

多组元掺杂提升 Cu_3SbSe_4 基固溶体的热电性能

王莫凡 应鹏展 李颢 崔教林

Polycomponent doping improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 -based solid solutions

Wang Mo-Fan Ying Peng-Zhan Li Xie Cui Jiao-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 107303 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202094

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202094>

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>

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>

铜掺杂 Cu_2SnSe_4 的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compounds

物理学报. 2020, 69(24): 247102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 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>

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>

多组元掺杂提升 Cu_3SbSe_4 基固溶体的热电性能*王莫凡¹⁾²⁾ 应鹏展^{1)†} 李颀²⁾ 崔教林^{2)‡}

1) (中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

2) (宁波工程学院材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

(2020年12月9日收到; 2020年12月24日收到修改稿)

Cu_3SbSe_4 是一种具有黄铜矿结构的三元 p-型半导体材料, 在热电领域颇受重视. 本次工作采用在 Cu_3SbSe_4 中先掺杂 Sn 与 S, 然后再掺杂 Ga_2Te_3 这一多组元掺杂方式, 通过能带及晶体结构计算, 了解多组元掺杂后热电性能提升的结构因素. 能带计算表明, 共掺杂 Sn 与 S 后, 禁带区域萌生出杂质带, 导致材料的载流子浓度 (n_H) 和电学性能大幅提高. 在 691 K 时, 功率因子 (PF) 从本征的 $5.2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 增大到 $13.0 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 虽然 Ga 占位在 Sb 或 Te 占位在 Se 位置对能带结构作用甚少, 但四面体 $[\text{SbSe}_4]$ 和 $[\text{SeCu}_3\text{Sb}]$ 的键长和键角发生了改变, 从而产生了明显的局部点阵畸变. 因此, 在 691 K 时, 晶格热导率 (κ_L) 从 $1.23 \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 降低到 $0.81 \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 有效地抑制了总热导率 (κ) 的提高. 最终, 材料的最大热电优值 (ZT) 为 0.64, 而本征 Cu_3SbSe_4 的 ZT 值为 0.26.

关键词: 热电性能, 能带结构, Cu_3SbSe_4 , 热导率, 晶体结构

PACS: 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.70.20202094

1 引言

热电材料是一种通过载流子运动实现热能与电能相互转换的功能材料, 在制冷和发电领域具有巨大的应用价值. 但商用材料的热电转换效率不是很高, 因此了解其声电协调机制继续改善现有热电材料性能仍然十分必要.

Cu_3SbSe_4 是一种具有黄铜矿结构的三元 p-型半导体材料, 因其具有较大的载流子有效质量 ($1.1 m_e$) 和较窄的带隙宽度 ($0.13\text{--}0.29 \text{eV}$)^[1–3], 在热电领域颇受重视. 但本征 Cu_3SbSe_4 的热电性能并不高, 需要进行结构或成分调控加以提高. 典型的研究策略为单元素掺杂调控载流子浓度, 同时可以增加点缺陷降低热导率. 例, 采用 Ib 族 Ag,

IIIb 族 (Al, Ga, In) 或 IVb 族 (Ge, Sn) 等单元素掺杂^[1,2,4–13], 可将热电优值 (ZT) 从原来的 ~ 0.30 提升到 $0.50\text{--}0.9$. 多元素掺杂效果似乎更好^[14,15]. 通过 Ti, Hf 或 Zr 结合 Sn 替换 Sb 可将热电优值提升到 0.82 ^[16,17]; 采用 Sn 和 S 共掺杂可将 ZT 值提升到 $1.11\text{--}1.32$ ^[18,19]. 在共掺杂 Ag 和 Sn 的同时, 在材料中自萌生 Cu_2Se 纳米相后可将材料的 ZT 值提升到 1.18 ^[20]. 上述热电性能的改善一方面依赖于能带结构的调控; 另一方面则依赖于点缺陷的增加. 研究表明^[21], 掺杂 Ga 和 Sn 后, 带隙宽度变窄, 费米能级进入到价带. 当 S 替换 Se 后, 费米能级会向导带方向移动进入到禁带区域^[22]. 这些结构变化可在不同程度上调整材料的载流子浓度, 从而对电学性能产生影响. 另外, 从热学角度, 在 300 (660) K 时本征 Cu_3SbSe_4 的晶格热导率 (κ_L) 大

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671109) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ypz3889@cumt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cuijiaolin@163.com

约为 2.4 (1.1) $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ [12,23], 远高于 Slack and Morelli 建模计算得出的最小值 $\kappa_{L, \min}$ ($\kappa_{L, \min} = 0.47 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)[24], 因此仍有进一步降低的潜力和空间.

我们在之前的研究中采用了多组元掺杂方法. 即让 Cu_3SnS_4 与 Cu_3SbSe_4 形成固溶体后再掺杂 ZnSe [25]. 虽然这种多组元掺杂方式在一定程度上提升了热电性能, 但对电学和热学性能的改善机理研究不足. 进一步解析多组元掺杂的作用机理, 对继续开展这一领域的研究有参考价值.

基于以上考虑, 本次工作将继续采用多组元掺杂方法, 即先在 Cu_3SbSe_4 中添加 S 和 Sn 两元素与其形成固溶体, 然后再掺杂 Ga_2Te_3 . 因为 Ga_2Te_3 是一种具有 1/3 阳离子结构空位的闪锌矿结构化合物 (space group: $F-43m$)[26], 掺杂 Ga_2Te_3 后可增强黄铜矿结构阳离子空位处的声子散射、调控 Cu_3SbSe_4 固溶体的载流子浓度[27]. 同时, 通过研究多组元掺杂后的能带和晶体结构, 进一步阐明改变电学和热学性能的根本原因.

2 实验方法

2.1 材料与样品制备

第一步, 按照化学式 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4}$ 制备 Sn 和 S 分别替换 Sb 和 Se 的固溶体; 第二步在固溶体 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4}$ 中再添加 Ga_2Te_3 , 制成 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.0175$) 材料. 具体实验步骤为: 先根据分子式 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4}$ 称取 Cu, Sb, Sn, Se, S 五种高纯度元素 (纯度: 5 N), 封装在真空石英管内. 然后在高温炉中缓慢升温到 1173 K, 升温时间为 10 h. 升温结束后在该温度保温 12 h; 后缓慢冷却到 773 K, 再放到水中急冷. $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.0175$) 材料的制备工艺大体与上相同, 所不同的是, 该材料合成后需在 390 K 退火 72 h, 目的是防止 Ga_2Te_5 相的析出[28]. 获得的 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ 铸锭在放有石油醚的球磨罐里球磨 5 h, 球磨机转速为 350 r/min. 干燥后的粉末在放电等离子烧结系统 (SPS-1030) 中烧结成块体. 烧结温度控制在 850 K, 烧结压力为 55 MPa. 采用 Archimedes 排水法测量块体材料密度. 实测密度大约是理论密度的 95%.

样品尺寸有 $2.5 \text{ mm}\times 3 \text{ mm}\times 12 \text{ mm}$, $\phi 10 \text{ mm}\times 1.5 \text{ mm}$ 和 $2 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}\times 7 \text{ mm}^3$ 三种, 分别供电学、热学性能和 Hall 系数 (R_H) 测量.

2.2 性能测试

材料的 Seebeck 系数 (α) 和电导率 (σ) 由 ZEM-3 (ULVAC-RIKO, Japan) 热电性能测试仪在 He 环境中测试, 测试温度为室温~725 K. 热扩散系数 (λ) 由 TC-1200 RH (ULVAC-RIKO, Japan) 测试仪测试. 前者不可控测试误差率 $< 5\%$, 后者 $< 10\%$. 材料的热容 (C_p) 由 Dulong–Petit 公式估算. 载流子热导率 κ_e 由 Wiedemann–Franz (W–F) 定律计算, $\kappa_e = L\sigma T$, 其中 L 为 Lorenz 常数, 由公式 $L = 1.5 + \exp(-|\alpha|/116)$ 计算获得[29]. L 的单位为 $10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$, $|\alpha|$ 的单位为 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

Hall 系数 (R_H) 在 PPMS (Model-9) 中测试, Hall 迁移率 (μ) 和载流子浓度 (n_H) 根据 $\mu = |R_H|\sigma$ 和 $n_H = 1/(eR_H)$ 计算获得, e 为电子电荷.

2.3 成分和结构分析

样品 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.015$) 的元素分布和化学成分由扫描电镜 (S-4800, Hitachi, Japan) 结合电子探针 (EPMA) 观察分析. 成分分析精度高于 97%.

粉末材料的相结构由 X 射线衍射仪 (XRD) (D8 Advance) 在 50 kV 和 40 mA 的条件下分析测试. 衍射角 2θ 范围为 10° — 110° , 扫描步长为 0.01° . 晶体结构常数 a 和 c (误差大约为 0.5%)、原子空间坐标位置以及其他晶体学等数据直接由 XRD 精修获得.

掺杂前后四种材料 ($\text{Cu}_2\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_2\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_2\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}$) 的能带结构和态密度 (DOS) 以及元素的形成能采用密度函数理论 (DFT) 计算[30,31]. 交换关联泛函采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew–Burke–Ernzerh (PBE). 价电子波函数按平面波展开 (PAW), 其他电子用冻结芯近似; 平面波截断能为 500 eV[32]. 计算模型使用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞, 布里渊区采样选用以 Γ 为中心的 $2 \times 2 \times 2$ 格点. 计算时采用共轭梯度最小化算法[33], 将原子坐标和晶格矢量同时进行结构优化. 作用在每个原子上的力不超过 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$. 电子结构计算采用 $4 \times 4 \times 4k$ 点网格.

3 结果与讨论

3.1 结构计算与研究

图 1(a) 为材料 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.015$) 的背散射扫描电镜图像, 表面有少量气孔, 材料致密度不高 (实测密度只有 Cu_3SbSe_4 理论密度的 95% 左右). 图 1(b) 为块体样品断面形貌. 图 1(c)–(i) 为面扫描元素 (依次为: Cu, S, Se, Te, Sb, Sn, Ga) 分布图像. 经仔细观察, Ga 元素的分布形貌与 Sb 的比较接近, 而 Te 的与 Se 接近. 因此, 部分 Ga 可能占位在 Sb 的晶格位置, 但也不能排除占位在 Cu 位置的可能性. 而 Te 应该占位在 Se 位置或间隙位置. 具体占位情况需根据形成能的计算结果进一步确定.

图 2 为室温时 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$) 的粉末 XRD 精修图谱. 精修后, 并未发现杂相, 所有衍射峰角度均与 PDF25-063 标准卡片相对应, 见图 1(a). 说明添加元素 Ga 和 Te 均已固溶到 Cu_3SbSe_4 晶体结构中. 晶体结

构常数 a 和 c 与 Ga_2Te_3 含量的关系总结于图 1(b). 根据精修结果, Sn 占位在 Sb(2a) 位置, S 在 Se(8i) 位置. 但目前还不能通过精修精确确定 Ga 和 Te 元素的占位位置. 另外, 由图 1(b) 可知, 常数 a 和 c 值并未随着 x 值而发生线性下降. 当 $x > 0.01$ 时, 常数 c 反而呈增大趋势. 常数 a 的变化颇为复杂, 但总体看来, 随 x 值增大而变小. 这些变化与原子 Ga 和 Te 的原子半径及占位位置有关, 同时也与不同原子占位后发生的键反应有关 [34,35]. Ga 的共价键半径为 1.26 \AA , 介于 Cu (1.17 \AA) 和 Sb (1.31 \AA) 之间, Ga 占据 Sb 和 Cu 位置的可能性并存; 而多余的 Te 可占位在间隙位置. 不同原子的占位可导致不同的键反应, 因而改变了局部的键长和键角, 最终导致晶胞常数的复杂变化. 这些占位问题还可以通过形成能的计算而更加明确, 具体见下节讨论. 图 1(c) 总结了四方相晶体结构形变参数 η 与 x 值的关系. 同样地, η 随 x 值增大并非线性增大. 但总体看来, 随着 x 值增大, 参数 η 接近于 1, 说明晶胞的变形程度在减弱. 这也是一个比较有意思的结果, 可能是由于不同元

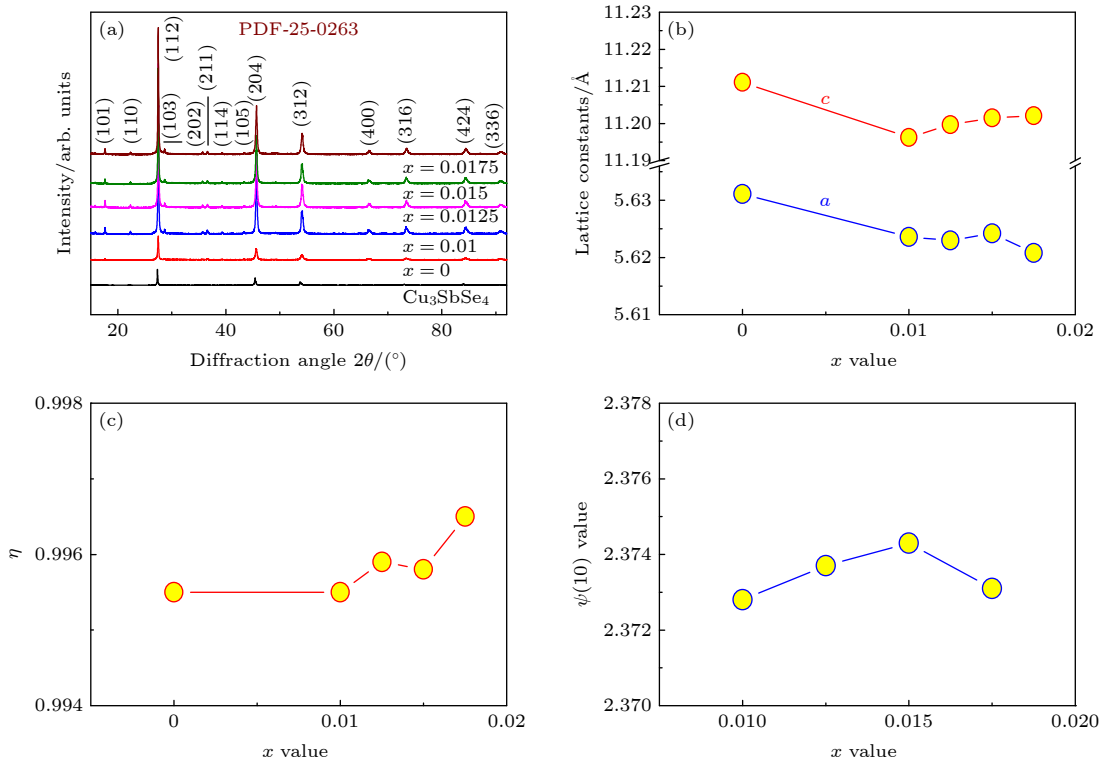


图 1 (a) $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$) 的粉末 XRD 图谱; (b) 晶格结构常数 a 和 c ; (c) 四方相晶体结构变形参数 η ; (d) 内部点阵结构扭曲参数 ψ

Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of the powders $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$); (b) lattice constants a and c ; (c) tetragonal deformation parameters η ; (d) internal lattice distortion parameter ψ .

素同时占位后, 晶体结构畸变互相抵消之故. 根据掺杂 Ga_2Te_3 后精修分析的 Se 原子空间坐标 (X , Y , Z), 计算出内部点阵结构扭曲参数 ψ ^[36] 与 Ga_2Te_3 含量的关系, 见图 1(d), 其中 $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4}$ ($x = 0$) 中 Se 原子的空间坐标 ($X = 0.2451$, $Y = 0.2451$, $Z = 0.3700$) 作为比较对象. 根据图 1(d), 当 $x = 0.015$ 时, ψ 取得最大值, 说明该材料的点阵扭曲程度最大.

为了进一步了解各元素在 Cu_3SbSe_4 中的占位情况, 先计算 Sn 和 S 在各种占位情况下的形成能 (E_f), 具体占位与形成能的关系见图 3. 计算结果表明, 在第一种占位情况下 (用虚线方框表示) 的晶体结构形成能最小, 其值为 0; 其他占位的形成能 (E_f) 均大于 0. 接下来, 以本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ 作为比较对象 ($E_f = 0$), 计算以下三种情况下的形成能, 分别为: 1) Sn 和 S 共掺杂 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$ (即图 3 中的第一种占位情况); 2) Ga 占位在 Sb 位置 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$); 3) Te 占位在 Se 位置 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$). 具体占位情况见图 2, 其形成能的计算公

式如下所示:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{formation}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4} &= E_{\text{compound}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4} - E_{\text{pristine}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}} \\
 &\quad + E_{\text{Sb}} + 4E_{\text{Se}} - E_{\text{Sn}} - 4E_{\text{S}}, \\
 E_{\text{formation}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}} &= E_{\text{compound}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}} - E_{\text{pristine}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}} \\
 &\quad + E_{\text{Sb}} - E_{\text{Ga}}, \\
 E_{\text{formation}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1} &= E_{\text{compound}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1} - E_{\text{pristine}}^{\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}} \\
 &\quad + E_{\text{Se}} - E_{\text{Te}}.
 \end{aligned} \quad (1)$$

计算结果表明, 若以本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ 作为比较对象, Sn 和 S 共掺杂 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$ 的形成能最小 ($E_f = -3.52$ eV), 因此可以确定 Sn 和 S 分别占位在 Sb 和 Se 位置; Ga 占位在 Sb 位置后 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$) 其 $E_f = -0.09$ eV. 因此, Ga 占位在 Sb 晶格位置的可能性很大. 当 Te 占位在 Se 位置后 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$) 其 $E_f = 0.72$ eV. 这一占位从热力学角度稍有些不稳定, 但不能排除其可能性. 有研究表明, 若有元素占位在 Se 位置, 其形成能一般均为正值^[22]. 因此结合能量计算, 基本了解了 Ga 和 Te 的占位情况.

外加元素占位后, 对材料的能带结构会发生变化^[37]. 为此, 我们计算了不同掺杂后的能带结构及态密度, 本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ 的能带结构作为比较, 见图 3(a). 本征材料的带隙宽度约为 0.5 eV, 大于报道的带隙值 (0.13—0.35 eV)^[1–3,21,22]. 同时, 价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 也不在高对称点 Γ ^[21,38], 这与 Garcia 等^[21] 和 Do 与 Mahanti^[38] 计算的略有不同. 严格地说, Do 和 Mahanti^[38] 计算的 VBM 和 CBM 也不在高对称点 Γ , 但在 Γ 点有三重简并带, 而我们计算的只有两重带 (图 3(a)), 共掺杂 Sn 和 S 后才出现三重带, 见图 3(b). 此外, 在禁带区域还引进了一条杂质带. 在态密度中还可以看出, 杂质带主要来自于 Sn 和 S 的贡献. 这条杂质带在 Li 等^[19] 计算的 Cu_3SbSe_4 态密度中没有出现. 这些结构差异是否与建模计算时外加原子的不同占位有关, 值得进一步研究. 一般, 由于计算时采用了广义梯度近似 (GGA), 通常计算带隙总是小于实测值^[39]. 另外, 掺杂前后费米能级均已进入到价带, 价带顶的态密度主要来自于 Cu-Se 的轨道杂化贡献, 这与报道的一致^[21]. 在本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ 中掺杂 Ga 后, 在禁带附近的导带发生了分裂现象, 价带数量增多, 但均已简并 (见图 3(c)). 当 Te 占位在 Se 位置时, 价带数量增多, 带隙也有缩小趋势, 见图 3(d). 但与 Sn、S 的贡献相比, 来自于 Ga 和 Te 的态密度贡献很小. 因此, 掺杂 Ga_2Te_3 对能

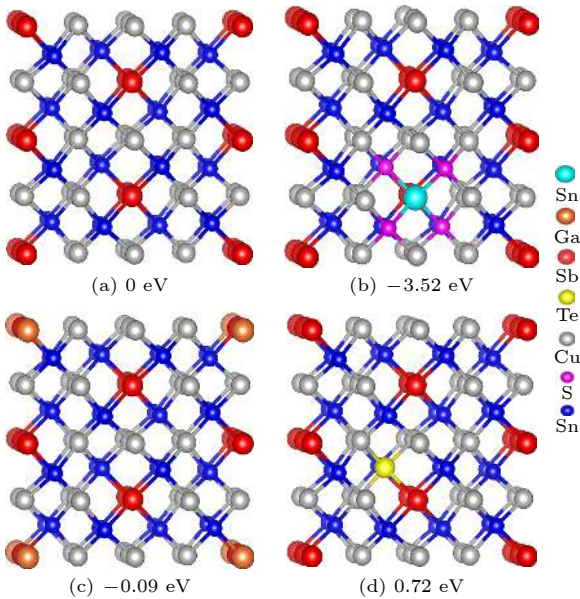


图 2 三种不同占位材料的计算形成能 (E_f) (a) 本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ ($E_f = 0$), 作为比较对象; (b) Sn 和 S 共掺杂的 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$; (c) Ga 占位在 Sb 位置 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$); (d) Te 占位在 Se 位置 ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$). E_f 值均是相对于本征 $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ 的形成能

Fig. 2. Formation energies (E_f) of three solid solutions with different element occupations. (a) Pristine $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$ ($E_f = 0$) for comparidon; (b) Sn and S co-doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$; (c) Ga residing at Sb site ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$); (d) Te residing at Se site ($\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$). The E_f values are their corresponding formation energies in comparison to that of the pristine structure.

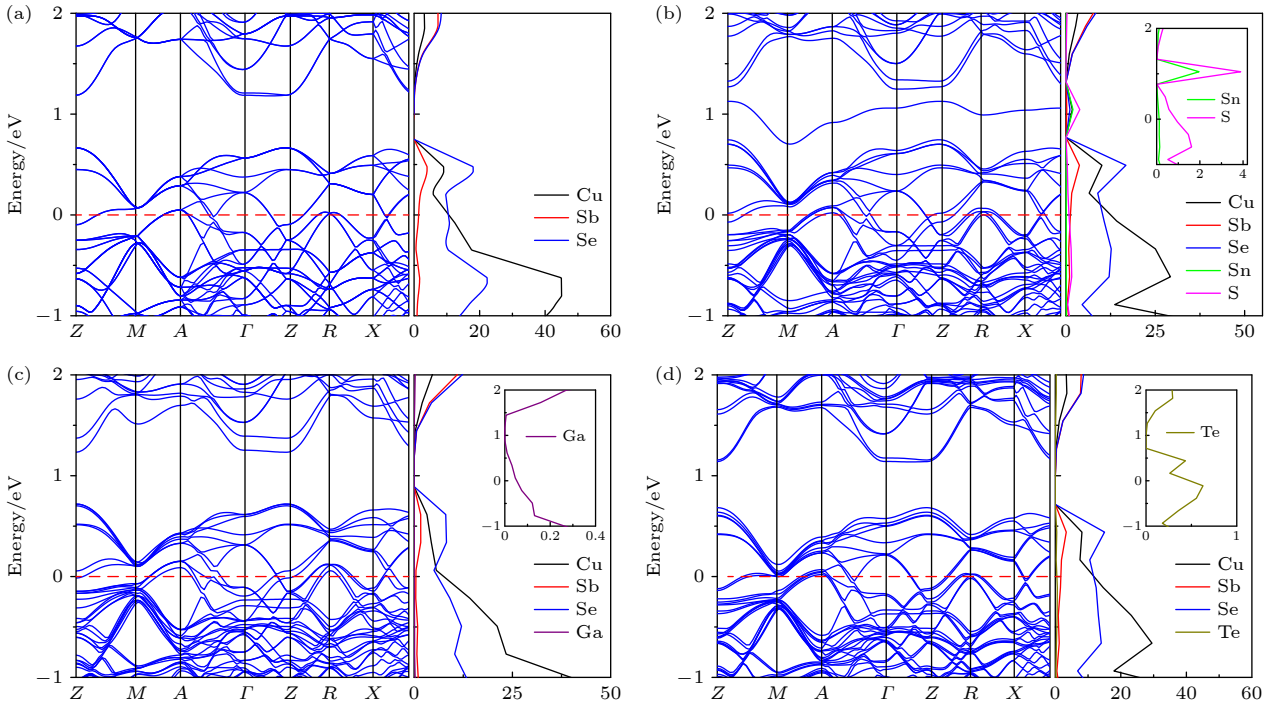


图 3 各种材料的能带结构与态密度 (DOS) (a) $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$; (b) Sn and S co-doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$; (c) Ga doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$; (d) Te doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$ compounds
 Fig. 3. Band structures and the density of the states (DOS) of different materials: (a) Pristine $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{32}$; (b) Sn and S co-doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Sn}_1\text{Se}_{28}\text{S}_4$; (c) Ga doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_7\text{Ga}_1\text{Se}_{32}$; (d) Te doped $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{Se}_{31}\text{Te}_1$ compounds.

带结构的改变作用不大. 通过上述分析, 可以得出结论, Sn 和 S 对能带结构有重大贡献. 掺杂 Sn 和 S 后出现的杂质带“缩小了禁带宽度”, 减小了载流子的热输运阻力, 因此大大提高了材料的载流子浓度. 杂质带的这种作用在许多材料中均有报道, 例 $\text{Tl-PbTe}^{[40]}$, $\text{Sn-}\beta\text{-As}_2\text{Se}_3^{[41]}$ 及 $\text{Cu}_{1.15}\text{In}_{2.29}\text{Te}_4^{[42]}$ 等. 但也有报道^[43], 在 TiO_2 中出现的杂质能带可以起作电子-空穴湮灭中心的作用, 从而降低了载流子浓度. 对于带隙宽度的作用也存在着不同的说法. 例, 在 p-型 PbTe/CdTe 材料中增大带隙宽度可以抑制少子的热输运, 改善热电性能^[44].

Te 和 Ga 两元素对能带结构影响不大, 但对晶体结构的影响值得研究. 为此, 计算了 Te 和 Ga 分别占位在 Se 和 Sb 后的多面体结构参数, 包括键长和键角, 具体数据见图 4. 当 Te 占位在 Se 位置后, 四面体 $[\text{SeCu}_3\text{Sb}]$ 键长明显变长. 在同一方位, Sb—Se (Cu—Se) 键长分别从 2.63 Å (2.42 Å) 增长到 2.79 Å (2.54 Å). 同时, 也因 Te 占位在 Se 位置, 两个 Cu—Se—Sb 的键角变小, 而两个 Cu—Se—Cu 的键角变大. 当 Ga 占位在 Sb 后, 四面体 $[\text{SbSe}_4]$ 的键长 Se—Sb 从 2.63 Å 缩短到同方位的 2.46 Å; 但键角变化不大. 以上变化说明, 掺杂

Ga 和 Te 后, 虽然对能带结构影响不大, 但对局部的点阵畸变非常明显, 因此对高温下的声子散射影响较大.

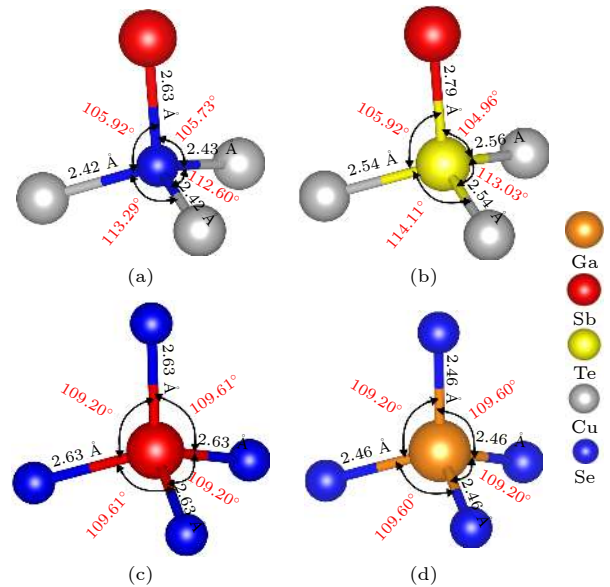


图 4 Te 和 Ga 分别占位在 Se 和 Sb 前后的多面体 $[\text{SeCu}_3\text{Sb}]$ 和 $[\text{SbSe}_4]$ 结构参数 (键长和键角)

Fig. 4. Structural parameters (bond lengths and angles) of the polyhedrons $[\text{SeCu}_3\text{Sb}]$ and $[\text{SbSe}_4]$ before and after residing of Te and Ga at Se and Sb sites respectively.

3.2 载流子输运及热电性能

为证实多组元掺杂对材料载流子浓度的贡献,多次测试了室温下 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$) 材料的 Hall 系数. 计算获得的载流子浓度 (n_{H}) 和迁移率 (μ) 见图 5. 其中图 5(a) 是载流子浓度 (n_{H}), 平均 n_{H} 值大约为 $10^{27}\sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$, 而本征 Cu_3SbSe_4 的 n_{H} 值为 $\sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ [25]. 虽然载流子浓度随 Ga_2Te_3 含量 (即 x 值) 增大呈下降趋势, 但均比本征 Cu_3SbSe_4 的 n_{H} 大 3—4 个数量级. 说明共掺杂 Sn 和 S 后引入的杂质能级对载流子输运起到了重要作用. 而掺杂 Ga 和 Te 则对载流子的浓度作用很小, 这与能带结构的变化相吻合. 材料的迁移率 (μ) 随 x 值增大呈增大趋势, 见图 5(b). 其原因是载流子浓度降低导致载流子之间的散射下降. 另外, 同一种材料的 n_{H} 和 μ 值比较分散, 可能与截取材料的致密度有关.

图 6 是 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.015$) 材料的热电性能与温度的关系, 本征 Cu_3SbSe_4 的热电性能作为比较 [25]. Seebeck 系数 (α) 与温度的关系见图 6(a). α 值均为正值, 说明材料是 p-型半导体. 多组元掺杂后, 材料的 α 值明显低于本征 Cu_3SbSe_4 的值. 但随 Ga_2Te_3 含量 (即 x 值) 变化, α 值变化不明显, 这与掺杂 Ga 或 Te 对能带结构不敏感相吻合. 但多元素掺杂后 α 值均随温度升高而增大, 这与本征材料的变化趋势相反, 说明掺杂后材料的导电机理发生了根本性的改变. 电导率 (σ) 的变化正好相反, 多组元掺杂后电导率大幅增大, 且随温度升高而下降, 见图 6(b),

呈现出金属特征行为. 这是由于引进了杂质带, 载流子浓度获得了大幅度的提高之故. 图 6(c) 是功率因子 (PF) 与温度的关系. 材料的 PF 值随温度升高而增大. 当温度达到 691 K 时材料 $x = 0.015$ 的 PF 值为 $13.0 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 大约是本征 Cu_3SbSe_4 的 2.5 倍.

虽然多组元掺杂后材料的电学性能获得了巨大的改善, 但总热导率 (κ) 比本征材料有所提高, 见图 6(d). 在 691 K 时, $x = 0.015$ 的材料其 κ 值为 $1.41 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 而本征材料的 κ 值为 $1.28 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (607 K). 晶格热导率 (κ_{L}) 与总热导率的成份依赖关系明显不同, 见图 6(e). 随 Ga_2Te_3 含量的增大, κ_{L} 值降低. 本征材料的最低 κ_{L} 值可达 $1.23 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (691 K), 而 $x = 0.015$ 的材料其 κ_{L} 值只有 $0.81 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. 由于晶格热导率 (κ_{L}) 的降低, 所以抑制了总热导率的大幅度上升.

结合上述三参数 (α, σ, κ) 值, 我得到了热电优值 (ZT), 见图 6(f). 随 Ga_2Te_3 含量的增大, ZT 值呈上升趋势. $x = 0.015$ 的材料在 691 K 时达到最大值 0.64, 大约是本征 Cu_3SbSe_4 的 2.6 倍.

虽然这一材料的性能与目前报道的同类材料相比并不是太高 [2,13,19], 但材料性能的提升原因已经基本阐明. 热电性能提升主要由于能带结构的改变, 使得功率因子提升了 2.5 倍. 但添加 Ga_2Te_3 的作用与原先的设想有些差异. 通过 Ga 和 Te 的固溶并没有大幅改变能带结构和态密度, 但改变了晶胞结构参数 (包括四方晶晶体形变参数 η 和点阵扭曲系数 (ψ)). 前者随 x 值成增大趋势 (见图 1(c)), 因此对声子散射程度减弱 [45–47]; 后者在 $x = 0.015$

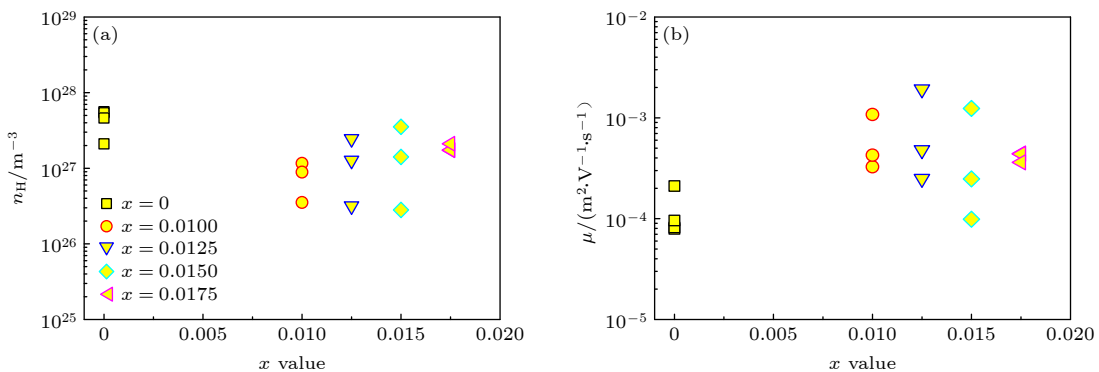


图 5 (a) 在室温下 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$) 材料的霍尔载流子浓度 (n_{H}) 与 Ga_2Te_3 含量 (x 值) 的关系; (b) 在室温下迁移率 (μ) 与 Ga_2Te_3 含量 (x 值) 的关系

Fig. 5. (a) Hall carrier concentration (n_{H}) as a function of Ga_2Te_3 content (x value) at room temperature (RT) for $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0\sim 0.0175$); (b) mobility (μ) as a function of Ga_2Te_3 content (x value) at RT.

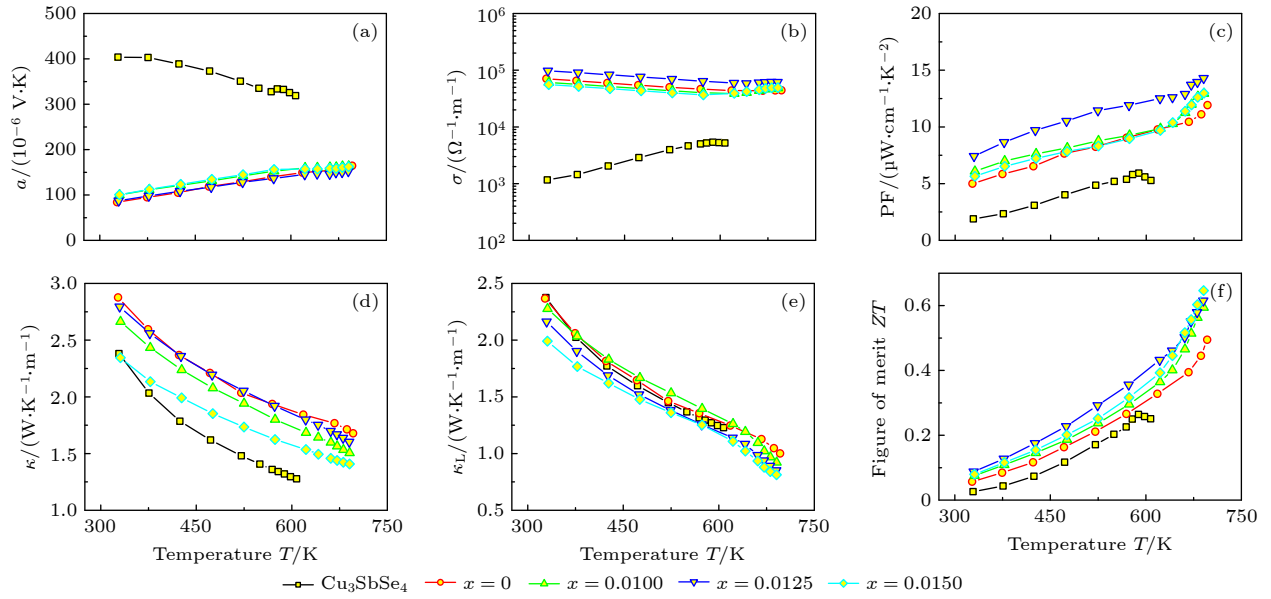


图 6 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.01-0.015$) 材料的热电性能与温度的关系, 本征 Cu_3SbSe_4 的性能作为比较 (a) Seebeck 系数 (α) 与温度的关系; (b) 电导率 (σ) 与温度的关系; (c) 功率因子 (PF) 与温度的关系; (d) 总热导率 (κ) 与温度的关系; (e) 晶格热导率 (κ_L) 与温度的关系; (f) 热电优值 (ZT) 与温度的关系

Fig. 6. TE performance of $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0.01-0.015$) as a function of temperature, and the TE performance of pristine Cu_3SbSe_4 is provided for comparison: (a) Seebeck coefficients as a function of temperature; (b) electrical conductivities as a function of temperature; (c) power factor (PF) as a function of temperature; (d) total thermal conductivities (κ) as a function of temperature; (e) lattice part (κ_L) as a function of temperature; (f) TE figure of merit (ZT) as a function of temperature.

时达到最大值 (见图 1(d)), 因而对高频声子散射最大. 综合两方面的晶体结构因素, 可以解释为何在高温下 $x = 0.015$ 的材料晶格热导率最低的原因. 同时也说明, 添加 Ga_2Te_3 后, 材料晶格热导率获得了较大幅度的降低, 从而有效地抑制了总热导率的提高. 因此, 本次工作还是比较清晰地阐明了热电性能提升的结构因素.

4 结论

在 Cu_3SbSe_4 中分别掺杂 Sn 和 S, 然后再掺杂 Ga_2Te_3 制备出多组元掺杂的 $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_{3.6}\text{S}_{0.4})(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ ($x = 0-0.0175$) 固溶体, 并研究了其能带和晶体结构对电学和热学性能的影响. 研究得出, 掺杂 Sn 和 S 后, 禁带区域萌生出杂质带, 极大地提高了载流子浓度和电学性能. 而掺杂 Te 和 Ga 后, 对能带结构影响不大, 但对局部的点阵结构参数影响严重, 具体表现为键长和键角的明显改变, 因此极大地增大了高温下的声子散射、有效地抑制了总热导率的升高. 最终在 691 K 时, 最高热电优值从本征 Cu_3SbSe_4 的 0.26 提升到 0.64. 本次工作比较清晰地阐明了热电性能提升的结构因素.

参考文献

- [1] Wei T, Wang H, Gibbs Z, Wu C, Snyder G J, Li J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13527
- [2] Zhang D, Yang J Y, Jiang Q H, Zhou Z W, Li X, Xin J W, Basit A, Ren Y Y, He X, Chu W J, Hou J D 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 28558
- [3] Chen L N, Liu Y F, Zhang J Y, Yang J, Xing J J, Luo J, Zhang W Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 167201 (in Chinese) [陈 萝娜, 刘叶烽, 张继业, 杨炯, 邢娟娟, 骆军, 张文清 2017 物理学报 **66** 167201]
- [4] Zhao D G, Wu D, Bo L 2017 *Energies* **10** 1524
- [5] Chang C H, Chen C L, Chiu W T, Chen Y Y 2017 *Mater. Lett.* **186** 227
- [6] Zhang D, Yang J Y, Jiang Q H, Fu L W, Xiao Y, Luo Y B, Zhou Z W 2016 *Mater. Des.* **98** 150
- [7] Li Y Y, Qin X Y, Li D, Li X Y, Liu Y F, Zhang J, Song C J, Xin H X 2015 *RSC Adv.* **5** 31399
- [8] Yang C Y, Huang F Q, Wu L M, Xu K 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 295404
- [9] Wang B Y, Zheng S Q, Wang Q, Li Z L, Li J, Zhang Z P, Wu Y, Zhu B S, Wang S Y, Chen Y X, Chen L Q, Chen Z G 2019 *Mater. Res. Bull.* **113** 38
- [10] Prasad K S, Rao A 2019 *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **30** 16596
- [11] Wang B Y, Wang Y L, Zheng S Q, Liu S C, Li J, Chang S Y, An T, Sun W L, Chen Y X 2019 *J. Alloys Compd.* **806** 676
- [12] Skoug E J, Cain J D, Morelli D T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261911
- [13] Zhang D, Yang J Y, Bai H C, Luo Y B, Wang B, Hou S H, Li Z L, Wang S F 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 17648
- [14] Wang B Y, Zheng S Q, Chen Y X, Wu Y, Li J, Ji Z, Mu Y

- N, Wei Z B, Liang Q, Liang J X 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10336
- [15] Li J M, Li D, Song C J, Wang L, Xin H X, Zhang J, Qin X Y 2019 *Intermetallics* **109** 68
- [16] Zhou T, Wang L J, Zheng S Q, Hong M, Fang T, Bai P P, Chang S Y, Cui W L, Shi X L, Zhao H Z, Chen Z G 2018 *Nano Energy* **49** 221
- [17] Wang B Y, Zheng S Q, Wang Q, Li Z L, Li J, Zhang Z P, Wu Y, Zhu B S, Wang S Y, Chen Y X, Chen L Q, Chen Z G 2020 *Nano Energy* **71** 104658
- [18] Li D, Li R, Qin X Y, Zhang J, Song C J, Wang L, Xin H X 2013 *CrystEngComm* **15** 7166
- [19] Li D, Ming H W, Li J M, Jabbar B, Xu W, Zhang J, Qin X Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 3886
- [20] Xie D D, Zhang B, Zhang A J, Chen Y J, Yan Y C, Yang H Q, Wang G W, Wang G Y, Han H D, Han G, Lu X, Zhou X Y 2018 *Nanoscale* **10** 14546
- [21] Garcia G, Palacios P, Cabot A, Wahnou P 2018 *Inorg. Chem.* **57** 7321
- [22] Do D T, Mahanti D 2015 *J. Alloys Compd.* **625** 346
- [23] Skoug E J, Cain J D, Morelli D T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 181905
- [24] Morelli D T, Slack G A 2006 *High Thermal Conductivity Materials* (New York: Springer) p37
- [25] Min L, Ying P Z, Li X, Cui J L 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 075304
- [26] Kurosaki K, Matsumoto H, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Ishimaru M, Hirotsu Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012101
- [27] Shen J W, Zhang X Y, Lin S Q, Li J, Chen Z W, Li W, Pei Y Z 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 15464
- [28] Guymont M, Tomas A, Guittard M 1992 *Philos. Mag. A* **66** 133
- [29] Kim H, Gibbs Z M, Tang Y, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [30] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [32] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [33] Pulay P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 393
- [34] Zeier W G, Pei Y Z, Pomrehn G, Day T, Heinz N, Heinrich C P, Snyder G J, Tremel W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 726
- [35] Zhao L L, Lin N M, Han Z K, Li X, Wang H Y, Cui J L 2019 *Adv. Electron. Mater* **5** 1900485
- [36] Moreno E, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Delgado G E, Contreras J E, Mora A E, Briceño J M, Godoy R A, Fernandez J L, Henao J A, Macías M A 2009 *J. Alloys Compd.* **486** 212
- [37] Cui J L, He T T, Han Z K, Liu X L, Du Z L 2018 *Sci. Rep.* **8** 8202
- [38] Do D T, Mahanti S D 2014 *J. Phys. Chem. Solids* **75** 477
- [39] Han M K, Hoang K, Kong H J, Peionek R, Uher C, Paraskevopoulos K M, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2008 *Chem. Mater.* **20** 3512
- [40] Heremans J P, Wiendlocha B, Chamoire A M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5510
- [41] Wiendlocha B, Vaney J B, Candolfi C, Dauscher A, Lenoir B, Tobola J 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 12948
- [42] Li M, Luo Y, Cai G M, Li X, Li X Y, Han Z K, Lin X Y, Sarker D, Cui J L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2360
- [43] Zhang L, Zheng Q, Xie Y, Lan Z, Prezhdo O V, Saidi W A, Zhao J 2018 *Nano Lett.* **18** 1592
- [44] Pei Y Z, Wang H, Snyder G J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [45] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1882
- [46] Wu W, Li Y, Du Z, Meng Q, Sun Z, Ren W, Cui J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 011905
- [47] Jaffe J E, Zunger A 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5822

Polycomponent doping improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 -based solid solutions*

Wang Mo-Fan ¹⁾²⁾ Ying Peng-Zhan ^{1)†} Li Xie ²⁾ Cui Jiao-Lin ^{2)‡}

1) (*School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*)

2) (*School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China*)

(Received 9 December 2020; revised manuscript received 24 December 2020)

Abstract

Cu_3SbSe_4 , one of the ternary p-type semiconductor materials with chalcopyrite structure, has aroused much interest in thermoelectrics due to its inherent large effective mass and narrow bandgap. Therefore, many researches have been done, which cover the single and/or multi-element doping to manipulate its band structure and introduce the point defects. Although great achievements have been made in recent years, the mechanism in Cu_3SbSe_4 with respect to the phonon and electronic transport properties needs further investigating.

In this work, first, Sn and S are co-doped into Cu_3SbSe_4 and then the resulting compound is alloyed with Ga_2Te_3 , to improve its TE performance and understand the mechanism by calculating the band structure and crystal structure. The calculation of band structure reveals that an impurity band is created within the bandgap after co-doping Sn and S due to their contributions to the density of the states (DOS), which is directly responsible for the significant improvement in carrier concentration (n_{H}) and electrical property. Therefore, the power factor (PF) is enhanced from 0.52×10^{-3} to $1.3 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

Although the effect associated with the Ga (Te) residing at Sb (Se) sites on the band structure is limited due to the fact that both the single Ga- and single Te-doped band structure remain almost unchanged, the structural parameters (bond lengths and angles) of the polyhedrons $[\text{SeCu}_3\text{Sb}]$ and $[\text{SbSe}_4]$ before and after Te and Ga residing at Se and Sb sites respectively change remarkably. This yields the significant distortion of local lattice structure on an atomic scale. Therefore, the phonon scattering is enhanced and the lattice thermal conductivity (κ_{L}) decreases from 1.23 to 0.81 $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ at 691 K. The reduction in κ_{L} prevents the total thermal conductivity (κ) from being enhanced rapidly. As a consequence, the highest ZT value of 0.64 is attained, which is much higher than that of the pristine Cu_3SbSe_4 ($Z\text{T} = 0.26$). In addition, we not only present a synergistic strategy to separately optimize the phonon and electronic properties, but also fully elaborate its mechanism and better understand that this strategy is an effective way to improve the TE performance of the Cu_3SbSe_4 -based solid solutions.

Keywords: thermoelectric performance, band structure, Cu_3SbSe_4 , thermal conductivity, crystal structure

PACS: 73.50.Lw, 61.50.-f, 61.82.Bg, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.70.20202094

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671109).

† Corresponding author. E-mail: ypz3889@cumt.edu.cn

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