

利用晶体结构工程提升 GeSe 化合物热电性能的研究

胡威威¹⁾ 孙进昌^{1,2)} 张珂¹⁾ 龚悦¹⁾ 范玉婷¹⁾ 唐新峰¹⁾ 谭刚健^{1)*}

1) (武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

摘要

在热电研究领域, GeSe 是一种二维层状结构具有较大带隙的半导体, 本征载流子浓度低, 热电性能差。在本工作中, 采用熔融淬火结合放电等离子活化烧结工艺制备了一系列的 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 多晶样品, 研究了 Te 含量对 GeSe 化合物物相结构和热电输运性能的影响规律。结果表明: 随着 Te 含量的增加, GeSe 的晶体结构逐渐由正交相向菱方相转变, 使得材料的带隙降低, 载流子浓度和迁移率同步增加; 同时, 晶体对称性的提高增加了化合物的能带简并度, 有效提高了载流子有效质量。在这些因素的共同作用下, 菱方相 GeSe 的功率因子相比于正交相 GeSe 提高了约 2~3 个数量级。此外, 菱方相 GeSe 具有丰富的阳离子空位缺陷以及铁电特性所导致的声子软化现象, 这导致其晶格热导率相比于正交相 GeSe 降低了近 60%。当 Te 含量为 0.45 时, 样品在 573 K 取得最大热电优值 ZT 为 0.75, 是本征 GeSe 样品的 19 倍。晶体结构工程是提升 GeSe 化合物热电性能的有效途径。

关键词: GeSe, 晶体结构工程, 热电性能, 半导体

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

1 引言

基于 Seebeck 效应和 Peltier 效应，热电材料能够实现热能与电能之间的相互可逆转换，是一种全固态绿色能源转换技术，有望在 5G/6G 光通讯和柔性智能可穿戴系统等领域发挥关键作用^[1, 2]。热电转换效率取决于材料的无量纲热电优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa_{\text{total}}$ ，其中 S 代表 Seebeck 系数， σ 为电导率， κ_{total} 为总热导率。通常， $S^2\sigma$ 反映材料的综合电输运性质，被称作功率因子（power factor, PF ）； κ_{total} 反映材料的综合热输运性质，主要包含两方面的贡献：载流子热导率（ κ_{ele} ）和晶格热导率（ κ_{lat} ）。获取高 ZT 值的关键在于大幅度提高材料的 S 和 σ 的同时降低其 κ_{total} 。然而上述热电输运物理参数相互之间存在强烈相互耦合作用，通过单一参数调制以实现材料热电性能的显著突破存在重大挑战^[3]。

在室温附近，GeSe 是一种具有正交结构的二维半导体材料，空间群为 $Pnma$ ，带隙约为 1.1 eV^[4-6]，其晶体结构如图 1(a)所示。随着温度的升高，在 900 K 附近，GeSe 发生结构相变，转变为立方相，空间群为 $Fm\bar{3}m$ ，如图 1(b)所示。理论计算研究表明，在优化的载流子浓度（ $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）的条件下，正交相 GeSe 是一种极具潜力的中温热电材料，在 300 K 和 800 K 预测的 ZT 值分别高达 0.8 和 2.5^[7-9]。因此，近年来 GeSe 基热电材料受到热电研究学者的广泛关注，针对该材料体系的实验研究也蓬勃展开^[10, 11]。然而实验结果却发现，无论是 n 型（Bi、Sb、La、I、As 等）还是 p 型（Cu、Ag、Na 等）掺杂，正交相 GeSe 中测试得到的载流子浓度远远低于其理论优化载流子浓度水平^[12]。在所有的掺杂元素中，Ag 具有最高的掺杂效率，但其室温下载流子浓度也仅为 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，材料获得的最大 ZT 值为 0.2，远不及理论预测值^[12]。

GeSe 化合物低的掺杂效率可能源于其过大的带隙及低维的晶体结构。为解决这一难题, Huang 等人首次提出通过高构型熵的思想^[13], 利用 Ag 和 Sb 元素在 Ge 位置的同时大量固溶, 可将正交结构的 GeSe 转变为菱方结构, 显著降低了 Ge 空位的形成能, 室温下体系的空穴载流子浓度达到 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。此外, 相比于正交相 GeSe, 菱方 GeSe 的晶体对称性更高, 价带具有更高的能带简并度, 有利于获得优异的 Seebeck 系数。GeAg_{0.2}Sb_{0.2}Se_{1.4} 在 710 K 获得 *ZT* 峰值为 0.86, 是正交结构 GeSe 化合物的 18 倍。类似地, Yan 等人在正交结构 GeSe 中固溶大量的立方结构 AgSbTe₂, 也成功获得了具有菱方结构的新化合物, 材料的最大 *ZT* 值在 710 K 达到 0.98^[14]。Debattam Sarkar 等人则在 GeSe 中固溶大量的 AgBiSe₂, 合成了具有菱方结构的 GeSe-AgBiSe₂ 单晶样品, 在 723 K 获得最大 *ZT* 值 1.25^[15]。为此, 我们认为, 通过固溶或掺杂特定元素, 实现晶体结构调制, 是优化 GeSe 热电性能的重要途径和方法。

在本工作中, 我们发现, 不同于前述研究, 仅通过单一元素 Te 在 Se 位置的部分固溶, 即可实现 GeSe 晶体结构从正交相到菱方相的转变。晶体结构的变化显著降低了 GeSe 的带隙, 提高了载流子浓度水平和迁移率, 同时增加了能带简并度, 抑制了声子输运。菱方相 GeSe_{0.55}Te_{0.45} 化合物的最大 *ZT* 值在 573 K 达到 0.75, 是正交结构 GeSe 样品的 19 倍。

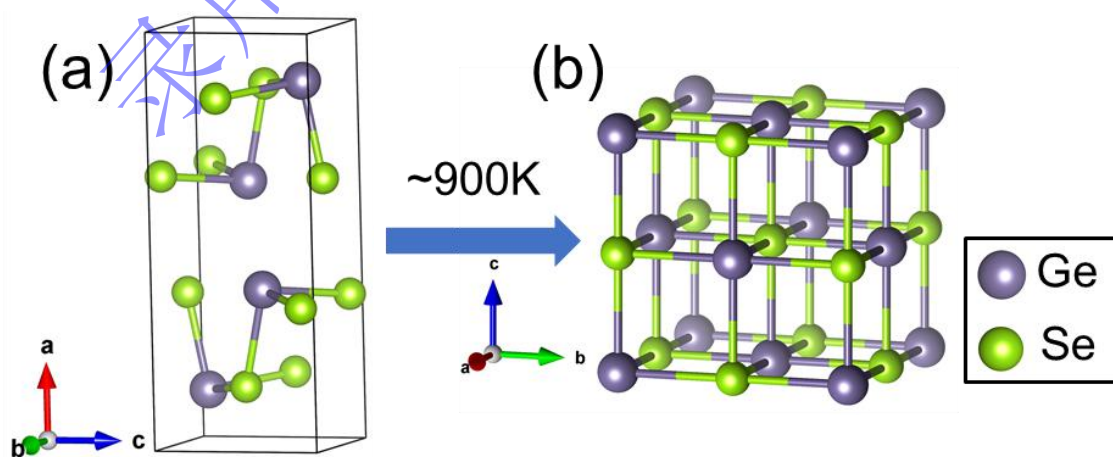


图 1 (a) 室温下正交相 GeSe 的晶体结构; (b) ~900 K 正交结构 GeSe 相变为立方结构
Fig. 1. Crystal structure of (a) orthorhombic GeSe at 300 K and its evolution with temperature: (b) phase transition to cubic one occurring around 900 K.

2 实验

以高纯单质元素 Ge (5N)、Se (5N)、Te (7N) 为原料, 按照名义组成 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 进行称重并置于石英玻璃管中, 真空密封后在高温马弗炉内以 1.6 K/min 速率缓慢升温至 1073 K, 反应 8 h 后在饱和食盐水中进行淬火得到初始锭体。将锭体破碎并手工研磨 30 min 后转移至石墨模具, 进行放电等离子活化烧结, 烧结温度、时间、压力分别为 773 K、10 min、60 MPa。将烧结得到的致密块体样品切割加工成适当形状进行热电性能测试与各项表征。

所有样品的相组成用粉末 X 射线衍射 (X'Pert PRO, PANalytical-Empryan) 方法确定; 样品的实际密度 ρ 根据阿基米德原理测试得到; 样品的断面形貌用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU-8020) 进行观察; 样品的元素分布采用电子探针 X 射线微区分析仪 (EPMA, JXA-8230) 测得; 样品的电阻率和 Seebeck 系数采用标准四端子法在 He 气氛下同时测得 (CTA-3, Cryoall); 样品的总热导率 κ_{total} 根据实测的热扩散系数 D 、比热容 C_p 利用公式:

$$\kappa_{\text{total}} = \rho D C_p \quad (1)$$

计算得到。其中 D 和 C_p 分别采用激光微扰法 (Netzsch, LFA457) 测试和 Dulong-Petit 定律计算获得。室温下样品的霍尔系数 (R_H) 采用物理性质测试系统在 1 T 的可逆磁场下测试得到 (PPMS-9, Quantum Design); 样品的热流曲线采用差示扫描量热法 (Q20, TA) 测试得到: 升温速率为 5 K/min, 测试温度范围为 293 K-773 K。

3 结果与讨论

3.1 相组成与微观结构分析

图 2(a)所示为 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 化合物的粉末 X 射线衍射图谱。可以发现，随着 Te 含量的增加，GeSe 的晶体结构发生了显著变化：当 $x \leq 0.05$ 时，合成产物均为正交相（orthorhombic），并且由于具有较大原子半径的 Te 元素对 Se 的取代，衍射峰位（图 2(b)）向低角度方向偏移，对应的晶胞参数（图 2(c)）增加，表明在此组成范围内 GeSe 与 GeTe 可形成固溶体，这与前人研究的 GeSe-GeTe 赝二元相图（图 2(d)）是一致的^[16, 17]；在 $x=0.15$ 时，除了已有的正交相外，样品中开始出现菱方相（rhombohedral）产物，并且随着 Te 含量的进一步增加，正交相的衍射峰强度逐渐降低，而菱方相的衍射峰强度逐渐增强；当 $x=0.45$ 时，产物已完全从正交结构转变为菱方结构。

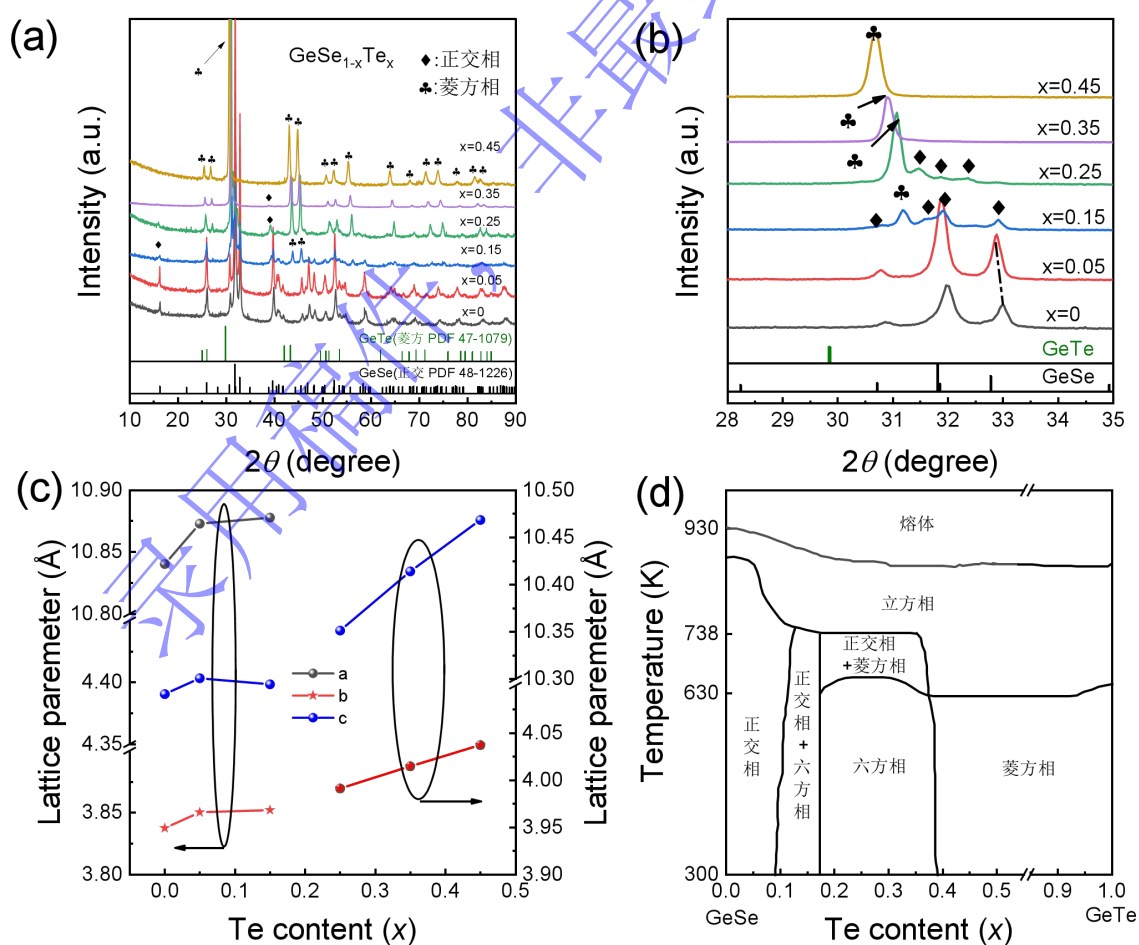


图 2 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 样品的 (a) 粉末 XRD 图谱；(b) $28^\circ-35^\circ$ 粉末 XRD 图谱；

(c) 晶胞参数; (d) GeSe-GeTe 赝二元相图

Fig. 2. (a) Powder XRD patterns of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples ($x=0-0.45$); (b) enlarged view of XRD patterns ($2\theta = 28^\circ-35^\circ$); (c) the a 、 b and c lattice parameters of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples ($x=0-0.45$); (d) GeSe-GeTe pseudo-binary phase diagram.

我们利用 Fullprof 结构精修软件对 Te 含量介于 0.15 到 0.35 的样品中各种物相的质量分数进行了拟合分析 (图 3), 结果如表 1 所示。随着 x 从 0.15 增加到 0.35, 产物中正交相的含量逐渐从 80.9%降低到 58.5%, 然后到 11.2%; 相应地, 菱方相的含量逐渐从 19.1%提高到 41.5%, 然后到 88.8%。 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 产物中的物相结构演变过程大体上与图 2(d)所示的 GeSe-GeTe 赝二元相图相符, 但未出现六方相 (hexagonal) 结构的产物, 这主要是由于六方相是一种低温稳定相, 需要在低温下 ($\leq 630\text{ K}$) 长时间弛豫退火才能生成^[17]。在本研究中, 我们采用了高温熔融淬火结合放电等离子烧结技术制备 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 化合物, 涉及到的热处理温度都远高于该临界温度, 因此产物中未得到六方结构的物相。

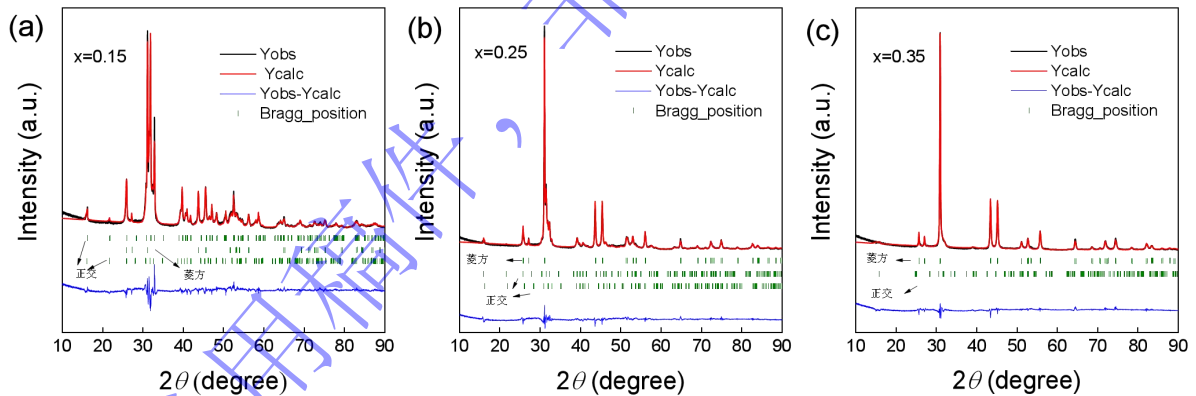


图 3 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 样品末 XRD 精修图谱与实测图谱: (a) $x=0.15$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.35$
Fig. 3. Rietveld refinement XRD results of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$: (a) $x=0.15$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.35$.

表 1 室温下 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品中各种物相的质量分数

Table 1. Mass fractions of various phases in $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0.15, 0.25, 0.35$) samples at room temperature.

样品组分 ($\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$)	正交相	菱方相
$x=0.15$	80.9%	19.1%

$x=0.25$	58.5%	41.5%
$x=0.35$	11.2%	88.8%

图 4 所示为 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品断面的场发射扫描电镜照片。所有样品均无明显孔洞或裂纹，表明样品具有高的致密度。低 Te 含量 ($x \leq 0.05$) 样品表现出明显的层状结构，这主要源于正交 GeSe 化合物的二维晶体结构。当 $x \geq 0.15$ 时，样品断面的层状结构逐渐减少、消失，最后过渡到大块板状结构。断面微观结构的变化也印证了 GeSe 化合物晶体结构随 Te 含量的演变过程。

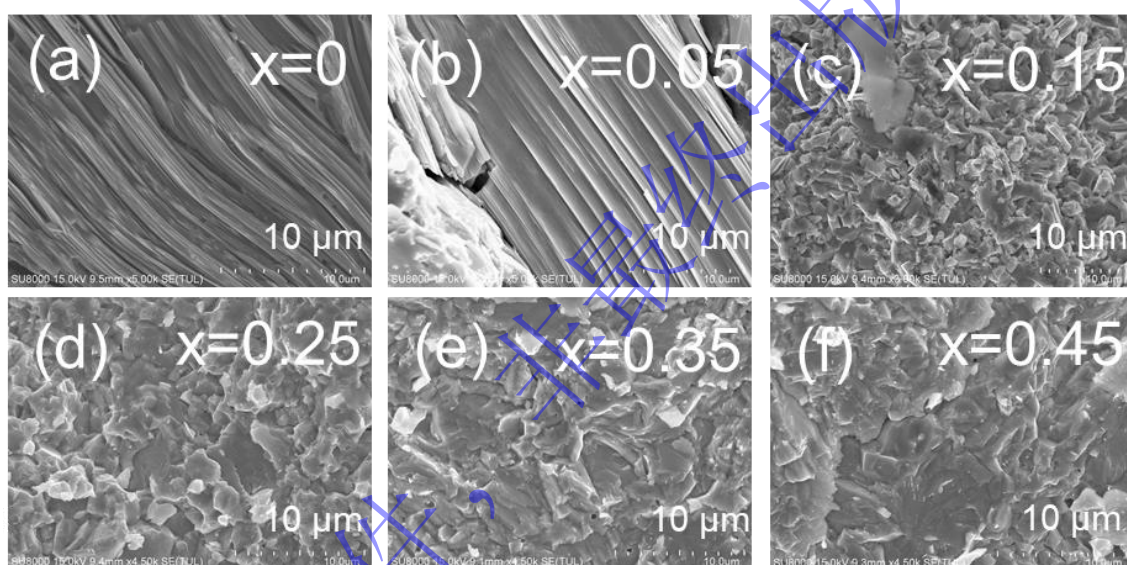


图 4 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 化合物的断面 FESEM 图片：(a) $x=0$ ；(b) $x=0.05$ ；(c) $x=0.15$ ；(d) $x=0.25$ ；(e) $x=0.35$ ；(f) 为 $x=0.45$ 的样品

Fig. 4. FESEM images of the freshly fractured surface of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.25$; (e) $x=0.35$; (f) $x=0.45$.

为了更好地研究 Te 含量对 GeSe 化合物结构和成分分布的影响，我们对 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品进行了电子扫描探针分析 (EPMA)，如图 5 所示。 $x=0.05$ 和 $x=0.45$ 样品的背散射电子像均无明显相衬度，EDS 能谱图表明所有元素分布均匀，证明它们为单相化合物，这与前面 X 射线衍射分析结果是一致的。在 $x=0.15$ 样品的背散射电子像中出现了具有更亮衬度的沉积相，EDS 图谱表明：相比于基体相，这些沉积相表现为 Te 元素的富集

和 Se 元素的缺失。结合前面的 X 射线衍射分析，我们认为，在 $x=0.15$ 样品中，基体相为富 Se 元素的正交相（含量 80.9%），沉积相为富 Te 元素的菱方相（含量 19.1%）。与此相反的是，在 $x=0.35$ 样品的背散射电子像中出现了具有较暗衬度的沉积相，EDS 图谱表明：相比于基体相，这些沉积相表现出 Se 元素的富集和 Te 元素的缺失。结合前面的 X 射线衍射分析，我们推断，在 $x=0.35$ 样品中，基体相为富 Te 元素的菱方相（含量 88.8%），沉积相为富 Se 元素的正交相（含量 11.2%）。

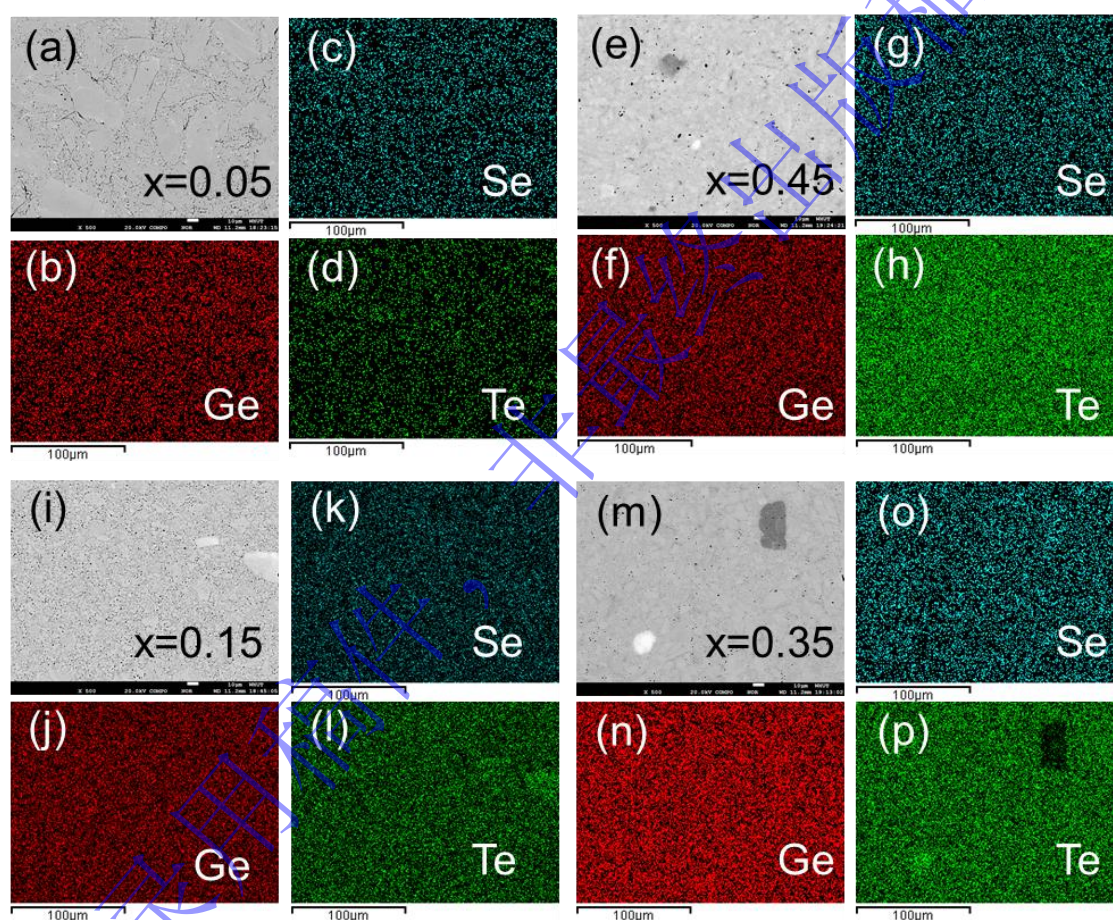


图 5 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的背散射电子像和对应元素的面分布图谱：（a-d） $x=0.05$ ；（e-h） $x=0.45$ ；（i-l） $x=0.15$ ；（m-p） $x=0.35$ ；

Fig. 5. Back-scattered electron (BSE) images and corresponding elemental distribution mappings of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples: (a-d) $x=0.05$, (e-h) $x=0.45$, (i-l) $x=0.15$, (m-p) $x=0.35$.

3.2 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的热电性能

3.2.1 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的电输运性质

图 6 所示为 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的电导率 (σ) 和 Seebeck 系数 (S) 随温度的变化关系。

我们发现, Te 元素引入导致的 GeSe 晶体结构的变化对其输运性质有十分重要的影响。正交相样品 ($x=0, 0.05$) 在室温下表现出极低的电导率 ($0.02\sim 2\text{ S/m}$) 和高的 Seebeck 系数 ($> 600\text{ }\mu\text{V/K}$) [12, 18, 19], 并且电导率随温度升高而增加, 而 Seebeck 系数随温度升高而降低, 呈现出典型的半导体传导特征[20, 21]。在 $x\geq 0.15$ 时, 伴随着 GeSe 晶体结构从正交相到菱方相的转变, 室温下样品的电导率显著增加, 相比于纯正交相样品提高了 6 个数量级, 而室温下样品的 Seebeck 系数仅降低约 1 个数量级; 此外, 样品的传导特征从半导体特性转变为金属特性 [22-24]。我们利用 Goldsmi-sharp 关系式 [25]: $E_g=2eS_{\text{max}}T_{\text{max}}$ 对 $x=0.05$ 和 0.45 样品的带隙做了估算, 分别为 0.50 eV 和 0.20 eV , 这表明菱方相 GeSe 具有更低的禁带宽度。

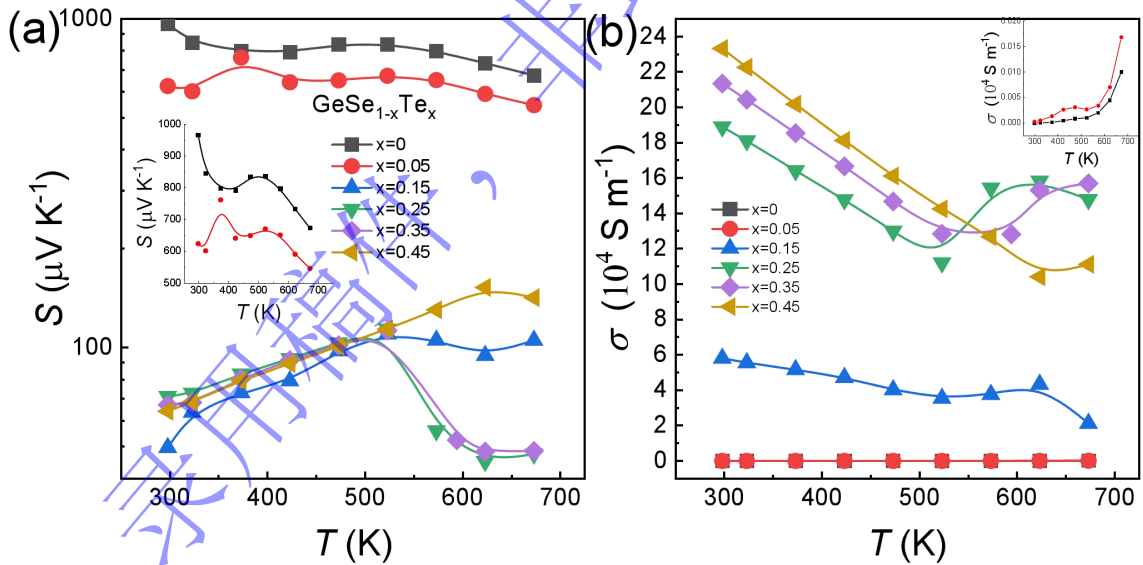


图 6 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 样品的电输运性质随温度变化曲线: (a) Seebeck 系数, 插图为 $x=0$ 与 $x=0.05$ 样品; (b) 电导率, 插图为 $x=0$ 与 $x=0.05$ 样品

Fig. 6. Temperature dependence of (a) Seebeck coefficient and (b) electrical conductivity for $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) samples. Insets are enlarged views for $x=0$ and $x=0.05$ samples.

为了分析晶体结构演变对 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 化合物电输运性质的影响机理, 我们对所有样品进行了室温 Hall 测试, 结果如图 7 所示。正交相样品 ($x=0, 0.05$) 室温下的载流子

浓度 ($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 和迁移率 ($<10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 都很低，这主要是因为正交相 GeSe 的带隙较大， $E_g=1.1 \text{ eV}$ （相较于传统的热电材料）且为二维层状结构^[4-6]，常规掺杂方式难以有效调节其费米能级，而载流子在层间的输运也会受到极大限制。Te 的引入同时大幅度提升了 GeSe 化合物的室温载流子浓度和迁移率。当 $x \geq 0.15$ 时，材料的载流子浓度达到 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率达到 $\sim 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，使得样品的电导率显著提高。在此过程中，GeSe 结构从正交向菱方转变，材料的禁带宽度降低（菱方 GeTe 的室温禁带宽度仅为 $\sim 0.7 \text{ eV}$ ），缺陷浓度增加（菱方 GeTe 含有大量的本征阳离子空位）^[26-28]，从而导致体系载流子浓度的升高；同时，菱方相为准立方结构，这种三维立体结构比正交相 GeSe 二维结构更有利于载流子的输运，从而保证更高的迁移率。

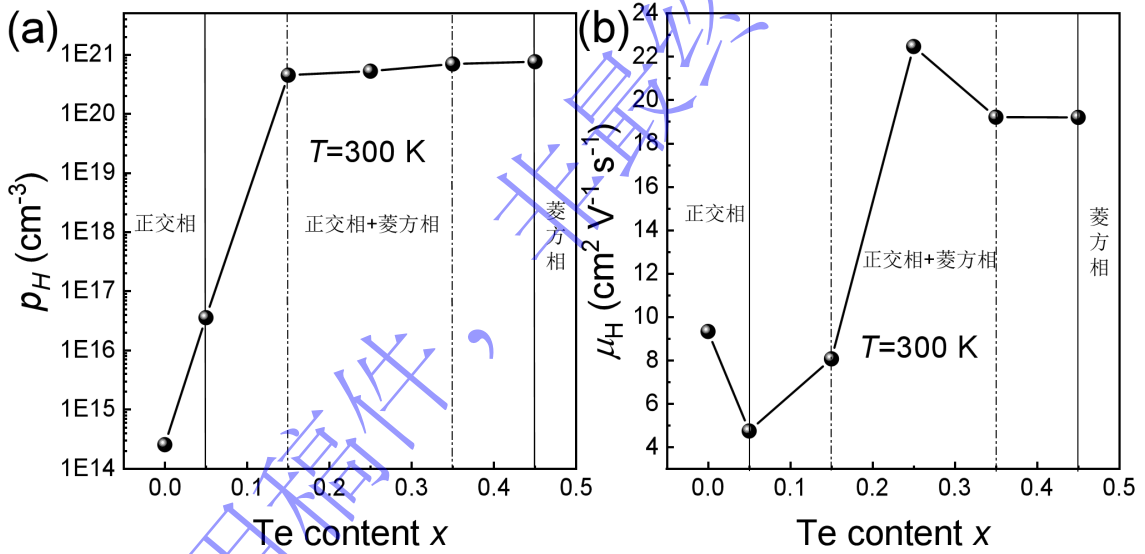


图 7 室温下 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的 (a) 载流子浓度 (p_H) 和 (b) 迁移率 (μ_H)

Fig. 7. Room temperature (a) carrier concentration (p_H) and (b) carrier mobility (μ_H) versus Te content (x) in $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) samples.

对于简并半导体，材料的 Seebeck 系数 (S) 可用下述公式进行表达^[3]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

其中， n 为载流子浓度， m^* 为载流子有效质量。图 8(a) 所示为室温下 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的 Seebeck 系数与载流子浓度的依赖关系。经拟合，菱方相化合物的 m^* 约为 $2.6 m_0$ (m_0

为自由电荷质量), 远高于正交相的 m^* ($\sim 0.04 m_0$), 这使得菱方相 GeSe 在具有高载流子浓度的同时保持较高的 Seebeck 系数。在半导体材料中, 载流子的有效质量 m^* 可表述为^[3]:

$$m^* = (N_V)^{2/3} m_d^* \quad (3)$$

其中, N_V 为能带简并度, m_d 为能带有效质量。一般而言, GeSe 结构从正交相到菱方相的转变, 会引起禁带宽度的降低, 使得能带锐化, m_d 减小。因此, m^* 的增加可归结为 N_V 的提高, 其原因在于菱方相比正交相具有更高的晶体对称性, 继而导致能带简并度的增加。

得益于电导率和载流子有效质量的巨大提升, 菱方相 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的功率因子相比于正交相样品在整个温度范围内提高了约 2~3 个数量级, 其中, $\text{GeSe}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$ 化合物的功率因子在 623 K 达到 $24 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, 如图 8(b) 所示。因此, 我们认为, 利用晶体结构工程可有效优化 GeSe 材料的电输运性质。

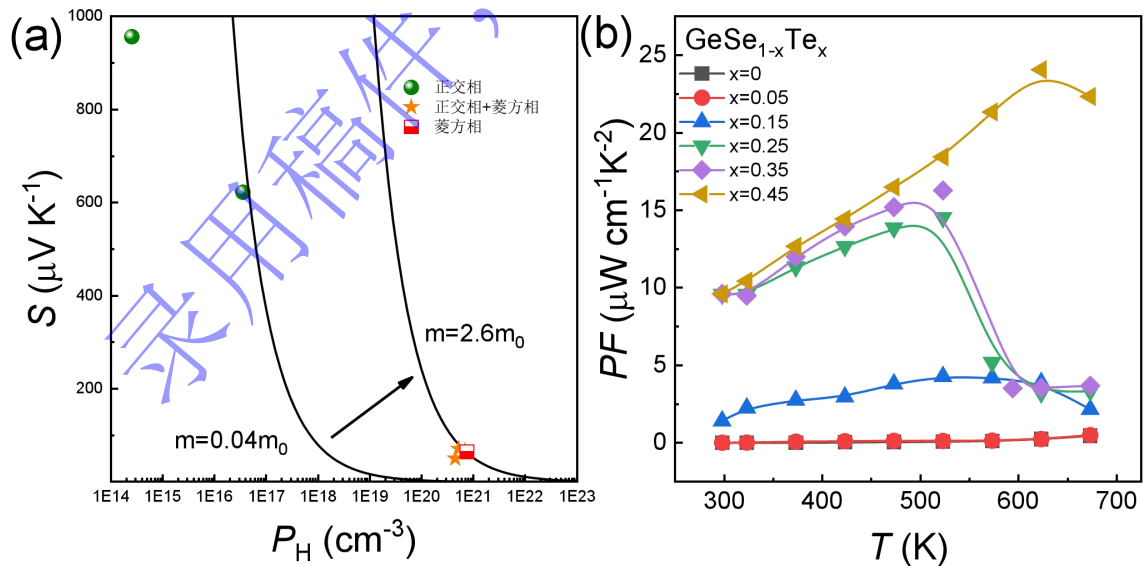


图 8 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 样品: (a) 室温下的 Pisarenko 曲线和 (b) 功率因子随温度变化曲线
Fig. 8. (a) Pisarenko curves at room temperature and (b) temperature dependent power factors of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples.

3.2.2 GeSe_{1-x}Te_x样品的热输运性质

图 9 所示为 GeSe_{1-x}Te_x 样品的热输运性能随温度的变化关系。由图 9(a)可知，随着 Te 含量的增加，GeSe 的总热导率 (κ_{total}) 先降低后增加，在 $x=0.25$ 时基本达到饱和。此外，高 Te 含量的样品在高温时 (500-700 K) 总热导率出现异常的增加。为了评估晶体结构演变对 GeSe 声子输运的影响规律，我们首先利用 Widemann-Franz 定律^[29]计算了不同组分样品的 κ_{ele} :

$$\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T \quad (4)$$

其中， L ($\text{W} \cdot \Omega \text{K}^{-2}$) 为洛伦兹系数:

$$L = \left[1.5 + \exp\left(\frac{-|S|}{116}\right) \right] \times 10^{-8} \quad (5)$$

通过将 κ_{ele} 从 κ_{total} 中扣除，得到了 GeSe_{1-x}Te_x 样品的 κ_{lat} 与温度的依赖关系，如图 9(b) 所示。我们发现，虽然 Te 引入使 GeSe 的晶体结构从二维向三维转变，但 κ_{lat} 仍然有显著下降。在 Te 含量从 0 增加到 0.05 的过程中，由于材料的晶体结构并未发生变化， κ_{lat} 的降低主要归因于点缺陷所引起质量波动和应力波动对声子散射的增强。当 Te 含量进一步增加到 0.15 时，其 κ_{lat} 值与 $x=0.05$ 样品保持相近水平。此时，GeSe_{0.85}Te_{0.15} 样品为正交相和菱方相的复合材料体系，根据 Maxwell 连续介质理论，其有效晶格热导率 ($\kappa_{\text{lat,eff}}$) 可表述为^[30]:

$$\frac{\kappa_{\text{lat,eff}}}{\kappa_{\text{lat,1}}} = 1 + \frac{3\varphi}{\left(\frac{\kappa_{\text{lat,2}} + 2\kappa_{\text{lat,1}}}{\kappa_{\text{lat,2}} - \kappa_{\text{lat,1}}}\right) - \varphi} \quad (6)$$

其中， φ 表示复合相的体积分数， $\kappa_{\text{lat,1}}$ 和 $\kappa_{\text{lat,2}}$ 分别表示基体相和复合相的晶格热导率。

由于 $\kappa_{\text{lat,eff}} \approx \kappa_{\text{lat,1}}$ ，那么可以推断 $\kappa_{\text{lat,1}}$ 和 $\kappa_{\text{lat,2}}$ 在数值上非常接近，即正交相 GeSe 与菱方相 GeSe 有相近的晶格热导率。我们分析认为，虽然正交相 GeSe 具有低维晶体结构特征，但菱方相 GeSe 由于存在丰富的阳离子空位缺陷以及铁电行为特征导致的声子软化效应，其声子输运同样可受到显著抑制^[31]。

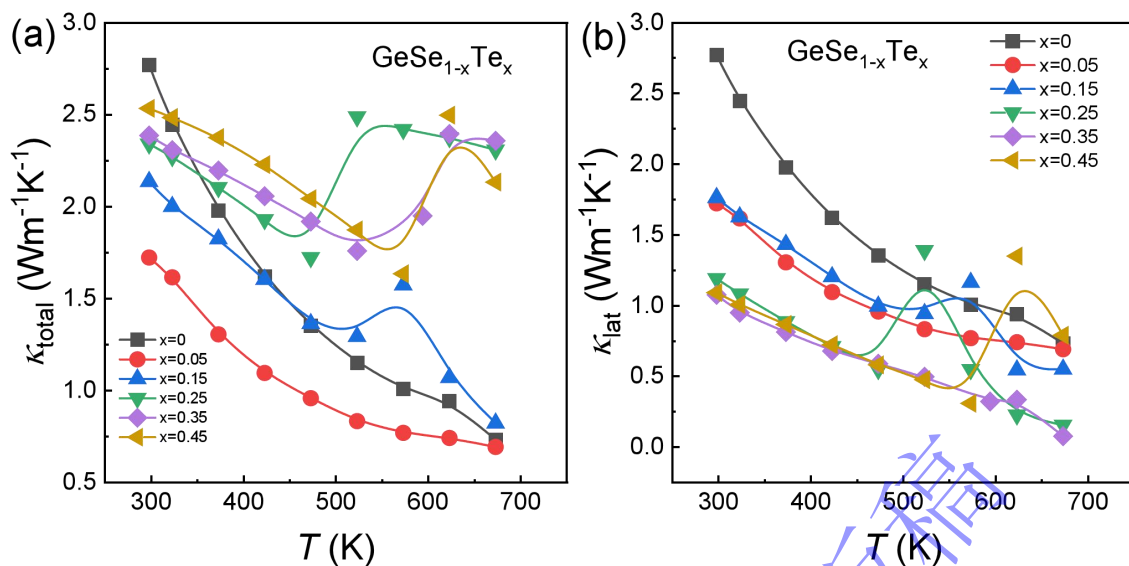


图 9 GeSe_{1-x}Te_x ($x=0-0.45$) 样品的 (a) 总热导率和 (b) 晶格热导率随温度变化曲线
Fig. 9. Temperature dependence of (a) total and (b) lattice thermal conductivities of GeSe_{1-x}Te_x samples.

当 Te 含为 0.25 时, 样品的晶格热导率相比于 $x=0.15$ 时有进一步程度的降低, 这主要是因为 Te 含量的提高使体系的平均原子质量增加, 原子间键合变弱, 声子散射增强。随着 Te 含量的进一步增加, 体系的晶格热导率并没有发生显著变化。推测可能原因在于, 此时材料的晶格热导率 ($\sim 0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 已接近其理论最低值 (非晶极限), 原子无序度的增加对声子输运的抑制作用减弱。

值得注意的是, 和 κ_{total} 与温度的依赖关系类似, 在 500-700 K 温度区间, 当 $x \geq 0.15$ 时, GeSe_{1-x}Te_x 样品的 κ_{lat} 也出现了驼峰状的突起。为了分析其成因, 我们对 Te 含量为 0.05、0.15、0.35 和 0.45 的四个样品做了 DSC 热流分析, 结果如图 10 所示。 $x=0.05$ 样品在整个测试温度范围 (300-773 K) 未发生明显的热效应, 这与其连续变化的热电输运性质是一致的, 同时也反映了样品具有较高的相纯度。对于 $x=0.45$ 样品, 在升温 and 降温阶段, 在 650 K 附近分别有一个吸热和放热峰。结合图 2(d) 所示的 GeSe-GeTe 赝二元相图, 我们推断在该温度发生了体系从菱方相到立方相的转变, 即铁电—顺电相变。在 $x=0.35$ 样品中, 我们仅观察到升温阶段时在 610 K 附近出现的强烈放热

峰。从图 2(d)可知，该化学组成十分靠近六方相和菱方相的相边界，我们推测在该温度发生了菱方相到六方相的相转变行为。 $x=0.15$ 样品的 DSC 曲线结合了 $x=0.35$ 样品和 $x=0.45$ 样品的 DSC 曲线特征，分别在 600 K 附近出现菱方—立方相变以及 760 K 附近出现菱方—六方相变。这些复杂的相变行为是 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 系列样品的热电输运性质在高温段出现异常拐点的主要原因。

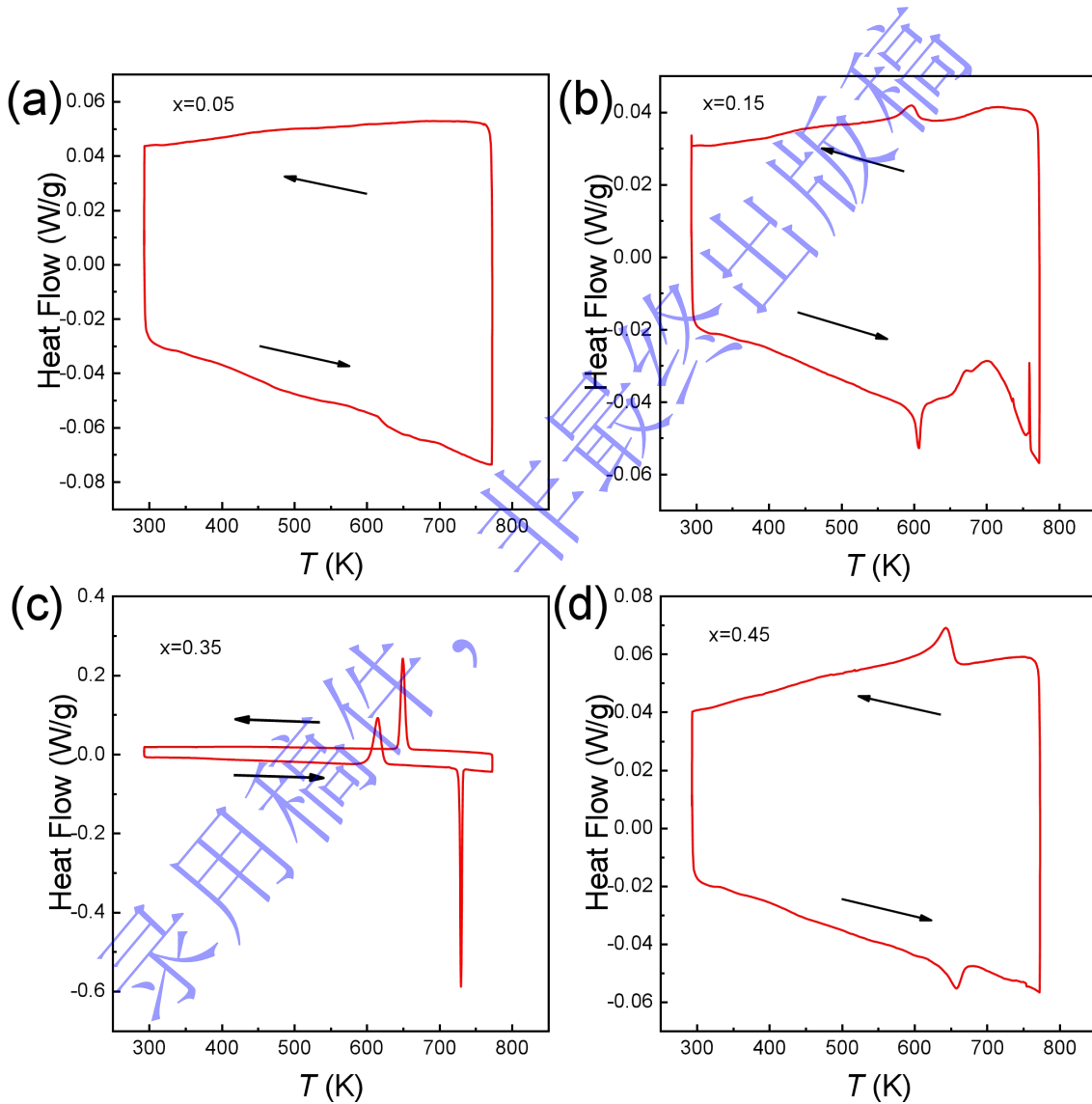


图 10 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的 DSC 曲线: (a) $x=0.05$; (b) $x=0.15$; (c) $x=0.35$; (d) $x=0.45$

Fig. 10. DSC curves of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ samples: (a) $x=0.05$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.35$, (d) $x=0.45$.

3.3 ZT 值

图 11 所示为 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品的热电优值 ZT 随温度的变化关系。正交相 GeSe 化合物的热电性能处于较低水平，其最大 ZT 值在 673 K 仅有 0.04。通过在正交相 GeSe 化合物中引入少量 Te ，利用晶体结构工程，使其部分或全部转变为菱方相，可实现热电输运性质的全面优化，大幅度提高热电性能。其中， Te 含量为 0.45 的样品在 573 K 时最大 ZT 值达到 0.75，约为正交相样品的 19 倍。

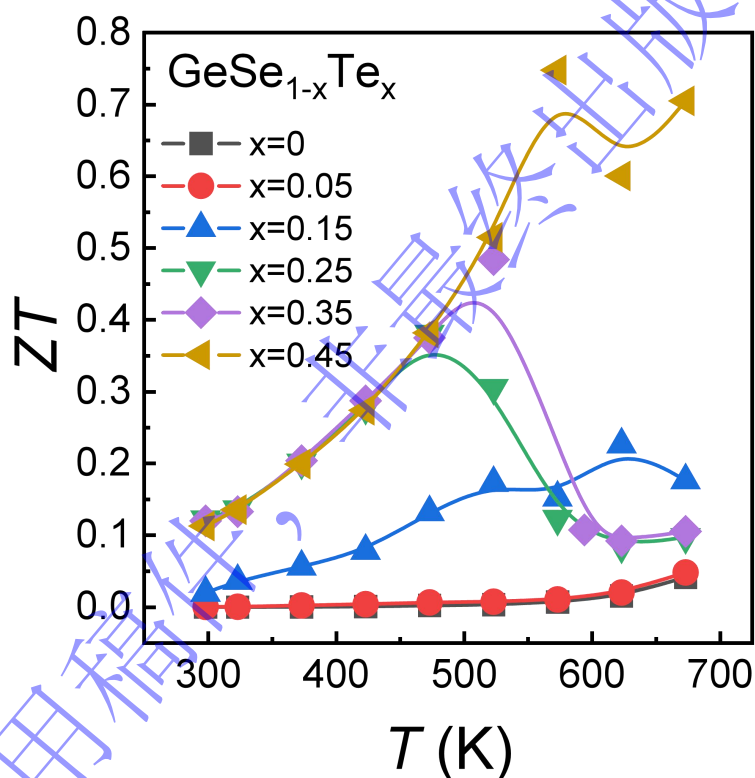


图 11 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) 样品的 ZT 值随温度变化的关系曲线
Fig. 11. Temperature dependence of ZT values of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0-0.45$) samples.

4 结论

采用熔融淬火结合放电等离子活化烧结工艺制备了一系列的 $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品，并对样品的相组成、微观结构以及热电性能进行测试表征，得出以下结论：

- (1) 随 Te 固溶量的增加， GeSe 样品的物相结构发生改变。 $x \leq 0.05$ 时晶体结构保持

为正交相； $x \geq 0.35$ 时晶体结构基本转变为菱方相。中间组分样品为正交相和菱方相的混合物。

- (2) 物相结构的变化对材料的热电输运性质有显著影响。菱方相化合物具有更低的带隙，更高的载流子浓度与迁移率，同时具有大的载流子有效质量和低的晶格热导率。
- (3) 晶体结构工程是优化 GeSe 材料热电性能的有效途径。菱方相 $\text{GeSe}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$ 化合物的最大 ZT 值在 573 K 达到 0.75，是正交结构 GeSe 样品的 19 倍。

Crystal Structure Engineering as a Means of Boosting the Thermoelectric Performance of GeSe

Hu Weiwei¹⁾, Sun Jinchang^{1,2)}, Zhang Yu¹⁾, Gong Yue¹⁾, Fan Yuting¹⁾,
Tang Xinfeng¹⁾, Tan Gangjian^{1)†}

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

2) (International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of
Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract

In the thermoelectric field, GeSe is a two-dimensional layered semiconductor with a large band gap, intrinsically low carrier concentration and poor thermoelectric figure of merit ZT . In this work, a series of $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) polycrystalline samples were prepared by melting, quenching combined with spark plasma activation sintering process. The influences of Te content on the phase structure and thermoelectric transport properties of GeSe were systematically studied. The results indicate that, with the increase of Te content, the crystal structure of GeSe gradually changes from orthorhombic to rhombohedral. This reduces the band gap of the material, and simultaneously increases the carrier concentration and mobility. Meanwhile, the energy band degeneracy of the compound gets significantly increased because of enhanced crystal symmetry during this process, thereby considerably boosting the effective mass of carriers. Altogether, the power factor of the rhombohedral GeSe is increased by about 2 to 3 orders of magnitude compared to the orthorhombic phase GeSe. In addition, the rhombohedral phase GeSe has abundant cationic vacancy defects and softened phonons arising from its ferroelectric feature, leading to 60% lower lattice thermal conductivity than orthorhombic one. $\text{GeSe}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$ sample achieves a peak ZT of 0.75 at 573 K, which is 19 times that of pristine GeSe. Crystal structure engineering could be considered as an effective way of elevating the thermoelectric performance of GeSe compounds.

Keywords: GeSe, crystal structure engineering, thermoelectric properties, semiconductors

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

参考文献

- [1] Wang Y, Shi Y, Mei D, Chen Z 2017 *Appl. Energy* **205** 710
- [2] Kim Y J, Gu H M, Kim C S, Choi H, Lee G, Kim S, Yi K K, Lee S G, Cho B J 2018 *Energy* **162** 526
- [3] Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Rev.* **116** 12123
- [4] Okazaki A 1958 *J. Phys. Soc. Jpn.* **13** 1151
- [5] Sist M, Gatti C, Norby P, Cenedese S, Kasai H, Kato K, Iversen B B 2017 *Chem. Eur. J.* **23** 6888
- [6] [Kim Y, Choi I-H 2018 *J. Korean Phys. Soc.* **72** 238](#)
- [7] Hao S, Shi F, Dravid V P, Kanatzidis M G, Wolverton C 2016 *Chem. Mater.* **28** 3218
- [8] Fan Q, Yang J, Cao J, Liu C 2021 *R. Soc. Open Sci.* **8** 201980
- [9] Yuan K, Sun Z, Zhang X, Tang D 2019 *Sci. Rep.* **9** 1
- [10] Roychowdhury S, Ghosh T, Arora R, Waghmare U V, Biswas K 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 15167
- [11] Yan M, Geng H, Jiang P, Bao X 2020 *J. Energy Chem.* **45** 83
- [12] Zhang X, Shen J, Lin S, Li J, Chen Z, Li W, Pei Y 2016 *J. Materiomics* **2** 331
- [13] Huang Z, Miller S A, Ge B, Yan M, Anand S, Wu T, Nan P, Zhu Y, Zhuang W, Snyder G J, Jiang P, Bao X 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 14113
- [14] Yan M, Tan X, Huang Z, Liu G, Jiang P, Bao X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 8215
- [15] Sarkar D, Ghosh T, Roychowdhury S, Arora R, Sajan S, Sheet G, Waghmare U V, Biswas K 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 12237
- [16] Li J, Zhang X, Lin S, Chen Z, Pei Y 2017 *Chem. Mater.* **29** 605

- [17] Wang Z, Wu H, Xi M, Zhu H, Dai L, Xiong Q, Wang G, Han G, Lu X, Zhou X, Wang G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 41381
- [18] Sidharth D, Alagar Nedunchezian A S, Akilan R, Srivastava A, Srinivasan B, Immanuel P, Rajkumar R, Yalini Devi N, Arivanandhan M, Liu C-J, Anbalagan G, Shankar R, Jayavel R 2021 *Sustain. Energy Fuels* **5** 1734
- [19] Shaabani L, Aminorroaya-Yamini S, Byrnes J, Akbar Nezhad A, Blake G R 2017 *ACS Omega* **2** 9192
- [20] Fan R J, Jiang X Y, Tao Q R, Mei Q C, Tang Y F, Chen Z Q, Su X L, Tang X F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137102 (in Chinese) [范人杰, 江先燕, 陶奇睿, 梅期才, 唐颖菲, 陈志权, 苏贤礼, 唐新峰 2021 物理学报 **70** 137102]
- [21] Cao Y, Su X, Meng F, Bailey T P, Zhao J, Xie H, He J, Uher C, Tang X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005861
- [22] Huang P, You L, Liang X, Zhang J Y, Luo J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 077201 (in Chinese) [黄平, 游理, 梁星, 张继业, 骆军 2019 物理学报 **68** 077201]
- [23] Su X L, Tang X F, Li H, Deng S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6488 (in Chinese) [苏贤礼, 唐新峰, 李涵, 邓书康 2008 物理学报 **57** 6488]
- [24] Sun J, Su X, Yan Y, Liu W, Tan G, Tang X 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 2
- [25] Zhang W, Chen C, Yao H, Xue W, Li S, Bai F, Huang Y, Li X, Lin X, Cao F, Sui J, Wang S, Yu B, Wang Y, Liu X, Zhang Q 2020 *Chem. Mater.* **32** 6983
- [26] Nshimiyimana E, Hao S, Su X, Zhang C, Liu W, Yan Y, Uher C, Wolverton C, Kanatzidis M G, Tang X 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 1193
- [27] Zheng Z, Su X, Deng R, Stoumpos C, Xie H, Liu W, Yan Y, Hao S, Uher C, Wolverton

- C, Kanatzidis M G, Tang X 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2673
- [28] Chen S, Bai H, Li J, Pan W, Jiang X, Li Z, Chen Z, Yan Y, Su X, Wu J, Uher C, Tang X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 19664
- [29] Franz R, Wiedemann G 1853 *Ann. Phys.* **165** 497
- [30] Pietrak K, Wisniewski T S 2015 *Journal of Power Technologies* **95** 14
- [31] Banik A, Ghosh T, Arora R, Dutta M, Pandey J, Acharya S, Soni A, Waghmare U V, Biswas K 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 589