

非等电子Sb替换Cu和Te后黄铜矿结构半导体 Cu₃Ga₅Te₉的热电性能*

孙政¹⁾²⁾ 陈少平¹⁾ 杨江锋¹⁾²⁾ 孟庆森¹⁾ 崔教林^{2)†}

1)(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2)(宁波工程学院材料学院, 宁波 315016)

(2013年10月9日收到; 2013年11月24日收到修改稿)

热电材料是一类能够实现热与电相互转换的功能材料, 在制冷和发电领域极具应用潜力. 本文采用金属Sb元素非等电子替换Cu₃Ga₅Te₉化学式中的Cu和Te, 观察到材料Seebeck系数和电导率提升的现象. 这些电学性能的改善与载流子浓度和有效质量的增大及迁移率基本维持不变有关. 载流子浓度的提高是由于Sb原子占位在Te晶格位置后费米能级进入到价带所产生的空穴掺杂效应所致, 同时也与Cu含量减少后铜空位(V^{-1}_{Cu})浓度增大相关联. 另外, 非等电子替换后, 阴离子(Te^{2-})移位导致了晶格结构缺陷参数 u 和 η 的改变, 其改变量 Δu 和 $\Delta \eta$ 与材料晶格热导率(κ_L)的变化密切相关. 在766 K时, 适量的Sb替换量使材料的最大热电优值(ZT)达到0.6, 比Cu₃Ga₅Te₉提高了近25%. 因此, 通过选择替换元素、被替换元素及替换量有效地调控了材料的电学及热学性能, 在黄铜矿结构半导体中实现了非等电子元素替换改善热电性能的思想.

关键词: 黄铜矿结构半导体, Cu₃Ga₅Te₉, 非等电子替换, 热电性能

PACS: 72.15.Jf, 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.63.057201

1 引言

热电材料能够实现热能与电能的直接相互转换. 由热电材料制作的器件具有结构简单、体积小、寿命长, 无运动部件、可靠性好, 工作时无声音、无磨损, 无污染等突出优点, 因此在发电及制冷领域具有广泛的应用前景. 热电材料的性能由无量纲优值ZT表示, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 T 为绝对温度, α 为Seebeck系数, σ 为电导率, κ 为总热导率. κ 主要由晶格热导率(κ_L)和载流子热导率(κ_e)共同组成. 因此提高材料的热电性能需要提高电导率和Seebeck系数, 同时降低热导率.

目前有许多提高材料热电性能的方法和途径^[1-3], 寻找新材料是其中的主要途径之一^[4].

具有黄铜矿结构的三元半导体Cu₃Ga₅Te₉是

I-III-VI型p型半导体化合物之一, 具有直接带隙. 该化合物是由Cu₂Te和Ga₂Te₃两组元组成的赝两元合金(Cu₂Te)_{1-x}(Ga₂Te₃)_x, 其中 $x = 0.625$. 在I-III-VI型黄铜矿结构化合物(例Cu-Ga-Te)中存在着阴阳离子缺陷对($Ga^{2+}_{Cu} + 2V^{-1}_{Cu}$)(其中 Ga^{2+}_{Cu} 表示Ga原子占据在Cu原子位置的反结构缺陷, $2V^{-1}_{Cu}$ 表示2个Cu原子空位)^[5,6]. 虽然该缺陷对中的阴、阳离子浓度可以较高, 但该阴阳离子在哥仑布引力作用下会产生湮没, 因此在本征情况下多数I-III-VI型黄铜矿结构化合物不具有很高的载流子浓度和电导率^[7]. 但是, Cu₃Ga₅Te₉半导体却具有相对理想的载流子浓度 $n(\sim 10^{25} \text{ m}^{-3})$ ^[8], 因此具有提升热电性能的巨大潜力. 同时, 在这种半导体中采用等电子或非等电子元素替换其中的一个或者两个骨架元素, 可以改变材料内部固有缺陷对($Ga^{2+}_{Cu} + 2V^{-1}_{Cu}$)之间的哥仑布引力特征

* 国家自然科学基金(批准号: 51171084, 50871056)和宁波市国际合作项目(批准号: 2011D10012)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cuijiaolin@163.com

和载流子浓度分布特征,也可减小缺陷对的形成能及价带顶(VBM)附近 $Xp-Ad$ 之间的排斥力^[7],增大费米能级附近的态密度(DOS).这些能带结构的改变对改善电学性能具有重要意义.

前期通过能带结构计算表明^[9],当在 $CuGaTe_2$ 化学式中采用金属原子Sb替换Cu原子时,发现Sb原子实际占位在Te原子的晶格位置.这一占位使得价带和导带同时上移,费米能级进入到价带.Sb原子占位后不仅没有下降载流子浓度,同时在费米能级(E_F)附近获得了很高的态密度,因此提高了材料的Seebeck系数.

根据这一思路,本文拟在 $Cu_3Ga_5Te_9$ 中采用金属原子Sb同时替换Cu和Te.同时替换的目的在于,一方面可以在费米能级(E_F)附近获得很高的态密度、提高材料的Seebeck系数;另一方面,可以增加Cu空位(V_{Cu}^{-1})以进一步提高材料的载流子(空穴)浓度.从而有效地改善材料电学性能.

另外,进行非等电子元素替换后,由于元素间电负性及原子半径的差异,还可以使阴离子(Te^{2-})产生移位,从而改变材料的晶格结构常数以修饰其晶体结构,从原子尺度上达到控制晶格热导率的目的.

2 实 验

根据 $Cu_{3-x}Ga_5Sb_xTe_{9-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$)化学计量比,精准计算出所需Cu, Ga, Sb, Te四种元素的量(元素纯度均高于99.999%),并称量.称量后,将各元素置于真空石英管中密封.然后在1273 K温度下熔炼48 h.在熔炼期间每隔1 h振摇石英管一次,确保混合物反应均匀.熔炼结束后随炉冷却到室温,然后从石英管中取出铸锭放入球磨罐中,以350 r/min的转速球磨5 h.将球磨后的粉末在300 K温度下干燥四天,再采用放电等离子烧结技术(SPS-1030)在真空环境中烧结成型.烧结温度为843 K,烧结压强为50 MPa.制成 $1.5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 和 $\phi 10.0\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 样品分别用于电学性能和热扩散系数测试.

材料的物相采用X射线衍射仪(XRD-98)进行分析,使用Cu K_α 靶($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)以 $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 范围内记录衍射图谱.采用紫外吸收光谱分光光度计(Perkin-Elmer

Lambda 950 UV-VIS-NIR)记录和计算粉末样品的光吸收系数.带隙宽度 E_g 值则根据光子能量 $h\nu$ 与 $(Ah\nu)^2$ 的关系曲线通过外推而获得,其中 A 为吸收系数.室温(RT)下的Hall系数(R_H)用PPMS(Model-9)在磁场强度为 $\pm 1.0\text{ T}$ 的环境中采用四探针法测量获得.测试 R_H 的样品尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 8\text{ mm}$.材料的载流子浓度(n)和迁移率(μ)分别根据关系式 $n = 1/(eR_H)$ 和 $\mu = R_H\sigma$ 计算,式中, e 为电子电量.

材料的Seebeck系数(α)和电导率(σ)在氦气氛环境下采用热电性能综合测试仪(ULVAC ZEM-2)进行测试.测试误差为Seebeck系数 $< 7\%$,电导率 $10\% < 10\%$.而热扩散系数采用激光热导仪(TC-1200RH)在真空环境中测试,样品的密度由Archimede法测量获得.材料的热容 C_p 根据Dulong-Petit模型估算,即 $C_p = 3yR$,这里的 y 是分子式中原子的数量, R 是气体常数.根据测得的密度、热扩散系数和计算的比热获得材料的总热导率.

3 实验结果与讨论

3.1 $Cu_{3-x}Ga_5Sb_xTe_{9-x}$ 结构分析

图1为 $Cu_{3-x}Ga_5Sb_xTe_{9-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$)合金的XRD图谱.由图可见,当 $x \leq 0.2$ 时,XRD谱图中的峰位与 $x = 0$ 时(即 $Cu_3Ga_5Se_9$)一致,没有观察到杂峰.说明在 $x \leq 0.2$ 内未发现明显的杂相,可以确定材料为单相组织.但当 $x = 0.25$ 时,检测出有微量的Sb元素析出(PDF85-1322).因此,本次工作只对 $x \leq 0.2$ 的 $Cu_{3-x}Ga_5Sb_xTe_{9-x}$ 材料进行热电性能研究.

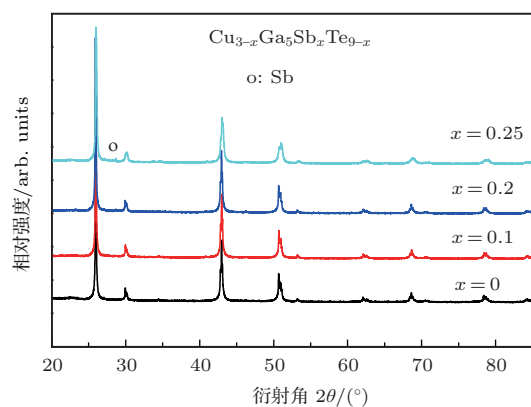


图1 粉末 $Cu_{3-x}Ga_5Sb_xTe_{9-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$)的XRD图谱

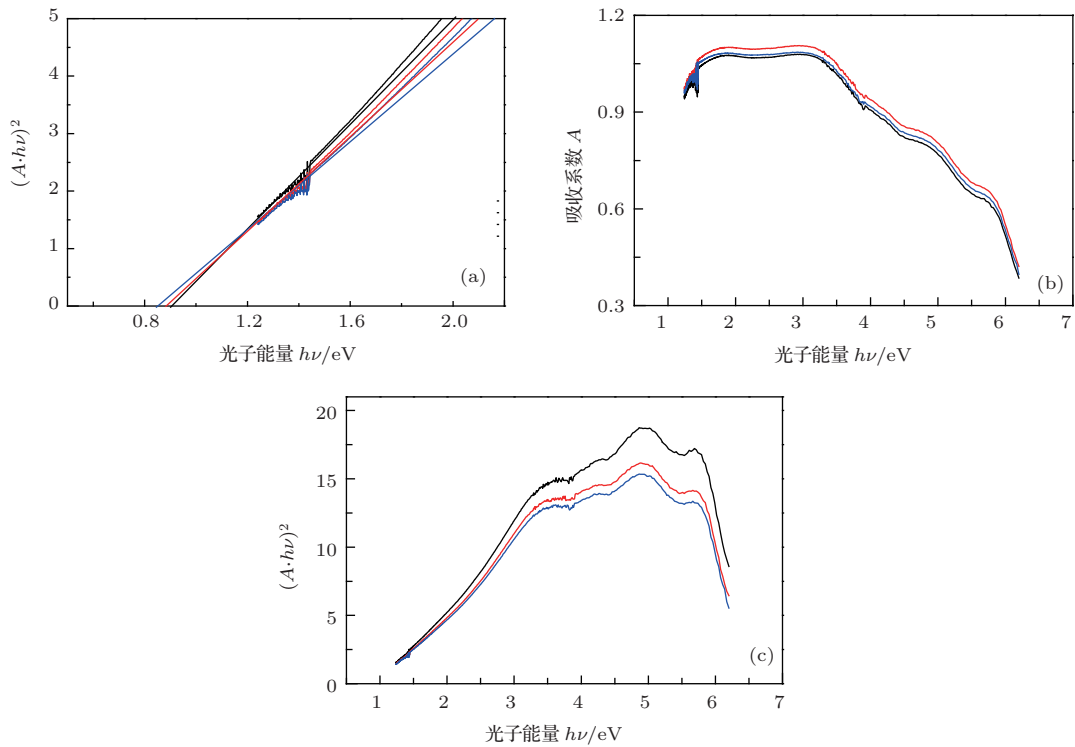


图2 (a) $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 的 $(A \cdot h\nu)^2$ 和光子能量 $(h\nu)$ 的关系; (b) 吸收系数 (A) 与光子能量 $(h\nu)$ 的关系曲线; (c) $(A \cdot h\nu)^2$ 和光子能量 $(h\nu)$ 关系全图

图2(a)是 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 合金的 $(Ah\nu)^2$ 和光子能量 $(h\nu)$ 之间的关系. 图2(b)为光子吸收系数 (A) 与光子能量 $(h\nu)$ 的关系, 图2(c)是 $(Ah\nu)^2$ 和光子能量 $(h\nu)$ 关系全图. 从图中可以看出, 在约1.5 eV处有一个较强的吸收边, 据此吸收边确定其带隙宽度 (E_g) . 通过对吸收边外延, 得到材料的禁带宽度 E_g 值. 根据测得的 E_g 值数据分析, 发现 E_g 值随着Sb含量的增加略呈减小趋势, 其值约分别为0.9 eV($x = 0$), 0.88 eV($x = 0.1$)和0.85 eV($x = 0.2$). 前期研究表明^[10], 带隙宽度 (E_g) 下降可提高材料的电导率.

3.2 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 的热电性能

图3(a)是 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)系列合金的Seebeck系数 (α) 与温度的关系图. 对于 $x = 0.1$ 和 0.2 两种材料, 我们并没有获得在804 K时的电学和热学性能数据, 这是因为当测试温度从766 K进一步增高后发现样品有变形现象, 所以这两种样品的最高测试温度设置为766 K. 如图3(a), 材料的Seebeck系数均为正值, 说明为p型半导体. 当温度约为650 K时 α 值达到最大值. 在670 K以后 α 值随温度变化不大. 温度高于670 K时, 三种化合物的 α 值随 x 略有增大. 在766 K时,

α 值随 x 从182.5($\mu\text{V}/\text{K}$)增大到196.7($\mu\text{V}/\text{K}$).

$\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)的电导率 (σ) 与温度之间的变化关系如图3(b)所示. 随温度升高, 电导率单调增大. 并随着Sb含量的增大, 电导率也增大. 在最高温度766 K时, $x = 0.2$ 材料的电导率达到 $1.99 \times 10^4 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$.

图3(c), (d)为 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 合金的晶格热导率 (κ_L) 、热导率 (κ) 与温度之间的变化关系图. 图3(c)中插图即为晶格热导率的放大图. 根据图3(c), (d)中数据, 得出温度升高时晶格热导率和总热导率均下降. 在整个温区, κ_L 值占 κ 值的60%左右, 说明晶格热导率 (κ_L) 和载流子热导率 (κ_e) 共同承担热的传输.

当温度升高到670 K以后, κ_L 和 κ 值随Sb含量的变化趋于缓慢. 在766 K时, $x = 0.1$ 材料的 κ 和 κ_L 值分别为 $0.94 (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ 和 $0.59 (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$. $x = 0.2$ 材料的热导率略高于 $x = 0.1$ 的样品, 其 κ 和 κ_L 值分别为 0.99 和 $0.62 (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$.

综合电学和热学性能的测试结果, 我们得到了无量纲热电优值 (ZT) , 见图4. 由图可见, ZT 值随温度升高而增大, 且也随Sb含量而增大. 当温度达到804 K时, $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 的 ZT 值达到最大值

0.48. 在 766 K 时 $x = 0.2$ 合金的 ZT 值达到值 0.6, 比 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 的 ZT 值高 25%. 虽然这一性能差于目前认为性能较佳的 Bi-Te 基^[11] 或 Pb-Te 基^[12] 材料, 其 ZT 值也低于同类有序缺陷化合物 Cu-GaTe_2 (ZT=1.4, 950 K) 的值^[13], 但与另一缺陷化

合物 $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ (ZT=0.64, 940 K) 的性能相近^[14]. 更重要的是, 采用 Sb 进行非等电子替换后, 材料的 ZT 增大了 25%. 说明在 I-III-VI 型黄铜矿结构材料中采用非等电子元素替换确实可以提高材料的热电性能.

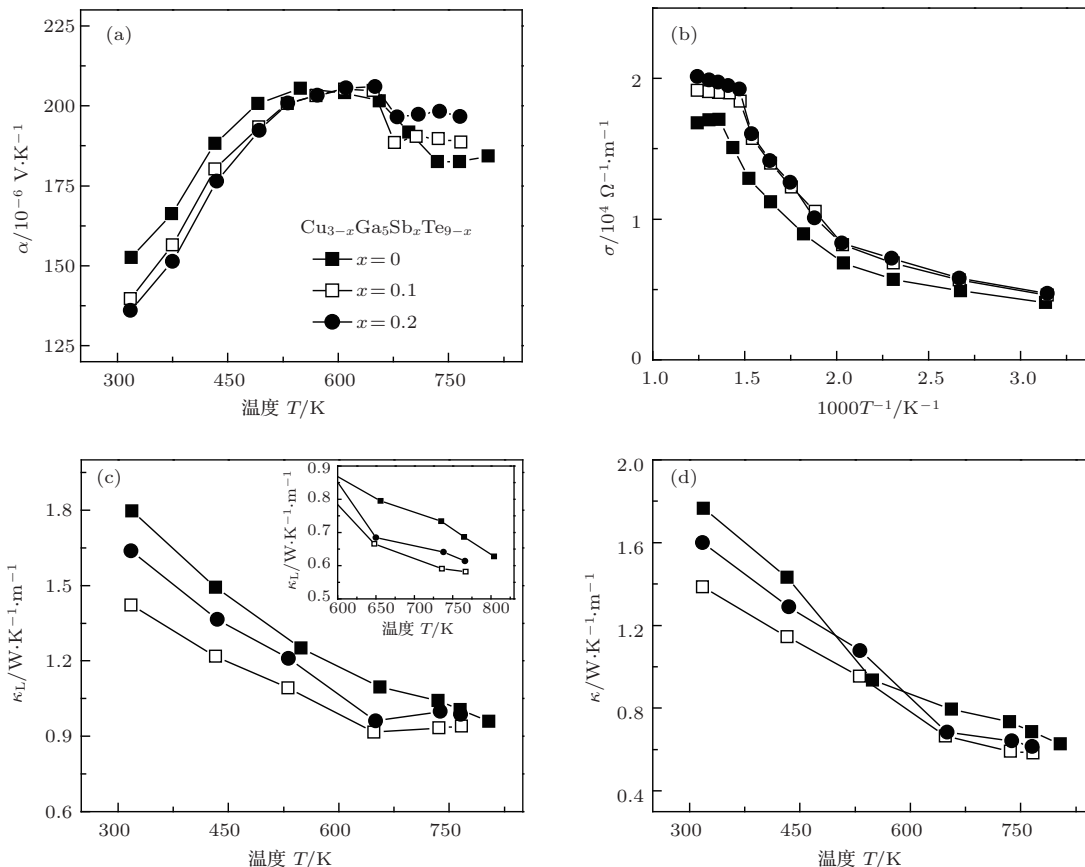


图3 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 合金的热电性能与温度的关系图 (a) Seebeck 系数 (α); (b) 电导率 (σ); (c) 晶格热导率 (κ_L) (插图为放大图); (d) 总热导率 (κ)

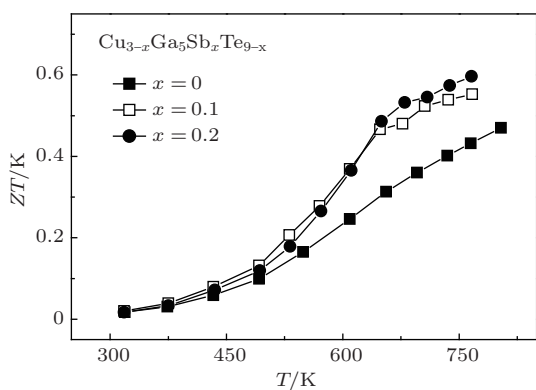


图4 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 合金的热电优值 (ZT) 与温度的关系图

上已述及, 在 CuGaTe_2 中采用 Sb 替换 Cu 后, Sb 原子实际上占位在 Te 的晶格位置^[9]. 由于 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 和 CuGaTe_2 同属于相同晶体结构、且

具有相同晶格结构缺陷的黄铜矿结构材料, 因此可以推测, 在 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 中当 Sb 原子非等电子替换 Cu 和 Te 后, Sb 原子也应占位在 Te 原子的晶格位置. 这一占位不仅可使费米能级进入到价带, 产生空穴掺杂效应^[9]. 同时, 价带的有效质量及费米能级附近的态密度也可得到大幅提高^[9]. 产生的空穴掺杂效应可以提高材料的载流子浓度, 下降 Seebeck 系数. 但当费米能级进入到价带时, 又可以提高 Seebeck 系数. 因为当费米能级进入到价带时半导体材料的能带处于简并状态, 此时, 材料的 Seebeck 系数与载流子浓度 (n) 和有效质量 (m_d^*) 基本遵循以下规律^[15]:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}. \quad (1)$$

从式中看出, 有效质量或费米能级附近态密度的

增加可以提高材料的Seebeck系数. 通过在室温下测量材料的载流子浓度等物性参数, 也可看出, 载流子浓度(n)从 $x = 0$ 时的 $4.4 \times 10^{25}(\text{m}^{-3})$ 提高到 $x = 0.2$ 时的 $6.7 \times 10^{25}(\text{m}^{-3})$, 有效质量(m_d^*)从0.88增加到1.06, 见表1. 试验结果很好地说明了载流子浓度和有效质量增大的现象. 虽然这些物性参数是在室温环境中测量获得, 但室温下获得的结果也可以用来借鉴并解释高温下载流子浓度和有效质量的变化规律. 本次工作通过非等电子替换调控了载流子浓度(n)和有效质量(m_d^*)两个对Seebeck系数作用相反的变量, 最终仍使材料的Seebeck系数获得了提高(图3(a)).

从理论上, 当 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 中Cu的含量减少后会产生更多的铜空位($V^{-1}\text{Cu}$), 正如在 Cu_2Se 基的化合物中, Cu含量下降则直接导致空穴浓度增大[16,17], 从而可以下降价带的d态特征, 减小Te(Se)-p Cu-d带际间的排斥力[7,18], 因此使带隙

宽度(E_g)增大. 但经过测量发现, 带隙宽度 E_g 值略呈减小趋势, 见图2. 这一现象很重要, 但目前尚无证据解释, 以后需值得深入研究. 由于带隙宽度 E_g 值对材料的电导率直接相关, 带隙宽度变窄, 可以使电导率获得改善[10]. 本次工作中 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 电导率提高的现象或与带隙宽度变窄有关, 但电导率更直接与载流子浓度(n)和迁移率(μ)相关联. 一般地, 载流子迁移率受多种因素影响, 例声电耦合、晶格振动等[19]. 但当Sb占位在Te的晶格位置时, 材料中存在着更多的阴离子, 多种阴离子的存在可以维持载流子的迁移率[15]. 这从室温下载流子的迁移率(μ)仅从 $x = 0$ 时的5.8下降到 $x = 0.2$ 时的4.4就说明了这一点. 因此, 我们所观察到的电导率提升现象是由于非等电子元素替换后增强了空穴掺杂效应、提高了有效质量及维持着较高的迁移率之故.

表1 室温下 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 的载流子浓度 n 、迁移率 μ 、有效质量 m_d^* 、晶格结构常数 a 和 c , 计算的结构缺陷参数 u 和 η

样品	n/m^{-3}	$\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	m_d^*	a/nm	c/nm	u	$ \Delta u = u - 0.25 $	η	$ \Delta \eta = \eta - 1.0 $
$x = 0$	4.4×10^{25}	5.8	0.88	0.5969	1.1955	0.2493	0.0007	1.0014	0.0014
$x = 0.1$	6.1×10^{25}	4.7	1.01	0.5957	1.1814	0.2542	0.0042	0.9916	0.0084
$x = 0.2$	6.7×10^{25}	4.4	1.06	0.5961	1.1858	0.2527	0.0027	0.9946	0.0046

前期研究还表明[20], 在具有特殊结构缺陷的三元黄铜矿结构半导体中, 材料的晶格热导率与半导体中阴离子的移位有极大关系. 阴离子的移位参数或晶体结构缺陷参数可用 u 和 η 表示. 该两参数与晶格结构常数 a 和 c 具有以下关系式[21]:

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{c^2}{a^2} - 2 \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\eta = c/2a. \quad (3)$$

根据该两式, 可以从获得的结构常数 a 和 c 计算 u 和 η 值. 一般, 对于理想的闪锌矿结构材料, u 值为0.25, $\eta = 1.0$, 表明阴离子并未移位或处于“平衡位置”. $u(\eta)$ 值偏离0.25(1.0)越大, 阴离子移位也越大, 说明晶格结构畸变越严重, 声子散射也越严重, 晶格热导率也将越低. 由于在黄铜矿结构Cu-Ga-Te材料中键长一般为 ~ 0.26 nm, 与固体中声子的平均自由程 ~ 0.3 nm基本相当[22]. 因此, 稍许的阴离子(Te^{2-})移位可以扰乱声子的输运规律, 从而可从原子尺度上解释材料晶格热导率的下降

原因.

但由于从目前XRD衍射数据库中并未找到三元 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 半导体材料的标准卡片, 因此不能直接获得晶格结构常数 a 和 c 值. 但考虑到三元 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 半导体材料其XRD谱图中的衍射峰位与另一黄铜矿结构 CuGaTe_2 的峰位完全一致[8], 且 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 和 CuGaTe_2 具有相同的晶格结构特点和缺陷特征, 都是由 Cu_2Te 和 Ga_2Te_3 组成的赝二元合金 $(\text{Cu}_2\text{Te})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$, 前者 $x = 0.625$, 后者 $x = 0.5$. 因此, 本次工作采用JADE软件、输入 CuGaTe_2 XRD谱图中相对应的晶面指数[9]计算 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_5\text{Sb}_x\text{Te}_{9-x}$ 的晶格结构常数 a 和 c 值, 从而计算出阴离子的移位参数 u 和 η 值. 计算结果见表1.

根据表1, $x = 0$ 即 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 的 u 和 η 值偏离其“平衡位置”最小; $x = 0.1$ 的 u 和 η 值偏离其“平衡位置”最大; $x = 0.2$ 的材料次之. 具体偏离量 $\Delta u = |u - 0.25|$ 依次分别为0.0007, 0.0042和0.0027; $\Delta \eta = |\eta - 1.0|$ 分别为0.0014,

0.0084和0.0046. 对照不同替换量的 Δu 和 $\Delta\eta$ 值与实测的晶格热导率 κ_L 值, 我们发现, 当温度为766 K时, $x = 0, 0.1$ 和 0.2 三种材料的 κ_L 值分别为 $0.69(\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$, $0.59(\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$ 和 $0.62(\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$, 即偏离量 Δu 和 $\Delta\eta$ 值越大, κ_L 值越小. 其他温度下也有类似规律. 这一试验结果很好地反映出晶格热导率对晶格结构缺陷参数的依赖关系, 同时也解释了材料晶格热导率的变化原因.

4 结 论

采用金属Sb元素非等电子同时替换三元黄铜矿 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 化学式中的Cu和Te元素, 在高温下观察到材料Seebeck系数和电导率随Sb含量增大的现象. 这些电学性能的提升与元素替换后产生了空穴掺杂效应有关, 同时也与铜空位(V_{Cu}^{-1})浓度和有效质量的提高有关. 另外, 材料晶格热导率的变化与晶格结构缺陷参数的变化 Δu 和 $\Delta\eta$ 密切相关. Δu 和 $\Delta\eta$ 值越大, 即阴离子移位越大, 晶格热导率越低. 在766 K时, 适量的Sb元素非等电子替换可使最大热电优值(ZT)提升25%.

参考文献

- [1] Pei Y, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **66** 473
- [2] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, Kanatzidis M G 2010 *Adv. Mater.* **22** 3970
- [3] Rhyee J, Lee K H, Lee S M, Cho E, Kim S II, Lee E, Kwon Y S, Shim J H, Kotliar G 2009 *Nature* **459** 965
- [4] Liu H L, Shi X, Xu F, Zhang L, Zhang W, Chen L, Li Q, Uher C, Day T, Snyder G J 2012 *Nature Mater.* **11** 422
- [5] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4059
- [6] Wasim S M, Rincón C, Marín G, Delgado J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 94
- [7] Wei S H, Zhang S B, Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3199
- [8] Ye Z, Cho J Y, Tessema M M, Salvador J R, Waldo R A, Wang H, Cai W 2013 *J. Solid State Chem.* **201** 262
- [9] Cui J L, Li Y P, Du Z L, Meng Q S, Zhou H 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 677
- [10] Cui J L, Liu X L, Zhang X J, Li Y Y, Deng Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 023708
- [11] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y C, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D Z, Muto A, Vashaee D, Chen X Y, Liu J M, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F 2008 *Science* **320** 634
- [12] Hsu K F, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck J S, Uher C, Hogan T, Polychroniadis E K, Kanatzidis M G 2004 *Science* **303** 818
- [13] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Day T, Firdosy S, Ravi V, Snyder G J, Harnwungmoung A, Sugahara T, Ohishi Y, MuTa H, Yamanaka S 2012 *Adv. Mater.* **24** 3622
- [14] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Ishimaru M, Harnwungmoung A, Sugahara T, Ohishi Y, MuTa H, Yamanaka S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 172104
- [15] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [16] Xiao X X, Xie W J, Tang X F, Zhang Q J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087201
- [17] Ohtani T, Tachibana Y, Ogura J, Miyake T, Okada Y, Yokota Y 1998 *J. Alloys Compd.* **279** 136
- [18] Yao J L, Brunetta C D, Aitken J A 2012 *J. Phys. : Condens. Matter* **24** 086006
- [19] Zhang Y P, LI Y, LI C Z, WANG W W, Zhang J Y, Wang R M 2012 *Rare Metals* **31** 168
- [20] Wu W, Li Y P, Meng Q S, Sun Z, Ren W, Yang J F, Cui J L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 011905
- [21] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1882
- [22] Berman R 1976 *Thermal Conduction in Solids* (Clarendon Press, Oxford University)

Thermoelectric properties of chalcopyrite $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ with Sb non-isoelectronic substitution for Cu and Te *

Sun Zheng¹⁾²⁾ Chen Shao-Ping¹⁾ Yang Jiang-Feng¹⁾²⁾ Meng Qing-Sen¹⁾ Cui Jiao-Lin^{2)†}

1) (Materials Science and Engineering College, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (School of Materials, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

(Received 9 October 2013; revised manuscript received 24 November 2013)

Abstract

Thermoelectric materials, which allow the conversion between heat and electricity, can be directly applied in the fields of cooling and power generation. Here we report an effective approach: non-isoelectronic substitution of Sb for Cu and Te in $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ to increase the Seebeck coefficient and electrical conductivity. This improvement is attributed to the enhancement in carrier concentration n and effective mass as well as the conservation of the carrier mobility μ . The enhancement of the carrier concentration is caused by the hole doping effect due to the drop of the Fermi level into the valence band when Sb occupies the Te lattice sites, and also due to the increase of the copper vacancy (V_{Cu}^{-1}) concentration when Cu content decreases. In addition, the non-isoelectronic substitution can yield extra crystal structure defects. These defects, which are represented by the alterations of anion (Te^{2-}) position displacement (u) and tetragonal deformation (η), directly govern the lattice thermal conductivity (κ_{L}) on an atomic scale. The maximum ZT value is 0.6 at 766 K with proper Sb substitution, which is about 25% higher than that of $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$. Therefore, we are able to effectively manipulate the electrical and thermal properties through proper selections of the substituting / substituted elements and their quantities, and prove that the non-isoelectronic substitution approach in the chalcopyrite semiconductors is an effective way to improve the thermoelectric performance.

Keywords: chalcopyrite semiconductor, $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$, non-isoelectronic substitution, thermoelectric property

PACS: 72.15.Jf, 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.63.057201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171084, 50871056), the Ningbo International cooperation Project (Grant Nos. 2011D10012), and the We should also acknowledge the support from Wang Kuancheng Education Foundation.

† Corresponding author. E-mail: cuijiaolin@163.com