

Ga 掺杂对 Cu_3SbSe_4 热电性能的影响

陈萝娜 刘叶烽 张继业 杨炯 邢娟娟 骆军 张文清

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4

Chen Luo-Na Liu Ye-Feng Zhang Ji-Ye Yang Jiong Xing Juan-Juan Luo Jun Zhang Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 167201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.167201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于变温霍尔效应方法的一类 n-GaN 位错密度的测量

Determination of dislocation density of a class of n-GaN based on the variable temperature Hall-effect method

物理学报.2017, 66(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067201>

一种测量纤锌矿 n-GaN 位错密度的新方法

A new method to determine the dislocation density in wurtzite n-GaN

物理学报.2016, 65(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.167201>

PbSe-MnSe 纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe-MnSe nano-composites

物理学报.2016, 65(10): 107201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107201>

Ba/Ag 双掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基热电氧化物热传输性能的影响

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

Sr 掺杂钙钛矿型氧化物 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的溶胶-凝胶制备及电阻率温度关系研究

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

Ga掺杂对Cu₃SbSe₄热电性能的影响*

陈萝娜 刘叶烽 张继业 杨炯 邢娟娟 骆军† 张文清‡

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

(2017年4月20日收到; 2017年6月9日收到修改稿)

采用熔融-淬火方法制备了Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 样品, 系统地研究了Ga在Sb位掺杂对Cu₃SbSe₄热电性能的影响. 研究表明, 少量的Ga掺杂 ($x = 0.01$) 可以有效提高空穴浓度, 抑制本征激发, 改善样品的电输运性能. 掺Ga样品在625 K时功率因子达到最大值10 $\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, 比未掺Ga的Cu_{2.95}SbSe₄样品提高了约一倍. 但是随着Ga掺杂浓度的进一步提高, 缺陷对载流子的散射增强, 同时载流子有效质量增大, 导致载流子迁移率急剧下降. 因此Ga含量增加反而使样品的电性能恶化. 在热输运方面, Ga掺杂可以有效降低双极扩散对热导率的贡献, 同时掺杂引入的点缺陷对高频声子有较强的散射作用, 因此高温区的热导率明显降低. 最终该体系在664 K时获得最大 ZT 值0.53, 比未掺Ga的样品提高了近50%.

关键词: Ga掺杂, Cu₃SbSe₄, 热电性能

PACS: 72.20.Pa, 72.10.Fk, 61.72.U-, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.66.167201

1 引言

热电材料是一种通过固体内部载流子运动实现电-热相互转换的清洁能源材料. 利用热电材料的Seebeck效应和Peltier效应, 可以分别实现热电装置的发电和制冷功能. 与传统的发电和制冷装置相比, 热电装置具有体积小、质量轻、无污染、无噪音、使用寿命长等优点^[1-3]. 通常, 材料的热电性能采用无量纲热电优值 ZT 来衡量,

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa, \quad (1)$$

式中 σ 、 S 和 κ 分别为电导率、Seebeck系数和热导率. 但是, 以上三个参数并不是相互独立的, 它们都与材料的电子结构和载流子输运特性相关, 因此 ZT 值的提高需要协同调控这些相互关联的参数^[4]. 目前调控热电性能的方法主要有两种: 一是通过能带工程^[5], 或者引入共振能级^[6,7]、量子限域效应^[8]以及能量过滤效应等^[9]来增大材料的Seebeck系数, 提高其功率因子 $\text{PF}(\sigma S^2)$; 二是通过

引入不同尺度的晶体缺陷来增强声子散射(包括纳米析出相、晶界、位错、点缺陷等), 降低材料的晶格热导率(κ_{lattice})^[10,11].

近年来, 类金刚石结构的Cu基三元化合物(如Cu₂GeSe₃, Cu₂SnSe₃, CuGaTe₂, CuInTe₂, Cu₂ZnGeSe₄和Cu₃SbS₄等), 因具有较好的热电性能受到了广泛的关注^[12-18]. 其中, Cu₃SbSe₄是一种带隙较小(0.29 eV)的p型半导体材料^[19], 该材料在650 K左右时 ZT 值达到最大(约为0.25). 相对于性能优异的传统中温区热电材料PbTe^[20]而言, Cu₃SbSe₄具有无有害元素且成本较低的优点. 但是未掺杂的Cu₃SbSe₄化合物由于载流子浓度低, 电导率较小, 因而对其热电性能的优化主要集中于通过掺杂提高其载流子浓度. Do和Mahanti^[21]基于第一性原理计算, 对Cu₃SbSe₄各个位置的杂质形成能进行了研究. 结果表明, 这种材料易形成含Cu空位的p型半导体, 同时其Sb位的杂质形成能较低, 是最容易掺杂的位置. 目前的实验研究与上述理论计算结果一致, 较为有效的掺杂

* 国家自然科学基金(批准号: 51371194, 51172276, 51632005)资助的课题.

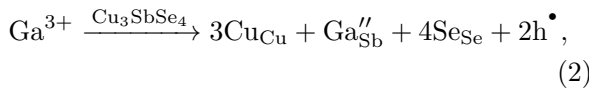
† 通信作者. E-mail: junluo@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wqzhang@shu.edu.cn

大部分是在Sb位进行的受主掺杂.

Yang等^[22]发现通过在Sb位掺杂Sn可以有效提高Cu₃SbSe₄的电导率,其ZT值在673 K时可达约0.75,相比未掺杂的Cu₃SbSe₄提高了2倍. Wei等^[19]发现Cu₃SbSe₄价带顶并非之前理论计算所预测的三重简并态,因此通过掺杂提高体系的空穴浓度会同步提高空穴的有效质量,为该体系电输运性能的优化提供了指导. Qin等^[23]对Sb位掺杂Bi进行了研究,体系的ZT值在600 K时达到了0.7左右. Li等^[24]进一步对Sn掺杂Cu₃SbSe₄的微结构进行了优化,把ZT值提高到1.05左右. 最近, Liu等^[25]通过在Cu₃SbSe₄的Sb位进行Sn和Bi共掺杂,在673 K时获得了高达1.26的热电优值,是目前报道的p型Cu₃SbSe₄材料的最高ZT值. 此外, Li等^[26]和Zhang等^[27]分别在Sb位掺杂了第三主族元素Al和In,获得的最大ZT值分别为0.58和0.5.

在本文的工作中,我们考虑到Ga³⁺和Sb⁵⁺离子半径相近(都约为0.62 Å),因此Ga³⁺可能较容易取代Sb⁵⁺,从而有效提高Cu₃SbSe₄的空穴浓度和电导率(缺陷反应如(2)式). 另外, Wei等^[19,28]指出,在Cu₃SbSe₄中引入适当的Cu空位有助于补偿高温烧结过程中Se元素的挥发,同时Cu空位的引入也可以进一步增加样品的空穴浓度(缺陷反应如(3)式),从而获得更好的热电性能. 因此,本文采用熔融-淬火方法制备了Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ (x = 0, 0.01, 0.02和0.04)样品,并系统研究了Ga替代Sb对Cu₃SbSe₄电、热输运性能的影响.



2 实验方法

2.1 样品制备

在Ar气氛的保护下,按照化学计量比Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ (x = 0, 0.01, 0.02和0.04)配制Cu粉(99.9%),Sb粒(99.99%),Se粉(99.99%)和Ga块(99.9999%),并置于石墨坩埚中,随后将石墨坩埚真空密封于石英管中. 然后将石英管放入立式管式炉中,缓慢升温到1173 K(升温时间30 h),并在此温度下保温10 h,随后缓慢降温到773 K,并退火5 d以保证样品的均匀性,最后淬火得到块

状样品. 利用研钵将样品磨成粉后,在400 °C和45 MPa压力下热压烧结成圆片状样品,进一步切割成合适的形状后用于后续的热电性能测试.

2.2 样品表征

利用粉末X射线衍射(XRD)进行物相分析,设备为日本理学公司D/max-2200X (Cu K_α)衍射仪. 利用ULVAC-RIKO ZEM-3测试样品的电导率(σ)和Seebeck系数(S). 样品的热扩散系数(α)利用Netzsch LFA 457 (cowan+脉冲修正)激光热导仪测试,比热(C_P)利用差示扫描量热法(DSC, Netzsch DSC214)进行表征. 样品的密度(D)由阿基米德排水法测量. 样品的总热导率(κ_{tot})根据公式κ_{tot} = D × C_P × α计算得到. 利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300, Germany)进行微结构表征. 样品的实际成分由能量色散X射线谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDXS)确定.

3 实验结果与讨论

图1为样品Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.04)的室温XRD图谱. XRD分析结果表明

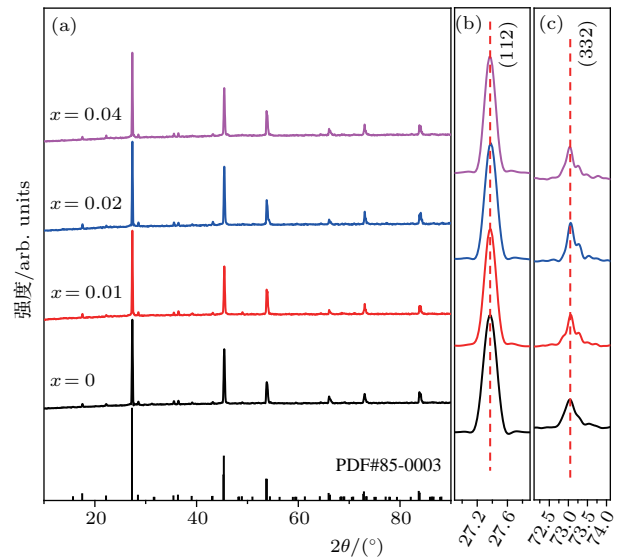


图1 (网刊彩色) 样品Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ (x = 0, 0.01, 0.02和0.04)的(a) XRD图谱以及(b) (112)衍射峰和(c) (332)衍射峰的放大图

Fig. 1. (color online) (a) XRD patterns for Cu_{2.95}Ga_xSb_{1-x}Se₄ (x = 0, 0.01, 0.02 and 0.04) samples and magnified peaks for (b) (112) and (c) (332) diffraction.

表1 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 名义成分和实际成分的原子比
Table 1. Nominal and actual atomic contents for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) detected by EDXS.

样品	Cu : Sb : Se (名义成分)	Cu : Sb : Se (实际成分)
$\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$	2.95 : 1.00 : 4.00	2.87 : 1.00 : 4.175
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}\text{Se}_4$	2.95 : 0.99 : 4.00	3.01 : 0.99 : 3.96
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}\text{Se}_4$	2.95 : 0.98 : 4.00	3.00 : 0.98 : 3.95
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}\text{Se}_4$	2.95 : 0.96 : 4.00	2.95 : 0.96 : 3.95

所有样品的晶体结构均为四方相的脆硫锑铜矿结构(PDF#085-0003), 空间群为 $I\bar{4}2m$. 随着 Ga 掺杂量的增多 XRD 图谱中并未发现有杂相峰的存在, 同时各衍射峰的位置也没有发生明显的移动(见图 1(b) 及图 1(c) 中 (112) 及 (332) 衍射峰的放大图). 由于 Ga^{3+} 和 Sb^{5+} 的离子半径相同, 因此 Ga 掺入后化合物的晶格常数基本没有变化. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}\text{Se}_4$ 和 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}\text{Se}_4$ 的背散射电子图像, 可以确认在 Ga 掺杂量较多时, 样品成分仍然比较均匀, 并没有产生第二相. EDXS 测量的样品各成分原子比与其名义成分的原子比列于表 1, 结果表明 Cu, Sb 和 Se 的实际成分与名义成分接近, 高温反应后的各元素成分并无太大变化, 同时对 Se 元素的挥发控制也较好.

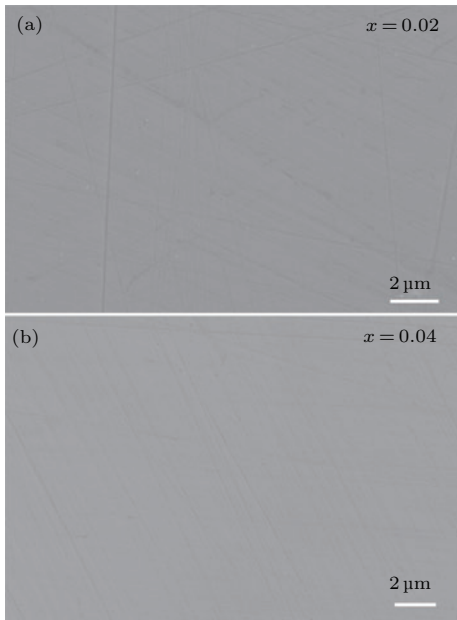


图 2 (a) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}\text{Se}_4$ 和 (b) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}\text{Se}_4$ 的背散射电子图像
Fig. 2. BSE images of the samples (a) $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}\text{Se}_4$ and (b) $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}\text{Se}_4$.

图 3(a) 为样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) 的电导率 (σ) 随温度的变化规律.

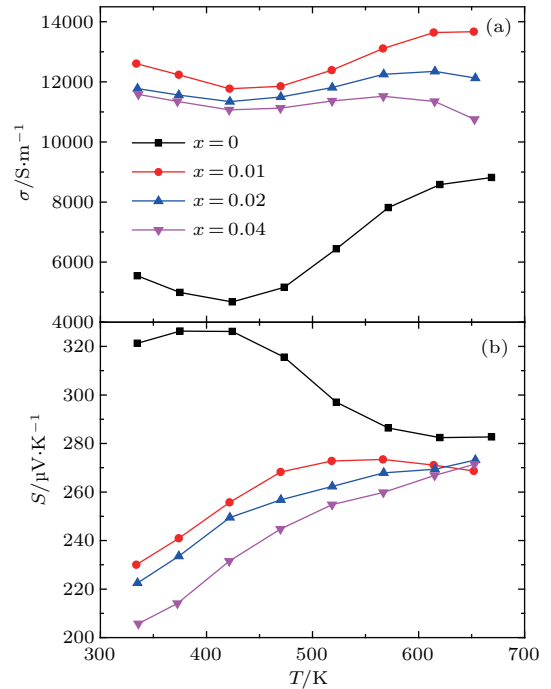


图 3 (网刊彩色) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) (a) 电导率 (σ) 和 (b) Seebeck 系数 (S) 随温度 (T) 的变化

Fig. 3. (color online) Temperature dependence of (a) electrical conductivities (σ) and (b) Seebeck coefficients (S) for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples.

很明显, 虽然样品中存在一些 Cu 空位, 能够提供少量的空穴载流子, 但未掺杂 Ga 的 $\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$ 样品的电导率仍然较小, 室温下约为 5500 S/m , 其电导率随温度的变化规律呈现非简并半导体行为. 当 $x = 0.01$ 时, 样品在室温下的电导率提高到了 12800 S/m . 然而, 当掺入更多 Ga 时, 电导率随 Ga 掺杂浓度的增加反而减小. 样品的载流子浓度如表 2 所列, 样品的载流子浓度随 Ga 含量的增加而增大, 说明 Ga^{3+} 取代 Sb^{5+} 有效地提高了样品的载流子浓度. 另一方面, 样品的空穴迁移率随 Ga 掺杂浓度的升高而急剧降低. 当 $x = 0.01$ 时, 样品的迁移率已经降到 $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下, 这与文献 [27] 报道中 In 掺杂的情况类似. 因此, $x > 0.01$ 样品的电导率降低与载流子迁移率的降低有关. 我们利用

测量得到的载流子浓度和 Seebeck 系数 (见图 3) 计算了价带顶的有效质量. 假设价带为单带抛物线型并且其中的主导散射机制为声学声子散射, 可由以下两个公式估算有效质量 m^* [23,29]:

$$S = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right\}, \quad (4)$$

$$m^* = \frac{h^2}{2k_B T} \left(n/4\pi F_{1/2}(\eta) \right)^{2/3}, \quad (5)$$

式中 k_B , h , n , η 分别为玻尔兹曼常数、普朗克常量、载流子浓度和约化费米能级 (费米能除以 kT); $F_m(\eta)$ 为 m 阶 Fermi-Dirac 积分. 计算结果如表 2 所列, $x = 0.01$ 样品的空穴有效质量是未掺 Ga 样品的 1.7 倍. 随着 Ga 含量的增加, 空穴有效质量进一步增大. 说明迁移率的减小除了与 Ga 掺杂引入的缺陷有关之外, 还与有效质量增大有关. 另外, $\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$ 样品的带隙 (E_g) 可以通过 (6) 式 [30] 进行粗略估计,

$$E_g = 2eS_{\max}T_{S_{\max}}, \quad (6)$$

式中 S_{\max} , $T_{S_{\max}}$ 分别为最大 Seebeck 系数和与之相对应的温度, e 为电子电荷量. 计算得到的带隙值约为 0.28 eV, 与文献 [19] 报道的 0.29 eV 相一致.

另一方面, 由图 3 (b) 可知, 未掺杂 Ga 的样品其 Seebeck 系数随温度的升高先增大后减小, 呈现非简并半导体行为. 而当掺入了 Ga 之后, Seebeck 系数随着温度升高而增大, 转变成为简并半导体行为. 根据 Mott 关系 [6,31,32], Seebeck 系数近似和载流子浓度成反比, 随着 Ga 掺入量的增多, 样品的载流子浓度逐渐增大, Seebeck 系数依次减小. 然而, 由于 Ga 掺杂后空穴的有效质量显著增加, 导致 Seebeck 系数并没有随载流子浓度的增大而迅速下降, 因此室温下所有样品的 Seebeck 系数均维持在 $200 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上. 另外载流子浓度的增大还

抑制了本征激发, $\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$ 的本征激发温度约为 430 K, $x = 0.01$ 的样品本征激发温度升高到约 550 K, 而 Ga 含量更高的样品在测试温度范围内未出现明显的本征激发.

图 4 为样品功率因子 PF 随温度的变化关系. 由于具有较合适的电导率和 Seebeck 系数, 相比于其他样品, $x = 0.01$ 的样品在整个测试温度范围内具有最大的功率因子, 并在 625 K 时达到了约 $10 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, 比未掺杂 Ga 的 $\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$ 样品提高了接近一倍. 而载流子浓度更大的 $x = 0.02$ 和 0.04 的两个样品, 由于迁移率较小, 导致其功率因子小于 $x = 0.01$ 的样品, 最大分别为 $9 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ 和 $8 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, 但都大于未掺 Ga 的样品.

图 5 (a) 为样品总热导率随温度变化的曲线. 图 5 (b) 为晶格热导率随温度变化的曲线. 晶格热导率由总热导率 (κ_{tot}) 扣除电子热导率 ($\kappa_e = L\sigma T$) 得到, 即 $\kappa_{\text{lattice}} = \kappa_{\text{tot}} - L\sigma T$, 其中 L 为洛伦兹常数. 利用单带模型, 洛伦兹常数 L 可以简化为 [33]

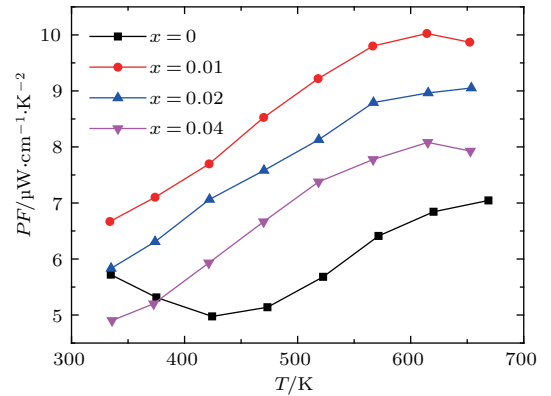


图 4 (网刊彩色) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 的 PF

Fig. 4. (color online) Temperature dependence of power factors for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples.

表 2 室温下样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 的载流子浓度 (n)、迁移率 (μ)、电导率 (σ) 以及有效质量 (m^*)

Table 2. Room temperature carrier concentrations (n), Hall mobilities (μ), electrical conductivities (σ) and effective masses for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples.

样品	载流子浓度 n/cm^{-3}	迁移率 $\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	电导率 σ/Sm^{-1}	m^*/m_0
$\text{Cu}_{2.95}\text{SbSe}_4$	6.8×10^{18}	75	5.54×10^3	1.09
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}\text{Se}_4$	3.9×10^{19}	19.7	1.26×10^4	1.7
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}\text{Se}_4$	4.2×10^{19}	17.4	1.18×10^4	1.77
$\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}\text{Se}_4$	5.6×10^{19}	13	1.16×10^4	1.83

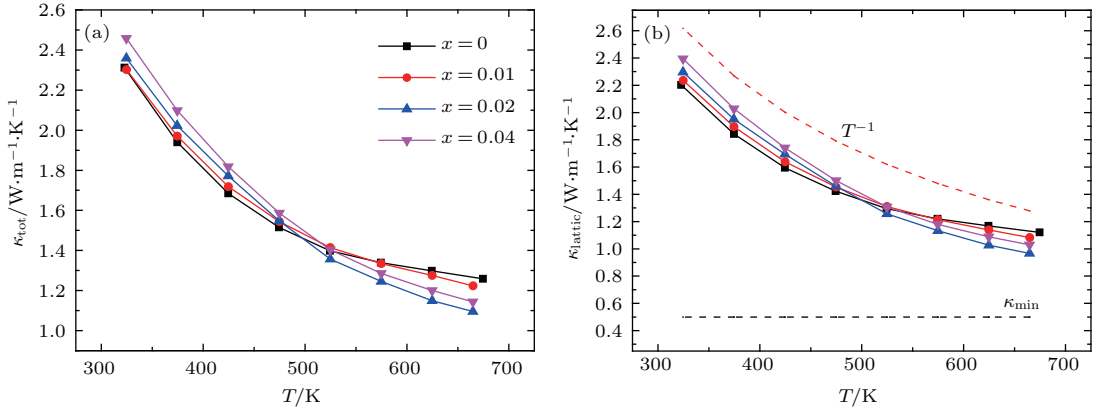


图5 (网刊彩色) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) 的 (a) 总热导率 (κ_{tot}) 和 (b) 晶格热导率 (κ_{lattice}), 图 (b) 中红色虚线为 T^{-1} 关系, 黑色虚线为 Cahill 模型计算得到的理论最低晶格热导率

Fig. 5. (color online) Temperature dependence of (a) total thermal conductivity and (b) lattice thermal conductivity for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples. In Fig. (b), the red dashed line represents the relationship of lattice thermal conductivity and T^{-1} , and the black dashed line is the calculated lowest thermal conductivity with the Cahill model.

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{3F_0(\eta)F_2(\eta) - 4F_1(\eta)^2}{F_0(\eta)^2}, \quad (7)$$

式中 k_B , e 和 η 分别为玻尔兹曼常数、电子电荷量以及约化费米能级 (费米能除以 $k_B T$). $F_m(\eta)$ 为 m 阶 Fermi-Dirac 积分. 我们的计算采用 Kim 等^[34] 进一步拟合得到的结果:

$$L(10^{-8} \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-2}) = 1.5 + \exp\left(-\frac{|S|}{116}\right), \quad (8)$$

其中 S 为 Seebeck 系数. 从晶格热导率随温度的变化趋势来看, 基本上符合 T^{-1} 变化规律, 说明主要的声子散射机制为 Umklapp 过程. 但是在高温下, 未掺 Ga 以及 $x = 0.01$ 样品的晶格热导率对 T^{-1} 规律有较大偏离, 这是由样品的双极扩散导致. 随着掺 Ga 浓度的进一步增大, 载流子的双极扩散得到有效抑制, 因此 $x > 0.01$ 样品高温下的晶格热导率与 T^{-1} 规律符合较好. 此外, 如图 5 所示, Ga 的掺入对热导率的影响不大, 这与文献^[26] 报道的 Al 掺杂的情况类似. 但是在高温区, Ga 掺杂引入的点缺陷对高频声子有较强的散射作用, 导致掺 Ga 样品的高温晶格热导率有所降低. 但是所有样品的晶格热导率仍然明显高于 Zhang 等^[35] 通过 Cahill 模型计算得到的理论最低晶格热导率 $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

因此 Cu_3SbSe_4 化合物的晶格热导率还有进一步降低的空间. 图 6 为样品的断面 SEM 形貌图. 对比发现, 未掺 Ga 样品的晶粒大小较为均匀, 约为 $15 \mu\text{m}$ 左右 (如图 6 (a) 所示). 当掺入 Ga 之后, 样品的晶粒尺寸变得不均匀, 在较大晶粒之间出现 $5 \mu\text{m}$ 以下的较小晶粒. 但是, 所有样品的孔洞数量并未出现较大变化, 因此样品的相对密度大致相同, 均为 97% 左右 (如表 3 所列). 所以, 样品的微结构对其热电性能没有明显影响.

图 7 为样品的 ZT 值, 掺 Ga 样品的 ZT 值均大于未掺 Ga 样品, 其中 $x = 0.02$ 样品由于高温热导率降低较大, 因此其 ZT 最大, 664 K 时约为 0.53. 而功率因子最大的 $x = 0.01$ 样品, 由于热导率相对较大, 最终其高温区的热电性能与 $x = 0.02$ 的样品相当, 664 K 时的 ZT 值约为 0.52, 比未掺 Ga 的样品提高了约 50%. 图 7 中我们也给出了部分文献报道的结果, 通过对比发现, Sn 掺杂^[22] 对 Cu_3SbSe_4 热电性能的提升作用较为显著, 其 ZT 在 675 K 时达到了约 0.75. 而第三主族元素 (Al, Ga, In) 的掺杂虽然能优化材料的电输运性能, 但对热导率没有明显影响, 因此样品 ZT 值的提高有限.

表3 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 的相对密度
Table 3. Relative densities for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples.

样品 ($\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$)	$x = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.04$
相对密度/%	96.9	97.1	97	96.8

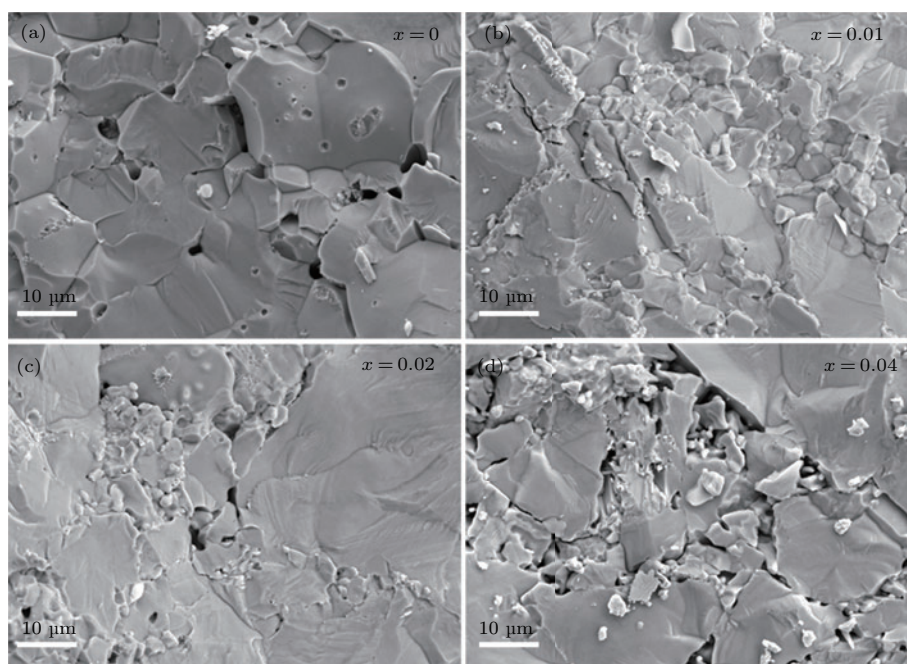


图6 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$) 的断面 SEM 形貌图

Fig. 6. SEM images of fracture surfaces for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples.

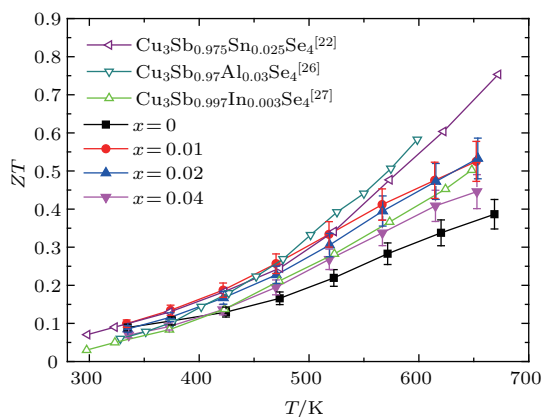


图7 (网刊彩色) 样品 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 的 ZT 值与 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{Se}_4$ [22], $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{Se}_4$ [26] 及 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.997}\text{In}_{0.003}\text{Se}_4$ [27] 化合物的比较, 图中 ZT 值测量误差均为 10%

Fig. 7. (color online) Temperature dependence of ZT for $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples compared with $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{Se}_4$ [22], $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{Se}_4$ [26] and $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.997}\text{In}_{0.003}\text{Se}_4$ [27] compounds. The measurement error is 10% for ZT (error bar).

4 结 论

我们运用熔融-淬火方法制备了 $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 样品, Ga 掺杂有效地增大了样品的载流子浓度, 并且抑制了本征激发. $x = 0.01$ 时, 样品的电导率达

到最大, 625 K 时的功率因子达到 $10 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$. 但是随着载流子浓度的增大, 样品的载流子迁移率急剧下降, 导致具有更大载流子浓度的样品的电导率并未得到进一步提升. 从热导率的变化结果来看, 高温下, Ga 掺杂可以有效降低双极扩散对热导率的贡献, 同时引入的点缺陷对高频声子有一定的散射作用, 因此可以降低样品高温区的热导率. 最终该体系的在 664 K 时达到最大 ZT 值 0.53, 比未掺 Ga 样品提高了近 50%. 基于本文研究结果及文献 [26, 27] 报道, 可以得知第三主族元素 Al, Ga 和 In 的掺杂对 Cu_3SbSe_4 的热电性能具有相似的作用, 三种元素对 Sb 的替位掺杂均可以作为调控 Cu_3SbSe_4 载流子浓度的有效手段. 但是这三种元素的掺杂对材料的热导率没有明显影响, 样品 ZT 值的提高有限, 因此还需要引入双元素掺杂或者微结构调控等手段进一步降低样品的热导率.

参考文献

- [1] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [2] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [3] Liu W, Jie Q, Kim H S, Ren Z 2015 *Acta Mater.* **87** 357
- [4] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2013 *Inter. Mater. Rev.* **48** 45
- [5] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66

- [6] Heremans J P, Jovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [7] Zhang Q, Wang H, Liu W, Wang H, Yu B, Zhang Q, Tian Z, Ni G, Lee S, Esfarjani K, Chen G, Ren Z 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5246
- [8] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, LaForge B E 2002 *Science* **297** 2229
- [9] Heremans J P, Thrush C M, Morelli D T 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115334
- [10] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [11] 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
- [12] Cho J Y, Shi X, Salvador J R, Yang J, Wang H 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073713
- [13] Skoug E J, Cain J D, Morelli D T 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 18
- [14] Shi X, Xi L, Fan J, Zhang W, Chen L 2010 *Chem. Mater.* **22** 6029
- [15] Cui J, Li Y, Du Z, Meng Q, Zhou H 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 677
- [16] Liu R, Xi L, Liu H, Shi X, Zhang W, Chen L 2012 *Chem. Commun.* **48** 3818
- [17] Zeier W G, Pei Y, Pomrehn G, Day T, Heinz N, Heinrich C P, Snyder G J, Tremel W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 726
- [18] Suzumura A, Watanabe M, Nagasako N, Asahi R 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 2356
- [19] Wei T R, Wang H, Gibbs Z M, Wu C F, Snyder G J, Li J F 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13527
- [20] Pei Y, Tan G, Feng D, Zheng L, Tan Q, Xie X, Gong S, Chen Y, Li J F, He J, Kanatzidis M G, Zhao L D 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601450
- [21] Do D T, Mahanti S D 2015 *J. Alloys Compd.* **625** 346
- [22] Yang C, Huang F, Wu L, Xu K 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 295404
- [23] Li X Y, Li D, Xin H X, Zhang J, Song C J, Qin X Y 2013 *J. Alloys Compd.* **561** 105
- [24] Li D, Li R, Qin X Y, Song C J, Xin H X, Wang L, Zhang J, Guo G L, Zou T H, Liu Y F, Zhu X G 2014 *Dalton Trans.* **43** 1888
- [25] Liu Y, García G, Ortega S, Cadavid D, Palacios P, Lu J, Ibáñez M, Xi L, de Roo J, López A M, Martí-Sánchez S, Cabezas I, Mata M D L, Luo Z, Dun C, Dobrozhan O, Carroll D L, Zhang W, Martins J, Kovalenko M V, Arbiol J, Noriega G, Song J, Wahnón P, Cabot A 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 2592
- [26] Li Y, Qin X, Li D, Li X, Liu Y, Zhang J, Song C, Xin H 2015 *RSC Adv.* **5** 31399
- [27] Zhang D, Yang J, Jiang Q, Fu L, Xiao Y, Luo Y, Zhou Z 2016 *Mater. Design* **98** 150
- [28] Wei T R, Li F, Li J F 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 2229
- [29] Kumar A, Dhama P, Saini D S, Banerji P 2016 *RSC Adv.* **6** 5528
- [30] Goldsmid H J, Sharp J W 1999 *J. Electron. Mater.* **28** 869
- [31] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [32] Pichanusakorn P, Bandaru P 2010 *Mat. Sci. Eng. R* **67** 19
- [33] May A F, Toberer E S, Saramat A, Snyder G J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125205
- [34] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [35] Zhang Y, Skoug E, Cain J, Ozoliņš V, Morelli D, Wolverton C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 054306

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 *

Chen Luo-Na Liu Ye-Feng Zhang Ji-Ye Yang Jiong Xing Juan-Juan
Luo Jun[†] Zhang Wen-Qing[‡]

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 20 April 2017; revised manuscript received 9 June 2017)

Abstract

The Cu_3SbSe_4 compound is an environmentally friendly and low-cost medium-temperature thermoelectric material, which is featured by its low thermal conductivity. The disadvantage of this compound lies in its intrinsic poor electrical transport property. In order to improve the electrical conductivity of Cu_3SbSe_4 , in this work we are to increase its carrier concentration by one to two orders of magnitude through elemental doping. The sample composition of $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ is designed to increase the hole carrier concentration by introducing Cu vacancies and substituting Ga^{3+} for Sb^{5+} . The $\text{Cu}_{2.95}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.04) samples are prepared by melting-quench method. The X-ray diffraction analysis indicates that the obtained samples are of single-phase with the tetragonal famatinite structure, and the energy-dispersive X-ray spectroscopy results show that the actual compositions of the samples are very close to their nominal compositions. The effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 compound is investigated systematically by electrical and thermal transport property measurements. According to our experimental results, the hole concentration of the sample is efficiently increased by substituting Sb with a small amount of Ga ($x = 0.01$), which can not only substantially improve the electrical conductivity but also suppress the intrinsic excitation of the sample. The maximum power factor reaches $10 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ at 625 K for the Ga doped sample with $x = 0.01$, which is nearly twice as much as that of the sample free of Ga. Although the carrier concentration further increases with increasing Ga content, the hole mobility decreases dramatically with the Ga content increasing due to the increased hole effective mass and point defect scattering. Thus, the electrical transport properties of the samples deteriorate at higher Ga content, and the maximum power factors for the samples with $x = 0.02$ and 0.04 reach 9 and $8 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ at 625 K, respectively. The lattice thermal conductivities of the samples basically comply with the T^{-1} relationship, suggesting the phonon U-process is the dominant scattering mechanism in our samples. For the samples with $x = 0$ and 0.01 , the lattice thermal conductivities at high temperature deviate slightly from the T^{-1} curve due to the presence of intrinsic excitation. However, these deviations are eliminated for the samples with $x = 0.02$ and 0.04 because the bipolar effect is effectively suppressed with the increasing of Ga content. Thus, Ga doping can reduce the bipolar thermal conductivity at high temperature by increasing the hole carrier concentration. Furthermore, the point defects introduced by Ga doping can also enhance the scattering of high-frequency phonons, leading to slightly reduced lattice thermal conductivities of Ga-doped samples at higher temperature. Finally, a maximum ZT value of 0.53 at 664 K is achieved in Ga-doped sample, which is 50% higher than that of the sample free of Ga.

Keywords: Ga doping, Cu_3SbSe_4 , thermoelectric performance

PACS: 72.20.Pa, 72.10.Fk, 61.72.U-, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.66.167201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51371194, 51172276, 51632005).

[†] Corresponding author. E-mail: junluo@shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wqzhang@shu.edu.cn