



铜掺杂 Cu_2SnSe_4 的热电输运性能

郑丽仙 胡剑峰 骆军

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compounds

Zheng Li-Xian Hu Jian-Feng Luo Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 247102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200861

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ga掺杂对 Cu_3SbSe_4 热电性能的影响

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4

物理学报. 2017, 66(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167201>

高压烧结制备Tb掺杂n型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

Sr掺杂对 CaMnO_3 基氧化物电子性质及热电输运性能的影响

Effects of Sr doping on electronic and thermoelectrical transport properties of CaMnO_3 based oxide

物理学报. 2017, 66(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.247202>

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

Se替代Te对 BiCuTeO 电热输运性能的影响

Effects of Se substitution for Te on electrical and thermal transport properties of BiCuTeO

物理学报. 2019, 68(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181850>

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

铜掺杂 Cu_2SnSe_4 的热电输运性能郑丽仙¹⁾ 胡剑峰^{1)†} 骆军¹⁾²⁾

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

2) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2020年6月6日收到; 2020年8月9日收到修改稿)

Cu_2SnSe_4 化合物具有本征的低热导率和可调控的电导率, 同时不含稀贵元素、无毒和价格低廉, 具有作为中温区热电材料的潜力. 本文通过高能球磨结合放电等离子烧结制备了 Cu_2SnSe_4 以及 Cu 掺杂的 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 块体材料 ($0.2 \leq x \leq 1$). 研究了 Cu 掺杂填充 Cu/Sn 位置上 1/4 本征空位对 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 热电性能的影响, 发现 Cu/Sn 中 1/4 空位能够被 Cu 完全填满 ($x = 1$), 且 Cu 掺杂能够大幅度地提升 (可达两个数量级) 样品的电导率, 从而显著提高了功率因子. 同时, 发现在大 Cu 掺杂量范围 ($0.1 \leq x \leq 0.8$) 内, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 电导率增长与掺杂量增加呈线性关系, 且载流子迁移率随 Cu 掺杂量的增加而增加. 进一步的研究发现, 载流子在 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 中的电输运行为遵循电子-声子耦合的小极化子模型.

关键词: Cu_2SnSe_4 , 热电性能, 小极化子跃迁

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.69.20200861

1 引言

热电材料 (温差电材料) 是一种能够利用半导体内部载流子的运动来实现电能和热能直接转换的新能源材料^[1,2]. 因此, 热电材料制备的器件不依赖机械或者化学转化的过程, 具有无噪声、不会排放污染物, 以及安全可靠和环境友好等特点. 通常用无量纲热电优值 ZT 来衡量热电材料的热电性能:

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

式中 σ 为电导率; S 为 Seebeck 系数; κ 为热导率^[3,4]. 因此, 理想的热电材料应当具有高的电导率、大的塞贝克系数和小的热导率^[5-8], 但决定 ZT 值的这三个参数相互耦合关联, 难以独立调控, 这是热电优值难以获得突破的关键问题^[9,10]. 寻找高性能热电新材料是当前热电研究的重要任务, 大量的研究总结了高热电性能材料具有一些规律, 如具有高对称性晶体结构, 费米能级附近的电子能带结构有更

高的简并度和较大的 Seebeck 系数; 重原子所组成的化合物往往具有更小的热导率; 化合物组成元素电负性差越小其有效质量和迁移率之积越大.

Cu 基材料因其价格低廉、无毒、具有较好的热电性能成为热电材料研究的热点^[11], 特别是三元 (如 Cu_2SnSe_3 ^[12-15], CuInTe_2 ^[16], CuGaTe_2 ^[17] 等) 和四元 Cu 基类金刚石结构化合物 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ^[18], $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ^[19] 等) 研究较多; 其中, Cu 基三元材料 Cu_2SnSe_3 的热电性能研究得到广泛研究. 第一性原理的态密度计算表明, 在 Cu 基类金刚石结构的 Cu_2SnSe_3 和 Cu_2SnSe_4 中, Cu-Se 化学键的 p-d 杂化轨道占据了价带顶部附近的大部分价带, 其形成的化学键网络控制着空穴载流子输运和晶体结构的稳定; 而 Sn 与 Se 形成很弱的化学键, Sn 电子轨道对空穴传输几乎没有贡献, 只是提供电子和调控载流子浓度. 因此, 认为用价电子低于 Sn 的元素取代 Sn 能够优化材料的电性能^[20], 如 In^[21], Ga^[22], Mn^[23], Zn^[24] 等元素. 然而, 目前在 Sn 位掺杂元素的研究结果表明该方法对 Cu_2SnSe_3 的

† 通信作者. E-mail: jianfenghu@shu.edu.cn

电性能改善不明显, 热电性能也未能得到突破. 在 Cu_2SnSe_3 中用微量 Sb 取代 Sn, 与未掺杂样品 ZT 值相比有明显提高, 掺杂样品电输运性能略有提高, 但 ZT 值提高的主要贡献来自于热导率下降^[25]. 通过在 Cu 位掺杂 Ag 和在 Sn 位掺杂 In 的双掺杂方式, $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_3$ 在 823 K 时获得目前 Cu_2SnSe_3 最高的热电优值 $ZT = 1.42$ ^[26].

本文所研究的 Cu 基化合物 Cu_2SnSe_4 的晶体结构与 Cu_2SnSe_3 的类金刚石结构相似, 只是 Cu_2SnSe_4 在 Cu/Sn 位有 1/4 无序本征空位, 如图 1 所示是阳离子数目与阴离子数目比小于 1 的缺陷型类金刚石结构^[27]. Cu_2SnSe_4 化合物是直接带隙 p 型半导体材料, 具有很高的光吸收系数 ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$), 最初作为光电材料被研究^[28,29]. 由于 Cu_2SnSe_4 化合物具有高对称性的立方晶体结构; 如上面提到的高热电性材料的一些规律, 高对称性晶体结构具有较大的 Seebeck 系数, 具有作为热电材料的潜力. 最近, Li 等^[30] 研究了该材料的热电性能, 发现其极具中温区热电材料的潜力. Cu_2SnSe_4 本征热导率较低, 且还有调控的空间, 同时其本征电导率较低, 也有很大改善的余地, 并且关于 Cu_2SnSe_4 热电性能的研究目前还很少, 其作为热电材料的潜力值得进一步深入探索. 由于结构相似性, 可以参考 Cu_2SnSe_3 对 Cu_2SnSe_4 化合物的热电性能进行优化. 但如前面所述的研究表明 Cu_2SnSe_3 结构中 Sn 位的掺杂并不能明显提高材料的电输运性能; 本研究采用了不同于已报道的 Cu_2SnSe_3 结构中 Sn 位掺杂/替代元素的策略, 使用 Cu 掺杂填充 Cu_2SnSe_4 结构中特有本征空位的策略, 这时 Cu 价态将从未掺杂 Cu_2SnSe_4 的正二价 (部分或全部) 变成掺杂后的正一价, 改变 Cu-Se 导电网络, 期望能提高 Cu_2SnSe_4 的电输运性能, 以改善其热电性能.

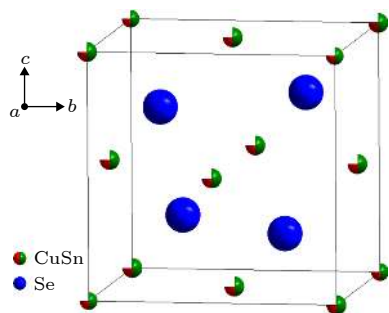


图 1 Cu_2SnSe_4 的晶体结构

Fig. 1. Crystal structure of Cu_2SnSe_4 .

2 实验

块体样品 $\text{Cu}_2M_x\text{SnSe}_4$ ($M = \text{Cu}$) 是通过高能球磨 (Mixer/Mill 8000 M) 结合放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS, LABOX-325GH-C1) 制备得到. 在 Ar 气氛保护手套箱中, 按化学计量比配制 $\text{Cu}_2M_x\text{SnSe}_4$ ($M = \text{Cu}$), 所用原料为 Cu 粒 (99.99%)、Sn 粒 (99.999%)、Se 块 (99.999%), 高能球磨 10 h 后得到样品粉末. 所得粉末用 50 MPa, 升温速率 $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下放电等离子烧结成直径 12.7 mm 圆片状块体样品, 用于后续表征和热电性能测试.

利用粉末 X 射线衍射 (X-ray powder diffraction, XRD) 对 SPS 后的样品进行物相分析, 设备为日本理学 X 射线衍射仪 Rigaku SmartLab SE ($\text{Cu K}\alpha$). 样品的微结构是用场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Zeiss Gemini 300, Germany) 进行表征, 样品成分由能量色散 X 射线谱 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 确定. 样品密度采用阿基米德排水法测得, $\rho = \frac{M_0}{M_2 - M_1}$ (M_0 样品质量, M_1 完全浸到水中的质量, M_2 吸水后样品质量), 热扩散系数 (λ) 用激光热导仪 (Netzsch LFA-457) 测得, 热导率用公式 $\kappa = \rho\lambda c_p$ 得到, 其中比热 c_p 由 Dulong-Petit 公式近似. 电导率 (σ) 和 Seebeck 系数 (S) 由热电性能综合测试仪 (ADVANCE-Riko ZEM-3) 测得. 利用 Lake Shore (model 8404) 高温霍尔测试系统测量霍尔系数, 进一步得到样品的载流子浓度及迁移率.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

分别通过 XRD 和 SEM 能谱来确定所制备样品的物相, 如图 2 所示. 图 2(a) 是样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 室温下的 XRD 图谱. 所有样品的衍射峰都与立方结构的 Cu_2SnSe_4 的标准衍射图片 (PDF#160670) 相对应, 空间群为 $F3m$, 没有第二相衍射峰, 这表明本文所制备的样品具有高纯相. 通过衍射谱精修并计算了结构的晶胞参数, 结果表明随着填充空位的 Cu 掺杂量的增

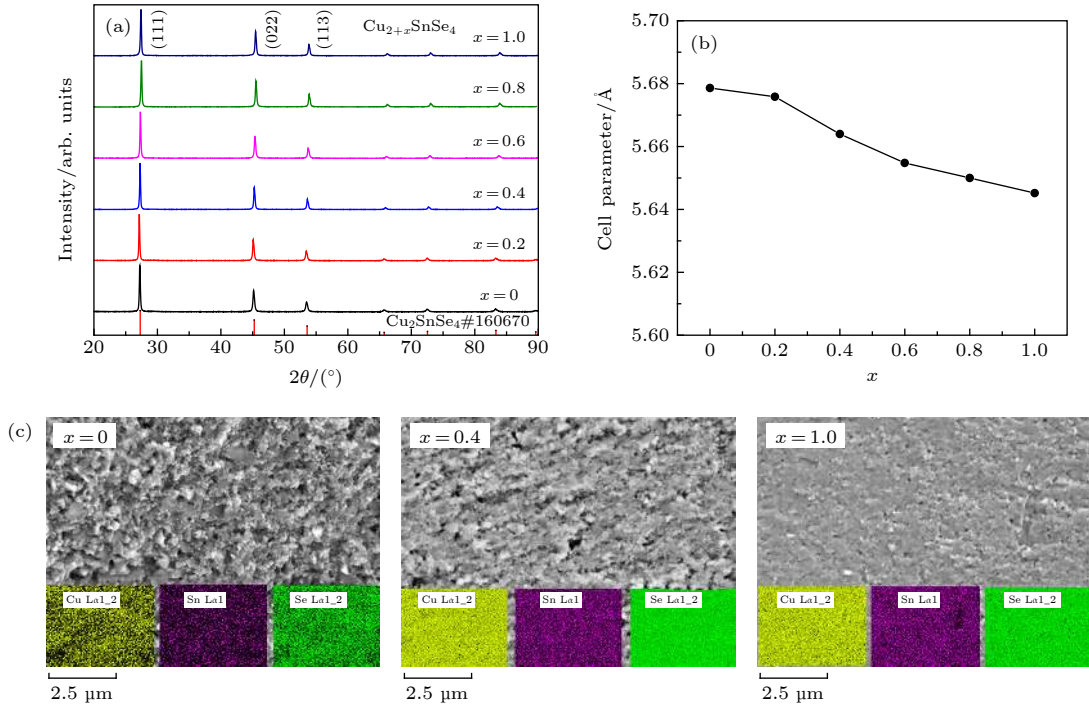


图 2 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 的 (a) 室温 XRD 图谱、(b) 晶胞参数、(c) SEM 和 EDS 元素分布图

Fig. 2. (a) XRD patterns, (b) cell parameter and (c) SEM images and EDS mappings of the $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ samples ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) at room temperature.

加, 其晶胞参数缓慢的变小 (最大的收缩量小于 0.6%)(图 2(b)), 晶胞参数减小可能与掺杂 Cu 占据空位导致 Cu—Se 化学键的 p-d 轨道杂化增强有关, 化学键增强使得键长变短. 进一步的 SEM 元素分布分析结果也表明掺杂样品中无第二相的存在 (图 2(c)).

3.2 电性能分析

样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 电导率随温度的变化, 如图 3(a) 所示, 掺杂样品电导率随温度的变化规律相似, 均表现为电导率随着温度的升高而下降, 呈现出了简并半导体的特性. 未掺杂的 Cu_2SnSe_4 电导率为 2400—2600 S/m, 微量的 Cu 掺杂 ($x = 0.03, 0.06, 0.1$) 样品电导率随掺杂量增加而增大^[30], 本实验中, 增加 Cu 掺杂量, 样品电导率持续增大, (相比未掺杂样品) 掺杂样品的电导率最大可提高两个数量级. 电导率最大的样品 $\text{Cu}_{2.8}\text{SnSe}_4$ 电导率为 3.9×10^5 — 6.5×10^5 S/m. 实验结果表明增加 Cu 的含量可以提高 Cu_2SnSe_4 的电导率.

对于典型的半导体材料的电输运行为有三种机理可以解释: 热激活模型 (thermal activation model)、小极化子跃迁模型 (small polaron hopping

model)、变程跃迁模型 (variable range hopping model). 我们发现 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的载流子输运行为可以用小极化子跃迁模型来解释:

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (2)$$

其中 ρ 是电阻率, ρ_0 是剩余电阻率; T 是绝对温度; E_A 是极化子跃迁激活能; k_B 是 Boltzmann 常数. 如图 3(b) 所示, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的 $\ln(\rho/T)$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 这表明 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品中的载流子传输行为符合小极化子跃迁模型. 通过计算可获得极化子跃迁激活能 E_A (图 4). 极化子是电子与由其引起的晶格畸变一起组成的复合粒子或准粒子, 1933 年, 苏联物理学家 Lev Landau 首次提出极化子概念用于理解固体材料中电子和原子 (晶格) 之间的相互作用. 比如, 电介质晶体中移动的电子被声子云 (晶格振动) 包围导致束缚态, 降低了电子迁移率并增加了电子的有效质量^[31]. 当极化子的尺寸 (即晶格扭曲的范围) 小于或等于晶格常数时, 称为小极化子. 小极化子跃迁模型描述了小极化子通过热激活方式在格点间发生跃迁形成载流子移动的模式. 因此, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 化合物电输运行为符合小极化子跃迁模型说明其载流子与声子之间存在着强耦合.

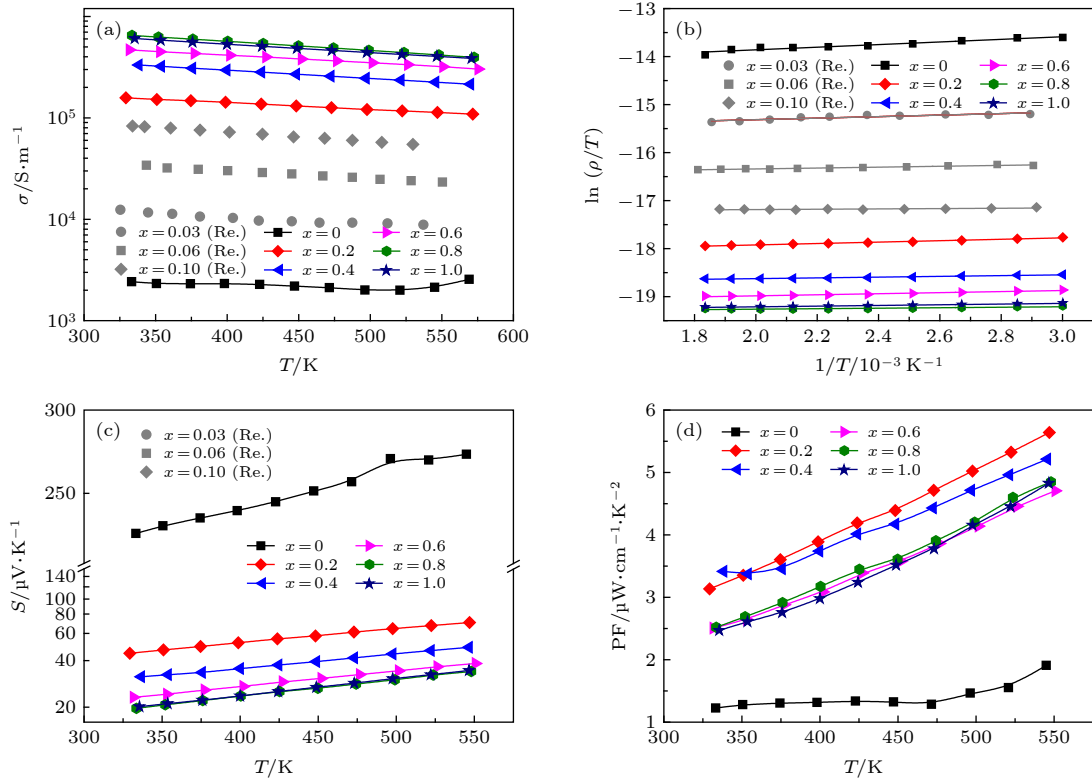


图3 样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 的 (a) 电导率、(b) 小极化子模型拟合、(c) Seebeck 系数和 (d) 功率因子, 其中 Re. 代表文献 [30] 结果

Fig. 3. Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) the small polaron hopping model fitting, (c) Seebeck coefficient and (d) power factor (PF) for the samples of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Re. represents the results of Ref [30].

根据 (2) 式可算出 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.03^{[30]}, 0.06^{[30]}, 0.1^{[30]}, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 系列样品极化子跃迁激活能 E_A , 如图 4(a) 所示. 相比于未掺杂的样品 Cu_2SnSe_4 , 掺杂 Cu 样品的极化子跃迁激活能 E_A 迅速降低, 由未掺杂的样品约 23.47 meV 急剧降到掺杂样品的平均约 7.5 meV; 根据极化子的定义可知, 极化子跃迁激活能 E_A 的明显降低说明掺杂 Cu 的样品中载流子的局域化束缚明显地减弱, 载流子的迁移率相应地增加, 对应的载流子有效质量减小, 这变化将增加样品的电导率. 如图 4(a) 所示, 微量掺杂量 Cu ($0 < x \leq 0.1$) 时, 电导率随 Cu 掺杂量非线性地迅速增大; 而随掺杂 Cu 含量 ($0.1 \leq x < 1$) 的持续增加, 电导率增长与 Cu 掺杂量呈现线性关系, (相比未掺杂样品) 电导率提高了两个数量级; 当 $x = 1$ 时电导率出现停止增长且略有减少的现象. 同时, 掺杂样品的极化子跃迁激活能 E_A 随掺杂量的增加呈现缓慢下降的趋势; 根据上述的小极化子模型, 相应的载流子迁移率则随掺杂量增加而增加. 为了验证这推论, 进一步通过霍尔效应测试系统的实验获得载流子浓度,

并计算了载流子迁移率 (图 4(b)). 实验结果表明, 掺杂 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的载流子浓度比未掺杂样品高了一个数量级; 在掺杂样品中随 Cu 掺杂量的增加, 载流子浓度呈现先增加后略微下降的变化规律; 而载流子迁移率则呈现随掺杂量增加而增加的规律, 这与常见的掺杂载流子浓度增加会导致其迁移率下降的情况不同. 因此, 微量掺杂 ($x \leq 0.1$) 时, 样品的电导率急剧增长是由掺杂导致的载流子浓度明显增大和迁移率增加共同作用的结果; 而对于掺杂含量持续增加 ($0.1 \leq x < 1$) 时, 电导率增长则由载流子迁移率增加引起的, 载流子浓度则随掺杂量增加而下降. 当 Cu 的掺杂量 $x = 1$ 时, Cu_2SnSe_4 中的本征空位被填满变为 Cu_3SnSe_4 , 电导率并未继续增长, 反而略有减小, 这可能与本征空位被填满导致迁移率降低有关. 因此, 如图 4 所示, 小极化子跃迁模型分析的载流子迁移率随掺杂量 ($0 \leq x < 1$) 增加而增加的结果与实验结果相符合. 最后, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 掺杂样品的载流子浓度和电导率大幅提升的原因如下: 如引言所述, Cu_2SnSe_4 结构中 Cu—Se 化学键的 p-d 杂化轨道占据了价带顶附

近的大部分价带, 其形成的 Cu—Se 键合网络控制着空穴载流子输运; 由此, 掺杂 Cu 占据本征空位将进一步增加 Cu—Se 化学键的 p-d 轨道杂化和价带态密度, 从而, 大幅度提高空穴浓度和增强 Cu—Se 的化学键网络; 并提高掺杂样品的电导率和载流子迁移率, 实验结果也验证了这推论.

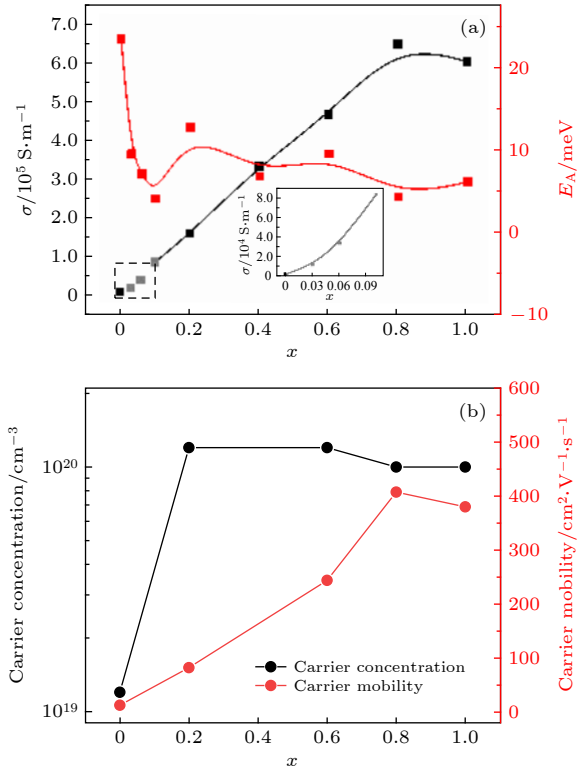


图 4 (a) $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.03^{[30]}, 0.06^{[30]}, 0.1^{[30]}, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 在 323 K 的电导率和极化子激活能 (插图为标记处放大图); (b) $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 部分样品的室温载流子浓度和迁移率

Fig. 4. (a) Electrical conductivity and activation energy for the sample of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.03^{[30]}, 0.06^{[30]}, 0.1^{[30]}, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) at 323 K; (b) carrier concentration and carrier mobility of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ at room temperature.

图 3(c) 是 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的 Seebeck 系数随温度的变化, 可看出所有样品的 Seebeck 系数都是正的, 说明制得的 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品都是 p 型材料, 空穴是多数载流子. 随着 Cu 含量的增加, Seebeck 系数不断减小. 根据玻尔兹曼输运方程, 对于金属或简并半导体, 假设载流子的散射与温度无关, Seebeck 系数 (S) 可以简化为如下的表达式:

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

式中, m^* 和 n 分别为有效质量和载流子浓度. 根据 (3) 式可知, Seebeck 系数的变化规律与电导率

正好相反, 即: 电导率增大则相应的 Seebeck 系数减小. 如上所述在本征填充 Cu 能够增加载流子浓度, 由 (3) 式可知当材料中的载流子浓度增加时, Seebeck 系数会减小. 未掺杂 Cu_2SnSe_4 的 Seebeck 系数在测试温度范围内大小为 220—270 $\mu\text{V}/\text{K}$, 随着 Cu 掺杂量的增加, Seebeck 系数相应减小, 当 Cu 掺杂量 $x = 0.2$ 时, Seebeck 系数减小到了 45—70 $\mu\text{V}/\text{K}$.

综合 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的电导率和 Seebeck 系数的变化, 再根据功率因子的计算公式 $PF = S^2\sigma$, 可以得到功率因子 PF 随温度 T 的变化, 如图 3(d) 所示. 从图 3(d) 可以看出, 所有样品的功率因子 PF 随温度的升高而增大. Cu 的含量增加则样品电导率急剧增长, 功率因子 PF 也得到了较大的提升, 所有掺杂样品的功率因子 PF 均明显高于未掺杂样品. 最终, 在 548 K 样品 $\text{Cu}_{2.2}\text{SnSe}_4$ 获得了最大功率因子 $PF \approx 5.6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 增大了约 194 %.

3.3 热性能分析

图 5 为 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的热导率随温度的变化. 从图 5 可以看到, 样品的热导率随着 Cu 含量增加而明显增大. 材料的热传导是通过声子和电子运动来实现的——即总热导率等于晶格热导率与电子热导率之和; 如前所述, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品具有典型的半导体特征, 电输运行为符合小极化子跃迁模型, 其载流子移动 (即电输运) 是通过由电子-局域声子耦合的小极化子以热激活方式在格点间跃迁实现的. $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品电子热导率和晶格热导率之间不是独立的, 而是存在某种耦合关联的; 因此, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品热导率的增加并不是简单地由电子热导率增加引起的, 但与电导率的增加密切相关. 如图 3(a) 所示电导率随 Cu 增加显著提高, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的热导率 (图 5) 也随之显著增大. 根据 Wiedemann-Franz 定律 ($\kappa_e = L\sigma T$, 其中 κ_e 为电子热导率, L 为洛伦兹常数, σ 是电导率) 可知, 金属的电子热导率正比于电子电导率和温度. 通过 $\kappa_e = L\sigma T$ 公式计算可得, 掺杂样品电子热导率 (约为 1.2—5.3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 与其相应的总热导率相近, 且比未掺杂样品电子热导率 (约为 0.02 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 高了两个数量级; 这与实验结果 (图 5) 显示的未掺杂及掺杂样品总热导率的变化规律不相符. 此外, 已有文献报道了金属材料电子

热导率也有不符合 Wiedemanmn-Franz 定律的例子 [32]. 因此, $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的电子热导率与电导率之间的关系并不符合 Wiedemanmn-Franz 定律的描述, 表明其电子热导率和晶格热导率之间存在较强的耦合关联, 这与电子-局域声子耦合的小极化子跃迁模型分析结果相符合.

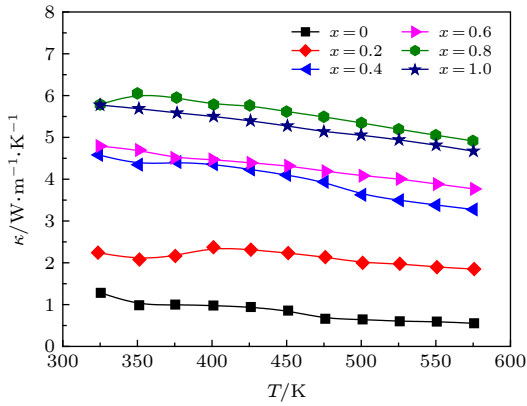


图 5 样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 的热导率随温度的变化
Fig. 5. Temperature dependence of total thermal conductivity for the sample of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

3.4 热电优值

图 6 是样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 热电优值 ZT 随温度的变化. 从整个测量温度范围内, 样品 $\text{Cu}_{2.2}\text{SnSe}_4$ 较未掺杂 Cu_2SnSe_4 略有提升, 这归因于 $\text{Cu}_{2.2}\text{SnSe}_4$ 功率因子显著高于未掺杂样品. 尽管其他掺杂 ($x = 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 样品的功率因子也明显地高于未掺杂样品 (见图 3(d)), 然而, 由于掺杂样品的热导率也相应地增

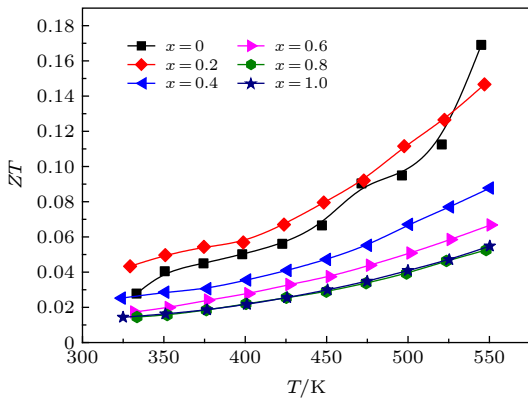


图 6 样品 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 的 ZT 随温度的变化
Fig. 6. Temperature dependence of the figure of merit for the sample of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

大, 最终热电优值 ZT 并没有获得预期的增长, 反而比 Cu_2SnSe_4 的 ZT 值有所降低. 可见, Cu 的掺杂量太多并不利于 Cu_2SnSe_4 热电优值的提升.

4 结 论

采用高能球磨结合放电等离子烧结方法能够快速合成制备 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 的高纯相样品. 研究表明 Cu 掺杂能够完全填充 Cu_2SnSe_4 中本征空位, 且随 Cu 掺杂量增加能够大幅度 (两个数量级) 地提升样品的电导率, 掺杂样品的功率因子 PF 能够得到明显地提升, 可增大约 2 倍. 进一步研究表明, 载流子在 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 中的电输运行为遵循电子-局域声子耦合的小极化子模型; 在 $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品中, 当 $0.1 < x < 1$, 电导率与 Cu 掺杂量呈线性增长关系; 电导率增长是由载流子迁移率的增加引起, 载流子浓度则是先增加后略微减小; 而当 $x \leq 0.1$ 时, 电导率则随掺杂量增加呈非线性增大的规律, 此时电导率的提高则得益于载流子浓度和迁移率同时增加. 基于电导率的大幅提高, 掺杂样品的功率因子 PF 明显地增大. $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ 样品的热导率分析表明其电子热导率与电导率之间的关系并不符合 Wiedemanmn-Franz 定律的描述. 本实验表明在 Cu_2SnSe_4 本征空位填充元素能够有效地调控 Cu_2SnSe_4 的载流子浓度, 提高电导率, 获得更高的功率因子, 但是材料的热电优值的提高, 还需结合其他方法调控材料的热性能.

参考文献

- [1] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [2] Dehkordi A M, Zebajadi M, He J, Tritt T M 2015 *Mater. Sci. Eng., R* **97** 1
- [3] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [4] Sussardi A, Tanaka T, Khan A U 2015 *J. Materiomics* **1** 196
- [5] Gayner C, Kar K K 2016 *Prog. Mater. Sci.* **83** 330
- [6] Rowe D M 2005 *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st Ed.) (Boca Raton: CRC press) Chaper 1 pp3–6
- [7] Chasmar R P, Stratton R 1959 *Int. J. Electron.* **7** 52
- [8] Rowe D M, Min G E 1998 *J. Power Sources* **73** 193
- [9] Pan R, Yamei L, Jian H, et al. 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 2380
- [10] Hebert S, Berthebaud D, Daou R, et al. 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 013001
- [11] Qiu P, Shi X, Chen L 2016 *Energy Storage Mater.* **3** 85
- [12] Ma R, Liu G, Li Y, et al. 2018 *J. Asian Ceram. Soc.* **6** 13
- [13] Ibanez M, Cadavid D, Anselmi-Tamburini U, et al. 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1421
- [14] Song J M, Liu Y, Niu H L, et al. 2013 *J. Alloys Compd.* **581**

646

- [15] Fan J, Carrillo-Cabrera W, Akselrud L, et al. 2013 *Inorg. Chem.* **52** 11067
- [16] Janicek P, Kucek V, Kasparova J, et al. 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 2112
- [17] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, et al. 2012 *Adv. Mater.* **24** 3622
- [18] Zhu Y C, Liu Y, Ren G K, et al. 2018 *Inorg. Chem.* **57** 6051
- [19] Liu F S, Zheng J X, Huang M J, et al. 2014 *Sci. Rep.* **4** 5774
- [20] Shi X Y, Xi L L, Fan J, et al. 2010 *Chem. Mater.* **22** 6029
- [21] Li Y Y, Liu G H, Li J T, et al. 2016 *New J. Chem.* **40** 5394
- [22] Fan J, Liu H L, Shi X Y, et al. 2013 *Acta Mater.* **61** 4297
- [23] Lu X, Morelli D T, 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1554
- [24] Raju C, Falmbigl M, Rogl P, et al. 2014 *Mater. Chem. Phys.* **147** 1022
- [25] Prasad S K, Rao A, Gahtori B, et al. 2016 *Mater. Res. Bull.* **83** 160
- [26] Li Y Y, Liu G H, Cao T F, et al. 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6025
- [27] Marcano G, Rincón C, Marm G, et al. 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1811
- [28] Wahab L A, El-Den M B, Farrag A A, et al. 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 604
- [29] Baiyin M, Naren J, Gang G, et al. 2013 *Inorg. Chem. Commun.* **35** 135
- [30] Li W, Lin S, Zhang X, et al. 2016 *Chem. Mater.* **28** 6227
- [31] Fan B X, Nie Y X, Yang G Z 2009 *Chinese Encyclopedia: Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Encyclopedia of China Publishing House) p759 (in Chinese) [范宝新, 聂玉昕, 杨国桢 2009 中国大百科全书·物理学 (第二版) (北京: 中国大百科全书出版社) 第759页]
- [32] Lee S K, Yang H F, Hong J, et al. 2017 *Science* **355** 371

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compounds

Zheng Li-Xian¹⁾ Hu Jian-Feng^{1)†} Luo Jun¹⁾²⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 6 June 2020; revised manuscript received 9 August 2020)

Abstract

Cu_2SnSe_4 compound, as a non-toxic inexpensive thermoelectric material, has low thermal conductivity and adjustable conductivity, which promises to have a high-efficiency thermoelectric application in a medium-temperature range. The Cu-doped bulk samples of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds are synthesized by a fast method, i.e. by combining high energy ball milling with spark plasma sintering. In this work, the thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compound are investigated. The experimental results reveal that the intrinsic vacancy at Cu/Sn site of Cu_2SnSe_4 can be completely filled by Cu (i.e. $x = 1$ in $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$). The crystal structures of all $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ samples have the same space group $F3m$ as that of the undoped Cu_2SnSe_4 . The electrical conductivity of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ increases rapidly with the content of Cu doped at intrinsic vacancy increasing, concretely, it increases by two orders of magnitude and reaches a maximum value at $x = 0.8$. The increase in electrical conductivity results in the significant improvement in power factor. The observed results display that the increase in electrical conductivity is a nonlinear relationship with Cu-doping content in a range of $0 < x < 0.1$, but is linearly related to the Cu-doping content in a range of $0.1 \leq x \leq 0.8$. Meanwhile, the carrier (hole) concentration is observed to reach a maximum value at $x = 0.2$ and then slightly decreases at $x = 0.8$. The rapid increase in electrical conductivity with Cu-doping content increasing may be attributed to the intensifying of Cu-Se bond network that plays a dominant role in controlling hole transport in Cu_2SnSe_4 . The carrier mobility also increases with the Cu-doping content increasing in the range of $0 \leq x \leq 0.8$, which is in contrast to the common scenarios in thermoelectric materials that the carrier mobility decreases with the increase in the carrier concentration. Furthermore, the carrier transport mechanism of $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ sample is revealed to be able to be described by the small polaron hopping model, which means the strong coupling between electron and phonon. The analysis of thermal conductivities of the $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ samples reveals that the relationship between the electronic thermal conductivity and the electrical conductivity cannot be described by the classical Wiedemann-Franz law, which may be attributed to the formation of electron-phonon coupled small polaron. Therefore, the coupling between electron and phonon inside the $\text{Cu}_{2+x}\text{SnSe}_4$ structure strongly influences the behaviors of carrier transmission and thermal conductivity.

Keywords: Cu_2SnSe_4 , thermoelectric properties, small-polaron transition

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.69.20200861

† Corresponding author. E-mail: jianfenghu@shu.edu.cn