

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.05.023

层状热电材料 SrAl_2Ge_2 的制备与性质研究

史晓曼¹, 陈龙庆¹, 何欢¹, 孙奕翔¹, 曾珠², 唐军¹

(1. 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;

2. 四川省军区数据信息室, 成都 610000)

摘要: 以 II、III 和 IV 族元素为主的笼状物热电材料研究近年来发展迅速, 尤其是在优值系数 ZT 值上取得了重大突破, 而从 Sr-Al-Ge 笼状物体系中获得的层状结构热电材料却鲜有人关注. 本研究利用铝元素作为助溶剂, 在 1150 °C 下成功合成了层状 SrAl_2Ge_2 单晶. 采用 X 射线衍射仪对样品粉末进行表征, 通过 Rietveld 精修证明该晶体具有 CaAl_2Si_2 结构(空间群为 $P3-m1$, 晶胞参数 $a=b=4.2339(1) \text{ \AA}$, $c=7.4809(0) \text{ \AA}$). 变温电阻率测试发现单晶样品沿 c 轴方向具有 p 型半导体行为, 此外其在 2~300 K 低温下的比热(C_p)数据符合德拜模型. 本研究结果对于开发新型无毒、高性能热电材料具有一定参考价值.

关键词: 热电材料; SrAl_2Ge_2 单晶; 变温电阻率; 比热

中图分类号: O482.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)05-0939-05

Investigation on the preparation and thermoelectric properties of layered SrAl_2Ge_2

SHI Xiao-Man¹, CHEN Long-Qing¹, HE Huan¹, SUN Yi-Xiang¹, ZENG Zhu², TANG Jun¹

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Data & Information Room, Military Region of Sichuan Province, Chengdu 610000, China)

Abstract: II, III and IV groups were widely investigated to synthesize guest-host thermoelectric compounds in order to obtain high optimal ZT value materials. While a novel layered structure was less reported for Sr-Al-Ge system. In this study, SrAl_2Ge_2 single crystal was grown by aluminum flux at 1150 °C and characterized by powder X-ray methods. It is isotropic and crystallize in the CaAl_2Si_2 -type structure through the Rietveld refinement method (space group $P3-m1$) with the lattice constants $a=b=4.2339(1) \text{ \AA}$, $c=7.4809(0) \text{ \AA}$. Temperature-depended resistivity on single crystals along the c -axis shows p-type semiconducting behavior. Heat capacity (C_p) was measured in 2~300 K and low temperature C_p was consistent with data calculated by using Debye model. This work opens up a novel avenue for seeking and designing environment-friendly and high-performance thermoelectric materials.

Keywords: Thermoelectrics; SrAl_2Ge_2 single crystal; Variable temperature resistivity; Heat capacity

1 引言

随着全球能源短缺和环境问题的日益严重,通

过热电材料实现热能与电能间直接转换的技术近些年来受到了科学界和工程界的持续关注^[1-5]. 1995年, Slack 提出“声子玻璃电子晶体”理论

收稿日期: 2018-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(11274234)

作者简介: 史晓曼(1984-), 女, 河南鹤壁人, 博士生, 研究方向为热电材料.

通讯作者: 唐军. E-mail: tangjun@scu.edu.cn

(PGEC 理论),即理想的热电材料需要具有玻璃一样低的热导率和晶体一样优秀的电学性质.这成为了寻找和设计高性能热电材料的重要标准^[6].PGEC 理论同时指出晶体结构中的一种结合力弱的 rattling 原子,由于其周期性振荡,对载热声子有较强的散射作用进而导致热导率急剧下降,同时不会对载流子输运有明显的影 响,因而可以获得较高的热电性能.据此,II、III 和 IV 族元素被广泛用于合成高性能的主-客体热电材料^[7-9].例如, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 的高 ZT 值就被认为是来源于 Sr 原子在 $(\text{Ga-Ge})_{46}$ 框架的无序振荡^[10-12].

基于上述理论,作为一种笼状材料, $\text{Sr}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$ 应该具有优良的热电性质.然而有趣的是,在合成 $\text{Sr}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$ 的过程中,却不能形成笼状物的相,而是产生一种全新的层状结构材料 SrAl_2Ge_2 . 其为三方晶系,具有类似 CaAl_2Si_2 的晶体结构,空间群为 $P3-m1$ ^[13-14]. 本文首次合成了 SrAl_2Ge_2 层状材料单晶,并系统表征了其物理性质.此外,还利用低温比热(C_p)数据探索了该样品的电声子相互作用机制.这对于探索开发新型热电材料,以及深入理解电声子耦合机制具有巨大的指导意义.

2 实验方案

使用自助溶剂法,在过量的 Al 液态环境中进行 SrAl_2Ge_2 单晶生长.在手套箱中按比例称取高纯度的 Sr 元素(99.9%),Ge 元素(99.999%)和过量的 Al 元素(99.9%),密封于抽真空的石英管

中^[15].然后将该石英管放入烧结炉中,设置程序进行控温烧结.缓慢升温到 1150 °C 反应 2 h 后,快速冷却至室温,之后于 830 °C 下退火 4 d.将制备成功的单晶存放在高纯氩气手套箱中,防止氧化或潮解.

采用高能 X 射线衍射(BL02B2 线站,SPring-8)来精确分析样品的晶体结构,将所得的数据利用 GSAS 软件进行 Rietveld 精修,结果表明样品中不含杂相.元素成分使用软 X 射线光电子能谱(XPS,BL25SU 线站,SPring-8)表征.将样品打磨后在综合物性测试系统(PPMS)中测试变温电阻率和比热,温度范围 2~300 K.为确保结果的准确性,所有的表征测试使用的均是同一块样品.

3 结果与讨论

图 1 为样品的粉末 X 射线衍射及精修结果,证明 SrAl_2Ge_2 单晶样品为 CaAl_2Si_2 结构.从图 1 可以看出拟合结果与实验数据高度契合,表明了精修的准确性.基于高能 X 射线衍射数据,我们将详细的晶体结构信息列于表 1,并根据该结果绘制了 SrAl_2Ge_2 的晶体结构图,见图 2.相比于传统化合物 ThCr_2Si_2 和 BaFe_2As_2 的晶体结构, SrAl_2Ge_2 展现了一种十分罕见的结构类型,即层状化合物结构.在其晶体中,Sr 原子单独构成一层,Al 和 Ge 原子共同构成一层.值得注意的是,Al 与 Ge 均是四配位,且二者的格点可相互替换.此结构吸引了科研人员的注意,并被详细讨论^[13-14, 16-17].

表 1 SrAl_2Ge_2 的原子坐标和各向同性位移参数

Tab. 1 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (U_{eq}) for SrAl_2Ge_2

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$	Occ
Sr	0	0	0	0.0135(4)	1
Al	0.3333	0.6667	0.6270(2)	0.0163(1)	1
Ge	0.3333	0.6667	0.2719(2)	0.0075(6)	1

图 3 为单晶样品沿 c 轴方向上 4~300 K 范围内的变温电阻率.室温下, SrAl_2Ge_2 单晶的电阻率约为 $0.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,略小于同类型样品 CaAl_2Si_2 ($0.5 \sim 2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$)^[13] 和 SrAl_2Si_2 ($7 \sim 8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$)^[18]. CaAl_2Si_2 通常被视为半金属,其载流子在 150 K 以下为空穴型,在 150 K 以上为电子型^[13].此外, SrAl_2Si_2 也具有类似的电阻率行为^[18].值得注意的是,在整个测试温度范围内, SrAl_2Ge_2 均表现为 p 型半导体行为,明显异于 CaAl_2Si_2 和

SrAl_2Si_2 两种样品.究其原因,主要是在 CaAl_2Si_2 和 SrAl_2Si_2 中 Sr 原子与 Ge 原子表现出金属性.而在 SrAl_2Ge_2 中,Ge 原子出现部分缺位,导致晶体呈现 p 型.更重要的是, SrAl_2Ge_2 中的 Sr 原子会将价带电子提供给 Al 原子,而 Al 原子的 $3s^2 3p^1$ 能级会与 sp^3 能级杂化,这是导致 SrAl_2Ge_2 形成层状结构的重要原因.图 4 给出了 SrAl_2Ge_2 单晶样品的比热结果.

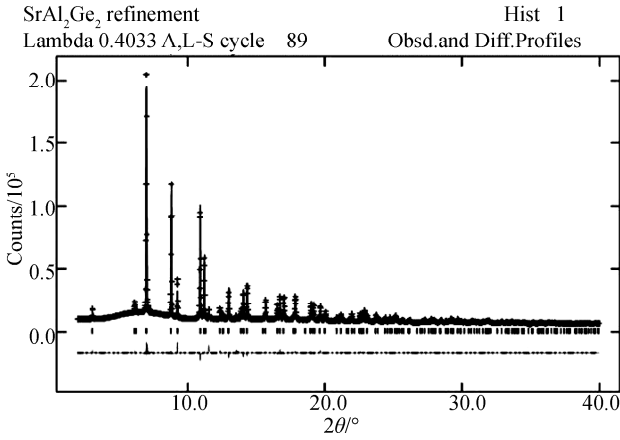


图 1 室温下 SrAl₂Ge₂ 粉末的 X 射线衍射及精修结果
实验数据为十字, 计算的衍射峰位置为竖线
Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern for SrAl₂Ge₂
Experimental data points are shown as crosses,
and the calculated peak positions are shown as
vertical bars

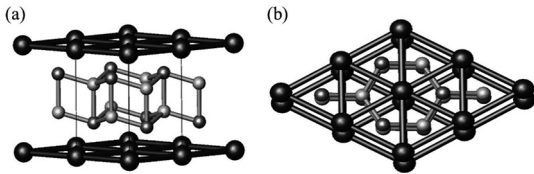


图 2 SrAl₂Ge₂ 晶体结构: (a) 侧视图; (b) 顶视图
小球颜色由深到浅分别代表 Sr、Al、Ge 原子
Fig. 2 Crystal structure of SrAl₂Ge₂: (a) side
view; (b) top view
The spheres with color from dark to light
represent Sr, Al, Ge atoms, respectively

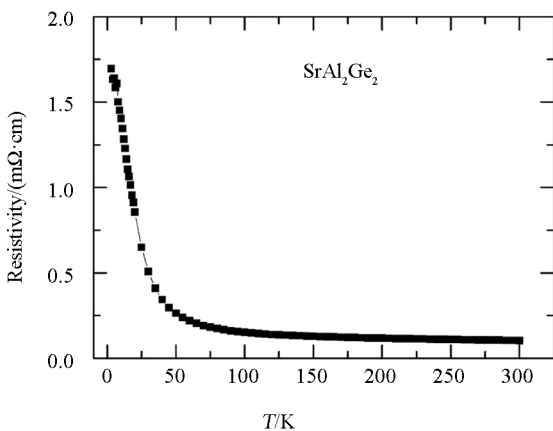


图 3 SrAl₂Ge₂ 晶体沿 [100] 方向变温电阻率
Fig. 3 Electrical resistivity along the [100] direc-
tion

利用经验公式, 可将样品的比热表示为:

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (1)$$

等式右边的第一项和第二项分别代表电子和晶格的贡献。据此, 可进一步推导出 C_p/T 的公式为:

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (2)$$

其中, γ 代表 Sommerfeld 因子, 可在 $T < 6$ K 的情况下从 C_p/T 与 T^2 的关系中推导出 (如图 4 插图所示)。通过拟合数据我们可以得到 $\gamma = 0.45348$ $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^2$, $\beta = 0.19719$ $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^4$ 。

此外, 依据德拜模型, 比热还可以表示为:

$$C_{\text{Debye}} = 9NR \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \quad (3)$$

而在低温下, 德拜模型可简化为:

$$C_{\text{Debye}} = 1944N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad (4)$$

其中 N 表示单胞内原子的个数。因此, 根据上式 $\beta = 0.19719$ $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^4$, 可以推导出 SrAl₂Ge₂ 的德拜温度 $\Theta_D = 366.7$ K。

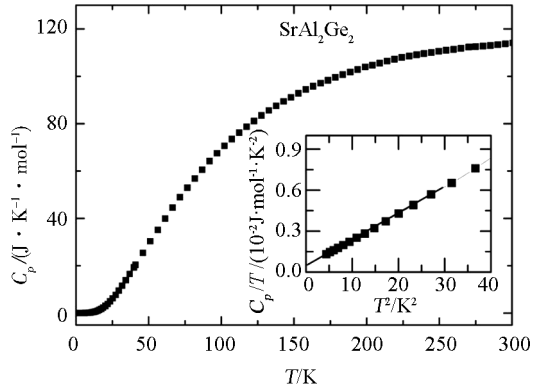


图 4 零场下 2~300 K 范围内, SrAl₂Ge₂ 晶体沿 [100] 方向
比热随温度变化曲线
插图: C_p/T 与 T^2 的线性拟合结果 ($T < 6$ K)

Fig. 4 Heat capacity vs temperature for SrAl₂Ge₂ from 2 to
300 K in zero applied magnetic field along the [100]
direction
Inset: the linear fit to C_p/T vs. T^2 for $T < 6$ K

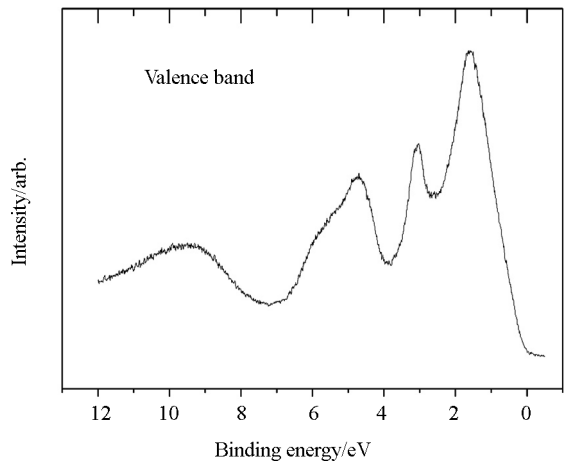


图 5 SrAl₂Ge₂ 单晶价态的软 X 射线光电子能谱
Fig. 5 Soft X-ray photoelectron spectra of the va-
lence states SrAl₂Ge₂

相比于前人报道的 II-III-IV 族元素合成的笼状物^[19-22], SrAl_2Ge_2 单晶的 γ 值非常小. 由此可知, 样品的比热主要来自于晶格而非电子的贡献. 此外, γ 值与费米能级附近的态密度极为接近, 进而产生了一个较低的 $N(E_F)$. 费米能级附近的电子结构(图 5)和角分辨光电子能谱(ARPES)可以证实这个猜想.

4 结 论

本文以铝作为助溶剂, 采用自助溶剂法成功合成 SrAl_2Ge_2 单晶. 通过 X 射线衍射数据可知该晶体为新型的层状结构而非笼状物结构. 详细的精修结果证实了样品具有类似 CaAl_2Si_2 的结构(空间群 $P3\text{-}m1$), 且晶胞参数为 $a=b=4.2339(1)\text{ \AA}$, $c=7.4809(0)\text{ \AA}$. 此外, 变温电阻率测试结果显示沿 c 轴方向上单晶表现出 p 型半导体行为, 同时其在低温下的比热数据符合德拜模型. 我们将在后续的工作中分析 SrAl_2Ge_2 单晶的电子结构, 从能带角度揭示其为层状而非笼状的深层次因素. 进一步测试其热电性质, 力争阐释层内、层间电声子相互作用的机制, 为新型热电材料的探索与性能提高提供新思路.

参考文献:

- [1] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems [J]. *Science*, 2008, 321: 1457.
- [2] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [J]. *Nature Mater*, 2008, 7: 105.
- [3] Takabatake T, Suekuni K, Nakayama T, *et al.* Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: experiments and theory [J]. *Rev Mod Phys*, 2014, 86: 699.
- [4] Christensen M, Johnsen S, Iversen B B. Thermoelectric clathrates of type I [J]. *Dalton Trans*, 2010, 39: 978.
- [5] 王冰, 陈顺礼, 杨吉军, 等. 笼状热电材料 p 型和 n 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 单晶之间载流子的协调研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 361.
- [6] Slack G A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling [M]. Boca Raton: CRC Press, FL, 1995.
- [7] Qiu L Y, Swainson I P, Nolas G S, *et al.* Structure, thermal, and transport properties of the clathrates $\text{Sr}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, and $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70: 035208.
- [8] Christensen M, Iversen B B. Host structure engineering in thermoelectric clathrates [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 4896.
- [9] Christensen M, Johnsen S, Søndergaard M, *et al.* Fast preparation and characterization of quaternary thermoelectric clathrates [J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 122.
- [10] Sales B C, Chakoumakos B C, Jin R, *et al.* Structural, magnetic, thermal, and transport properties of $X_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($X = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$) single crystals [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245113.
- [11] Gou W P, Li Y, Chi J, *et al.* NMR study of slow atomic motion in $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrate [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 174307.
- [12] Chakoumakos B C, Sales B C, Mandrus D G, *et al.* Structural disorder and thermal conductivity of the semiconducting clathrate $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [J]. *J Alloy Comp*, 2000, 296: 80.
- [13] Imai M, Abe H, Yamada K. Electrical properties of single-crystalline CaAl_2Si_2 [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 5186.
- [14] Khatun M, Stoyko S S, Mar A. Quaternary arsenides $AM_{1.5}Tt_{0.5}As_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; M = \text{Zn}, \text{Cd}; Tt = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$): size effects in CaAl_2Si_2 - and ThCr_2Si_2 -type structures [J]. *Inorg Chem*, 2013, 52: 3148.
- [15] Canfield P C, Fisk Z. Growth of single crystals from metallic fluxes [J]. *Philos Mag B*, 1992, 65: 1117.
- [16] Zheng C, Hoffmann R, Nesper R. Site preferences and bond length differences in CaAl_2Si_2 -type Zintl compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1876.
- [17] Burdett J K, Miller G J. Fragment formalism in main-group solids: applications to aluminum boride (AlB_2), calcium aluminum silicide (CaAl_2Si_2), barium-aluminum (BaAl_4), and related materials [J]. *Chem Mater*, 1990, 2: 12.
- [18] Kauzlarich S M, Condrón C L, Wassei J K, *et al.* Structure and high-temperature thermoelectric properties of SrAl_2Si_2 [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 240.
- [19] Wu J Z, Akagi K, Xu J T, *et al.* Unification of the low-energy excitation peaks in the heat capacity that appears in clathrates [J]. *Phys Rev B*, 2016, 93: 094303.
- [20] Xu J T, Heguri S, Tanabe Y, *et al.* Heat capacity studies on rattling vibrations in Ba-TM-Ge type I clathrates [J]. *J Phys Chem Solids*, 2012,

73: 1521.

- [21] Xu J T, Tang J, Rachi T, *et al.* Low-temperature heat capacity of $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ and $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$: tunneling states and electron-phonon interaction in clathrates [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82: 085206.

- [22] Tang J, Rachi T, Kumashiro R, *et al.* Energetics of endohedral atoms in type-I clathrates observed by soft X-ray spectroscopy [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 085203.

引用本文格式:

中文: 史晓曼, 陈龙庆, 何欢, 等. 层状热电材料 SrAl_2Ge_2 的制备与性质研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 939.

英文: Shi X M, Chen L Q, He H, *et al.* Investigation on the preparation and thermoelectric properties of layered SrAl_2Ge_2 [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 939.