

Mn 掺杂后三元黄铜矿结构半导体 CuInTe_2 的缺陷特征与热电性能

王鸿翔 应鹏展 杨江锋 陈少平 崔教林

Defects and thermoelectric performance of ternary chalcopyrite CuInTe_2 -based semiconductors doped with Mn

Wang Hong-Xiang Ying Peng-Zhan Yang Jiang-Feng Chen Shao-Ping Cui Jiao-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 067201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.067201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含硫宽禁带 Ga_2Te_3 基热电半导体的声电输运特性

Acoustic charge transport behaviors of sulfur-doped wide gap Ga_2Te_3 -based semiconductors

物理学报.2015, 64(19): 197201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.197201>

高压烧结法制备 Bi_2Te_3 纳米晶块体热电性能的研究

Thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 nanocrystalline bulk alloy pressed by the high-pressure sintering

物理学报.2015, 64(4): 047201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047201>

半导体温差发电过程的模型分析与数值仿真

Analysis and simulation of semiconductor thermoelectric power generation process

物理学报.2014, 63(19): 197201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197201>

非等电子 Sb 替换 Cu 和 Te 后黄铜矿结构半导体 $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ 的热电性能

Thermoelectric properties of chalcopyrite $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$ with Sb non-isoelectronic substitution for Cu and Te

物理学报.2014, 63(5): 057201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057201>

$\text{Si}_{100}\text{P}_{2.5}(\text{GaP})_{1.5}$ 中随机孔洞对热电性能的影响

Effects of random pores on the thermoelectric properties of $\text{Si}_{100}\text{P}_{2.5}(\text{GaP})_{1.5}$ bulk

物理学报.2012, 61(23): 237201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237201>

Mn掺杂后三元黄铜矿结构半导体CuInTe₂的缺陷特征与热电性能*

王鸿翔¹⁾²⁾ 应鹏展^{2)†} 杨江锋³⁾⁴⁾ 陈少平³⁾ 崔教林^{4)‡}

1)(黑龙江工业学院, 大功率电牵引采煤机重点实验室, 鸡西 158100)

2)(中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

3)(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

4)(宁波工程学院材料学院, 宁波 315016)

(2015年11月15日收到; 2015年12月23日收到修改稿)

三元黄铜矿结构(也称类金刚石结构)半导体是一类具有热电转换潜力的新型热电材料. 本文采用电负性更小的Mn元素替换CuInTe₂黄铜矿结构半导体中的Cu元素, 设计制备贫Cu化合物Cu_{1-x}InMn_xTe₂. 研究表明, 当Mn含量较低时, Mn优先占位在In位置产生受主缺陷Mn_{In}⁻. 因此随着Mn含量的增大, 载流子浓度和电导率均得到改善. 但当Mn含量进一步增大后, Mn可同时占位在In位置和Cu位置, 除产生受主缺陷Mn_{In}⁻外, 还能产生施主缺陷Mn_{Cu}⁺. 由于两类极性相反的缺陷之间的湮灭现象, 使得缺陷浓度及载流子浓度开始降低, 晶格结构畸变有变小趋势, 因此在高温下晶格热导率仅略有提高. 研究表明, 在某一特定的Mn含量($x = 0.05$)时, 材料具有最优的热电性能($ZT = 0.84@810.0$ K), 这一性能约是未掺杂CuInTe₂的2倍.

关键词: 热电材料, 三元黄铜矿结构半导体, CuInTe₂, 缺陷特征

PACS: 72.15.Jf, 64.70.kg, 71.20.Nr, 65.40.Ba

DOI: 10.7498/aps.65.067201

1 引言

热电材料是一类能够实现热能与电能相互转换的新型功能材料, 在能源开发与利用领域具有巨大的应用前景. 但目前热电材料的转换效率不高, 还无法满足大规模工业与民用领域的需求. 材料的热电性能通常由无量纲热电优值(ZT)来度量, 而 ZT 值由材料的Seebeck系数(α), 电导率(σ)、热导率(κ)和温度共同决定, 即 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中热导率(κ)主要由晶格热导率(κ_L)和载流子热导率(κ_e)组成. 由于制约热电性能的关键变量(Seebeck系数和电导率)随载流子浓度的变化方向相反, 因

此大幅度提高材料的热电性能将面临巨大挑战.

热电学界已经采用了多种手段以提高其热电性能, 成效也颇为显著, 其中有: 纳米工程^[1]、能带工程^[2-4]、多级分层结构^[5]、量子限域效应^[6]及量子热输运性质^[7,8]、临界散射机理研究^[9-11]及以热电势波为基础的能源开发等^[12-18]. 这些研究成果从不同角度阐释了热电半导体中载流子与声子的输运特点及相互耦合效应, 揭示了热电输运过程的许多物理现象, 从而为大幅度提高热电性能提供了理论依据. 例如, 通过纳米尺度材料研究揭示了低维热电材料的潜力; 发现了能带收敛效应可以提高材料的电输运能力. 由于在相变等临界状态材料内部的许多物理参数可以发生突变, 因此揭示了热电

* 国家自然科学基金(批准号: 51171084)、浙江省自然科学基金(批准号: LY14E010003)和宁波市自然科学基金(批准号: 2014A610016)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ypz3889@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: cuijiaolin@163.com

材料的临界散射机理. 但开发具有应用潜力的新材料仍然是热电学界的一个重要课题.

近几年来, 三元黄铜矿结构(也称类金刚石结构)半导体开始引起人们的广泛关注, 其通式可以写成 $I_{(m-3)}III_{(m+1)}VI_{2m}$, 其中典型的有 $Cu(Ag)GaTe_2$, $AgIn(Ga)Se_2$ 等^[19-23], 这里的 I, III, VI 分别代表 I 族、III 族和 VI 族元素. $CuInTe_2$ 是其中的一种, 与其他三元黄铜矿结构一致的是, 这类材料固有阴阳离子缺陷对 ($In_{Cu}^{2+} + 2V_{Cu}^{2-}$) (DADPs), (其中 In_{Cu}^{2+} 表示 In 原子占据在 Cu 原子位置的反结构缺陷, $2V_{Cu}^{2-}$ 表示 2 个 Cu 原子空位)^[24]. 同样地, 由于 DADPs 中受主 $2V_{Cu}^{2-}$ 和施主 In_{Cu}^{2+} 之间的相互反应, 部分载流子会产生湮没^[25,26], 导致 $CuInTe_2$ 中载流子浓度不高. 初步实验证明^[27], 在 $CuInTe_2$ 中通过加入杂质元素 Zn 可以调控其载流子浓度, 但同时拉长了 Cu—Te 键距 (d_{Cu-Te}) 及缩短了 In—Te 键距 (d_{In-Te}), 因此缩小了两对阴阳离子之间的键距差 ($d_{Cu-Te} - d_{In-Te}$). 这意味着晶格扭曲程度变小, 结构则变得有序和稳定, 因此使声子输运能力加强.

考率到 Mn 的电负性 (1.55) 小于 Zn (1.65), 而 In 的电负性 (1.78) 小于 Cu (1.90). 因此在理论上, 当在 $CuInTe_2$ 中添加 Mn 元素后, Mn 不仅可占位在 Cu 位置, 还可占位在 In 位置而形成受主缺陷 Mn_{In}^- . 若如此, 浅能级的受主 V_{Cu}^{2-} 浓度则会提高^[28], 价带顶附近 Cu_d-Te_p 之间的排斥力将会减少^[24], 从而引起价带分裂提高材料的 Seebeck 系数^[29]. 再者, Mn 占位在 Cu 位置后, 还可能缩短原 Cu—Te 键距 (d_{Cu-Te}) 或拉长 In—Te 键距 (d_{In-Te}), 这使得两对阴阳离子之间的键距差增大, 晶格扭曲程度加重, 从而可抑制声子的输运能力.

根据以上设想, 我们设计出一种贫 Cu 且掺杂 Mn 的四元合金 $Cu_{1-x}InMn_xTe_2$. 分析结果表明, 当 Mn 含量较低时, Mn 元素优先占位在 In 位置; 但当 Mn 含量增加到 $x = 0.1$ 时, Mn 可同时占位在 In 和 Cu 位置. 由于 Mn 的占位情况随 Mn 的含量而改变, 因此在某一特定 Mn 含量, 材料的载流子浓度和晶格结构参数均可得到调控, 从而改善了材料的热电性能.

2 实验

2.1 样品制备

为确保有足够的 Mn 占位在 Cu 位置, 我们设计材料组成如下: $Cu_{1-x}InMn_xTe_2$ ($x = 0.02, 0.05,$

$0.1, 0.2, 0.3$). 根据该化学式将三种元素 (Cu, In 和 Te) 以及适量的 MnTe (纯度均在 5 N 以上) 分别封装在石英管中, 然后在最高温度 1373 K 时熔炼合成 24 h. 合成后的材料缓慢冷却到 650 K 保温 240 h, 保温后再冷却到室温. 这种合成工艺可以确保获得单相黄铜矿结构材料^[30].

冷却后的铸锭经粉碎、球磨、干燥. 球磨速率为 350 r/min, 时间 5 h. 干燥后的粉末立即采用放电等离子烧结系统 (SPS-1030) 在真空环境中烧结成型. 烧结温度为 843 K, 压强为 50 MPa. 制成 $12.0 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 和 $\phi 10.0 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 两种样品分别用于电学性能和热学性能测试.

2.2 结构分析

材料的物相采用 X-射线衍射仪 (XRD-98) 进行分析, 使用 $Cu K_{\alpha}$ 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 以 $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ 范围内记录衍射图谱. 为了准确确定 Mn 在各组材料中的实际占位情况, 我们利用 GSAS 软件对材料进行结构精修. 在黄铜矿结构材料 $CuInTe_2$ 中, Mn 有两种占位方式, 即在 Cu 4a (0, 0, 0) 位置和 In 4b (0, 0, 0.5) 位置. 阴离子 Te 原子占据在 $8d (x_{Te}, 0.25, 0.125, x_{Te} \sim 0.25)$ 位置, 并分别与两个 Cu 和两个 In 阳离子键合. 结构精修以下参数: 晶格结构常数, 峰形参数, 原子坐标, 各向同性位移参数 (U_{iso}) 以及占位数 (SOFs). 每种结构模型均精修到收敛.

采用紫外吸收光谱分光光度计 (Perkin-Elmer Lambda 950UV-VIS-NIR) 记录和计算粉末样品的光吸收系数. 带隙宽度 E_g 值则根据光子能量 $h\nu$ 与 $(Ah\nu)^2$ 的关系曲线通过外推而获得, 其中 A 为吸收系数. 室温 (RT) 下的 Hall 系数 (R_H) 采用 PPMS (Model-9) 在磁场强度为 $\pm 1.5 \text{ T}$ 的环境中根据四探针法测量获得. 测试 R_H 的样品尺寸为 $(2 \times 2 \times 7) \text{ mm}^3$. 材料的载流子浓度 (n) 和迁移率 (μ) 分别根据关系式 $n = 1/(eR_H)$ 和 $\mu = R_H\sigma$ 计算获得, 式中, e 为电子电量.

各元素的键能采用 X-射线光电子能谱分析仪 (AXIS ULTRA DLD) 分析获取. X-射线源为 5 kV, 30 mA (450 W) 清洁的 $Ag 3d_{5/2}$ 光电子峰. 样品采用 Ar^+ 离子束溅射清洗. 分析时收集 Mn $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$ 和 Te $3p_{5/2}$ 高分辨芯能级谱.

2.3 热电性能研究

材料的 Seebeck 系数 (α) 和电导率 (σ) 在氦气

氛环境下采用热电性能综合测试仪 (ULVAC ZEM-3) 进行测试. 测试误差为: Seebeck 系数和电导率 < 7%. 而热扩散系数和热容采用激光热导仪 (TC-1200RH) 在真空环境中测试. 测试温度从 RT 到 810 K. 样品的密度由 Archimedes 法测量获得. 根据测得的密度、热扩散系数和比热计算得材料的总热导率 (κ). 载流子热导率 (κ_e) 根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_e = L_0 \sigma T$ 估算, 这里的 L_0 是 Lorenz 常数, 取值 $L_0 = 2.0 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ [31]. 数据经不同样品重复测试数次确认.

3 实验结果与讨论

3.1 结构分析

图 1 为掺 Mn 后各材料 $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ ($x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) 的 XRD 分析谱图. 由图可知, 在 $x \leq 0.2$ 范围内, 材料均为单相黄铜矿结构 CuInTe_2 (PDF: 65-0245), 说明 Mn 基本已固溶到黄铜矿结构晶格中.

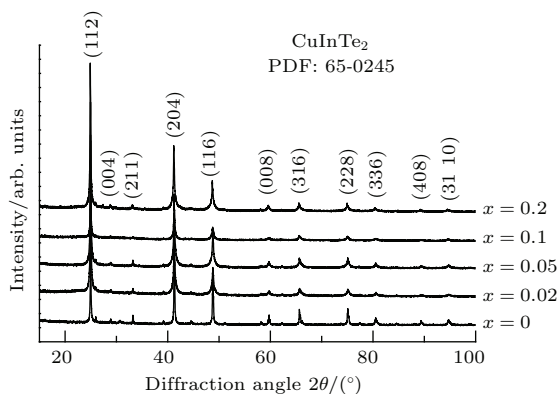


图 1 粉末 $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) 的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) powders.

为进一步确认 Mn 的固溶事实, 并与其他原子形成化学键, 我们采用光电子谱 (XPS) 分析了各元素的氧化态及键能. 为获得较为精确的信息, 我们特意分析了含 Mn 量较高样品 ($\text{Cu}_{0.7}\text{InMn}_{0.3}\text{Te}_2$) 的 Mn $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$ 和 Te $3d_{5/2}$ 的结合能 (BE), 并与未掺杂 CuInTe_2 的 BE 值 [27] 进行比较分析, BE 值分析误差约为 $\pm 0.01 \text{ eV}$, 结果见表 1. $\text{Cu}_{0.7}\text{InMn}_{0.3}\text{Te}_2$ 与本征 CuInTe_2 的 XPS 谱图见图 1. 由于 Mn $2p_{3/2}$ 的含量比较低, 因此 XPS 谱图的信噪比较大, 但还是可以测出 Mn $2p_{3/2}$ 的 BE 值由单质 Mn 的 638.8 eV [32] 增加到了 641.1 eV, 这与 MnO 及 MnS 中 Mn 的结合能 ($\sim 641.0 \text{ eV}$) [32] 基本接近. 说明 Mn 已经成功进入到材料的晶体结构中, 并形成 Mn^{2+} . 掺 Mn 后 Cu $2p_{3/2}$ 谱图的信噪比也较大, 其原因尚需进一步研究. 但仔细分析, Cu $2p_{3/2}$ 的 BE 值为 932.5 eV, 接近于 Cu^+ (932.6—932.8 eV) [33], 而 XPS 谱图中没有出现卫星峰, 可以确定在合金中只有 Cu^+ . 由于在未掺 Mn 和掺 Mn 后的样品中 Cu $2p_{3/2}$ 的 BE 值没有明显改变, 说明 Cu-Te 之间的结合紧密程度改变不大. 但掺杂前后 In 和 Te 的结合能却发生了不同程度的变化, 其中 Te 的变化尤为明显. 掺杂前 Te 的结合能为 572.6 eV, 掺杂后 Te $3d_{5/2}$ 和 Te $3d_{3/2}$ 均出现了双峰, 第二峰均往高能量方向移动. 这是由于部分 Te 元素与电负性较低的 Mn 元素成键导致 Te $3d_{5/2}$ 和 Te $3d_{3/2}$ 产生化学位移所致, 同时也说明 Mn 元素确实占据在 In 或者 Cu 位置与 Te 元素成键. 另外, 掺杂 Mn 后 In $3d_{5/2}$ 的结合能也略有增高, 从 444.6 eV 增高到 445.1 eV, 接近于 In^{3+} 的 BE 值 (444.9 eV) [34,35]. 可以认为掺 Mn 后, In 和 Te 两元素的结合紧密程度有所提高.

表 1 CuInTe_2 和 $\text{Cu}_{0.7}\text{InMn}_{0.3}\text{Te}_2$ 中的 Mn $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$ 和 Te $3d_{5/2}$ 的结合能

Table 1. Binding energies from the Mn $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, and Te $3d_{5/2}$ core-level photoelectron spectra for the CuInTe_2 and $\text{Cu}_{0.7}\text{InMn}_{0.3}\text{Te}_2$ compounds.

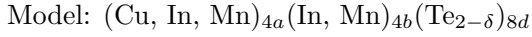
Compound	Mn $2p_{3/2}/\text{eV}$	Cu $2p_{3/2}/\text{eV}$	In $3d_{5/2}/\text{eV}$	Te $3d_{5/2}/\text{eV}$
CuInTe_2		932.5	444.6	572.6
$\text{Cu}_{0.7}\text{InMn}_{0.3}\text{Te}_2$	641.1	932.5	445.1	576.6

通过测试材料的光吸收系数并计算带隙宽度 E_g 值得出, 掺 Mn 后材料的光吸收谱并没有明显改变, 禁带宽度 E_g 在 0.70—0.78 eV 之间, 说明掺 Mn 后禁带宽度改变不大, 其结果见图 2.

通过 XPS 分析表明 Mn 已经固溶到 CuInTe_2

的晶格中, 并获知 In 和 Te 两元素之间的结合能有所提高, 但还没有获得 Mn 的更具体的占位信息. 为进一步确定 Mn 的占位情况 (SOFs), 我们对掺 Mn 后的 XRD 数据进行 Rietveld 结构精修. 考虑到在本征 CuInTe_2 中有大量 In 原子占位在 Cu 位置形

成反结构缺陷 $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ 的事实^[25,26], 说明 Cu 不太可能占位在 In 位置. 因此我们只建立一种计算模型, 如下:



在该模型中, 4a 位置分别由 Cu, In 和 Mn 占据, 而 4b 位置由 In 和 Mn 占据, 即

$$\text{SOF}(\text{Cu})_{4a} + \text{SOF}(\text{In})_{4a} + \text{SOF}(\text{Mn})_{4a} = 1, \quad (1)$$

$$\text{SOF}(\text{In})_{4b} + \text{SOF}(\text{Mn})_{4b} = 1, \quad (2)$$

$$\text{SOF}(\text{Mn})_{4a} + \text{SOF}(\text{Mn})_{4b} = 0.02, 0.05, 0.1. \quad (3)$$

精修结果见表 2. 通过分析可知, 当含 Mn 量较低时 ($x = 0.02, 0.05$), Mn 在 In 位的占位量 (SOF(In)) 明显高于 Cu 位置. 说明 Mn 优先占位在 In 位置. 但当 Mn 含量增大后 ($x = 0.1$), Mn 在 Cu 位置的占位量 (SOF(Cu) = 0.0589) 甚至高于 In 位置的占位量 (SOF(In) = 0.0498). 此外, 根据表 2, 尚有少量 In 占位在 Cu 位置. 未掺杂和含 Mn 量为 $x = 0.05$ 的两种材料其精修后的拟合图见图 3.

表 2 $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ 的精修结果及结构参数
Table 2. Structural parameters and refinement details for Cu_M -poor compounds ($\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_y\text{Te}_2$) obtained by rietveld refinements.

Parameters	$x = 0.02$	$x = 0.05$	$x = 0.1$
Cation 4a			
SOF(Cu)	0.9800	0.9500	0.9000
SOF(In)	0.0904	0.0646	0.0411
SOF(Mn)	-0.0704	0.0146	0.0589
100 Uiso (\AA^2)	2.085	1.360	2.436
Cation 4b			
SOF(In)	0.9044	0.9097	0.9502
SOF(Cu)	0.0000	0.0000	0.0000
SOF(Mn)	0.0956	0.0903	0.0498
100 Uiso (\AA^2)	2.533	2.005	1.955
Anion 8d			
SOF(Te)	0.9835	0.9857	0.9942
100 Uiso (\AA^2)	2.025	2.291	2.056
x_{Te}	0.229317	0.229686	0.228712
Reliability factors			
χ^2	1.612	1.841	1.991
WR_p	0.0913	0.0994	0.0975
R_p	0.0711	0.0786	0.0743

3.2 热电输运性能分析

图 2 为材料的热电性能与温度的关系, 并与本征 CuInTe_2 的热电性能做比较. 在本征情况下, 测试温度只能控制在 720 K 以下. 当测试温度高于 720 K 时样品出现变形, 其原因尚在继续研究中. 由图 2 材料的 Seebeck 系数 (α) 均为正值, 说明是 p-型半导体. 总体上看, α 值随 Mn 含量的增加先增大后下降. 当 $x = 0.05$ @ 443.0 K 时 α 值达到最大值 $353.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 在最高测试温度 810 K 时 α 值为 $229.0 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 与其他材料基本接近, 见图 2 (a). 图 2 (a) 中的插图为在高温区时的放大图. 图 2 (b) 为材料的电导率 (σ) 与温度的关系. 在温度低于约 720.0 K 时, 所有材料的 σ 值均随温度升高而增大, 表现出半导体特性. 但当温度高于约 720.0 K 时, 含 Mn 量较高的材料 ($x = 0.1, 0.2$) 其 σ 值增大速度趋缓. 在最高测试温度 810 K 时, $x = 0.05$ 的材料其 σ 值为 $2.3 \times 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 但 $x = 0.1$ 的材料却在 718.0 K 时 σ 值达到最大值 $2.13 \times 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. 当 $x \leq 0.1$ 时, 各材料的晶格热导率值 (κ_L) 几乎均随温度单调下降, 见图 2 (c). 当温度 $T > 760.0$ K 时, 含 Mn 量较高材料的 κ_L 值略大于较低材料的 κ_L 值. 例如 $x = 0.1$ 和 0.2 的材料, 在 810 K 时其 κ_L 分别为 0.94 和 $0.78 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 而 $x = 0.02$ 和 0.05 的材料, 其 κ_L 值为 0.67 和 $0.69 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. 图 2 (c) 中的插图为在高温区时 κ_L 值的放大图. 图 4 为总热导率 (κ) 与温度的关系, κ 与温度的关系曲线与 κ_L 相同, 说明晶格热导率在传热过程中起主要作用.

综合上面三参数的测试与分析, 我们得出材料的 ZT 与温度的关系图 (图 2 (d)). 随温度升高, 各材料的 ZT 值单调增大, 而 $x = 0.05$ 的材料其在 810.0 K 时达到最大值 0.84. 这一性能约是未掺杂 CuInTe_2 的 2 倍^[27,36], 也比掺 Zn 后的 ZT 值 (0.69)^[27] 大 0.15.

为进一步探索掺 Mn 后材料热电性能与内部载流子输运之间的联系, 我们测试了材料的 Hall 系数 (R_H), 并计算出载流子浓度 (n) 和迁移率 (μ), 结果见表 3. 分析发现, n 值随 Mn 含量的增高而增大. 当 $x = 0.1$ 时获得最大 n 值 $1.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, 但当 $x > 0.1$ 时 n 值开始下降. 材料迁移率 (μ) 的变化基本与载流子变化相同, 区别是在 $x = 0.05$ 时获得了最大 μ 值 ($1.50 \times 10^{-2} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). 载流子浓度的提高与 Mn 的占位情况有关. 当 Mn 含量较低时 ($x = 0.02, 0.05$), Mn 元素优先占位在 In 位置形成受主缺陷 Mn_{In}^- (表 2). 随 Mn 含量增高, 受主缺

陷 Mn_{In}^- 浓度增大, 因此材料内部的 n 值 (空穴载流子浓度) 也逐渐增大. 但当 Mn 含量进一步增大后 ($x = 0.1$), Mn 可同时占位在 In 和 Cu 位置. 此时, 除了可产生受主缺陷 Mn_{In}^- 外, 还可产生施主缺陷 Mn_{Cu}^+ . 由于两种极性相反的离子会产生湮没, 因此使得载流子浓度增大趋势变缓, 并在 $x = 0.1$ 时达到了最大值. 当 Mn 含量进一步增大后, 由于施主 Mn_{Cu}^+ 浓度大增, 导致载流子浓度 n 值下降. 这就是在 $x = 0.05, 0.1$ 时获得了最大电导率的原因. 但载流子浓度的变化似乎不能解释 Seebeck 系数的变化规律. 因为在温度低于约 600 K 时 $x = 0.05$ 的材料 Seebeck 系数最大, 而在 $x = 0.2$ 时 Seebeck 系

数比其他材料都小. 这说明除了载流子浓度这一因素以外还有别的因素, 例如载流子有效质量等, 共同影响材料的 Seebeck 系数. 当温度高于 700 K 后, 材料的 α 值变化不大, 其差别应该在误差范围之内.

一般地, 当三元黄铜矿结构材料中两对阴阳离子间的距离相等时, 即 $R_{\text{Cu-Te}} = R_{\text{In-Te}}$, 其结构缺陷参数 $u = 0.25, \eta = 1$. 但由于晶体结构畸变或扭曲, 不仅阴阳离子间的距离不相等, 即 $R_{\text{Cu-Te}} \neq R_{\text{In-Te}}$, 同时, 两参数 (u, η) 也会偏离正常值, 即 $u \neq 0.25, \eta \neq 1$. 因此采用结构缺陷参数 (u, η) 或者阴阳离子间的距离 $R_{\text{In-Te}} - R_{\text{Cu-Te}}$ 差均可评价三元黄铜矿结构材料内部的缺陷程度.

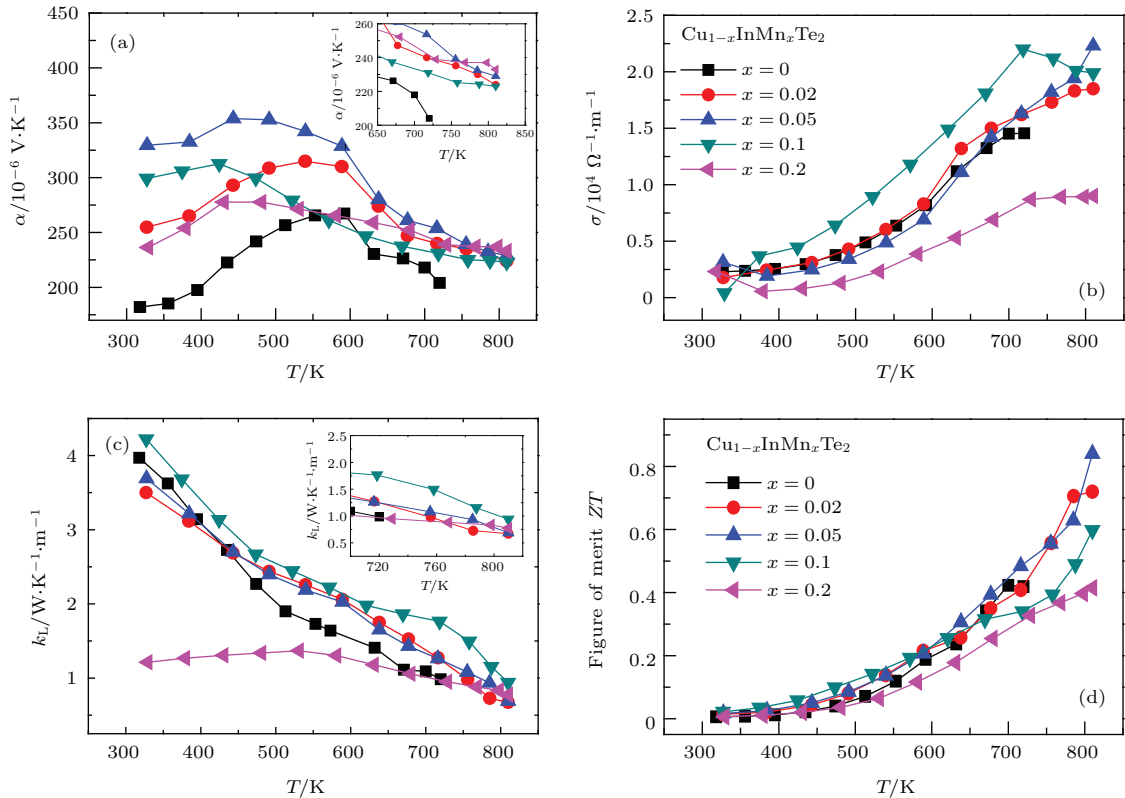


图2 (网刊彩色) $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) 的热电性能 (a) Seebeck 系数 (α), 插图是在高温下的放大图; (b) 电导率 (σ); (c) 晶格热导率 (κ_L), 插图是高温下的放大图; (d) 热电优值 (ZT)

Fig. 2. (color online) Thermoelectric properties of the $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) compounds: (a) Seebeck coefficients (α), inset is the magnified plot at high temperatures; (b) electrical conductivities (σ), (c) lattice thermal conductivities (κ_L), inset is the magnified plot at high temperatures; (d) thermoelectric figure of merit (ZT).

而材料内部的两个结构缺陷参数 (u, η) 可通过精修后的晶格结构常数按 Abrahams 和 Bernstein^[37,38] 公式计算获取:

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{c^2}{a^2} - 2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{c}{2a}. \quad (5)$$

当 u 和 η 值发生变化时, $R_{\text{Cu-Te}}$ 和 $R_{\text{In-Te}}$ 值

也会随之发生改变. 该两值可通过 (6) 和 (7) 式^[39] 估算.

$$R_{\text{Cu-Te}} = [\mu^2 + (1 + \eta^2)/16]^{\frac{1}{2}} a, \quad (6)$$

$$R_{\text{In-Te}} = [(\mu - 1/2)^2 + (1 + \eta^2)/16]^{\frac{1}{2}} a. \quad (7)$$

计算结果见表 3. 计算表明, u 值随 Mn 含量的增大从 0.2477 增大到 0.2483, 即 $|\Delta u| = |u - 0.25|$

从0.0023下降到0.0017; η 值则从1.0046下降到1.0034, 即 $|\Delta\eta| = |\eta - 1.0|$ 从0.0046下降到0.0034. 说明随Mn含量的增大晶格畸变在变小.

另外, 当结构缺陷参数 u 和 η 发生以上变化时, $R_{\text{In-Te}}$ 值随Mn含量(x)的增大有变小趋势, 但 $R_{\text{Cu-Te}}$ 变化似乎不大, 因此 $R_{\text{In-Te}}$ 和 $R_{\text{Cu-Te}}$ 两值之间的差值 Δd 和 $\Delta d'$ 也变化不大, 见图3. 这与XPS分析得出的结论一致. 因为Cu与Te之间的结合紧密程度改变不大, 而In和Te两元素的结合紧密程度有所提高. 与掺Zn后的情况不同的是[27], 掺Mn后 Δd 和 $\Delta d'$ 的仅略有变小趋势, 说明晶体结构扭曲程度并没有随Mn含量的增大而明显减小. 另外, 由于晶格热导率与声子的弛豫时间(τ)密切相联, 而 τ 主要由点缺陷(τ_D), 晶界(τ_B), Umklapp(τ_U)和三声子正常散射过程(τ_N)等弛豫时间共同组成[40-44], 且服从下列关系:

$$\tau^{-1} = \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_N^{-1}. \quad (8)$$

在三元黄铜矿结构材料 CuInTe_2 中, 三参数 τ_B , τ_U 和 τ_N 基本相同, 掺杂后惟一变化的是 τ_D . 当Mn含量增大到一定值后, 由于产生了施主缺陷

Mn_{Cu}^+ , 该缺陷可与受主缺陷 Mn_{In}^- 产生湮没, 因此导致缺陷浓度下降, 所以只有 τ_D 有增大趋势. 因此掺Mn后材料的晶体结构扭曲程度要比掺Zn后的大, 在高温下的晶格热导率也不像掺Zn后有明显增大现象, 具体结果见图2. 这就是掺Mn材料与掺Zn材料的区别.

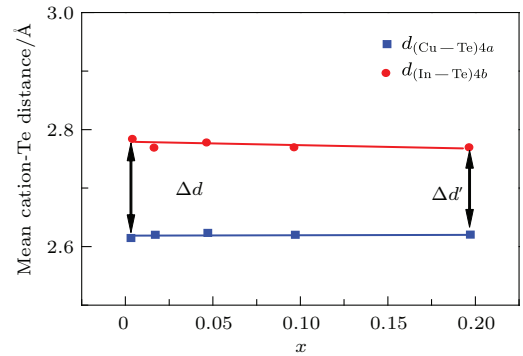


图3 (网刊彩色) 通过对XRD数据的结构精修获得的含Mn量(x)与平均阳离子-Te之间的距离

Fig. 3. (color online) Mn content (x) versus mean cation-Te distance derived from rietveld refinements using X-ray powder diffraction experiment.

表3 室温下 $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ 热电材料的各类性能参数

Table 3. Solid state parameters of solid solutions of the $\text{Cu}_{1-x}\text{InMn}_x\text{Te}_2$ compounds measured at RT.

试样	霍尔系数 $R_H / \text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度 n / m^{-3}	迁移率 $\mu / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	u	$ \Delta u = u - 0.25 $	η	$ \Delta\eta = \eta - 1.0 $
$x = 0.02$	8.84×10^{-6}	7.07×10^{23}	1.45×10^{-2}	6.2070	12.4712	0.2477	0.0023	1.0046	0.0046
$x = 0.05$	8.48×10^{-6}	7.37×10^{23}	1.50×10^{-2}	6.2128	12.4762	0.2480	0.0020	1.0041	0.0041
$x = 0.1$	6.22×10^{-6}	1.00×10^{24}	9.80×10^{-3}	6.2139	12.4755	0.2481	0.0019	1.0038	0.0038
$x = 0.2$	1.15×10^{-5}	5.42×10^{23}	4.74×10^{-3}	6.2148	12.4723	0.2483	0.0017	1.0034	0.0034

4 结 论

采用电负性更小的Mn元素固溶在三元黄铜矿结构 CuInTe_2 中, 我们观察到当含Mn量较低时Mn优先占位在In位置; 但随着Mn含量的增大, Mn元素可同时占位在In和Cu位置, 从而产生了受主缺陷 Mn_{In}^- 和施主缺陷 Mn_{Cu}^+ . 由于多种缺陷的形成, 使得当Mn含量达到一定值时材料获得了较大的载流子浓度和迁移率, 因而改善了材料的电导率. 但随着Mn含量的进一步增大, 受主缺陷 Mn_{In}^- 和施主缺陷 Mn_{Cu}^+ 之间可产生湮没, 降低了缺陷浓度, 因此载流子浓度开始降低. 掺Mn后的材料晶格畸变仅略有变小趋势, 因此在高温下晶格热

导率提高不明显. 最后, 在某一特定的Mn含量时材料获得了最优热电性能($ZT = 0.84@810.0 \text{ K}$), 这一性能约是未掺杂 CuInTe_2 的2倍.

参考文献

- [1] 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
- [2] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [3] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [4] Liu W, Tan X, Yin K, Liu H, Tang X, Shi J, Zhang Q, Uher C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 166601

- [5] Biswas K, He J, Blum I D, Wu C, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [6] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [7] Chen X B, Duan W H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186302 (in Chinese) [陈晓彬, 段文晖 2015 物理学报 **64** 186302]
- [8] Wu H N, Sun X, Gong W J, Yi G Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077301 (in Chinese) [吴海娜, 孙雪, 公卫江, 易光宇 2015 物理学报 **64** 077301]
- [9] Wang Z C, Li H, Su X L, Tang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027202 (in Chinese) [王作成, 李涵, 苏贤礼, 唐新峰 2011 物理学报 **60** 027202]
- [10] Zhang X, Ma X Y, Zhang F P, Wu P X, Lu Q M, Liu Y Q, Zhang J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047201 (in Chinese) [张忻, 马旭颀, 张飞鹏, 武鹏旭, 路清梅, 刘燕琴, 张久兴 2012 物理学报 **61** 047201]
- [11] Wang S X, Zhang X 2015 *J. Thermal Sci. Technol.* **14** 119 (in Chinese) [王世学, 张星 2015 热科学与技术 **14** 119]
- [12] Walia S, Weber R, Balendhran S, Yao D, Abrahamson J T, Zhuiykov S, Bhaskaran M, Sriram S, Strano M S, Kalantar-Zadeh K 2012 *Chem. Commun.* **48** 7462
- [13] Walia S, Balendhran S, Yi P, Yao D, Zhuiykov S, Pannirselvam M, Weber R, Strano M S, Bhaskaran M, Sriram S, Kalantar-Zadeh K 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 9137
- [14] Walia S, Weber R, Sriram S, Bhaskaran M, Latham K, Zhuiykov S, Kalantar-Zadeh K 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3558
- [15] Walia S, Weber R, Latham K, Petersen P, Abrahamson J T, Strano M S, Kalantar-Zadeh K 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2072
- [16] Shimizu S, Choi W, Abrahamson J T, Strano M S 2011 *Phys. Sta. Sol.* **248** 2445
- [17] Lee K Y, Hwang H, Choi W 2014 *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **6** 15575
- [18] Abrahamson J T, Sempere B, Walsh M P, Forman J M, Sen F, Sen S, Mahajan S G, Paulus G L, Wang Q H, Choi W, Strano M S 2013 *ACS Nano* **7** 6533
- [19] Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Day T, Firdosy S, Ravi V, Snyder G J, Harnwungmong A, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S 2012 *Adv. Mater.* **24** 3622
- [20] Liu R, Xi L, Liu H, Shi X, Zhang W, Chen L 2012 *Chem. Commun.* **48** 3818
- [21] Fan F, Wu L, Yu S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 190
- [22] Zhang J, Liu R, Cheng N, Zhang Y, Yang J, Uher C, Shi X, Chen L, Zhang W 2014 *Adv. Mater.* **26** 3848
- [23] Wang L, Ying P, Deng Y, Zhou H, Du Z, Cui J 2014 *RSC Adv.* **4** 33897
- [24] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [25] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4059
- [26] Rincón C, Wasim S M, Marín G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 998
- [27] Yang J, Chen S, Du Z, Liu X, Cui J 2014 *Dalton Trans.* **43** 15228
- [28] Yuan Z K, Xu P, Chen S Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186102 (in Chinese) (袁振坤, 许鹏, 陈时友 2015 物理学报 **64** 186102)
- [29] Lee J H, Wu J Q, Grossman J C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 016602
- [30] Roussak L, Wagner G, Schorr S, Bente K 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 3476
- [31] Liu X, Zhu T, Wang H, Hu L, Xie H, Jiang G, Snyder J G, Zhao X B 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 1238
- [32] Moulder J F, Chastain J 1992 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division) p261
- [33] Yao J, Takas N J, Schliefer M L, Paprocki D S, Blanchard P E R, Gou H, Mar A, Exstrom C L, Darveau S A, Poudeu P F, Aitken J A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075203
- [34] Heo N H, Park J S, Kim Y J, Lim W T, Jung S W, Seff K 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1120
- [35] Zhou H, Park J 2015 *Phys. Sta. Sol. (a)* **212** 414
- [36] Li Y, Meng Q, Deng Y, Zhou H, Gao Y, Li Y, Yang J, Cui J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 231903
- [37] Abrahams S C, Bernstein J L 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5415
- [38] Abrahams S C, Bernstein J L 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 1140
- [39] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1882
- [40] Luo Y, Yang J, Li G, Liu M, Xiao Y, Fu L, Li W, Zhu P, Peng J, Gao S, Zhang J 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1300599
- [41] Liu M, Qin X Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 132103
- [42] Liu M, Qin X Y, Liu C S, Zeng Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 062112
- [43] Lv H Y, Liu H J, Tan X J, Pan L, Wen Y W, Shi J, Tang X F 2012 *Nanoscale* **4** 511
- [44] He J, Girard S N, Kanatzidis M G, Dravid V P 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 764

Defects and thermoelectric performance of ternary chalcopyrite CuInTe₂-based semiconductors doped with Mn*

Wang Hong-Xiang¹⁾²⁾ Ying Peng-Zhan^{2)†} Yang Jiang-Feng³⁾⁴⁾
Chen Shao-Ping³⁾ Cui Jiao-Lin^{4)‡}

1) (High-power Electric Traction Shearer Key Laboratory, Heilongjiang University of Technology, Jixi 158100, China)

2) (Materials Science and Engineering College, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

3) (Materials Science and Engineering College, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

4) (School of Materials, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

(Received 15 November 2015; revised manuscript received 23 December 2015)

Abstract

In thermoelectric (TE) semiconductors, there are three physical parameters that govern the TE performance (i.e. Seebeck coefficient (α), electrical conductivity (σ), and thermal conductivity (κ)); they are interrelated, hence it is hard to optimize them simultaneously. In order to improve the TE performance, we need to further explore new materials.

Ternary chalcopyrite (diamond-like) I-III-VI₂ semiconductors ($E_g = 1.02$ eV) are new materials of the TE family, which have potential in conversion between heat and electricity. Since in the ternary chalcopyrite structure, such as Cu(Ag) MTe₂, there is an inherent Coulomb attraction between charged defects $M_{Cu(Ag)}^{2+}$ and $2V_{Cu(Ag)}^-$ (a native defect pair, i.e. , metal M-on-Cu or Ag antisites and two Cu or Ag vacancies), hence the electronic and structural properties can easily be tailored if these two defects, along with the creation of other defects, are modified through the introduction of foreign elements. Besides, the ternary I-III-VI₂ compounds often show tetragonal distortion because $u \neq 0.25$, $\eta = c/2a \neq 1$ (here u and η are the anion position displacement parameters, and a and c are the lattice parameters), and the cation-anion distances are not equal ($d_{Cu-Te} \neq d_{In-Te}$). Any occupation by foreign elements in the cation sites of I-III-VI₂ will cause the redistribution of bond charges between I-VI and III-VI, thus leading to a tiny adjustment of the crystal structure and altering the phonon scattering behavior.

In this work, we substitute Mn for Cu in the chalcopyrite CuInTe₂ and prepare the Cu-poor Cu_{1-x}InMn_xTe₂ semiconductors. Investigations of Z-ray patterns after Rietveld refinement reveal that Mn prefers In to Cu lattice sites for low Mn content ($x < 0.1$), thus creating Mn_{In}^- as an active acceptor, and improving the carrier concentration (n) and electrical conductivity as Mn content increases. However, Mn can either occupy In or Cu sites simultaneously when $x \geq 0.1$, and generate both the donor defect Mn_{Cu}^+ and the acceptor defect Mn_{In}^- . In this case, annihilation may occur between these two defects, allowing the reduction in both the defect and carrier concentrations. Because of the annihilation between the two defects, two values ($|\Delta u| = |u - 0.25|$ and $|\Delta \eta| = |\eta - 1.0|$) reduce, this only yields a subtle change in the difference between mean cation-anion distance ($R_{In-Te} - R_{Cu-Te}$), indicating a small distortion tendency in lattice structure as Mn content increases. Because of this, there is a limited enhancement in lattice thermal conductivity (κ_L) at high temperatures. As a consequence, we attain an optimal TE performance at a certain Mn content ($x = 0.05$) with the dimensionless figure of merit $ZT = 0.84 @ 810.0$ K, which is about twice as much as that of Mn-free CuInTe₂.

Keywords: thermoelectric performance, ternary chalcopyrite semiconductors, CuInTe₂, defects

PACS: 72.15.Jf, 64.70.kg, 71.20.Nr, 65.40.Ba

DOI: 10.7498/aps.65.067201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171084), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. LY14E010003), and the Ningbo Natural Science Foundation, China (Grant No. 2014A610016).

† Corresponding author. E-mail: ypz3889@sina.com

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