

CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的电子和热电性质的第一性原理研究

薛丽 任一鸣

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe₂ and CuInTe₂

Xue Li Ren Yi-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 156301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.156301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

H 掺杂 α -Fe₂O₃ 的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

BaTiO₃/SrTiO₃(1:1) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究

First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO₃/SrTiO₃ (1:1) superlattice

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

5d 过渡金属原子掺杂氮化硼纳米管的第一性原理计算

Properties of 5d atoms doped boron nitride nanotubes: a first-principles calculation and molecular orbital analysis

物理学报.2013, 62(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246301>

Cu(100) 表面 CO 分子单层膜的原子结构

Structure of CO monolayer on Cu(100)

物理学报.2013, 62(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186301>

CuGaTe₂和CuInTe₂的电子和热电性质的第一性原理研究*

薛丽[†] 任一鸣

(湖北科技学院电子与信息工程学院, 咸宁 437000)

(2016年3月23日收到; 2016年5月31日收到修改稿)

热电材料是通过载流子作用实现热能和电能直接转换的功能材料, 在能源、环境、国防等领域具有重要应用. 如何提高材料的转换效率是目前热电材料研究的关键. 最近发现, 三元黄铜矿 I-III-IV₂ (I=Ag, Cu; III=Al, Ga, In; IV=S, Se, Te) 是一类潜在的高性能热电材料, 其结构独特, 可通过多种途径优化其性能. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统地研究 CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的电子特性, 为提高其热电效率提供新思路. 研究发现改进的 Becke Johnson-广义梯度近似比广义梯度近似交换关联近似计算的能隙值更接近实验值. 基于玻尔兹曼理论研究了体系热电性质, 发现通过优化载流子的浓度可以改善体系的热电性. 通过拟合计算的晶格热导率发现, 在 300—800 K, CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的晶格热导率和温度成反比, 表明其晶格热导率主要来源于声子散射, 并且声子散射又是以 Umklapp 散射为主. CuGaTe₂ 在 700 K 的热电优值 ZT 可以达到 0.63, 远大于其他 Te 类材料的 ZT 值.

关键词: 黄铜矿半导体, 热电材料, 玻尔兹曼理论, 第一性原理

PACS: 63.20.dk, 65.40.-b, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.65.156301

1 引言

能源危机逐渐突出, 环境污染日益严重, 如何合理地解决能源短缺和环境污染, 这是目前全世界都关注的问题. 热电材料是最近几年发展起来的一种新型能源材料, 它基于热电效应能够将低品质的热能转换成电能. 但是当前的热电材料由于转换效率偏低而没得到广泛的应用. 寻求高转换效率的热电材料和探索优化热电材料性能的途径是人们目前和将来研究的重点.

近几年发现三元黄铜矿半导体 I-III-IV₂ (I=Ag, Cu; III=Al, Ga, In; IV=S, Se, Te) 是一类潜在的高性能的热电材料. 2009年, Charoenphakdee 等^[1] 通过 Ag₂Te, Ga₂Te₃(In₂Te₃) 的固态

反应合成了 AgGaTe₂(AgInTe₂), 用激光闪光的方法测量了在 300—870 K 温度范围内的热导率, 发现 AgGaTe₂ 和 AgInTe₂ 的热导率较小, 在室温下, 它们的热导率分别为 1.94 和 2.05 W·m⁻¹·K⁻¹. 但是, Charoenphakdee 等没给出 AgGaTe₂ 和 AgInTe₂ 的电学输运特性. 随后, Yusufu 等^[2] 研究了 Ag_{1-x}GaTe₂ 的热电性质, 发现随着 Ag 成分的减少, 可以提高 Ag_{1-x}GaTe₂ 的热电性能. 这主要是因为 Ag 成分的减少增加了载流子的浓度. 2012年, Plirdpring 等^[3] 进一步用实验证实了 CuGaTe₂ 具有较大的塞贝克系数. 当温度高于 800 K 时, 它是一种高性能的高温热电材料, 其热电优值 ZT 可高达 1.4. 2012年, Liu 等^[4] 制备了三元黄铜矿 CuInTe₂, 并报道了 CuInTe₂ 具有良好的电学性能和较低的电导率, 在温度为 850 K 时, ZT 值可达到

* 湖北科技学院博士启动基金(批准号: BK1427)、湖北省科技厅项目(批准号: 2013CFB038) 和国家自然科学基金(批准号: 11304105) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xueli0610@163.com

1.18. 但关于CuGaTe₂和CuInTe₂热电性质很少有理论报道. 因此, 本文将以其作为研究对象, 研究其电子结构和输运特性, 为提高其热电效率提供新思路.

第一性原理方法已经成功地证实了许多热电材料的性能, 并从理论上预测一些能够提高材料的热电性能的有效途径. 如朱岩等^[5], 孙政等^[6]和本课题组^[7]分别从理论预测了静水压、掺杂、固溶体有利于改善体系的热电性能.

基于以上研究本文结合密度泛函理论和玻尔兹曼理论研究CuGaTe₂和CuInTe₂的电子特性和热电性质, 从电学性质和热学性质两方面着手, 探索优化CuGaTe₂和CuInTe₂热电性能的途径.

2 计算模型

本文基于密度泛函理论, 采用平面波赝势的方法优化CuGaTe₂和CuInTe₂的晶体结构. 在模拟计算中, 各参数设置如下: 采用广义梯度近似-Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) 形式的交换关联泛函, 用超软赝势模拟离子和电子间的相互作用. 通过能量收敛测试, 平面波的截断能设为500 eV, 不可约布里渊区的 k 点设置为 $5 \times 5 \times 3$. Cu, Ga, In 和 Te 原子的价态电子分布为Cu $3d^{10}4s^1$, Ga $3d^{10}4s^24p^1$, In $3d^{10}4s^24p^1$ 和 Te $5s^25p^4$. 基于Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno方法, 通过自洽迭代的方法即可获得体系的稳定结构. 体系的总能量小于 5×10^6 eV/atom, 每一个原子上的作用力小于0.01 eV/Å, 原子在偏移平衡位置的最大位移小于 5×10^4 Å, 最大应力小于0.02 GPa, 此时认为达到了自洽迭代的收敛标准. 晶体结构优化后, 采用全势线性缀加平面波方法. 用WIEN2K^[8]软件研究CuGaTe₂和CuInTe₂的电子结构及其相关特性. 在电子结构计算过程中参数设置如下: Cu, Ga (In) 和 Te原子的muffin-tin半径分别设置为2.5, 2.5 (2.5) 和2.06 a.u.. 参数 $R_{mt}K_{max}$ 和截断能有关, 其值取为8.5. 通过对 k 点的收敛测试, 第一布里渊区里的 k 点取为1000, 而在整个自洽循环过程中, 能量的收敛标准是0.01 mRy/f.u..

基于改进的Becke-Jonhson (MBJ)-GGA近似计算的能带结构, 用 Boltzmann 软件^[9]在刚性能带模型和弛豫时间近似下分别计算了CuGaTe₂和

CuInTe₂的输运特性. 通过收敛计算, 将 k 点的值取为24000.

3 结论与讨论

3.1 晶体结构

将CuGaTe₂^[10]和CuInTe₂^[11]的晶格常数的实验值作为初始输入值, 然后对块体结构进行优化. CuGaTe₂优化的平衡晶格常数是 $a = 6.1125$ Å, $c = 12.2059$ Å, 略大于实验值 $a = 6.025$ Å, $c = 11.948$ Å. 这是由于我们采用的是GGA交换关联近似, 它通常会高估晶体的晶格常数; CuInTe₂优化的平衡晶格常数是 $a = 6.3113$ Å, $c = 12.673$ Å, 也略大于实验值 $a = 6.201$ Å, $c = 12.379$ Å, 但两者的差值较小, 说明所用的计算方法和计算参数的设置是合理的. 优化后CuGaTe₂和CuInTe₂的晶格常数之比 $\eta = c/2a$ 分别是0.9987和1.004, 表明两者都不是完美的四面体结构. 基于优化的晶格常数, 下面将模拟计算这类材料的性质.

3.2 能带结构

为了清楚地理解CuGaTe₂和CuInTe₂的电子结构特征, 将研究其能带结构和态密度. 众所周知, 第一性原理常采用的局域密度近似(LDA)和GGA交换关联近似往往会大幅地低估半导体的能隙值, 而在2009年, Tran和Blaha提出了一种改进的交换关联近似的方法, 命名为改进的Becke Johnson (MBJ) 势^[12]. MBJ交换关联势比传统的GGA和LDA近似更能够精确地计算半导体的能隙值. 本文分别采用GGA和MBJ-GGA两种近似来计算CuGaTe₂和CuInTe₂的能带结构, 计算结果如图1所示. 从图1(a)中可以看出, GGA近似计算CuGaTe₂的能隙宽度为0.13 eV和其他理论值0.088 eV^[13]相近, 但远远小于其能隙的实验值1.24 eV^[15]. 相对于GGA近似而言, MBJ-GGA近似的计算能隙值和实验值更接近, 其值为0.86 eV. 因此, 关于热电性质的分析都是基于MBJ-GGA近似的计算结果. 从图中还可以看到CuGaTe₂是直接能隙的半导体, 价带顶和导带顶都位于 Γ 点. 价带顶附近的能带几乎是由三条能带简并而成, 其中两条是有效质量较大的重能带, 一条是有效质量较

小的轻能带, 这种轻重能带混合有利于提高p型半导体的热电性能^[14]. 价带顶处能带的分布对p型材料热电性能的表现有着比较重要的影响, 实验上已证实CuGaTe₂和CuInTe₂是p型半导体.

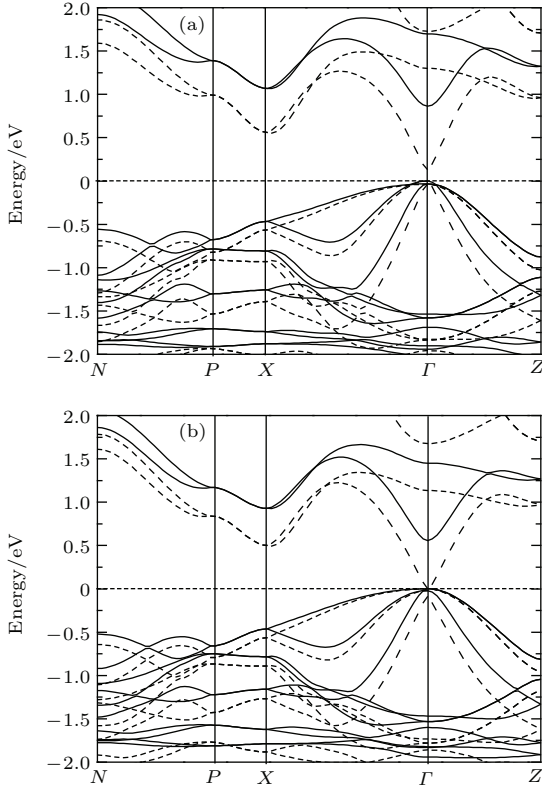


图1 能带图, 实线和虚线分别采用的是MBJ-GGA和GGA (a) CuGaTe₂; (b) CuInTe₂

Fig. 1. The calculated band structures of (a) CuGaTe₂ and (b) CuInTe₂ with MBJ-GGA (solid lines) and GGA (dash lines) potentials.

图1(b)给出了用GGA和MBJ-GGA近似计算的CuInTe₂能带结构图. 可以看到在GGA近似下, 它被估算为半金属, 严重低估了其能隙值, 而MBJ-GGA近似计算的能隙值为0.56 eV, 和实验值1.06 eV^[15]相差较近. CuInTe₂和CuGaTe₂具有类似的能带结构图, 同样是直接能隙的半导体, 价带顶附近的能带也由两条重能带和一条轻能带混合而成.

表1 CuGaTe₂和CuInTe₂的弹性参数 C_{ij} , 体积模量 B 和剪切模量 G (单位: GPa), 以及密度 ρ (单位: g/cm³)

Table 1. The elastic constants (C_{ij}), bulk modulus (B) and shear modulus (G) all expressed in GPa, density (ρ) in g/cm³ for CuGaTe₂ and CuInTe₂.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	B	G	ρ
CuGaTe ₂	69.40	69.64	35.71	35.74	36.87	37.63	48.07	25.91	5.67
	82.6 ^[17]	95.4 ^[17]	35 ^[17]	31.8 ^[17]	51.6 ^[17]	60.4 ^[17]	51.5 ^[3] , 51 ^[18]		5.89 ^[3]
CuInTe ₂	60.48	60.67	30.35	31.54	35.14	35.19	43.63	21.55	5.71
	80.6 ^[17]	93.1 ^[17]	34.1 ^[17]	31 ^[17]	51.6 ^[17]	60.4 ^[17]	45 ^[18]		6.10 ^[18]

3.3 弹性参数和热学性质

为进一步了解CuGaTe₂和CuInTe₂的性质, 计算了两者的弹性参数 C_{ij} , 见表1. 黄铜矿半导体属于四方晶系, 其弹性参数需满足如下机械稳定性标准^[16]:

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \\
 &(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\
 &[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0.
 \end{aligned} \tag{1}$$

从表1中可以看出, CuGaTe₂和CuInTe₂的弹性参数 C_{ij} 都满足等式(1)中的机械稳定性标准, 即两者的晶体结构是稳定的. CuGaTe₂(CuInTe₂)的弹性参数之比分别为 $C_{11}/C_{33} = 0.996(0.997)$, $C_{12}/C_{13} = 0.98(0.998)$, $C_{44}/C_{66} = 0.999(0.967)$, 比值接近于1, 它们具有立方体的性质^[19].

Voigt和Reuss分别给出了弹性参数 C_{ij} 与体积模量 B 和剪切模量 G 间的关系. 在Voigt近似下, 体积模量 B_V 和剪切模量 G_V 可以表示为^[20]

$$\begin{aligned}
 B_V &= \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}), \\
 G_V &= \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} \\
 &\quad + 6C_{44} + 3C_{66}).
 \end{aligned} \tag{2}$$

在Reuss近似下, 体积模量 B_R 和剪切模量 G_R 可以表示为

$$\begin{aligned}
 B_R &= \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}, \\
 G_R &= 15/(8s_{11} + 4s_{33} - 4s_{12} - 8s_{13} \\
 &\quad \times + 6s_{44} + 3s_{66}).
 \end{aligned} \tag{3}$$

其中, $s = C^{-1}$ 是弹性柔度矩阵. Hill近似下的体积模量和剪切模量为

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G = \frac{G_V + G_R}{2}. \tag{4}$$

Hill 近似下的体积模量 B 和剪切模量 G 列于表 1. CuGaTe_2 和 CuInTe_2 两者的体积模量 B 都大于剪切模量 G , 表明决定两者稳定性的参数是剪切模量 G . 其他的弹性参数, 如泊松比 ν , Zener 各向异性因子 A , 杨氏模量 Y 可表示为

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2} \frac{B - 2/3G}{B + 1/3G}, \\ A &= \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \\ Y &= \frac{9GB}{G + 3B}. \end{aligned} \quad (5)$$

其结果列入表 2 中. CuGaTe_2 和 CuInTe_2 的泊松比分别为 0.272 和 0.288, 接近于金属材料的泊松比 0.33 [21], 两化合物中原子之间的成键方式以离子键为主. 两者的 Zener 各向异性因子分别为

2.195 和 2.396, 远大于 1, 它们具有很强的弹性异性. CuGaTe_2 的杨氏模量大于 CuInTe_2 的杨氏模量, 表明 CuGaTe_2 的刚度相对较大, 即在同一应力作用下, 发生弹性形变较小.

声子的速度和德拜温度是衡量体系热学性质的最基本的两个参数. 在理论上利用弹性模量 B 和剪切模量 G , 通过 Navier 等式 [23] 可以计算体系的横向 v_t 和纵向 v_l 波速.

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad (6)$$

ρ 为体系的密度. 声子的平均速度 v_s 为

$$v_s = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

表 2 CuGaTe_2 和 CuInTe_2 的泊松比 ν , 各向异性因子 A , 杨氏模量 Y (单位: GPa), 声子的横向速度 v_t 、纵向速度 v_l 、平均速度 v_s (单位: km/s) 以及德拜温度 T_D (单位: K)

Table 2. Poisson ratio (ν), Zener anisotropy factor (A), Young's modulus (Y), transverse (v_t), longitudinal (v_l) mean sound velocity (v_s) in km/s Debye temperature (T_D) in K for CuGaTe_2 and CuInTe_2 .

	ν	A	Y	v_t	v_l	v_s	T_D
CuGaTe_2	0.272	2.195	65.892	2.138	3.818	2.380	232.017
				2.072 [3]	3.817 [3]		229 [3]
CuInTe_2	0.288	2.396	55.519	1.943	3.559	2.166	204.154
							191 [22]

借助声子的平均速度, 德拜温度表示为

$$T_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_s, \quad (8)$$

式中 h 和 k_B 分别是普朗克常数和玻尔兹曼常数, N_A 是阿伏伽德罗常数, n 是分子中的原子数, M 是相对分子量. 表 2 中列出了 CuGaTe_2 和 CuInTe_2 体系的声子的横向速度 v_t , 纵向速度 v_l , 平均速度 v_s 以及德拜温度 T_D . CuGaTe_2 的纵向和横向波速的理论值分别是 2.138 km/s 和 3.818 km/s, 略大于实验值 2.072 km/s 和 3.817 km/s [3]. CuGaTe_2 德拜温度的计算值是 232.017 K 也略大于实验值 229 K [3]. 根据固体物理理论知, 声子平均速度和德拜温度越高, 晶格热导率也会越大. 由此, 通过声子平均速度和德拜温度的变化趋势, 可定性地分析晶格热导率的变化情况. 相对于 CuGaTe_2 体系, CuInTe_2 拥有相对较小的声子速度和德拜温度, 意味着 CuInTe_2 的热导率将会小于 CuGaTe_2 的, 我们理论预测的结果和实验结果一致 [3,4].

按照德拜理论, 晶体的热容量特征是由晶体的德拜温度决定的 [24].

$$C_V(T/T_D) = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi, \quad (9)$$

$R = Nk_B$ 为气体常量, $\xi = \hbar\omega/k_B T$. 图 2 给出了 CuGaTe_2 和 CuInTe_2 体系的德拜热容 C_V 随温度变化的关系. 从图中可以看出, 采用德拜模型计算的热容 C_V 变化趋势和实验结果基本一致, 这表明德拜模型适合于计算黄铜矿半导体体系的热容. 当温度低于 100 K 时, 热容值 C_V 理论值和等压热容值 C_p 实验值符合得很好, 而在高温区, 与 Zou 等 [25] 采用第一性原理计算的结果一致, 理论值比实验值后趋近于极限值. 这主要是由于等体热容 C_V 和等压热容 C_p 间的不同而引起的. 等压热容 C_p 包括晶体和电子两部分, 其中电子贡献的部分是由于体积变化引起的, 而理论计算忽略了电子贡献的那一部分. 当温度高于德拜温度时, 体系的热容趋近于杜隆珀蒂的极限热容量值 $C_V = 3nR$.

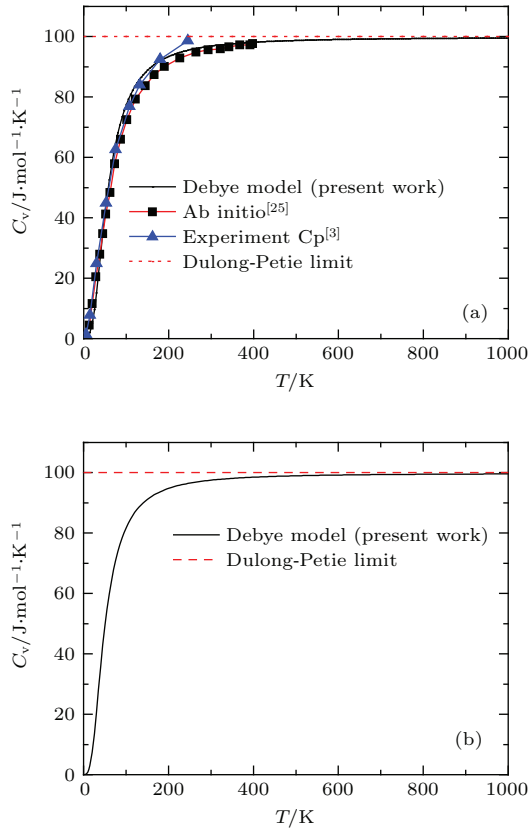


图2 德拜热容 C_V (a) CuGaTe_2 ; (b) CuInTe_2
 Fig. 2. The Debye heat capacity of (a) CuGaTe_2 and (b) CuInTe_2 .

3.4 晶格热导率

一般晶格热导率表示为 $\kappa_l = \frac{1}{3}C_V\lambda v_s = \frac{1}{3}C_V\tau v_s^2$, 但是弛豫时间很难确定. 马西森定则 (Matthiessen rules) 认为晶体中各种散射机理对弛豫时间的贡献可等效于单个散射机理的作用之和, $\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$. 忽略晶体缺陷对弛豫时间的贡献, 弛豫时间就仅包括边界散射 τ_B 和 Umklapp 声子散射 τ_U 这两部分. 边界散射和晶体尺寸 d 有关, $\tau_B^{-1} = v_s/d$. 当温度高于德拜温度时, Umklapp 散射的贡献占主导地位. Umklapp 散射主要与格林乃森参数 $\gamma = -\frac{\ln T_D(V)}{\ln V}$ (Grüenisen parameter)、分子的平均质量 M 以及温度 T 有关, $\tau_U^{-1} \propto \frac{V^{1/3}\omega^2\gamma^2 T}{Mv_s^3}$. 假设在考虑的温度范围内, 声子散射对热导率的贡献占主导作用, 忽略光频声子对热导率的贡献. 此时, 晶格热导率可以表示为 [26]

$$\kappa_l = A \frac{\overline{M}T_D^3\delta}{\gamma^2 N^{2/3}T}, \quad (10)$$

$A = 3.1 \times 10^{-6}$ 是普适的物理常数; \overline{M} 是每个原子的平均质量, 其值等于分子量 M 除以分子式中原子的个数 m ; δ^3 表示每个原子的平均体积; N 是原胞中所含原子的个数. 为确保晶格热导率 κ_l 的单位是 $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 原子平均质量 \overline{M} 应该以原子质量为单位, δ 以 \AA 为单位. 对于 CuGaTe_2 体系, 晶格热导率为 $\kappa_l \propto 2869.96/T$. 图 3(a) 描述了 CuGaTe_2 的晶格热导率随温度变化的关系, 黑色正方形是实验 [4] 测得的晶格热导率 κ_l , 红线是线性拟合的结果 $\kappa_l^{\text{fit}} \propto 2888.53/T$. 可以看到理论结果和用实验值拟合的结果相近, 这验证了在 400—800 K 温度范围内, 晶格热导率主要是来源于声子散射的贡献, 而声子散射又是以 Umklapp 散射为主. 在室温条件下, CuGaTe_2 体系的晶格热导率为 $6.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大于其他的 Te 基材料, 如 Bi_2Te_3 ($\sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [27], PbTe ($\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [28].

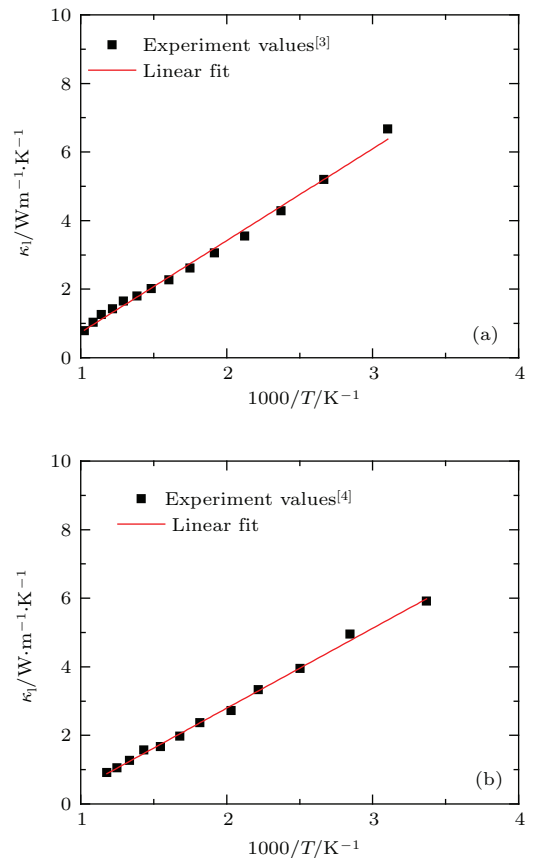


图3 晶格热导率随温度变化的关系, (a) CuGaTe_2 [3]; (b) CuInTe_2 [4]; 黑色正方形代表实验值, 红线代表线性拟合的结果
 Fig. 3. The lattice thermal conductivity with temperature, where black square represents the experimental value of (a) CuGaTe_2 in Ref. [3] and (b) CuInTe_2 in Ref. [4], the red line represents the linear fitting results.

CuGaTe₂ 的晶格热导率可表示成 $\kappa_1 = 2869.96/T - 2.86$. 通过上面的分析可知, CuGaTe₂ 的晶格热导率值之所以较大, 主要是源于高的德拜温度.

图 3(b) 描述的是 CuInTe₂ 的晶格热导率随温度变化的关系, 黑色正方形是实验值 [4], 红线是线性拟合的结果 $\kappa_1^{fit} \propto 2366.46/T$, 与实验值拟合的结果相近. CuInTe₂ 的晶格热导率随温度变化的趋势和 CuGaTe₂ 的相似. 基于上面的讨论, 发现 CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的晶格热导率相对较高, 所以可以通过降低晶格热导率的途径来改善体系热电性能.

3.5 电学输运性质

图 4(a)–(c) 分别描述了 CuGaTe₂ 在指定温度 $T = 300\text{ K}$, 700 K 和 1000 K 下的塞贝克系数 S 、电导率比弛豫时间 σ/τ 以及功率因子比弛豫时间 $S^2\sigma/\tau$ 随化学势 μ 变化的关系. 可以看出, 在低浓度的掺杂区域, S 的绝对值迅速增大, 但是 p 型掺杂的 S 增长速度大于 n 型的增长速度; 温度越高, S 增大的速度越小. 然而随着 μ 的增大, S 的绝对值增加到最大值后开始慢慢减小. 当 $-0.4389 < \mu < 0.3678$ 时, 对于同一个掺杂浓度, S 的绝对值随着温度的升高而减小; 当 $\mu < -0.4389$ 和 $\mu > 0.3678$ 时, S 的绝对值随着温度的升高而增大, 但此时的 S 已经很小了, 这意味着低浓度掺杂明显有利于提高 CuGaTe₂ 的塞贝克系数.

从图 4(b) 中可以看到当 μ 绝对值逐渐增大时, σ/τ 也随着增大, 特别是在 $|\mu| > 0.5$ 的范围内, σ/τ 增大的幅度特别明显. 这表明不管是 p 型还是 n 型掺杂都能增大 σ/τ ; 高浓度掺杂有利于提高 CuGaTe₂ 的电导率.

由于 S 和 σ/τ 两者相互竞争, 导致 CuGaTe₂ 体系的 $S^2\sigma/\tau$ 随 μ 变化的关系如图 4(c) 所示. p 型和 n 型这两种掺杂情况下的 $S^2\sigma/\tau$ 都是随 μ 对值的增大先增大, 再减小. 当温度 $T = 300\text{ K}$ 时, CuGaTe₂ 的 $S^2\sigma/\tau$ 分别在 $\mu = -0.5392\text{ eV}$ 和 $\mu = 0.7526\text{ eV}$ 处达到最大值, 对应的最大值分别为 $1.69 \times 10^{11}\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.31 \times 10^{11}\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 这表明优化载流子的浓度能够改善 CuGaTe₂ 体系的电学输运性能, 并且 p 型掺杂体系的峰值大于 n 型掺杂的. 对于 p 型掺杂, 温度越高, 最大功率因子对应的化学势向高浓度区

域偏移; 而对于 n 型掺杂, 最大功率因子对应的化学势向低浓度区域偏移.

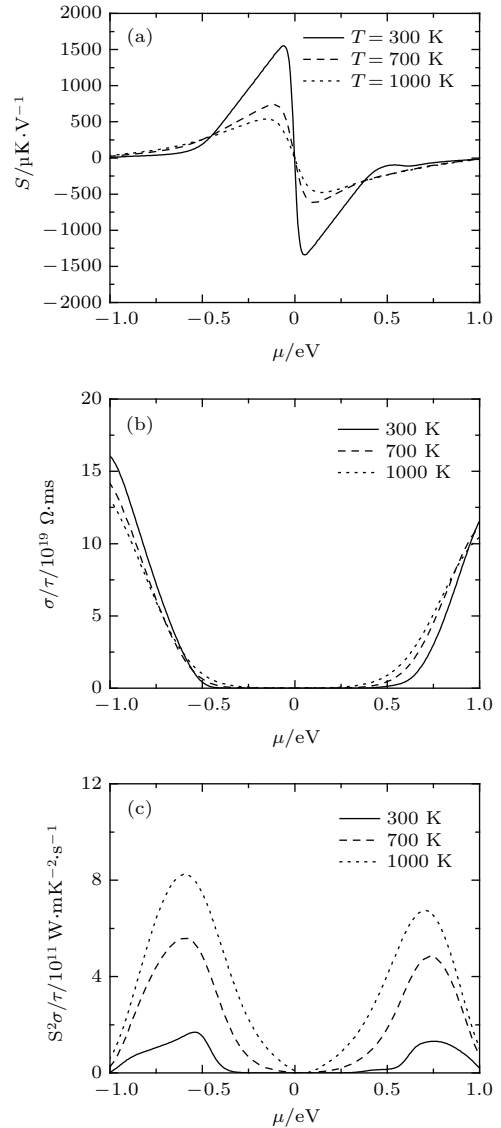


图 4 CuGaTe₂ 运输参数 (a) 塞贝克系数; (b) 电导率比弛豫时间; (c) 功率因子比弛豫时间
Fig. 4. The calculated transport coefficients CuGaTe₂ at 3 given temperature cases ($T = 300, 700, 1000\text{ K}$): (a) Seebeck coefficients S ; (b) electrical conductivity divided by scattering time σ/τ ; (c) power factor divided by scattering time $S^2\sigma/\tau$.

图 5(a)–(c) 分别描述了 CuInTe₂ 在指定温度 $T = 300\text{ K}$, 700 K 和 1000 K 下 S , σ/τ 以及 $S^2\sigma/\tau$ 随 μ 变化的关系. 随着 μ 绝对值的增大, S 的绝对值先增大, 达到峰值, 再减小. 但是两个峰值并不对称, p 型掺杂的 S 峰值略大于 n 型的. 从图 5(b) 中可以看到, σ/τ 几乎是随着 μ 绝对值的增大而增大, 除了 $\mu < -0.8525$ 外. 类似于 CuGaTe₂ 体系, CuInTe₂ 的 $S^2\sigma/\tau$ 在所考虑的化学势范围内

有两个峰值, 并且p型掺杂体系的峰值大于n型掺杂的.

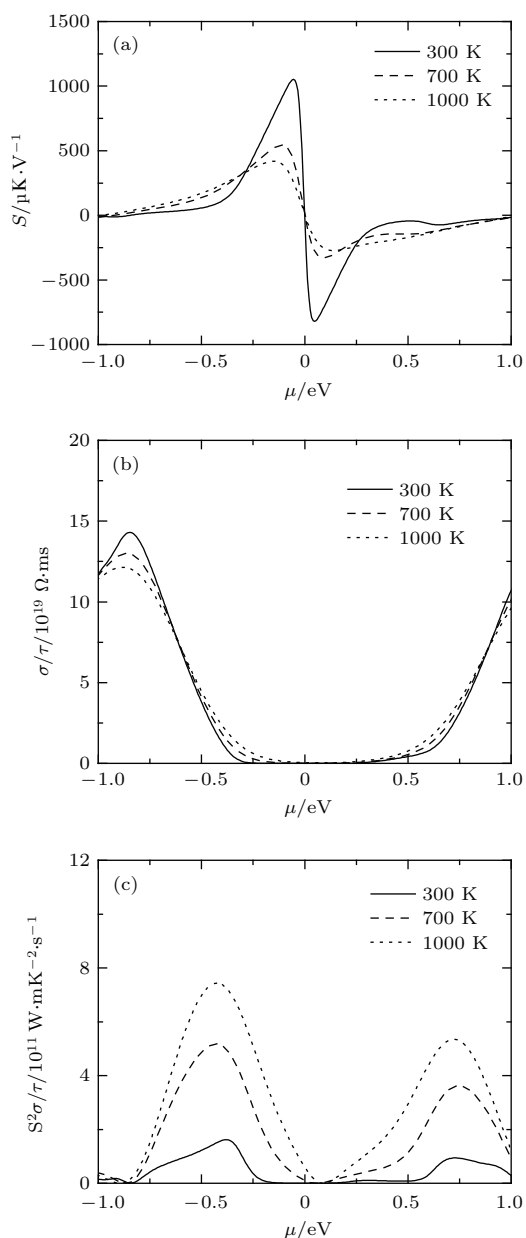


图5 CuInTe₂ 输运参数 (a) 塞贝克系数; (b) 电导率比弛豫时间; (c) 功率因子比弛豫时间

Fig. 5. The calculated transport coefficients CuInTe₂ at 3 given temperature cases ($T = 300, 700, 1000$ K): (a) Seebeck coefficients S ; (b) electrical conductivity divided by scattering time σ/τ ; (c) power factor divided by scattering time $S^2\sigma/\tau$.

基于以上研究, 以CuGaTe₂为例, 研究其热电优值 ZT . 当 $T = 700$ K时, 对于p型掺杂, $(S^2\sigma/\tau)_{\max} = 5.6 \times 10^{11}$ W/(m·K⁻²·s). 弛豫时间 $\tau = AT^{-1}n^{1/3}$ [29], 式中 τ, T, n 分别以s, K, cm³为单位. 根据实验值 [3] 拟合取 $\tau = 2 \times 10^{-15}$ s. 功率因子大约为 $S^2\sigma = 1.12$ m·W/mK⁻². 而晶体热导

率 $k_1 = 2869.96/T - 2.86 = 1.24$ W·m⁻¹·K⁻¹. 故在 $T = 700$ K时, CuGaTe₂的热电优值 $ZT = 0.63$, 远大于Bi₂Te₃的 ZT 值 [27].

4 结 论

基于密度泛函理论, 本文研究了黄铜矿半导体CuGaTe₂和CuInTe₂的电子结构、弹性参数、热学特性及热电输运性质, 得到如下主要结果.

1) 研究了CuGaTe₂和CuInTe₂的能带结构. 两者在价带顶处的能带都是由轻重能带混合而成, 有助于热电性能的体现. 在能带计算中发现MBJ-GGA比GGA近似更能精确地估算体系的能隙值.

2) 通过体系的弹性参数, 计算了声子速度, 讨论了等体热容. 从理论上证明了在300—800 K的温度范围内, CuGaTe₂和CuInTe₂的晶格热导率主要来源于声子散射, 而声子散射又是以Umklapp散射为主. CuGaTe₂和CuInTe₂的晶格热导率较高. 因此, 可通过降低晶格热导率进一步改善体系的热电性质.

3) 研究了CuGaTe₂和CuInTe₂的热电性质, 结果表明通过掺杂调节载流子浓度可以进一步优化体系的功率因子, 使体系具有较高的功率因子.

感谢华中科技大学易林教授提供的计算平台.

参考文献

- [1] Charoenphakdee A, Kurosaki K, Muta H, Uno M, Yamanaka S 2009 *Mater. Trans.* **50** 1603
- [2] Yusufu A, Kurosaki K, Kosuga A, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 061902
- [3] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Day T, Firdosy S, Ravi V, Muta H 2012 *Adv. Mater.* **24** 3622
- [4] Liu R, Xi L, Liu H, Shi X, Zhang W, Chen L 2012 *Chem. Commun.* **48** 3818
- [5] Zhu Y, Zhang X Y, Zhang S H, Ma M Z, Liu R P, Tian H Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 77103 (in Chinese) [朱岩, 张新宇, 张素红, 马明臻, 刘日平, 田宏燕 2015 物理学报 **64** 77103]
- [6] Sun Z, Chen S P, Yang J F, Meng Q S, Cui J L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057201 (in Chinese) [孙政, 陈少平, 杨江锋, 孟庆森, 崔教林 2014 物理学报 **63** 057201]
- [7] Xue L, Xu B, Yi L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037103
- [8] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien, Austria: K Schwarz, Tech. Univ.)

- [9] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [10] Bodnar I V, Orlova N S 1986 *Cryst. Res. Technol.* **21** 109
- [11] Avon J E, Yooder K, Woolley J C 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 524
- [12] Johnson E R, Becke A D 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 174104
- [13] Zhang X Z, Shen K S, Jiao Z Y, Huang X F 2013 *Comput. Theor. Chem.* **1010** 67
- [14] Jaffe J E, Zunger A 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5822
- [15] Singh D J, Mazin I I 1997 *Phys. Rev. B* **56** R1650
- [16] Tao X, Jund P, Colinet C, Tedenac J C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104103
- [17] Verma A S, Sharma S, Bhandari R, Sarkar B K, Jindal V K 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 416
- [18] Bachmann K J, Hsu F S L, Thiel F A, Kasper H M 1977 *J. Electron. Mater.* **6** 431
- [19] Kumar V, Tripathy S K 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 101
- [20] Shao D Y, Hui Q, Li X, Chen J J, Li C M, Cheng N P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 207102 (in Chinese) [邵栋元, 惠群, 李孝, 陈晶晶, 李春梅, 程南璞 2015 物理学报 **64** 207102]
- [21] Ouahrani T, Otero-de-la-Roza A, Reshak A H, Khenata R, Faraoun H I, Amrani B, Luaña V 2010 *Physica B* **405** 3658
- [22] Verma A S, Bhardwaj S R 2006 *Phys. Stat. Sol.* **243** 4025
- [23] Schreiber E, Orson L 1974 *Elastic Constants and their Measurement* (Mishawaka: Better World Books)
- [24] Huang K, Han L Q 1998 *Solid-state Physics* (Beijing: Higher Education Press) p125 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版) 第 125 页]
- [25] Zou D F, Xie S H, Liu Y Y, Lin J G, Li J Y 2013 *J. Alloys Compd.* **570** 150
- [26] Leibfried G, Schlomann E 1954 *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math.-physik Kl.* **2a** 4 71
- [27] Tang X F, Xie W J, Li H, Zhao W Y, Zhang Q J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 12102
- [28] LaLonde A D, Pei Y, Wang H, Snyder G J 2011 *Mater. Today* **14** 526
- [29] Ong K P, Singh D J Wu P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115110

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2 *

Xue Li[†] Ren Yi-Ming

(School of Electronic and Information Engineering, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437000, China)

(Received 23 March 2016; revised manuscript received 31 May 2016)

Abstract

The thermoelectric material is a kind of new functional material, which can convert industrial waste heat and automobile exhaust into the available electric energy by the interaction of carriers. It is widely used in energy, environment, national defense and other fields. For the research of thermoelectric materials, it is the most important to improve the conversion efficiency now. Due to their unique structural properties, the ternary chalcopyrite semiconductors I-III-IV₂ (I=Ag, Cu; III=Al, Ga, In; IV=S, Se, Te) display the better thermoelectric performances at high temperature. Many studies show that there are many ways to improve their performances. In order to optimize their thermoelectric efficiencies the structural, elastic and thermoelectric properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2 are studied by employing the density function theory and semi-classical Boltzmann transport theory within the constant time approximation. The electronic band structures are calculated using the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential (MBJ-GGA) and the generalized gradient approximation (GGA). The calculated band gaps with MBJ-GGA of CuGaTe_2 and CuInTe_2 are 0.86 and 0.56 eV, which are more accurate than the calculated values with GGA. The shear modulus, and Young's modulus and sound velocities are determined from the obtained elastic constants. The constant-volume heat capacity is estimated based on the quasi-harmonic Debye model. The calculated temperature dependence of heat capacity agrees very well with the experimental result. Below room temperature, the heat capacity increases quickly with the increasing of temperature. Above room temperature, the heat capacity approaches to the Dulong-Petit limit. In paper, we assume that the lattice thermal conductivities of CuGaTe_2 and CuInTe_2 are mainly from the phonon scattering. And the phonon scattering is dominated by Umklapp scattering. The calculated lattice thermal conductivities can fit the form $k_1 = A/T - B$ in the temperature range of 300–800 K. For CuGaTe_2 , $A = 2869.96$ and $B = 2.86$. The fitting result well approaches to the experimental values and other theoretical results. Based on the calculated band structures with mBJ-GGA potential, the transport properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2 each as a function of chemical potential at various temperatures are investigated. The values of Seebeck coefficient S first increase and then decrease for n-type and p-type doping at low carrier concentrations, which are consistent with the previous results. Electrical conductivity divided by scattering time, i.e. σ/τ increases monotonically with chemical potential increasing. The power factor divided by scattering time, i.e. $S^2\sigma/\tau$ first increases and then decreases with chemical potential increasing. The magnitude of $S^2\sigma/\tau$ increases with temperature increasing. Besides, it is found that the value of $S^2\sigma/\tau$ for p-type doping is larger than that for n-type doping. These results show that optimizing the carrier concentration can improve their thermoelectric performances. In order to calculate the electrical conductivity, in this paper we estimate the scattering time τ from the experiments of Ref. [3]. The CuGaTe_2 at 700 K possesses a figure of merit 0.63. These calculated results show that CuGaTe_2 and CuInTe_2 both are good thermoelectric materials with p-type doping.

Keywords: chalcopyrite semiconductors, thermoelectric materials, Boltzmann theory, first-principle

PACS: 63.20.dk, 65.40.-b, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.65.156301

* Project supported by the Foundation of School of Electronic and Information Engineering, Hubei University of Science and Technology (Grant No. BK1427), the Educational Commission of Hubei Province of China (Grant No. 2013CFB038), and the Special Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304105).

† Corresponding author. E-mail: xueli0610@163.com