

# I-型硅基笼合物 $Ba_8Ga_{16}Zn_xSi_{30-x}$ 的合成 及电传输特性\*

邓书康 唐新峰<sup>†</sup> 熊 聪 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 用固相反应法结合熔融法合成 Zn 掺杂单相 n 型  $Ba_8Ga_{16}Zn_xSi_{30-x}$  化合物, 探索 Zn 在 Si 位的取代对其结构及电传输特性的影响规律. 研究表明:  $x=1$  时化合物的平均键角畸变  $\Delta\theta$  最大为  $4.4^\circ$ ; 当取代分数  $x=0, 2, 4$  时, 对应样品的电导率明显高于  $x=1, 3$  时对应样品的电导率, 在室温附近,  $Ba_8Ga_{16}Zn_2Si_{28}$  化合物表现出较高的电导率, 约为  $3.0 \times 10^5 S/m$ , 当  $x=1$  时, 对应化合物的电导率在测试温度范围内最低; 当取代分数  $x=0, 2, 4$  时对应样品的 Seebeck 系数明显高于  $x=1, 3$  时对应样品的 Seebeck 系数, 且随着填充分数的增加, Seebeck 系数分别逐渐降低;  $Ba_8Ga_{16}Zn_2Si_{28}$  化合物在测试温度范围内表现出较好的电性能, 在 1000K 处具有最大的功率因子  $1.03 \times 10^{-3} W/(m \cdot K^2)$ .

**关键词:** I-型笼合物; Seebeck 系数; 电导率

**PACC:** 8120; 7215; 7430F

**中图分类号:** TN304.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)04-0553-05

## 1 引言

热电材料是一类在制冷和发电方面具有广泛应用前景的新能源材料, 近几年来成为国内外研究的热点. 但由于较低的性能指数和转换效率而限制其使用. 热电材料的性能用无量纲热电性能指数 ZT 表示:  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数;  $\sigma$  为电导率;  $\kappa$  为热导率;  $T$  为绝对温度. 虽然近 30 年来热电材料的 ZT 值有较大的提高, 但实用的块体热电材料其最大值仍然在 1 左右. 在一定的温度下增加  $\alpha^2 \sigma$  (功率因子,  $P$ ) 或降低材料的热导率  $\kappa$  均可提高 ZT 值, 即使材料同时具有电子晶体和声子玻璃的特征. 近年来, 为寻求具有较高 ZT 值的热电材料, 很多研究都集中在那些具有复杂晶体结构的化合物, 如填充式方钴矿化合物<sup>[1~5]</sup>和笼合物<sup>[6~9]</sup>等.

I-型笼合物由于具有声子玻璃-电子晶体 (PGEC) 的特征, 作为一种具有潜在应用前景的热电材料已经引起了人们广泛关注. I-型笼合物的一般通式为  $A_8^{\text{II}} B_{16}^{\text{III}} B_{30}^{\text{IV}}$  ( $A^{\text{II}} = Ba, Sr$  等,  $B^{\text{III}} = Al, Ga, In$  等,  $B^{\text{IV}} = Si, Ge, Sn$  等), 结构中包含由  $B^{\text{III}}$  和  $B^{\text{IV}}$  原子构成的两个正六边形和十二个正五边形组成的十四面体和由十二个正五边形组成的十二面体, 十四面体和十二面体之间通过共面连接, 多面体内填

充碱土金属原子, 由于其在“笼子”内振动, 从而对声子产生散射, 降低晶格热导率. 另一方面, 框架结构通过  $B^{\text{III}}-B^{\text{IV}}$  原子的  $SP^3$  杂化, 使其具有较好的电性能, 因而可望得到较高的 ZT 值.

国外对 I-型笼合物的研究主要集中在结构计算及室温以下的热电性能, 对室温以上的研究较少, 国内在这方面研究尚未见报道. 传统单相 I-型笼合物制备非常困难, 样品成本较高. Nolas 等人<sup>[10,11]</sup>在制备 I-型笼合物时将化学计量比的几种高纯金属置于热解碳膜的氮化硼坩埚中进行高温反应, 然后通过热压烧结而成; Kuznetsov 等人<sup>[12]</sup>将化学计量比的高纯金属置于内沉积碳膜的氧化铝坩埚中熔融反应, 将所得的块体用于热电测量; Imai 等人<sup>[13]</sup>通过电弧熔融和区域熔炼法分别制备了  $Sr_8Ga_xSi_{46-x}$  ( $x=11, 12$ ) 笼合物. 本文首次采用固相反应法结合熔融法, 用热解碳膜的石英玻璃管合成了单相 I-型 Si 基  $Ba_8Ga_{16}Zn_xSi_{30-x}$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 笼合物, 并研究了结构对电传输特性的影响.

## 2 实验

由于 Ba 的活性极强, 用高纯 Ba, Si, Ga 和 Zn 等原料通过熔融法反应直接合成  $Ba_8Ga_{16}Zn_xSi_{30-x}$  化合物非常困难, 因而本文采用固相反应法结合熔

\* 国家自然科学基金重大国际合作基金(批准号:50310353)和高等学校科技创新工程重大项目培育资金(批准号:705035)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: tangxf@mail.whut.edu.cn

2006-10-15 收到, 2006-11-16 定稿

融法合成.起始原料为高纯块状 Ba(99.9%)、块状 Ga(99.99%)、粉状 Si(99.99%)和粒状 Zn(99.99%).第一步:将 Ba, Si 按  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化学计量比称量后置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中,于  $1 \times 10^{-2}$  Pa 真空密封,以 300K/h 的速度升温到 1100K,保温 9h,随炉冷却.第二步:将第一步反应所得产物和按  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化学计量比称量的 Zn, Ga 混合后再次置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中,于  $1 \times 10^{-2}$  Pa 真空密封,置入熔融炉内,以 300 K/h 的速度升温到 1523K,保温 5h,随炉冷却.最后以得到的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  粉末为原料,用放电等离子烧结方法(spark plasma sintering, SPS)于真空下烧结,烧结温度和时间分别为 1223K 和 600s,烧结压力为 40MPa,得到相对密度约为 98% 的致密块体.

试样的相组成及晶格常数通过粉末 X 射线衍射法(理学:RAD-C,  $\text{CuK}\alpha$ )确定;电导率及 Seebeck 系数在电性能测试系统(ZEM-1)上同时测得,测试温度在 300~1000K;块体的室温 Raman 散射谱线在英国 Renishaw 公司生产的共焦型 Raman 光谱仪上获得,入射到样品上的功率为 30mW,光谱分辨率为  $1\text{cm}^{-1}$ .

### 3 结果与讨论

图 1 所示为用固相反应法结合熔融法合成的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的粉末 XRD 谱图.从图中可见,所制备的样品均为单相的 I-型硅基笼合物.通过谱线拟合可得样品为简单立方结构,空间群为 pm-3n;  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  晶格常数为 1.052026nm,晶胞体积为  $1.16434\text{nm}^3$ ,与文献[12]报道的基本一致,而其余样品的晶格常数均有所减小,这是因为 Zn 的掺入导致晶格畸变所致.

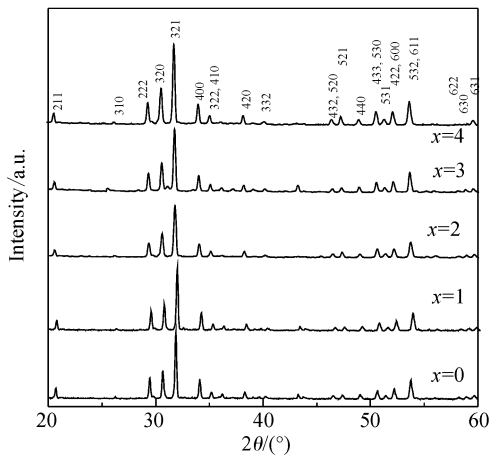


图 1  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的 XRD 衍射谱  
Fig.1 X-ray diffraction spectra of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  ( $x=0,1,2,3,4$ )

图 2 为  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物 SPS 烧结后的室温 Raman 散射谱线,从图中可见所有样品均在  $500\text{cm}^{-1}$  波数附近处出现一个尖锐的散射峰,  $x=0, 1, 2, 3$  时对应样品在  $200 \sim 400\text{cm}^{-1}$  处出现宽阔的 Raman 散射峰,而  $x=4, 5$  时所对应的样品由于在  $500\text{cm}^{-1}$  波数附近处较强的散射峰从而使其在低波数范围内的 Raman 散射变得不明显. Si 基笼合物在低波数范围内的 Raman 散射由 Fang 等人<sup>[14]</sup>详细报道.样品在  $500\text{cm}^{-1}$  波数附近处的散射峰属于框架原子类横向光学声子散射峰,与金刚石结构 Si 中 Si-Si 键类横向光学声子散射峰( $520\text{cm}^{-1}$  处)相比,所有峰位均向低波数偏移,峰形变宽,其中

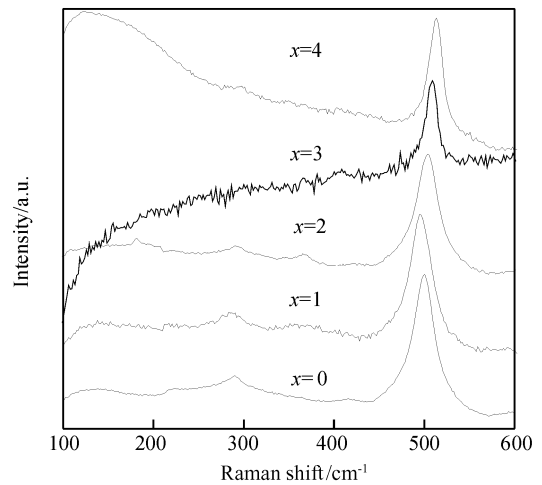


图 2  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的 Raman 散射谱  
Fig.2 Raman scattering spectra of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  ( $x=0,1,2,3,4$ )

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_1\text{Si}_{29}$  的偏移量最大,为  $27\text{cm}^{-1}$ ,峰形最宽,半峰宽为  $20.7\text{cm}^{-1}$ . Madhu 等人<sup>[15]</sup>通过紧束缚分子动力学方法得到具有 I-型笼合物结构的  $\text{Si}_{16}$  在  $528\text{cm}^{-1}$  处有一个 Si-Si 键类横向光学模( $T_0$  模),而且与金刚石结构的 Si 相比其晶胞体积增大 14%. 根据 Raman 谱的峰位移动与材料的应变关系,与金刚石结构 Si 相比,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物受到压应力的作用.类横(纵)向光学模 Raman 谱峰的半高宽  $\Gamma$  与键角平均畸变  $\Delta\theta$  有如下关系<sup>[16]</sup>:

$$\Gamma = a + b\Delta\theta \quad (1)$$

式中  $a, b$  相应不同材料的结构参数,对于硅基材料  $a$  和  $b$  分别为  $7.5$  和  $3\text{cm}^{-1}$ . 通过计算可得  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_1\text{Si}_{29}$  化合物的平均键角畸变  $\Delta\theta$  最大,达  $4.4^\circ$ .

图 3 和图 4 所示为材料的电导率及 Seebeck 系数与温度的关系.从图中可看出,在室温附近,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_2\text{Si}_{28}$  化合物表现出较高的电导率,约为

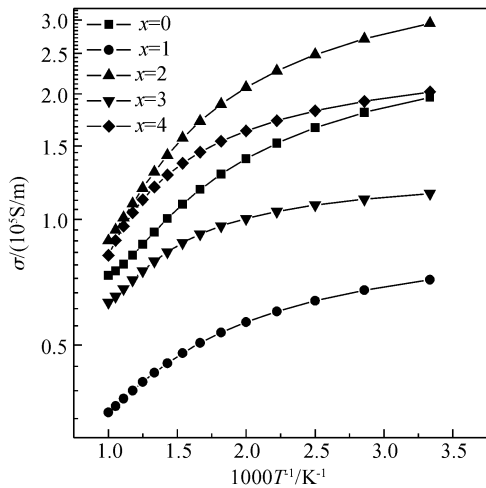


图 3 组成和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物电导率的影响  
Fig.3 Temperature dependence of electrical conductivity for  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  compounds

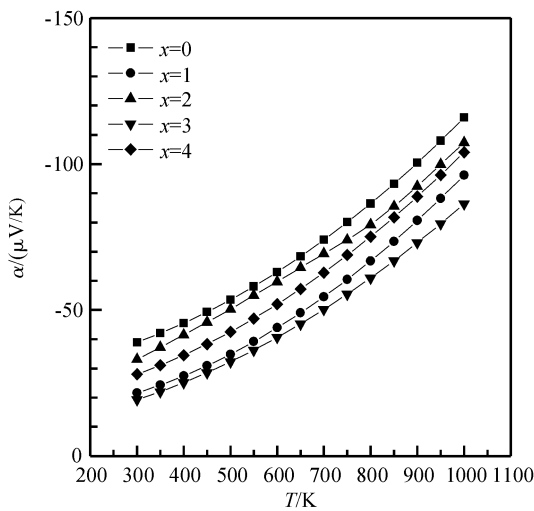


图 4 组成和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物 Seebeck 系数的影响  
Fig.4 Seebeck coefficient values as a function temperature for  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  clathrate compounds

$3.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ , 而  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_1\text{Si}_{29}$  化合物的电导率相对较低, 约为  $7.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ . Kuznetsov 等人<sup>[12]</sup> 用直接熔融法制备的  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  笼合物其室温电导率约  $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ , 而本研究中  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  化合物的室温电导率约为  $1.7 \times 10^5 \text{ S/m}$ . 可见相同的化学组成下, 用固相反应结合熔融法制备的样品具有较高的电导率. 所有化合物在测试温度范围内电导率均随温度的升高而降低, 表现出金属特性; 当 Zn 取代分数  $x = 0, 2, 4$  时对应样品的电导率明显高于  $x = 1, 3$  时对应样品的电导率; 当  $x = 1$  时, 对应化合

物的电导率在测试温度范围内最低. Qiu 等人<sup>[9]</sup> 在研究 I-型笼合物  $\text{Sr}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$  的结构时发现,  $\text{Sr}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$  化合物中 Zn 优先占据六角链晶体学 6c 位置, 其占有率为 88% 以上. 在本实验中由于 Zn 优先占据晶体学 6c 位置, 当 Zn 的取代分数为奇数时六角链上对称性较差, 导致较大的键角、键长畸变, 因而材料对载流子的散射作用增强, 从而导致样品电导率较低. 在测试温度范围内所有化合物的 Seebeck 系数均为负值, 且绝对值随温度的升高而增加, 说明在  $300 \sim 1000\text{K}$  温度范围内,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物为 n 型传导且本征载流子浓度基本保持不变; 所有化合物中,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  在整个温度范围内有较高的 Seebeck 系数;  $x = 0, 2, 4$  时对应样品的 Seebeck 系数明显高于  $x = 1, 3$  时对应样品的 Seebeck 系数, 且随着取代分数的增加, Seebeck 系数分别逐渐降低.  $x$  为偶数样品的电导率高于奇数样品, Seebeck 系数也是同样趋势. 一般而言 Seebeck 系数随载流子有效质量  $m^*$  的增加而增大, 随电导率的增大而降低. 这可能是由于本文中  $x$  为偶数时对应样品的有效质量  $m^*$  较高, 从而导致  $x$  为偶数样品的 Seebeck 系数较高所致.

图 5 为 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的功率因子  $P$  与温度的关系, 从图中可见, 所有化合物中  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_2\text{Si}_{28}$  在整个温度范围内始终有最大的功率因子, 在  $1000\text{K}$  处为  $1.03 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ , 虽然  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  化合物在整个温度范围内有较高的 Seebeck 系数, 但由于其电导率比  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_2\text{Si}_{28}$  较低, 从而其功率因子  $P$  相对较低.

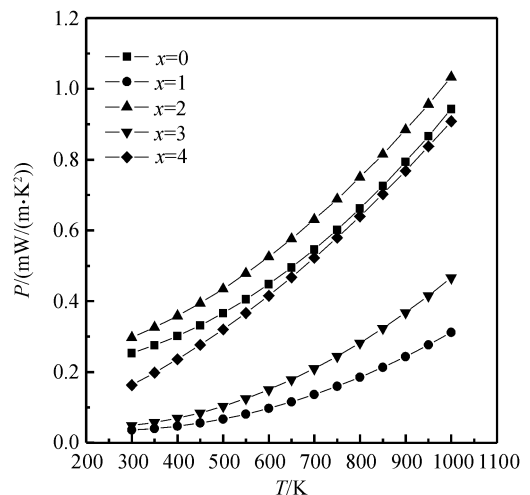


图 5 组成和温度对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物功率因子的影响  
Fig.5 Temperature dependence of power factor for  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$

## 4 结 论

采用固相反应法结合熔融法合成单相 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物, 研究 Zn 的取代量  $x$  对  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物结构及电传输特性性能的影响规律, 得到如下结论:

(1) Zn 掺杂  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的 Raman 峰发生偏移和展宽,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_1\text{Si}_{29}$  化合物具有最大的键角畸变  $\Delta\theta$ , 为  $4.4^\circ$ .

(2) n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的电导率随着温度的增加而降低, 当取代分数  $x = 0, 2, 4$  时对应样品的电导率明显高于  $x = 1, 3$  时对应样品的电导率; 在室温附近,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_2\text{Si}_{28}$  化合物表现出较高的电导率, 约为  $3.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ ; 当  $x = 1$  时, 对应化合物的电导率在测试温度范围内最低.

(3) n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物的 Seebeck 系数都是随着温度的升高而逐渐增大的, 当取代分数  $x = 0, 2, 4$  时对应样品的 Seebeck 系数明显高于  $x = 1, 3$  时对应样品的 Seebeck 系数, 且随着填充分数的增加, Seebeck 系数分别逐渐降低.

(4) 在各种组成的 n 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  化合物中, 当  $x = 2$  时, 化合物的功率因子最大, 在 1000K 处达  $1.03 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ .

## 参 考 文 献

- [1] Luo Paifeng, Tang Xinfeng, Xiong Cong, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of p-type  $\text{Ba}_{0.3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  compounds. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54: 2404 (in Chinese) [罗派峰, 唐新峰, 熊聪, 等. 多壁碳纳米管对 p 型  $\text{Ba}_{0.3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  化合物热电性能的影响. *物理学报*, 2005, 54: 2404]
- [2] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Lattice thermal conductivity of  $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ . *Acta Physica Sinica*, 2004, 53: 1463 (in Chinese) [唐新峰, 陈立东, 後藤孝, 等.  $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物的晶格热导率. *物理学报*, 2004, 53: 1463]
- [3] Luo P F, Tang X F, Li H, et al. The synthesis and thermoelectric properties of double-atom-filled  $\text{Ba}_m\text{Ce}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  compounds. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53: 3234 (in Chinese) [罗派峰, 唐新峰, 李函, 等. Ba 和 Ce 两种原子复合填充  $\text{Ba}_m\text{Ce}_n\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$  化合物的合成及热电性能. *物理学报*, 2004, 53: 3234]
- [4] Arushanov E, Fess K, Kaefer W, et al. Transport properties of lightly doped  $\text{CoSb}_3$  single crystals. *Phys Rev B*, 1997, 56: 1911
- [5] Tang Xinfeng, Zhang Qingjie, Chen Lidong, et al. Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite  $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  (R: Ce, Ba, Y; M: Fe, Ni). *J Appl Phys*, 2005, 97: 093712
- [6] Bertini L, Billquist K, Bryan D, et al. Thermoelectric performance of large single crystal clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics*, 2003: 127
- [7] Saramat A, Svensson G, Palmqvist A E C. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *J Appl Phys*, 2006, 99: 023708
- [8] Huo D, Sakata T, Sasakawa T, et al. Structural, transport, and thermal properties of the single-crystalline type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ . *Phys Res B*, 2005, 71: 075113
- [9] Qiu Liyan, Swainson I P. 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  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ . *Phys Rev B*, 2004, 70: 035208
- [10] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A, et al. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 178
- [11] Nolas G S, Weakly T J R, Cohn J L, et al. Structural properties and thermal conductivity of crystalline Ge clathrates. *Phys Rev B*, 2000, 61: 3845
- [12] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Kaliazin A E, et al. Preparation and thermoelectric properties of  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{B}'_8$  clathrate compounds. *J Appl Phys*, 2000, 87: 7871
- [13] Imai M, Nishida K, Kimura T, et al. Synthesis of a Si-clathrate compound,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{16-x}$ , and its electrical resistivity measurements. *J Alloys Comp*, 2002, 335: 270
- [14] Fang S L, Grigorian L, Eklund P C. Raman scattering from vibrational modes in  $\text{Si}_{16}$  clathrates. *Phys Rev B*, 1998, 57: 7686
- [15] Menon M, Richter E, Subbaswamy K R. Structural and vibrational properties of Si clathrates in a generalized tight-binding molecular-dynamics scheme. *Phys Rev B*, 1997, 56: 12291
- [16] Beeman D, Tsu R, Tporpe M F. Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon. *Phys Rev B*, 1985, 32: 874

## Synthesis and Electrical Transmission Characteristics of Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$ Clathrates\*

Deng Shukang, Tang Xinfeng<sup>†</sup>, Xiong Cong, and Zhang Qingjie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Si-clathrate compounds, n-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ), are synthesized by using the solid-state reaction method and the melting method. The effects of the replacement of Si with Zn on the structure and the electrical transmission characteristics are investigated for n-type  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_x\text{Si}_{30-x}$ . The results indicate that the sample with the value of  $x = 1$  has the maximal bond angle distortion  $\Delta\theta, \Delta\theta = 4.4^\circ$ . The electrical conductivity of samples with  $x = 0, 2, 4$  is higher than that of samples with  $x = 1, 3$ . Among the samples, the electrical conductivity of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_1\text{Si}_{29}$  is the lowest. The samples with  $x = 0, 2, 4$  exhibit a higher Seebeck coefficient than that of samples with  $x = 1, 3$ , and the value of the Seebeck coefficient decreases with the increase of the Zn composition. The power factor of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_2\text{Si}_{28}$  compound is as large as  $1.03 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  at 1000K.

**Key words:** type-I clathrate; Seebeck coefficient; electrical conductivity

**PACC:** 8120; 7215; 7430F

**Article ID:** 0253-4177(2007)04-0553-05

\* Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (No. 50310353) and the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project of the Ministry of Education of China (No. 705035)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: tangxf@mail.whut.edu.cn

Received 15 October 2006, revised manuscript received 16 November 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics