



黄铜矿 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$ 热电输运性质的优化

黄露露 张建 孔源 李地 辛红星 秦晓英

Optimization of thermoelectric transport performance of nickel-doped  $\text{CuGaTe}_2$

Huang Lu-Lu Zhang Jian Kong Yuan Li Di Xin Hong-Xing Qin Xiao-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211165

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211165>

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

PbTe基热电接头界面性能

Interface performance of PbTe-based thermoelectric joints

物理学报. 2020, 69(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201080>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

$\text{Cu}_{1.8x}\text{Sb}_x\text{S}$ 热电材料的相结构与电热输运性能

Phase structure and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_{1.8x}\text{Sb}_x\text{S}$  thermoelectric material

物理学报. 2021, 70(12): 128401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201852>

Mn-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials

物理学报. 2021, 70(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

氧化铜/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{poly}(3,4\text{-ethylenedioxythiophene})$  composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

具有本征低晶格热导率的硫化银快离子导体的热电性能

Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity

物理学报. 2019, 68(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190073>

专题: 热电材料及应用物理

黄铜矿  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  热电输运性质的优化\*黄露露<sup>1)2)3)</sup> 张建<sup>1)†</sup> 孔源<sup>4)</sup> 李地<sup>1)</sup> 辛红星<sup>1)</sup> 秦晓英<sup>1)‡</sup>

1) (中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 能源材料与器件制造研究部, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 合肥 230026)

3) (首尔大学化学与生物工程学院, 首尔 08826)

4) (中国科学技术大学化学物理系, 合肥物质科学微尺度国家实验室, 量子信息与量子物理协同创新中心, 合肥 230026)

(2021年6月21日收到; 2021年9月9日收到修改稿)

热电材料是一种可实现热能和电能之间直接转换的新型功能材料, 因用途广泛而受到大量的关注. 但是当今热电转换效率较低, 限制了热电器件的大范围应用, 而热电转换效率主要局限于材料的热电性能. 本文选取了一种黄铜矿结构的化合物  $\text{CuGaTe}_2$  作为研究对象, 利用真空熔炼法合成了一系列磁性元素 Ni 掺杂的样品  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0-0.75\%$ ), 并探究了其热、电输运性能的变化规律. 研究表明, Ni 原子可以有效地替代该材料的 Cu 原子并引起载流子浓度的略微下降和迁移率的提升. 同时, 掺杂 Ni 后样品的 Seebeck 系数显著提高. 一方面, Seebeck 系数的提升是由于样品载流子浓度的下降; 另一方面, 掺杂后费米能级附近态密度的有效提升是 Seebeck 系数明显增强的主要原因. 其次, Ni 掺杂引起点缺陷散射的增强有效地降低了材料的热导率, 其晶格热导率最小值比基体下降了约 30%. 最终, 在 873 K 下, 在  $\text{Cu}_{0.095}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  样品中获得了最大  $ZT$  值, 约为 1.26, 比基体  $\text{CuGaTe}_2$  的  $ZT$  值增大了约 56%. 本文的工作表明, 在 Cu 位掺杂磁性元素 Ni 是提升  $\text{CuGaTe}_2$  体系材料热电性能的有效手段之一.

关键词: 热电材料,  $\text{CuGaTe}_2$ , 态密度,  $ZT$ , 热电优值

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.70.20211165

## 1 引言

当今, 日益剧增的能源需求使得全球性能源危机问题不得不引起重视, 且环境污染问题也由于传统化石能源的使用 (煤炭、石油、天然气等) 变得越来越严重<sup>[1]</sup>. 热电材料在这一背景下迅速吸引了很多研究人员的兴趣, 成为极具吸引力的新型清洁能源材料之一<sup>[2-5]</sup>. 它可以凭借其载流子和声子的定向输运来实现从废热中收集电能, 同时, 也能可逆地将电能转换为热能<sup>[6,7]</sup>.

通常, 人们用无量纲的  $ZT$  值来衡量热电材料

性能的优劣, 可以表示为<sup>[8]</sup>

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_c + \kappa_L}, \quad (1)$$

其中  $S$  是 Seebeck 系数,  $T$  是绝对温度,  $\rho$  是电阻率,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率,  $\kappa_c$  是载流子热导率,  $\kappa_L$  是晶格热导率. 另外, 人们也用功率因子  $PF (= S^2/\rho)$  来定义热电材料的电学输运性质. 根据  $ZT$  值的公式可以发现, 提升样品热电性能 ( $ZT$  值) 的方式有很多种. 例如, 可以通过优化载流子浓度或优化载流子迁移率增强样品的电导率; 可以通过能带展平、能带简并、能量过滤效应和能级共振等手段提升样品的 Seebeck 系数; 也可以通过多尺度声子散

\* 安徽省自然科学基金 (批准号: 2008085MA18) 和国家自然科学基金 (批准号: 51972307) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangjian@issp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xyqin@issp.ac.cn

射、寻找本征低热导材料等手段抑制材料的晶格热导率等手段优化材料的热电性能。

近些年来,在众多热电材料体系中,类金刚石结构化合物热电材料由于其稳定的四面体结构及优良的热电性能受到了广泛的关注.它们是由 II-VI 二元闪锌矿 (ZnSe) 结构衍生而来,逐渐发展出复杂的 I-III-VI<sub>2</sub>, II-IV-V<sub>2</sub>, II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub>, I<sub>3</sub>-V-VI<sub>4</sub> 三元化合物以及 I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> 四元化合物<sup>[9]</sup>. 先前的大部分研究表明,性能优异的热电材料通常具有较小的带隙<sup>[10,11]</sup>,然而大多数类金刚石化合物的带隙都比较大(通常大于 1 eV),因此早年关于该热电材料体系的研究很少.直到 2009 年,Shi 等<sup>[12]</sup>报道了掺杂 In 元素的 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 类金刚石结构化合物在 850 K 时的  $ZT$  值为 0.95. 这一令人兴奋的发现再次引起了人们对类金刚石结构热电材料的兴趣,它为在宽带隙半导体中寻找高性能的热电材料提供了新的方向.从那时起,相关研究人员对各种三元和四元类金刚石化合物进行了系统的探索,并报道出很多具有优异热电性能(较高  $ZT$  值)的系列材料<sup>[12-22]</sup>.

例如, Parker 和 Singh<sup>[23]</sup> 以及 Wu 等<sup>[24]</sup> 以理论计算形式预测了 AgGaTe<sub>2</sub> 材料的热电性能,由于其在 900 K 附近较高的热电势而使得其  $ZT$  值可达到 1.19, 甚至更高; Kosuga 团队<sup>[25]</sup> 也研究了 CuInTe<sub>2</sub> 体系的热电性能,合成了  $ZT = 0.54$  (710 K) 的样品; Yusufu 等<sup>[26]</sup> 实验研究发现, Ag<sub>0.95</sub>GaTe<sub>2</sub> 材料的  $ZT$  值在 850 K 时达到 0.77. 至于 CuGaTe<sub>2</sub> 材料,早在 1997 年, Kuhn 等<sup>[27]</sup> 就研究了 CuGaTe<sub>2</sub> 材料在低温区的热电性质,其在研究温区内表现出较高的热导率, CuInTe<sub>2</sub>, CuGaTe<sub>2</sub> 和 CuIn<sub>0.64</sub>Ga<sub>0.36</sub>Te<sub>2</sub> 的单晶样品热导率在 360 K 左右分别为 3.11, 3.22 和 5.09 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 在 80 K 左右时更是高达 6.03, 6.90, 8.73 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 因而获得的  $ZT$  值仅为 0.08, 0.04, 0.06, 由于其较低的  $ZT$  值该材料体系没有引起人们广泛的关注,也没有更多的后续研究.直到 2012 年, Plirdpring 等<sup>[20]</sup> 研究发现, CuGaTe<sub>2</sub> 材料在中高温区域有着优异的热电性能,其  $ZT$  值在 950 K 时达到 1.4 左右,这才使得该体系热电材料备受关注.

CuGaTe<sub>2</sub> 是带隙宽度约为 1.2 eV 的 p 型半导体,属于 *I-42d* 空间群. 近几年,对于该体系热电材料有很多相关报道,比如有研究报道了 300—610 K 温度范围内少量 Ag 掺杂对 CuGaTe<sub>2</sub> 热电

性能的影响,发现在 590 K 时其  $ZT$  值达到 0.31, 比相应的基体 CuGaTe<sub>2</sub> 提升约 82%<sup>[28]</sup>; 另外, Cui 等<sup>[29]</sup> 研究了 Cu<sub>1-x</sub>GaSb<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> 化合物,结果发现掺杂原子 Sb 主要占据晶胞中 Te 原子的位置,而不是 Cu 原子的位置; Shen 等<sup>[30]</sup> 在 CuGaTe<sub>2</sub> 材料中引入 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 以设计空位的方式降低材料的晶格热导率,最终材料的平均  $ZT$  值约提升了 75%; Ahmed 等<sup>[31]</sup> 在报道中指出,在 Ga 位引入磁性元素 Mn 掺杂后载流子浓度增加,最终 CuGa<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>Te<sub>2</sub> 样品在 870 K 下的最大  $ZT$  值为 0.83.

然而,当前还鲜有关于在 CuGaTe<sub>2</sub> 中 Cu 位掺杂磁性元素的研究. 本文探索了磁性元素 Ni 替代 Cu 位对其热电性能的影响. 用真空熔炼法合成了一系列 Ni 掺杂的 Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品,结果表明, Ni 原子可以有效地替代晶格中的 Cu 原子并引起材料载流子浓度的略微下降. 同时,掺杂 Ni 后样品的 Seebeck 系数显著提高,并且 Ni 掺杂引起的点缺陷散射有效地降低了材料的热导率. 最终,在 873 K 下, Cu<sub>0.095</sub>Ni<sub>0.005</sub>GaTe<sub>2</sub> 的最大  $ZT$  值为 1.26, 比基体 CuGaTe<sub>2</sub> 的  $ZT$  值增大了约 56%. 本文的工作表明,在 Cu 位掺杂磁性元素 Ni 是提升 CuGaTe<sub>2</sub> 体系材料热电性能的有效手段之一.

## 2 实验及测试

Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的制备: 将 Cu 粉 (99.999%, 国药), Ni 粉 (99.9%, Alfa Aesar), Ga 粒 (99.999%, 国药) 以及 Te 锭 (99.99%, Alfa Aesar) 按比例称量,装入石英管中并抽真空、密封;以 3 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率加热到 1273 K,保温 12 h,然后以 3 K·min<sup>-1</sup> 的缓慢降温;将得到的铸锭在研钵中碾碎后,放入玛瑙罐中震动球磨 60 min,使其充分破碎以得到较细且相对均匀的粉末;然后将以上这些粉末依次装入内径为 13 mm 的碳化钨模具中,在 723 K 的温度下真空热压烧结 1 h (压力为 250 MPa),得到致密的圆片状块体. 最终将圆片切割成长条 (2 mm × 3 mm × 10 mm) 和圆片 (直径为 8 mm) 分别用来测试材料的电学性能和热学性能.

在室温下,利用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Philips X'Pert PRO) 对热压烧结后的样品进行物相分析,选用的是 Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ),

测试电压 40 kV, 电流 400 mA, 测试角度为  $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , 步长  $2\theta$  为  $0.008^\circ$ , 样品的结构精修是利用 GSAS II 软件对 XRD 的结果进行全谱拟合得到的. 样品的密度采用阿基米德原理测得, 比热系数  $C_p$  采用 Dulong-Petit 公式计算得到. 电学性能 (电导率、Seebeck 系数) 由商用热电性能测试系统 (ZEM-3(M10), ULVAC-RIKO) 测得, 测试原理为四探针法, 测试需要氦气作为保护气且保持负压状态. 室温载流子浓度和迁移率使用 CVM-200 霍尔效应测量系统测得, 扫描磁场为  $\pm 3.0$  T. 紫外吸收光电子能谱 (UPS) 仪器型号为 PHI 5000 Versa Probe II, 测试时的光源为单色 He I 光源 (21.2 eV). 热扩散系数使用 NETZSCH LFA-457 激光热导仪测得.

文中所有密度泛函理论 (DFT)<sup>[32,33]</sup> 的计算均使用 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 5.4 代码<sup>[34]</sup>. 对于 Ni 元素掺杂的模型, 先建立  $2 \times 2 \times 2$  的超胞, 然后将其中的一个 Cu 原子被 Ni 原子取代. 在模拟过程中, Cu, Ni, Ga 和 Te 的价电子数分别为 11, 10, 13 和 6. 以上两个体系的布里渊区均使用 Monkhorst-Pack 网格采样,  $5 \times 5 \times 3$  和  $2 \times 2 \times 1$  的  $k$  点设置分别用于单胞和超胞的结构优化. 为了更好地描述电子结构, 在自洽场 (SCF) 计算中引入了 MBJ 校正, 以获得更准确的带隙和态密度 (DOS). 对于单胞, 力和能量收敛标准设置为  $0.0001$  eV/Å 和  $10^{-7}$  eV, 而对于超胞则设置为  $0.01$  eV/Å 和  $10^{-5}$  eV. 文中采用 DFT-D3 (BJ)<sup>[35,36]</sup> 方法来考虑范德瓦耳斯修正.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 物相分析

图 1(a) 给出了室温下  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的 XRD 衍射图, 可以看出, 几乎所有样品的衍射峰均与  $\text{CuGaTe}_2$  四面体的标准卡片 (PDF#065-2746) 对应, 这表明本文合成的样品中几乎没有产生杂质相. 另外, 图 1(a) 的右上角插图中放大了所有样品的最强衍射峰 (112), 可以看出, 随着 Ni 元素含量  $x$  的增加, 所有衍射峰都逐渐向低角度偏移, 这意味着 Ni 掺杂后导致晶胞逐渐膨胀.

为了详细确定  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  样品晶格参数的变化, 利用 GSAS II 的 Rietveld 精修法对所有样品的 XRD 的结果进行全谱拟合, 图 1(b) 所示的

是  $x = 0.5\%$  样品的精修结果. 其中, XRD 的实验数据标记为黑圈 ( $Y_{\text{obs}}$ ), 根据晶体结构计算出的 XRD 图谱标记为红线 ( $Y_{\text{cal}}$ ), 实验数据和计算值之间的差异标记为蓝线 ( $Y_{\text{dif}}$ ), 另外, 垂直的绿色短线表示纯相  $\text{CuGaTe}_2$  的衍射峰位. 可以看出, 差值蓝线几乎在整个衍射角度范围内保持水平, 并且样品的精修误差  $R_w$  在 10% 以下, 这些都意味着本文精修的结果是合理的.

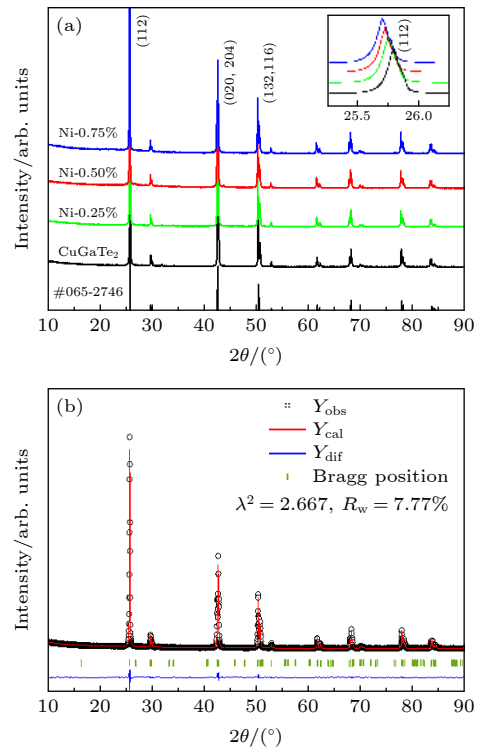


图 1 (a)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品室温下的 XRD 图谱, 其中, 在右上角附注 (112) 衍射峰的放大图; (b)  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  样品的 XRD 数据结构精修图,  $\lambda^2$  和  $R_w$  为精修的误差参数

Fig. 1. (a) XRD results of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) samples at room temperature, and the enlarged view of (112) diffraction peak is attached in the upper right corner; (b) results of refined XRD for  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  sample,  $\lambda^2$  and  $R_w$  are the refined error parameters.

精修出的样品晶胞参数如图 2 所示, 发现掺杂 Ni 元素后主相的晶胞是逐渐膨胀的, 当 Ni 元素掺杂量  $x = 0, 0.25\%, 0.50\%$  和  $0.75\%$  时晶胞参数  $a$  分别为  $6.024(3), 6.024(8), 6.025(3)$  和  $6.027(3)$  Å; 晶胞参数  $c$  分别为  $11.941(3), 11.941(6), 11.941(9)$  和  $11.946(5)$  Å. 晶胞的膨胀是由  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径 ( $r_{\text{Ni}} = 0.069$  nm) 大于  $\text{Cu}^+$  的离子半径 ( $r_{\text{Cu}} = 0.060$  nm) 导致的, 这也从一定程度上说明了我们将 Ni 掺进了 Cu 的位置.

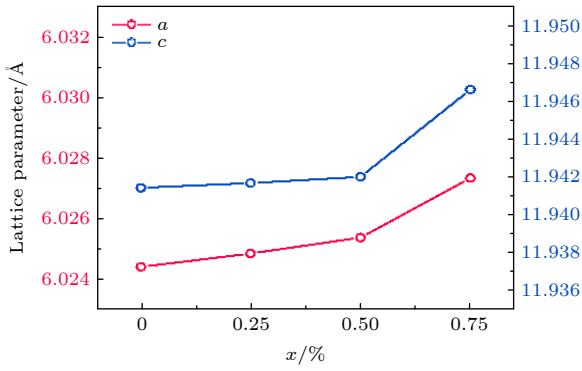


图 2  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品晶格参数随 Ni 含量  $x$  的变化

Fig. 2. Lattice parameters of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) samples.

### 3.2 电学性能分析

图 3(a) 给出所有样品的电导率随温度的变化关系. 对于基体而言, 其电率先随温度升高而增加, 然后在较高温度时出现了下降的趋势, 在特定温度 ( $T_s$ ) 处出现一个最高峰值. 这种异常的电荷传输行为在其他类金刚石结构化合物中也有被观

察到 (如  $\text{CuInTe}_2$  和  $\text{AgGaTe}_2$ )<sup>[37]</sup>, 是由于材料中存在受主能级的缘故. 通常, 在低温下受主能级为空, 其电子输运性质表现为简并半导体的性质; 但由于受主能级与价带之间的能量差较小, 随着温度的升高, 会有一部分电子受到激发被受主能级激俘获, 进而使材料中的空穴浓度急速增加; 当受主能级所有可占据位置都被激发的电子占满后, 随着温度升高, 样品的载流子浓度几乎不再上升, 此时载流子的迁移率在电输运性质中占主导地位, 即电导率随着温度的升高而降低是因为被激发的电子在受主能级中相互散射造成迁移率的损失. 但值得注意的是, 随着 Ni 含量的增加,  $T_s$  并没有发生很明显的变化, 这可能是由 Ni 掺杂前后样品受主能级的位置没有发生明显变化导致的.

同时, 根据图 3(a) 可以发现, 掺杂 Ni 前后样品的电导率并没有很大的变化, 尤其是约 623 K 之前数值几乎没有差别. 图 3(b) 是所有样品室温下的载流子浓度  $p$  和迁移率  $\mu$  随 Ni 含量  $x$  的变化, 可以看出, 掺杂 Ni 后样品的载流子浓度有所下降,

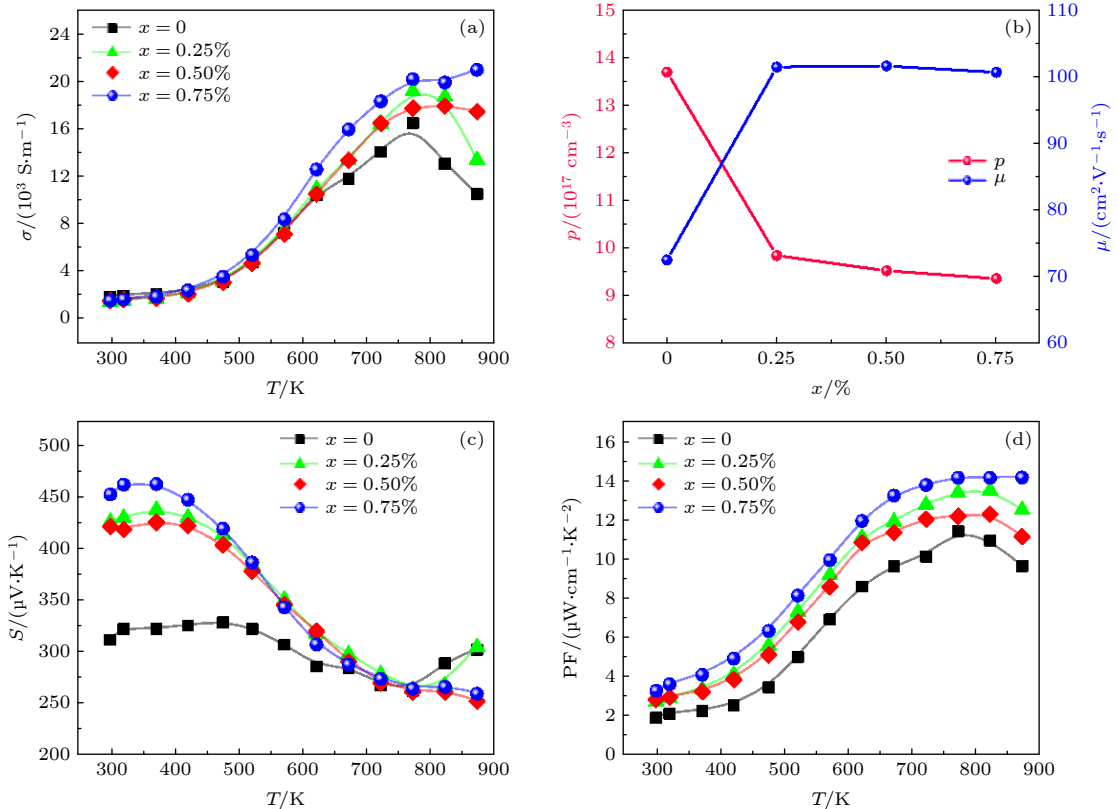


图 3  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的 (a) 电导率随温度的变化, (b) 室温下载流子浓度和迁移率, (c) Seebeck 系数和 (d) 功率因子随温度的变化

Fig. 3. Electrical properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) samples: (a) Dependence of electrical conductivity with temperature; (b) carrier concentration and carrier mobility at room temperature; dependence of (c) Seebeck coefficient and (d) power factor with temperature.

但迁移率却出现了上升的现象. 根据电导率的公式  $\sigma = ep\mu$ , 即可发现掺杂前后样品电导率变化不明显是由载流子浓度和迁移率相反的变化导致的.

图 3(c) 是样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系, 数据表明, 所有样品的 Seebeck 系数都是先随温度升高而降低, 然后在高温范围 ( $T > T_s$ ) 随温度的增加略微上升, 这与前文中电导率对温度的依赖性几乎一致. 但值得注意的是, 掺杂 Ni 元素后, 样品的 Seebeck 系数出现了明显上升. 例如, 室温下基体样品  $\text{CuGaTe}_2$  的 Seebeck 系数为  $311 \mu\text{V/K}$ , 而当  $x = 0.25\%$ ,  $0.50\%$  和  $0.75\%$  时, 其 Seebeck 系数分别为  $426$ ,  $421$  和  $453 \mu\text{V/K}$ . 通常, 对于简并半导体或金属材料, 根据 Mott 公式可以将 Seebeck 系数定义为<sup>[38]</sup>

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

其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度,  $e$  为电荷数,  $h$  是普朗克常数,  $m_d^*$  是态密度有效质量. 通过 (2) 式可以看出, 样品的 Seebeck 系数几乎和其载流子浓度呈反比, 这与我们测得的数据是相符合的.

但 Seebeck 系数的大幅上升引起了我们的注意, 根据 (2) 式, 可以发现 Seebeck 系数和态密度也是成正比的, 可以用下列公式表示:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F}, \quad (3)$$

$$g(E) = \frac{8\pi(m_d^*)^{3/2} \sqrt{2E}}{h^3}, \quad (4)$$

其中,  $E_F$  是费米能级,  $g(E)$  是态密度. 因此, Seebeck 系数的大幅增加可能是由样品态密度的增加导致的.

为了验证上一结论, 对 Ni 元素掺杂前后样品的电子结构进行 DFT 理论计算. 对于掺杂样品, 建立了一个  $2 \times 2 \times 2$  的  $\text{CuGaTe}_2$  超胞, 并将其中一个  $\text{Cu}^+$  替换为  $\text{Ni}^{2+}$ , Ni 元素的掺杂率为  $3.125\%$ . 选择这个掺杂比例主要有两方面的原因: 一是因为  $n \times n \times n$  超胞可以最好地保留单晶的对称结构; 二是由于计算内存的限制,  $2 \times 2 \times 2$  超胞几乎是使用 MBJ 校正方法的最大晶胞. 因此, 下文中将它表示为  $\text{Cu}_{0.96875}\text{Ni}_{0.03125}\text{GaTe}_2$ . 掺杂 Ni 前后晶体结构示意图如图 4(a) 和图 4(b) 所示.

图 4(c) 和图 4(d) 则给出了基体和掺杂样品的能带图, 从图 4(c) 可以看出, 未掺杂的  $\text{CuGaTe}_2$

体系所有高对称点的价带都低于费米能级. 价带顶和导带底均位于  $\Gamma$  点, 属于直接带隙半导体, 带隙约为  $1.12 \text{ eV}$ . 同时还发现, 形成价带最大值 (VBM) 的带是不均匀的. 这些结果表明, 该体系材料的电子输运性质将受到 VBM 中较大带隙和较小带有效质量 (约  $0.08m_e$ ) 的限制. 同时, 在图 4(d) 中, Ni 掺杂后出现了极为平坦的混合带, 这直接导致掺杂样品  $\text{Cu}_{0.96875}\text{Ni}_{0.03125}\text{GaTe}_2$  的带隙明显变小, 约为  $0.77 \text{ eV}$ ; 频带的有效质量也锐化增加到  $3.24m_e$ . 根据 (2) 式, 掺杂后有效质量的增加对提升样品 Seebeck 系数是十分有利的.

为了更直观地分析掺杂 Ni 前后样品态密度的变化, 基体样品  $\text{CuGaTe}_2$  和  $\text{Cu}_{0.96875}\text{Ni}_{0.03125}\text{GaTe}_2$  的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS) 分别如图 4(e) 和图 4(f) 所示. 通过对比可以发现, 掺杂 Ni 后样品的态密度在费米能级附近出现了明显的提升, 并且其混合带主要由 Ni 原子轨道组成, 同时 Te 原子是该带的第二贡献者. 因此可以认为, 掺杂后引起的 Ni-Te 带相互作用是增强电子传输的主要原因.

此外, 根据 Xu 等<sup>[39]</sup> 的报道, 费米能级附近的态密度和其价电子态 (DOVS) 曲线的斜率成正比. 因此, 本文也测试了掺杂前后样品的紫外光电子能谱, 如图 5 所示. 图 5(a) 是样品的全谱信息, 图 5(b) 是图 5(a) 中绿色区域的放大图. 通过图 5(b) 可以发现: 掺杂 Ni 后样品费米能级附近 DOVS 的斜率明显大于基体样品的斜率, 这也充分说明了在 Cu 位置掺杂 Ni 元素能有效地增强样品费米能级附近的态密度. 这一实验结果和上文理论计算部分的结论完全一致, 充分说明了掺杂 Ni 元素后不但能引起载流子浓度的下降, 同时也能引起态密度的有效提升, 这两方面的原因导致掺杂后样品 Seebeck 系数的有效提升, 这对提升样品电学性质是十分有利的.

图 3(d) 是掺杂前后样品的功率因子随温度的变化, 由于掺杂 Ni 后 Seebeck 系数明显上升, 相对基体而言, 通过 Ni 元素掺杂获得了增大的功率因子. 如  $873 \text{ K}$  时,  $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$  样品功率因子为  $9.74, 12.54, 11.10$  和  $14.08 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 引入 Ni 元素掺杂后, 最高能将样品的电学性能提升约  $45\%$ , 能获得如此优异的电学性能完全归因于载流子浓度下降和态密度提高引起的 Seebeck 系数的显著增强.

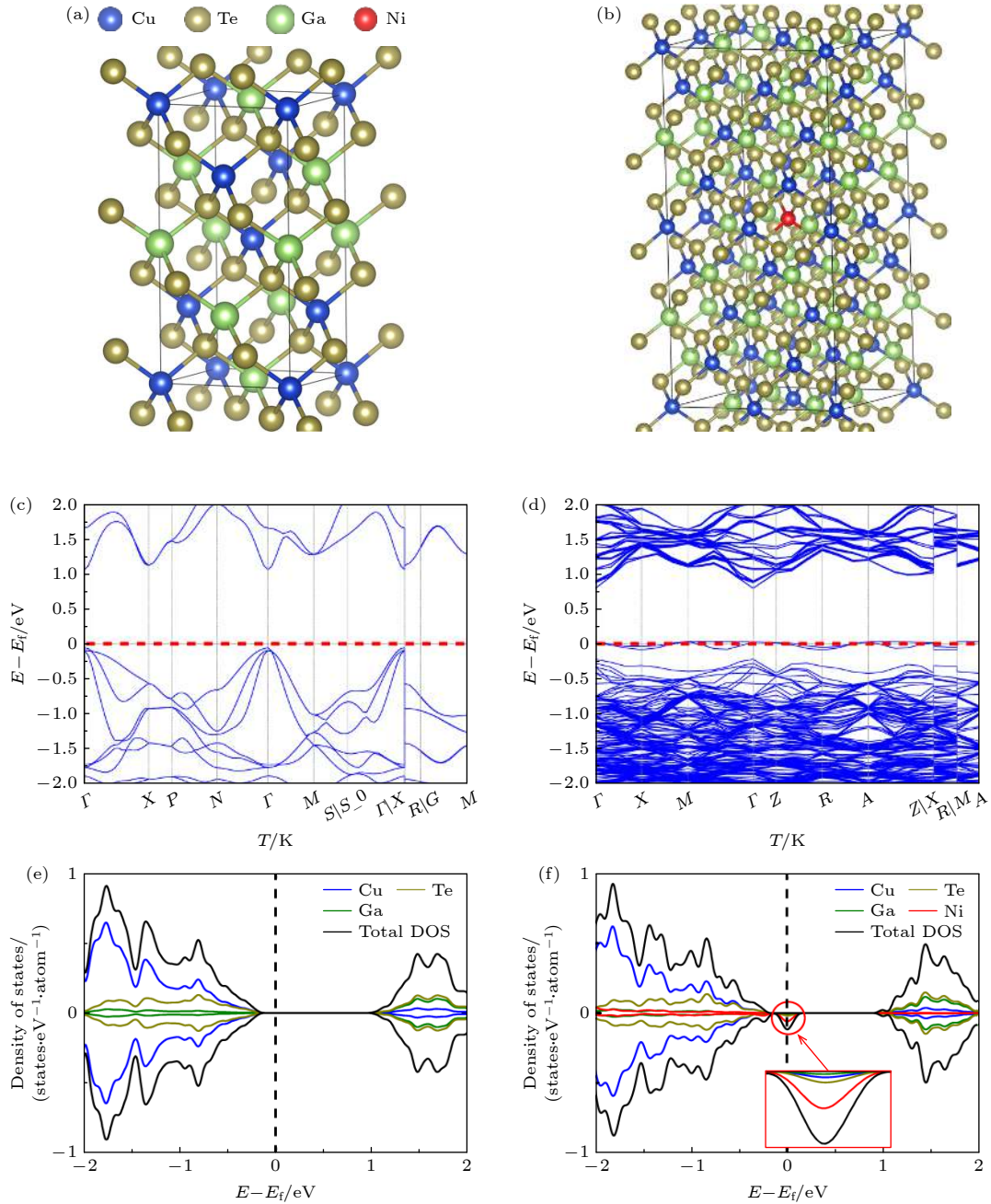


图 4 CuGaTe<sub>2</sub> 和 Cu<sub>0.96875</sub>Ni<sub>0.03125</sub>GaTe<sub>2</sub> 样品 (a), (b) 晶体结构示意图; (c), (d) 能带结构图; (e), (f) 总态密度和分态密度图  
 Fig. 4. (a), (b) Visual patterns of structures, (c), (d) band structures, (e), (f) total density of states and partial density of states for CuGaTe<sub>2</sub> and Cu<sub>0.96875</sub>Ni<sub>0.03125</sub>GaTe<sub>2</sub>, respectively.

### 3.3 热学性能和热电优值

图 6(a) 是 Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的总热导率对温度的依赖关系图, 结果表明, 样品的热导率先随着掺杂元素 Ni 含量的增加而略微降低, 当  $x = 0.50\%$  时获得最低热导率, 在 873 K 时其热导率为  $0.95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而基体的热导率在该温度下为  $1.10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 此外计算了 Ni 元素掺杂前后样品的晶格热导率, 如图 6(b) 所示, 其中洛伦兹常数  $L = 1.5 \times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$ . 可

以看出, 晶格热导率随温度的变化几乎和总热导率的变化一致, 在 873 K 时  $x = 0, 0.25\%, 0.50\%$  和  $0.75\%$  样品的晶格热导率分别为  $0.945, 0.880, 0.726$  和  $0.750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 掺杂 Ni 元素后其最低晶格热导率在 873 K 时比基体下降了约 30%. 晶格热导率的降低是由于 Ni 掺杂后引起点缺陷散射增强导致的.

图 7 是掺杂前后所有样品的  $ZT$  值随温度的变化关系, 可以看出, 掺杂 Ni 元素后样品的  $ZT$  值

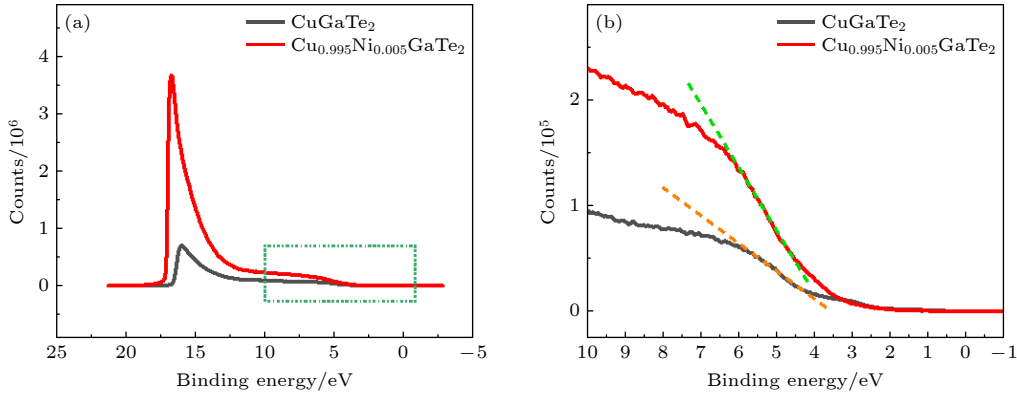


图 5  $\text{CuGaTe}_2$  和  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  样品的紫外光电子能谱图 (a) 全谱图; (b) 图 (a) 中绿色虚线框内的放大图

Fig. 5. UV photoelectron spectra of  $\text{CuGaTe}_2$  and  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  samples: (a) Full spectrum; (b) enlarged view in the green dashed box in panel (a).

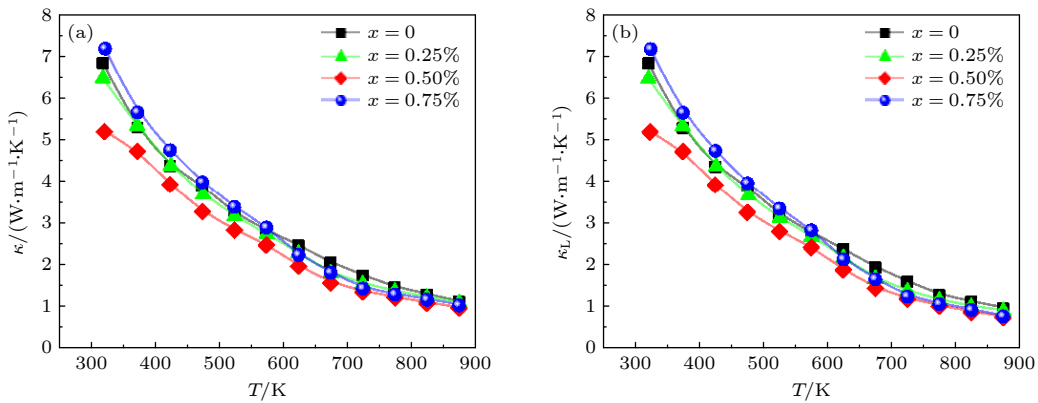


图 6  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的 (a) 总热导率和 (b) 晶格热导率随温度的变化

Fig. 6. Temperature dependence of (a) total thermal conductivity and (b) lattice thermal conductivity for  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) samples.

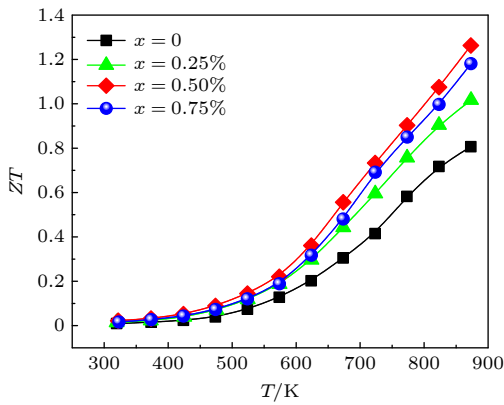


图 7  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) 样品的  $ZT$  值随温度的变化

Fig. 7. Temperature dependence of  $ZT$  value for  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%$ ) samples.

在整个测试温区内都有明显的提升, 当  $x = 0.50\%$  时获得了最高  $ZT$  值 1.26 (873 K), 相较于基体提升了 56%.  $ZT$  值的提升是由掺杂 Ni 元素后功率因子和热导率的同步优化导致的. 因此, 在 Cu 位

掺杂 Ni 元素也是提升  $\text{CuGaTe}_2$  体系材料热电性能的有效手段.

## 4 结 论

本文用真空熔炼法合成了一系列 Ni 掺杂的  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0-0.75\%$ ) 样品. 结果表明, Ni 原子可以有效地替代该材料 Cu 的位置并引起载流子浓度的略微下降和迁移率的提升. 需要注意的是, 掺杂 Ni 后样品的 Seebeck 系数显著提高, 掺杂后费米能级附近态密度的有效提升是 Seebeck 系数明显增强的主要原因. 同时, Ni 掺杂引起点缺陷散射的增强有效地降低了材料的热导率, 其最低晶格热导率比基体下降了约 30%. 最终, 在 873 K 下, 样品  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  中获得最大  $ZT$  值, 约为 1.26, 比基体  $\text{CuGaTe}_2$  的  $ZT$  值增大了约 56%. 本文的工作表明, 在 Cu 位掺杂磁性元素 Ni 是提升  $\text{CuGaTe}_2$  体系材料热电性能的有效手段之一.

感谢中国科学技术大学微尺度中心孔源博士对论文中理论计算部分提供的帮助.

## 参考文献

- [1] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder J G, Zhao X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [2] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [3] 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
- [4] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S, Sun H, Tan G J, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [5] Chen X Q, Liu J, Li J 2021 *Innovation* **2** 100134
- [6] Riffat S B, Ma X L 2003 *Appl. Therm. Eng.* **23** 913
- [7] Sun P, Kumar K R, Lyu M, Wang Z, Xiang J, Zhang W 2021 *Innovation* **2** 100101
- [8] Zhang J, Huang L, Zhu C, Zhou C, Jabar B, Li J, Zhu X, Wang L, Song C, Xin H, Li D, Qin X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1905210
- [9] Shay J L, Wernick J H 1975 *Ternary Chalcopyrite Semi conductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (London: Pergamon Press Ltd.) p112
- [10] Slack G A, Rowe D 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: CRC Press) p280
- [11] Ioffe A F, Stil'Bans L, Iordanishvili E, Stavitskaya T, Gelbtuch A, Vineyard G 1959 *Phys. Today* **12** 42
- [12] Shi X, Huang F, Liu M, Chen L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122103
- [13] Cho J, Shi X, Salvador J R, Meisner G P, Yang J, Wang H, Wereszczak A A, Zhou X, Uher C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085207
- [14] Liu M L, Chen I W, Huang F Q, Chen L D 2009 *Adv. Mater.* **21** 3808
- [15] Shi X, Xi L, Fan J, Zhang W, Chen L 2010 *Chem. Mater.* **22** 6029
- [16] Liu R, Xi L, Liu H, Shi X, Zhang W, Chen L 2012 *Chem. Commun.* **48** 3818
- [17] Skoug E J, Cain J D, Morelli D T 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 18
- [18] Skoug E J, Cain J D, Majsztzik P, Kirkham M, Lara-Curzio E, Morelli D T 2011 *Sci. Adv. Mater.* **3** 602
- [19] Liu H, Shi X, Xu F, Zhang L, Zhang W, Chen L, Li Q, Uher C, Day T, Snyder G J 2012 *Nat. Mater.* **11** 422
- [20] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Day T, Firdosy S, Ravi V, Snyder G J, Harnwungmoung A, Sugahara T, Ohishi Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 3622
- [21] Li Y, Meng Q, Deng Y, Zhou H, Gao Y, Li Y, Yang J, Cui J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 231903
- [22] Zeier WG, LaLonde A, Gibbs Z M, Heinrich C P, Panthofer M, Snyder G J, Tremel W 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7147
- [23] Parker D, Singh D J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 125209
- [24] Wu W, Wu K, Ma Z, Sa R 2012 *Chem. Phys. Lett.* **537** 62
- [25] Kosuga A, Plirdpring T, Higashine R, Matsuzawa M, Kurosaki K, Yamanaka S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 042108
- [26] Yusufu A, Kurosaki K, Kosuga A, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 061902
- [27] Kuhn B, Kaefer W, Fess K, Friemelt K, Turner C, Wendl M, Bucher E 1997 *Phys. Status Solidi* **162** 661
- [28] Zhang J, Qin X Y, Li D, Xin H X, Song C J, Li L L, Wang Z M, Guo G L, Wang L 2014 *J. Alloys Compd.* **586** 285
- [29] Cui J, Li Y, Du Z, Meng Q, Zhou H 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 677
- [30] 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
- [31] Ahmed F, Tsujii N, Mori T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 7545
- [32] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [33] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [34] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 169
- [35] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1456
- [36] Moellmann J, Grimme S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7615
- [37] 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
- [38] Jonson M, Mahan G 1980 *Phys. Rev. B* **21** 4223
- [39] Xu R, Huang L, Zhang J, Li D, Liu J, Liu J, Fang J, Wang M, Tang G 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15757

SPECIAL TOPIC—Thermoelectric materials and applied physics

# Optimization of thermoelectric transport performance of nickel-doped $\text{CuGaTe}_2$ \*

Huang Lu-Lu<sup>1)2)3)</sup> Zhang Jian<sup>1)†</sup> Kong Yuan<sup>4)</sup> Li Di<sup>1)</sup>Xin Hong-Xing<sup>1)</sup> Qin Xiao-Ying<sup>1)‡</sup>

1) (*Key Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Science Island Branch, Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*College of Chemistry and Biological Engineering, Seoul University, Seoul 08826, South Korea*)

4) (*Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

( Received 21 June 2021; revised manuscript received 9 September 2021 )

## Abstract

Thermoelectric material is a new type of functional material that can realize the direct conversion between heat energy and electric energy. It has received a lot of attention because it has wide practical applications. However, the applications of thermoelectric devices are limited by their low conversion efficiencies. The conversion efficiency is determined mainly by the thermoelectric properties of the material. In this work, a compound of  $\text{CuGaTe}_2$  chalcopyrite is selected as a research object, and a series of Ni-doped samples  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0-0.75\%$ ) is synthesized by the vacuum melting method. The temperature dependent thermal and electrical properties for  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GaTe}_2$  ( $x = 0-0.75\%$ ) compounds are investigated. The results show that the Ni atom can effectively replace the Cu atom of the material, and thus leading the carrier concentration to decrease slightly and inducing the mobility to increase. At the same time, the Seebeck coefficient increases significantly after Ni doping: on the one hand, the increase is due to the decrease of the carrier concentration of the sample; on the other hand, the effective increase of the density of states near the Fermi level plays an important role in increasing Seebeck coefficient. Then, the thermal conductivity decreases effectively due to the enhancement of point defect scattering caused by Ni doping, and the minimum lattice thermal conductivity is reduced by  $\sim 30\%$  in comparison with the matrix lattice thermal conductivity. Finally, the maximum  $ZT$  value for  $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GaTe}_2$  sample ( $ZT = 1.26$  at 873 K) is obtained to be  $\sim 56\%$  larger than that for  $\text{CuGaTe}_2$ . This work indicates that the doping magnetic element Ni at Cu site is also one of the effective ways to improve the thermoelectric properties of  $\text{CuGaTe}_2$  materials.

**Keywords:** thermoelectric material,  $\text{CuGaTe}_2$ , density of state,  $ZT$  value, thermoelectric figure of merit

**PACS:** 71.20.Nr, 72.20.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.70.20211165

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 2008085MA18) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972307).

† Corresponding author. E-mail: [zhangjian@issp.ac.cn](mailto:zhangjian@issp.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xyqin@issp.ac.cn](mailto:xyqin@issp.ac.cn)