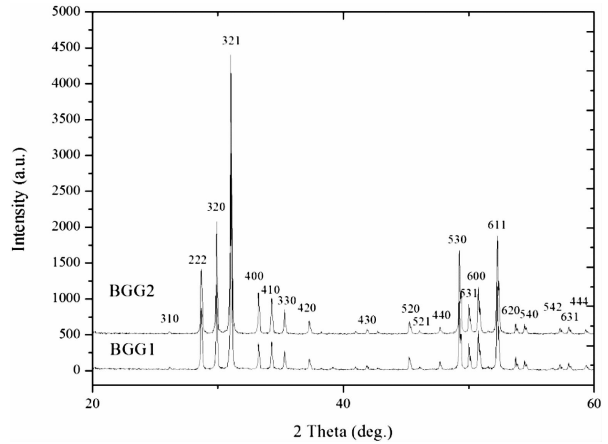


图 4 室温下 BGG1 和 BGG2 样品的粉末 XRD 曲线  
Fig. 4 PXRD pattern ( $2\theta = 20-60^\circ$ ) for BGG1 and BGG2 collected at room temperature

### 3.2 p 型改性为 n 型

所有样品的变温电阻率曲线如图 5, 6 所示, 温度范围是 10–300K. 图 5 所示为 BGG1 和 BGG1<sup>#</sup> 样品电阻率随温度变化的曲线. BGG1 样品的电阻率曲线在 10–125K 范围内随温度升高而单调下降, 125–225K 内保持不变, 而在 225–300K 内轻微上升. 但是, 纵观整个温度范围, 其电阻率随温度升高而减小, 幅度为  $4\text{m}\Omega\text{cm}$  左右. 此趋势表现出类半导体行为, 在此温度范围内, 随温度升高, 材料内部载流子数目不断增加, 自由电子

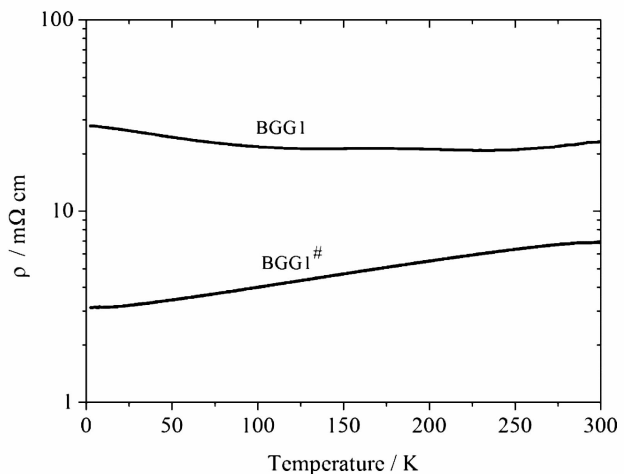


图 5 BGG1 和 BGG1<sup>#</sup> 样品的变温电阻率曲线  
Fig. 5 Temperature dependence of the electrical resistivity for BGG1 and BGG1<sup>#</sup>. BGG1<sup>#</sup> was synthesized by blending Ga and Ge into BGG1 sample powder to finally make the atomic ratio as 8:38:34 for Ba:Ga:Ge.

按一定方向依次填补空穴,形成空穴电流,从而导致电导率增加.即载流子类型以空穴为主. Benti<sup>[10]</sup>曾证明此电阻率变化趋势表示样品内部载流子以空穴为主,即样品表现出 p 型特性.另外, Avila<sup>[19]</sup>在关于 BGG 载流子调谐研究的报道中指出 p 型 BGG 单晶电阻率随温度变化的趋势,与本文中 BGG1 相似.由此证实 BGG1 样品载流子类型为 p 型.

BGG1<sup>#</sup> 样品电阻率曲线在 10–300K 内呈现出随温度升高而上升的趋势,增长幅度约为 4mΩcm.该趋势表现出类金属行为.温度升高使材料内部自由电子不规则热运动加剧,对电流阻碍作用增加,导致电阻率增加,说明 BGG1<sup>#</sup> 样品内部载流子以自由电子为主. Avila<sup>[19,20]</sup>曾以 Ba:Ga:Ge 为 8:38:34 的原子比合成 BGG 单晶,利用电子探针微分析测量单晶成分,结果表明单晶为富 Ge 样品,而且表现出 n 型特性,另外他指出 n 型 BGG 单晶电阻率随温度变化的趋势表现出类金属行为,其电阻率在 10–300K 范围内随温度升高而增加.这与图 5 中 BGG1<sup>#</sup> 样品电阻率随温度变化的趋势相同,增长幅度略有差异.表明 BGG1<sup>#</sup> 样品载流子类型是 n 型.由以上结果可知,p 型 BGG1 样品可通过改变 Ba 与 Ge 的原子比被改性为 n 型 BGG1<sup>#</sup> 样品.

### 3.2 n 型改性为 p 型

图 6 所示为 BGG2 及 BGG2<sup>#</sup> 系列样品的变温电阻率曲线.在 10–300K 范围内,BGG2 样品电阻率随温度变化的趋势与图 5 中 BGG1<sup>#</sup> 样品相同,电阻率随温度增加而增加,且电阻率增加幅度几乎相同. BGG1<sup>#</sup> 样品经分析表明载流子类型是 n 型,故 BGG2 亦为 n 型样品.

BGG2<sup>#</sup> 系列 3 个样品电阻率在整个温度范围内(10–300K)均随温度升高而减少.在 10–50K 内电阻率下降速率较大,50–300K 内平缓下降.与图 5 中 BGG1 样品相比,相同之处在于电阻率在 10–300K 内均随温度增加而减小,差别在于 BGG2<sup>#</sup> 系列样品电阻率下降幅度较大.这同样表明样品具有很明显的类半导体行为.根据 Avila 的报道<sup>[19]</sup>,该趋势符合 p 型 BGG 样品电阻率随温度变化的规律.另外,Tang<sup>[23]</sup>和 Avila<sup>[20]</sup>都曾根据电荷平衡守则证明富 Ga 的 BGG 样品均表现出 p 型特性,这与 BGG2<sup>#</sup> 系列样品制备工艺和测量结果一致.由此证实 BGG2<sup>#</sup> 系列样品均为 p 型样品,即通过改变初始成分比例,n 型 BGG2 样品被成功改性为 p 型 BGG2<sup>#</sup> 样品.

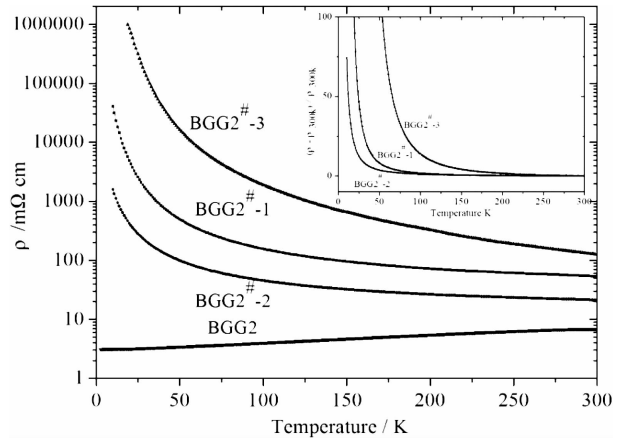


图 6 BGG2 和 BGG2<sup>#</sup> 系列样品的变温电阻率曲线 (内部插图为 BGG2<sup>#</sup> 系列样品归一化处理曲线)

Fig. 6 Temperature dependence of the electrical resistivity for BGG2 and BGG2<sup>#</sup>. BGG2<sup>#</sup> - 1 was synthesized by adding 43wt% of Ga into BGG2 sample powder; BGG2<sup>#</sup> - 2 was synthesized by adding 43wt% of Ga into BGG2 sample directly; BGG2<sup>#</sup> - 3 was synthesized by blending Ba and Ga into BGG2 sample powder to finally make the atomic ratio as 8:26 for Ba:Ge. The inset shows the normalization for resistivity curves of the three BGG2<sup>#</sup> samples.

如图 6 所示,BGG2<sup>#</sup> 系列 3 个样品之间的电阻率、电阻率变化速率和载流子浓度均不同.为便于比较 BGG2<sup>#</sup> 系列 3 个样品电阻率的变化速率,按照  $(\rho - \rho_{300K}) / \rho_{300K}$  对电阻率曲线进行归一化处理,如图 6 内插图所示.相比于 BGG2<sup>#</sup> - 2 样品,在 10–300K 内任一温度,BGG2<sup>#</sup> - 1 和 3 样品电阻率更高,且在 10–75K 内电阻率变化速率更大,直至 200K 左右 3 个样品电阻率变化速率趋向于一致.随着温度升高,3 个样品的电阻率减小幅度以 3 号、1 号、2 号样品的顺序逐次降低,即 3 号样品的减小幅度最大(约  $10^4$  个量级),其次是 1 号样品(约  $10^3$  个量级),而 2 号样品减小幅度最小(约  $10^2$  个量级). BGG2<sup>#</sup> - 2 样品的制备初始前驱体状态为块体,而 BGG2<sup>#</sup> - 1 和 3 的前驱体均为粉末态,结合 3 个样品电阻率及电阻率变化速率的分析比较,可知样品改性转换时,初始前驱体状态的不同会导致晶体生长时混合均匀度存在差异,从而导致结晶后样品内部电阻率及载流子浓度产生差异,且晶体电阻率受温度影响而发生的变化程度不

同. 初始成分为粉末态, 样品结晶时成分混合均匀度更高, 结晶后晶体的电阻率更高, 且电阻率变化速率在 75K 以下更大, 并且晶体的电阻率受温度影响更大.

另外, BGG2<sup>#</sup>-3 样品与 BGG2<sup>#</sup>-1 和 2 样品的制备方法不同. BGG2<sup>#</sup>-3 样品制备前期混料时在原有成分基础上只降低初始成分中 Ge 元素的比例, 而 BGG2<sup>#</sup>-1 和 2 样品只增加初始成分中 Ga 元素的比例, 即 BGG2<sup>#</sup>-3 样品初始成分中 Ga 与 Ge 的原子比值大于 BGG2<sup>#</sup>-1 和 2 样品中 Ga 与 Ge 的原子比值. 结合图 6 电阻率曲线分析比较, BGG2<sup>#</sup>-3 的电阻率高于 BGG2<sup>#</sup>-1 和 2 样品, 且在 10-200K 内电阻率变化速率更大. 表明 n 型 BGG 向 p 型改性制备时, 初始成分中 Ga 与 Ge 的原子比值会对结晶后样品电阻率产生影响. 比值越大, Ga 元素含量相对越高, 从而结晶后样品电阻率越大, 且电阻率受温度影响越大, 导致载流子浓度亦存在差异.

## 4 结 论

使用自助溶剂法, 分别以 Ba:Ga:Ge 为 8:38:29 和 8:38:34 的原子比进行混料烧结可成功合成 p 型和 n 型 BGG 单晶样品. 样品均为 BGG 笼状物纯相, 无杂质相产生. 利用物性测量系统 (PPMS) 对样品进行变温电阻率测量, 结果表明 BGG 单晶载流子类型 p 型和 n 型之间可实现相互转换. 其中, n 型改性转换为 p 型样品的 3 种方法可导致 3 个 p 型样品之间电阻率及载流子浓度出现较大差异: 改性制备过程中, 若初始成分为粉末态, 则样品烧结时成分混合均匀度更高, 结晶后晶体电阻率更大, 且受温度影响更大; 初始成分中 Ga 与 Ge 的原子比值越大, Ga 元素含量相对越高, 则结晶后晶体电阻率越大, 且载流子浓度存在差异. 如此对于 BGG 单晶载流子类型及浓度的调谐研究有益于在节省原料成本前提下制备由同位素<sup>76</sup>Ge 替代天然丰度 Ge 元素的大块单晶, 亦有益于研究材料内部原子的非简谐振动行为进而尽量阐述清楚热电转换机制, 同时为热电器件的循环再利用提供了有益的探索.

## 参考文献:

[1] Tritt T M, Subramanian M A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view [J]. MRS Bull, 2006, 31(3): 188.

[2] Yang J H, Caillat T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation [J]. MRS Bull, 2006, 31(3): 224.

[3] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [J]. Nat Mater, 2008, 7(2): 105.

[4] DiSalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285(5428): 703.

[5] Nolas G S, Poon J, Kanatzidis M G. Recent developments in bulk thermoelectric materials [J]. MRS Bull, 2006, 31(3): 199.

[6] Rowe D M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005: 1.

[7] Slack G A. CRC Handbook of Thermoelectrics [M]. Boca Raton: CRC Press, 1995: 407.

[8] Slack G A. Design concepts for improved thermoelectric materials [C]//Tritt T M, Kanatzidis M G, Lyon H B, Maham G D. Materials Research Society Symposium Proceedings. San Francisco: Materials Research Society, 1997: 47.

[9] Bontien A, Nishibori E, Paschen S, *et al.* Crystal structures, atomic vibration, and disorder of the type-I thermoelectric clathrates  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$ ,  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ,  $Ba_8In_{16}Ge_{30}$ , and  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  [J]. Phys Rev B, 2005, 71(14): 144107.

[10] Bontien A, Christensen M, Bryan J D, *et al.* Thermal conductivity of thermoelectric clathrates [J]. Phys Rev B, 2004, 69(4): 045107.

[11] Paschen S, Cabrera W C, Bontien A, *et al.* Structural, transport, magnetic, and thermal properties of  $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$  [J]. Phys Rev B, 2001, 64(21): 214404.

[12] Myles C W, Dong J, Sankey O F, *et al.* Vibrational properties of tin clathrate materials [J]. Phys Rev B, 2002, 65(23): 235208.

[13] Nolas G S, Kendziora C A. Raman scattering study of Ge and Sn compounds with type-I clathrate hydrate crystal structure [J]. Phys Rev B, 2000, 62(11): 7157.

[14] Nolas G S, Weakley T J R, Cohn J L, *et al.* Structural properties and thermal conductivity of crystalline Ge clathrates [J]. Phys Rev B, 2000, 61(6): 3845.

[15] Tanaka T, Onimaru T, Suekuni K, *et al.* Interplay between thermoelectric and structural properties of type-I clathrate  $K_8Ga_8Sn_{38}$  single crystals [J]. Phys Rev B, 2010, 81(16): 165110.

[16] Takasu Y, Hasegawa T, Ogita N, *et al.* Off-center rattling and cage vibration of the carrier-tuned type-I

- clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  studied by Raman scattering [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(13): 134302.
- [17] Christensen M, Lock N, Overgaard J, *et al.* Crystal structures of thermoelectric n- and p-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  studied by single crystal, multitemperature, neutron diffraction, conventional X-ray diffraction and resonant synchrotron X-ray diffraction [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(49): 15657.
- [18] Christensen M, Iversen B B. Host structure engineering in thermoelectric clathrates [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(20): 4896.
- [19] Avila M A, Suekuni K, Umeo K, *et al.* Carrier tuning of single-crystalline  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [J]. *Physica B*, 2006, 383(1): 124.
- [20] Avila M A, Suekuni K, Umeo K, *et al.* Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$  clathrates (X=Ge, Sn) [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(12): 125109.
- [21] Umeo K, Avila M A, Sakata T, *et al.* Probing glasslike excitations in single-crystalline  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  by specific heat and thermal conductivity [J]. *J Phys Soc Jpn*, 2005, 74(8): 2145.
- [22] Christensen M, Juranyi F, Iversen B B. The rattler effect in thermoelectric clathrates studied by inelastic neutron scattering [J]. *Physica B*, 2006, 385-386: 505.
- [23] Tang J, Li Z F, Nishiro T, *et al.* Carrier tuning of type-I clathrate single crystals [J]. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71(4): 480.