

通过插层Cu实现SnSe₂的高效热电性能

李彩云 何文科 王东洋 张潇 赵立东

Realizing high thermoelectric performance in SnSe₂ via intercalating Cu

Li Cai-Yun He Wen-Ke Wang Dong-Yang Zhang Xiao Zhao Li-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 208401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211444

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211444>

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

铜掺杂Cu₂SnSe₄的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu₂SnSe₄ compounds

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

SnSe₂的忆阻及磁阻效应

Memristive and magnetoresistance effects of SnSe₂

物理学报. 2020, 69(11): 117301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200160>

高压烧结制备Tb掺杂n型(Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of (Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}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>

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

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

Ga掺杂对Cu₃SbSe₄热电性能的影响

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu₃SbSe₄

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

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on two dimensional SnSe₂

物理学报. 2020, 69(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960>

专题: 热电材料及应用物理

通过插层 Cu 实现 SnSe₂ 的高效热电性能*李彩云¹⁾²⁾ 何文科¹⁾ 王东洋¹⁾ 张潇^{1)†} 赵立东^{1)2)‡}

1) (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

2) (北京航空航天大学杭州创新研究院, 杭州 310056)

(2021 年 8 月 5 日收到; 2021 年 8 月 25 日收到修改稿)

具有层状结构的 SnSe 展现出非常优异的热电性能. SnSe₂ 与其具有相似结构, 但较低的电传输性能导致 SnSe₂ 热电性能表现不佳, 本征 SnSe₂ 在 773 K 下最大 ZT 值仅约 0.09. 本文在 Br 掺杂提升 SnSe₂ 载流子浓度的基础上, 通过熔融法结合放电等离子烧结 (SPS) 技术合成了一系列成分为 SnSe_{1.98}Br_{0.02-y}Cu ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$) 的块体材料, 研究了在具有层间范德瓦耳斯力结合的 SnSe₂ 材料中引入额外的 Cu 对其电传输性能的协同优化作用: 一方面, 引入的 Cu 不仅能提供额外的电子, 而且能稳定存在于范德瓦耳斯层间隙并形成插层结构, 促进层间和层内的电荷传输, 从而实现载流子浓度和迁移率的协同优化; 另一方面, Cu 的动态掺杂特性, 使得高温下载流子浓度的增加弥补了因散射作用导致的迁移率的降低, 促使样品在高温下仍然保持高电传输特性. 研究表明, 在 300 K 下, SnSe₂ 沿平行和垂直于 SPS 烧结方向 ($//P, \perp P$) 的功率因子 (PF) 分别从本征的约 0.65 和 0.98 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 提高到 SnSe_{1.98}Br_{0.02-0.75}Cu 的约 10 和 19 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 最终, 在 773 K 下, 沿 $\perp P$ 方向的最大 ZT 值达到约 0.8. 此研究表明 SnSe₂ 是一种很具发展潜力的热电材料.

关键词: SnSe₂, 热电性能, Cu 插层, 各向异性

PACS: 84.60.Rb, 71.15.-m, 72.20.Pa, 72.80.Rj

DOI: 10.7498/aps.70.20211444

1 引言

发展新能源材料是应对日趋严重的能源危机和缓解传统能源利用不充分而导致环境污染问题的重要策略之一. 近年来, 基于热电材料封装而成的热电器件因其具备体积小、温差大、无运动部件等一系列在特定领域不可替代的优点, 而受到研究者的广泛青睐^[1]. 热电材料是一种利用其内部载流子的微观运动实现热能与电能相互转换的新型能源材料, 其发电或制冷效率由无量纲热电优值 $ZT = S^2\sigma T/\kappa_{\text{tot}}$ 来衡量, 其中 σ 是电导率, S 是 See-

beck 系数, T 是绝对温度, κ_{tot} 是总热导率^[2-7]. 因此, 性能优异的热电材料应具有良好的电传输性能 (功率因子, $\text{PF} = S^2\sigma$) 和低的热导率 (κ_{tot}). 但是, 热电参数之间存在复杂的耦合关系, 使得采用单一的调控手段很难实现 ZT 值的优化. 于是, 寻找具有本征性能优异 (如高功率因子^[8] 和低热导率^[9]) 的热电材料^[10,11] 成为研究者们探寻的热点.

SnSe 是一种成本低廉、地球储量丰富的 IV-VI 族半导体, 近几年一系列的研究表明, 该材料具备诸多利于实现优异热电性能的关键要素. 具体有, 强非简谐效应导致的本征低热导率^[12]、多价带传输特性具备显著提升其电传输性能的潜力^[10] 以及

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772012, 52002042, 52002011)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0702100, 2018YFB0703600)、北京市自然科学基金 (批准号: JQ18004)、高等学校学科创新引智计划 (批准号: B17002)、中国博士后创新人才支持计划 (批准号: BX20200028)、中国博士后科学基金 (批准号: 2021M690280)、重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxmX0554)、北京航空航天大学高算平台 (HPC) 和国家杰出青年科学基金 (批准号: 51925101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang_xiao@buaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

面外方向“三维电荷/二维声子”传输特性, 这些特性使得其具有极其优异的热电性能^[13]. 最近该材料还被报道具有巨大的电子制冷潜力^[14], 更加使得其成为目前热电材料领域的研究热点. 与 SnSe 材料类似, SnSe₂ 也是一种具有层状结构的化合物, 其层内以共价键连接而层间以范德瓦耳斯力连接^[15]. 这种层状、各向异性、非对称的晶体结构使其具有突出的本征低热传导特性, 因此也受到研究者的广泛关注^[16,17]. 近年来, 研究者们通过调控 SnSe₂ 材料的载流子浓度、提升迁移率、引入纳米结构、晶体制备等策略实现了 ZT 值的优化提高^[17-19]. 例如, 浙江大学的 Xu 等^[20] 通过在 Se 位置掺杂 Cl, 极大地提升了多晶 SnSe₂ 材料的载流子浓度, 最终在 673 K 时, ZT 沿平行于热压烧结方向达到了约 0.4. 新加坡南洋理工大学的 Luo 等^[21] 在掺杂 Cl 的同时引入定向排列的 SnSe₂ 纳米颗粒板, 将载流子浓度提升了两个数量级, 加上多尺度缺陷散射协同降低了热导率, 在 673 K 下将 ZT 值提高到约 0.63. 最近, 桂林电子科技大学的 Liu 等^[19] 在 Cl 取代 Se 的同时引入 Ag 插层, 使得 Ag 进入范德瓦耳斯间隙参与电荷输运提升了载流子浓度和迁移率, 并与掺杂的 Cl 形成多种纳米沉淀析出相而显著降低了热导率, 最终, 在 789 K 时, 将其 ZT 值提升到约 1.03. 类似于 Ag 离子插层, Cu 离子插层也被报道能显著提升二维层状材料的热电传输性能. 武汉理工大学的 Shi^[22] 探索出当掺杂量少时, Cu 能以插层的形式稳定存在于 Bi₂Te₃ 材料的层间间隙中, 进而提升层间载流子迁移率. 此外, Sun 等^[23] 通过在 N 型 Bi₂Se₃ 中引入 Cu 插层显著提升材料的载流子浓度, 同时 Cu 的引入进一步降低了材料的热导率, 最终在电声输运协同作用下实现 590 K 下 ZT 值约 0.54. 由此可见, 在二维层状材料中引入插层结构能有效地构建层间电荷传输通道, 不仅能提升载流子迁移率, 还能优化载流子浓度, 利用电传输的协同优化作用可实现 ZT 值的提升.

本文首先以 Br 取代 Se 来优化 SnSe₂ 基体的载流子浓度, 进一步, 在确定 Br 掺杂最优成分的基础上, 通过引入额外的 Cu 实现对 SnSe₂ 电传输性能的协同优化: 提升其载流子浓度, 并利用 Cu 进入范德瓦耳斯间隙形成插层结构, 构建层间和层内电荷输运的通道实现载流子迁移率的提升. 通过第一性原理计算发现, Cu 掺杂进入范德瓦耳斯间隙后, 被包裹在由 Se 形成的四面体中心位置并向 Se 转移 0.39 e , 所以该结构同时实现了载流子浓度

和迁移率的大幅提升. 此外, 得益于 Cu 的动态掺杂特性^[24], 高温段 (575 K 后) 的电传输性能也得到了显著提升. 于是, SnSe_{1.98}Br_{0.02}-0.75%Cu 样品在整个测试温区内维持了优异的电输运性能, 其沿 $\perp P$ 方向的室温功率因子达到约 19 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 高温 (773 K) 功率因子也达到约 14 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 通过以上 Cu 对 SnSe₂ 电传输的协同优化作用, 最终使得该样品在 773 K 时, 沿 $\perp P$ 方向达到了最大 ZT 值约 0.8.

2 实验原料及测试方法

实验采用 Sn 颗粒 (99.99%, 阿拉丁, 中国)、Se 颗粒 (99.99%, 阿拉丁, 中国)、Cu 颗粒 (99.99%, 阿拉丁, 中国) 和 SnBr₂ 粉末 (99.99%, 阿拉丁, 中国) 为原料, 按照 SnSe_{2-x}Br_x ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$) 和 SnSe_{1.98}Br_{0.02}- $y\%$ Cu ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$) 的化学计量比进行称量. 由于 SnBr₂ 在空气中易潮解, 故其称量过程需在氮气保护的手套箱中完成. 将原料在真空环境下 (10^{-4} — 10^{-5} Pa) 封装于石英管中, 然后放置在马弗炉中, 经过 24 h 缓慢加热到 1073 K, 保温 10 h, 最后随炉冷却到室温. 将取出的样品研磨成粉, 过 200 目筛, 随后经放电等离子烧结 (SPS-211 Lx, 日本富士电波) 得到致密样品. 其烧结过程为: 在 50 MPa 的烧结压力下, 经过 8 min 加热到 723 K, 然后保温 5 min 得到约 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 9.0 \text{ mm}$ 的圆柱体样品. 烧结后, 所有样品的密度均在 5.7 g/cm³ 左右 (SnSe₂ 的理论密度约为 5.95 g/cm³). 经过切割、打磨、抛光、喷涂等一系列工序, 得到 $\Phi 6 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 的圆片样品用于热性能测试以及 2.5 mm \times 2.5 mm \times 8.0 mm 的长方体样品用于电性能测试.

采用 Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) X 射线衍射仪 (D/max 2500 PC) 对实验所得粉末样品进行物相鉴定. 采用霍尔测试设备 (Lake Shore 8400) 设备, 依据公式 $n_{\text{H}} = 1/(eR_{\text{H}})$ 和 $\mu_{\text{H}} = \sigma R_{\text{H}}$ 测量载流子浓度和载流子迁移率, 其中 n_{H} 为载流子浓度, μ_{H} 为载流子迁移率, e 为电荷量. 样品的热导率通过公式 $\kappa_{\text{tot}} = \lambda C_{\text{p}} \rho$ 计算得到, 其中热扩散系数 λ 通过激光热导仪 (LFA-457, 德国耐驰) 设备测试得到, 热容 C_{p} 通过德拜模型计算得到^[25], 密度 ρ 基于样品的质量与体积的比值得到. 电性能参数采用日产设备 (ZEM-3, 日本真空理工) 测试得到.

采用基于缀加平面波方法^[26]的第一性原理计算软件 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP)^[27]进行理论计算,原子间的交换关联势采用广义梯度近似进行描述^[28].基于优化的单胞结构 SnSe_2 ,构造了 $3 \times 3 \times 2$ 超胞 ($\text{Sn}_{18}\text{Se}_{36}$),并在层间位置插入一个 Cu 原子,这是由于 Cu 原子在 SnSe_2 的层间时具有最低的形成能^[29].对构造的含有 Cu 间隙的结构进行了弛豫,采取 500 eV 的平面波能量截断,布里渊区的 k 点网格设置为 $6 \times 6 \times 4$,截断能晶体中原子间作用力和总能量变化量小于 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 和 10^{-7} eV .计算了 $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$ 的电荷局域函数 (electron localization function, ELF)^[30] 和差分电荷密度 ($\Delta\rho$), $\Delta\rho = \rho(\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}) - \rho(\text{Sn}_{18}\text{Se}_{36}) - \rho(\text{Cu})$,其中 $\rho(\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36})$, $\rho(\text{Sn}_{18}\text{Se}_{36})$ 和 $\rho(\text{Cu})$ 分别是 $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$, $\text{Sn}_{18}\text{Se}_{36}$ 和 Cu 在相同晶格中的电荷密度.

3 实验结果及讨论

首先用 Br 取代 SnSe_2 基体中的 Se,其 XRD 图谱见图 S1(a)([附加材料](#)).在 X 射线衍射仪检测精度内,实验所制得样品的粉末 X 射线衍射图与标准衍射图谱 (PDF #01-089-2939) 相吻合,均为单相.如图 S2(a) 和图 S2(b)([附加材料](#)) 所示,随着 Br 掺杂浓度的增加,样品的载流子浓度和迁移率均得到提升,使其电传输性能得到较大提升.进而,掺杂浓度为 0.02 时,在 773 K,最大 ZT 值沿 $//P$ 方向提升到了约 0.6,如图 S3(f)([附加材料](#)) 所示.后面主要讨论在 2%Br 掺杂基础上,进一步在 SnSe_2 中引入额外的 Cu 对其热电性能的影响.

3.1 物相分析

图 1(a) 为样品 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\%\text{Cu}$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$) 在室温下的 XRD 图谱.由图 1(a) 可知,在 X 射线衍射仪检测精度内,所有样品的粉末 X 射线衍射图与标准衍射图谱 (PDF #01-089-2939) 相吻合,引入 Cu 后的样品均未出现杂峰,这表明实验样品均为单相.样品的晶格常数如图 1(b) 所示,随着 Cu 引入量的增加,样品的晶格常数 a 和 c 在整个掺杂范围内几乎不变,这表明引入 Cu 并未引起晶格畸变.相关第一性原理计算的报道表明^[31], SnSe_2 层间的范德瓦耳斯间隙尺寸为 3.58 \AA ,与之相比,Cu 的原子尺寸 ($r = 1.28 \text{ \AA}$) 较小^[32],所以额外的 Cu 进入其范德瓦耳斯间隙位置时,并不会导致基体的晶格常数出现明显变化.

3.2 Cu 插层协同优化 SnSe_2 电传输性能

在 300—773 K 的测试温度区间内,样品 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\%\text{Cu}$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$) 沿两个方向 ($//P$ 和 $\perp P$) 的电导率如图 2(a) 和图 2(b) 所示.引入额外的 Cu 后,样品的电导率得到了较大的提升.随着 Cu 浓度的增加,两个方向的电导率均逐渐增加,且对应的最优含 Cu 量均为 $y = 0.75$.在 300 K 时,沿 $//P$ 方向的电导率从 $y = 0$ 样品的 $116 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $y = 0.75$ 样品的 $290 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,沿 $\perp P$ 方向的电导率从 $y = 0$ 样品的 $198 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $y = 0.75$ 样品的 $370 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.此外,在整个温度区间内,引入额外 Cu 样品的电导率随温度的增加均呈现出先减小后增大的趋势,而未含 Cu 样品的电导率则是单调的随温度增加而减小.当温度小于 575 K 时,电导率随温度升高而降低,表现出简

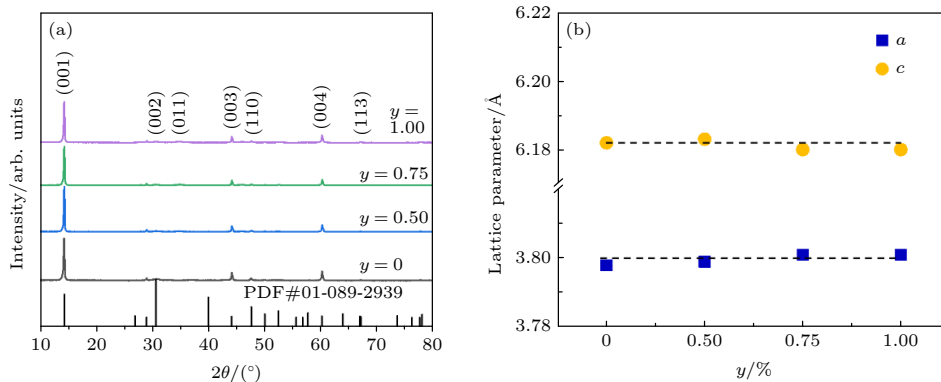


图 1 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\%\text{Cu}$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$) 的 (a) 室温 XRD 和 (b) 晶格常数

Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) lattice parameters for $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\%\text{Cu}$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.00$).

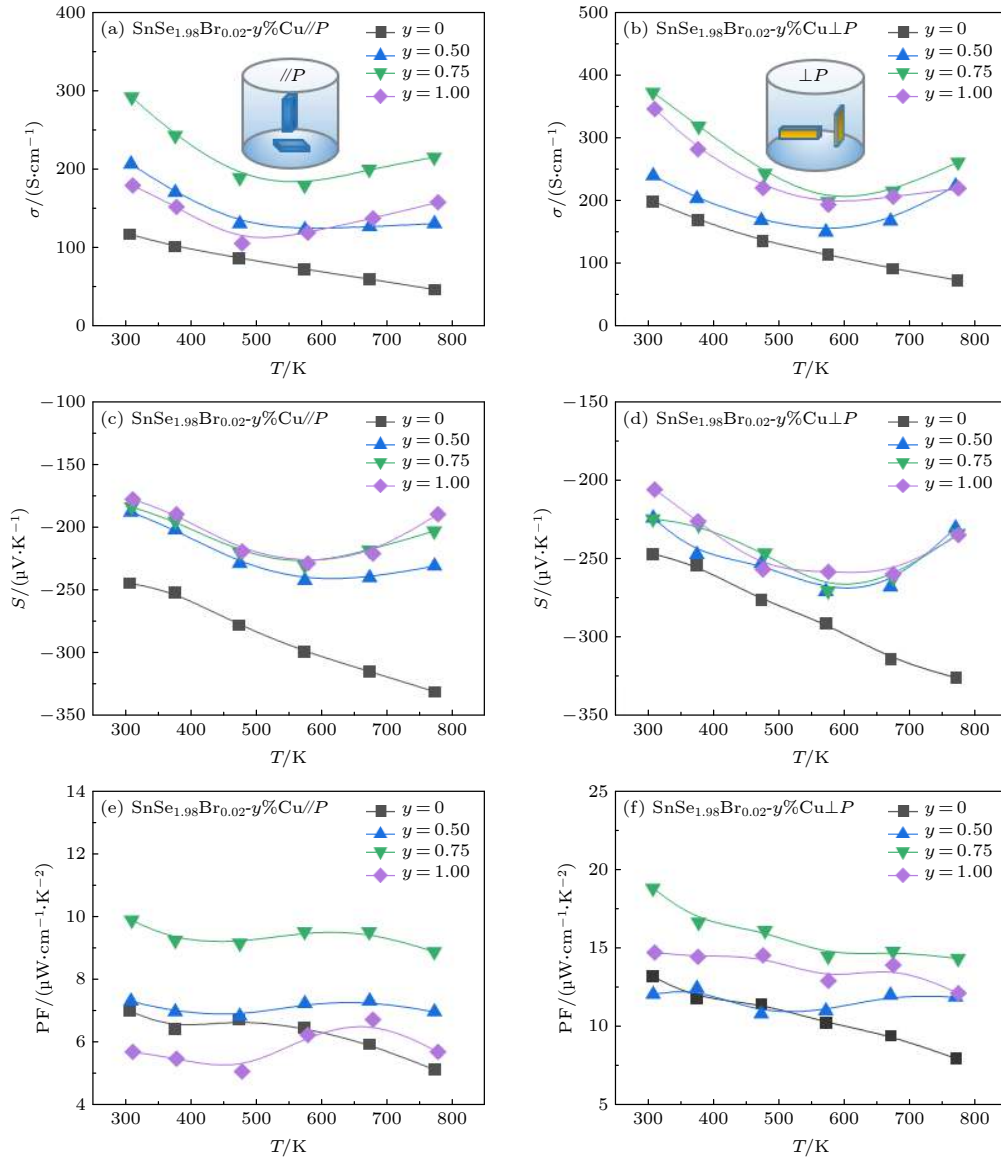

 图 2 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\% \text{Cu}$ 沿 $//P$ 和 $\perp P$ 方向 (a), (b) 电导率; (c), (d) Seebeck 系数; (e), (f) 功率因子

Fig. 2. (a), (b) Electrical conductivity, (c), (d) Seebeck coefficient and (e), (f) power factor for the samples of $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\% \text{Cu}$ samples along the $//P$ and $\perp P$ directions.

并半导体的特性, 此时载流子主要受声学声子散射主导. 但是, 当温度大于 575 K 时, 掺杂样品的电导率出现随温度升高而逐渐增加的现象. 这说明, 在高温下电导率的提升可能来自 Cu 动态掺杂所引起载流子浓度的增加^[32]. 由于 Cu 的掺杂效率与温度正相关, 所以在高温下, Cu 掺杂能继续增加基体的载流子浓度. 在 773 K 时, 0.75% Cu 的样品沿 $//P$ 方向的电导率达到 $214 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 沿 $\perp P$ 方向的电导率达到 $260 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 显著高于未含 Cu 样品 ($\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}$) 在该温度下的电导率 $75 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这表明 Cu 具有温度依赖性的动态掺杂, 能有效提升高温段的电导率. 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 在

整个掺杂浓度范围内 ($0 < y \leq 0.01$), 两个方向的 Seebeck 系数均随掺杂浓度的增加而逐渐减小, 这是由于引入额外的 Cu 作为电子掺杂剂, 引起载流子浓度的提升. 在整个测试温区内, 样品沿 $//P$ 方向的 Seebeck 系数保持在 -180 到 $-240 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内, 而沿 $\perp P$ 方向的 Seebeck 系数保持在 -220 到 $-270 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内. 此外, 在 575 K 以后, Seebeck 系数随温度呈现出逐渐减小的趋势, 这与 Cu 在高温段提升了基体的载流子浓度相吻合. 最终, 综合考虑电导率和 Seebeck 系数的贡献, 引入额外的 Cu 使样品的电输运性能在整个测试温度区间内均得到大幅提升, 即在整个温区内, 两个方向的功率因

子均保持在较高的水准,如图 2(e) 和图 2(f) 所示. 在 300 K 时, 其沿 //P 方向的功率因子从未含 Cu 样品时的约 $7\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 提升到含 0.75% Cu 的样品的约 $10\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 而沿 $\perp P$ 方向的功率因子相应地从约 $13\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 提升到约 $19\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 此数值为目前 SnSe_2 材料中所报道的最大值, Liu 等^[19] 通过掺杂 Cl 并引入 Ag 插层实现最高 PF 约为 $9\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$; Luo 等^[21] 结合 Cl 掺杂和纳米结构实现最高 PF 约 $10\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$; Zhou 等^[29] 通过 Cu, Br 双掺杂实现最高 PF 约为 $12\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 同时也可以看到, 这两个方向的电运输性能存在近 2 倍的差异, 这是其各向异性的晶体结构导致的结果.

为了进一步探究电导率大幅提升的原因, 分别测试了未含 Cu 样品和引入 Cu 样品的室温和变温载流子浓度和迁移率. 如图 3(a) 所示, 随着 Cu 含量的增加, 室温下所有样品的载流子浓度逐渐增加, 这是因为 Cu 作为额外的电子掺杂剂, 被引入基体后导致其载流子浓度进一步地提升, 说明了

Cu 以间隙原子的形式稳定存在于基体中. 当引入 0.75% Cu 后, 样品沿 //P 方向的载流子浓度提升到 $5.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 迁移率达到 $34 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 在以往报道的工作中^[33], Cl 掺杂后载流子浓度可优化到 $6.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 但其迁移率非常低, 仅有 $12 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 最终导致其电导率不佳 ($78 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). 这说明, 与卤素元素取代掺杂相比, 引入额外的 Cu 不仅能优化基体的载流子浓度, 而且能显著提升其迁移率 (后面将详细阐述 Cu 对 SnSe_2 载流子迁移率的优化作用). 此外, 根据实验测量的载流子浓度 (n_{H}) 和 Seebeck 系数值, 通过以下公式得到了有效质量 m^* ^[34]:

$$m^* = \frac{h^2}{2k_{\text{B}}T} \left[\frac{n_{\text{H}}}{4\pi F_{1/2}(\eta)} \right]^{2/3}, \quad (1)$$

$$S = \pm \frac{k_{\text{B}}}{e} \left(\frac{(r+3/2)F_r + 3/2(\eta)}{(r+3/2)F_r + 1/2(\eta)} - \eta \right), \quad (2)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{\chi^n}{1 + e^{\chi - \eta}} d\chi, \quad (3)$$

其中 $F_n(\eta)$ 是 n 阶费米积分; k_{B} 表示玻尔兹曼常数;

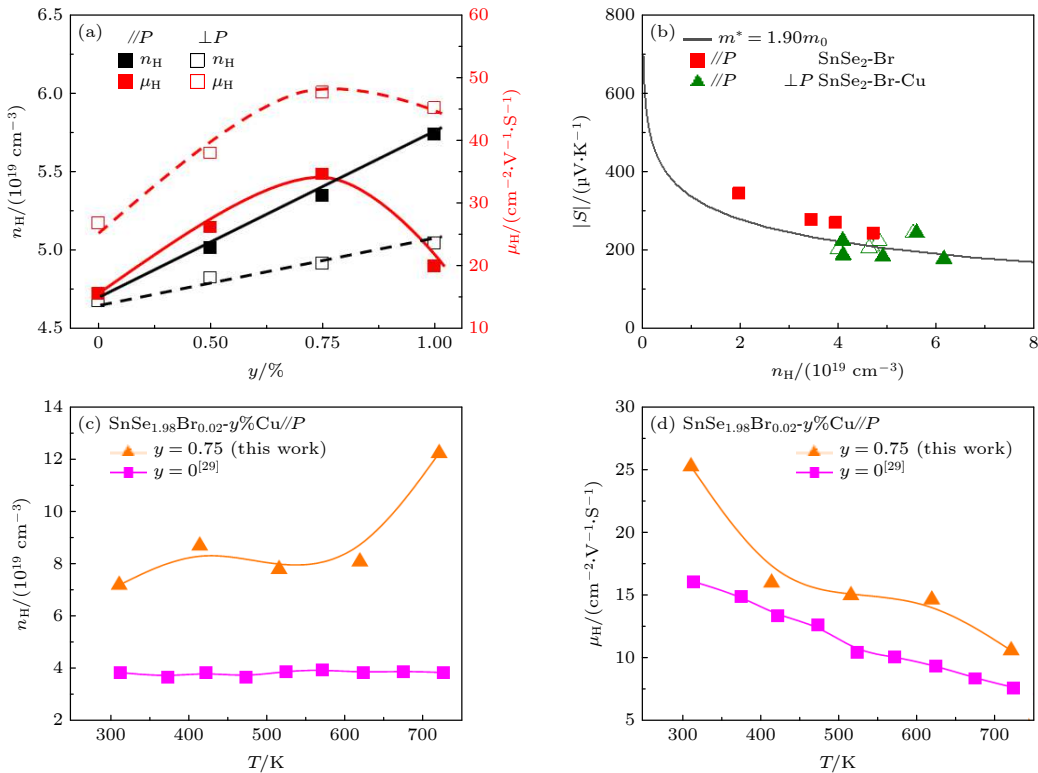


图 3 (a) $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\text{Cu}$ 样品沿 //P 和 $\perp P$ 方向的载流子浓度和载流子迁移率; (b) $\text{SnSe}_{2-x}\text{Br}_x$ 和 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\text{Cu}$ 的 Seebeck 系数随载流子浓度的变化; $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}$ ^[29] 和 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-0.75}\text{Cu}$ 样品的 (c) 载流子浓度和 (d) 载流子迁移率随温度的变化

Fig. 3. (a) Carrier concentration and carrier mobility at room temperature for the samples of $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\text{Cu}$ along the //P and $\perp P$ directions; (b) Seebeck coefficient as function of carrier concentration; (c) carrier concentration and (d) carrier mobility as function of temperature for $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}$ ^[29] and $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-0.75}\text{Cu}$ samples.

h 表示普朗克常数; m^* 表示态密度有效质量; r 是散射因子. 通常, 该计算是基于具有三维传输特性的单带抛物线模型. 但是在本研究中, 由于多晶样品的物理性能的方向性很难确定, 所以 SnSe_2 多晶样品是在随机晶粒取向检测的. 因此, 本文提供的物理数值均为平均估计值. 因为声子散射与颗粒大小无关, 一般认为其是室温下的主要散射机制, 故散射因子 r 取 $-1/2$ [35]. 约化费米能量 η 是根据各自 Seebeck 值的拟合确定的 [36]. 通过计算得到了有效质量约 $1.9m_0$ 以及 Seebeck 系数随载流子浓度变化的趋势曲线, 如图 3(b) 所示, 无论是卤族元素 Br 掺杂取代, 还是引入额外的 Cu, 随着载流子浓度的变化, 室温下所有样品的 Seebeck 系数均一致地落在该曲线附近, 这表明卤族元素 Br 和引入额外的 Cu 并未引起基体有效质量的明显变化, 即并未对 SnSe_2 的能带结构产生较大影响. 这也表明, 在同一温度下, Seebeck 系数的差异主要来自载流子浓度的影响. 图 3(c) 中未含 Cu 的样品在整个测试温区的载流子浓度并未显示出与温度具有相关性, 而引入额外 0.75% Cu 的样品显示出显著的温度相关性, 随着温度升高, 样品载流子浓度亦随之增加, 尤其当温度大于 575 K 时, 载流子浓度随温度增加而增加的趋势非常显著. 图 3(d) 表明, 引入额外的 Cu 极大地提升了载流子迁移率, 并在整个温度区间内均表现出随温度增加而下降的规律, 说明载流子散射主要受声子散射主导, 且随着温度升高散射作用增强. 结合图 3(c) 和图 3(d) 不含 Cu 样品和含 Cu 样品的载流子浓度和迁移率随温度变化趋势, 亦进一步地证实, 在高温段电导率随温度增加而增加主要缘于, Cu 的动态掺杂引起载流子浓度的提升强于因散射引起的载流子迁

移率的下降.

为进一步探究引入额外的 Cu 后载流子浓度和迁移率大幅提升的原因, 计算了电子局域密度函数 (ELF), 如图 4(a) 所示. 1 表示完全局域状态, 0 表示完全自由状态, 从 1 到 0 表示电子由完全束缚状态逐渐转变成完全自由状态. 图中用蓝色到红色的渐变颜色条非常形象地展示了 Sn, Se 和 Cu 原子之间的电子局域状态. 从图 4(a) 中可以看出, Cu 与 Se 之间颜色为蓝色, Cu 与 Sn 之间的颜色较深, 这说明电子在 Cu 与 Se 之间的局域化程度较弱, 表明引入额外的 Cu 能显著提升 SnSe_2 沿 c 轴方向的迁移率. 我们进一步建立 $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$ 模型计算了差分电荷密度, 如图 4(b) 所示, 图中显示额外引入的 Cu 能稳定存在于范德瓦耳斯间隙, 被包裹在由 Se 组成的四面体中心位置 [29]. Cu 原子周围呈浅蓝色表示失去电子, Se 原子周围呈浅黄色表示其得到电子, 稳定存在于 Se 四面体中心位置的 Cu 原子将向 Se 转移 $0.39e$, 表明 Cu 与 Se 原子具有成键作用, 这有利于提升载流子在层间的传输, 因此, 导致了载流子迁移率的提高.

3.3 Cu 插层对 SnSe_2 热传输性能影响

在 300—773 K 的测试温区内, 样品 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\%\text{Cu}$ 沿两个方向 ($//P$ 和 $\perp P$) 的总热导率 (κ_{tot}) 如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 引入额外的 Cu 后, 两个方向的总热导率均随温度增加而逐渐降低. 有所不同的是, 在整个掺杂浓度范围内, 在同一温度下, $//P$ 方向的总热导率随掺杂浓度的增加呈现出先增加后降低的变化趋势, 而沿 $\perp P$ 方向的总热导率几乎不变, 保持在 $1.26\text{—}1.45\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内. 两个方向的电子热导率见图 S4(a), (b) (附加材料).

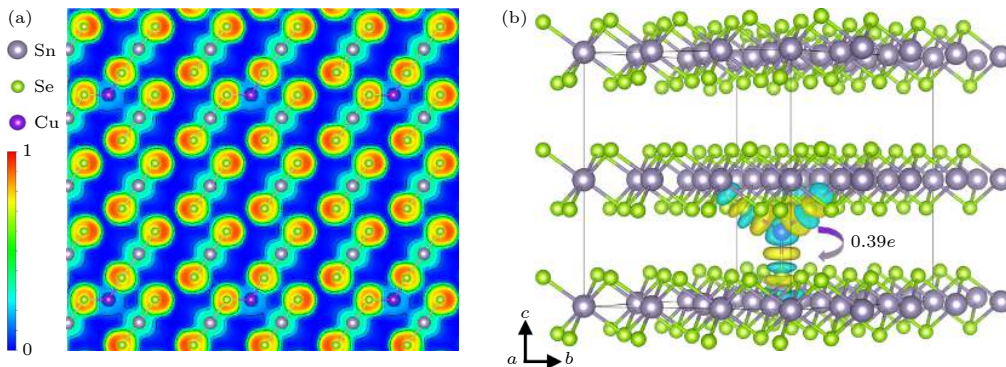


图 4 (a) $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$ 沿 c 轴方向投影的电子局域函数 (ELF); (b) $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$ 的差分电荷密度

Fig. 4. (a) Electron localization function (ELF) projected along the c -axis and (b) differential charge density of $\text{Sn}_{18}\text{CuSe}_{36}$.

在图 5(c), (d) 中, 引入额外的 Cu ($0 < y \leq 0.75$) 后, 沿// P 方向的晶格热导率 (κ_{lat}) 随掺杂浓度的增加而增加, 这可能与引入的 Cu 存在于层间位置加强了层间的声子传输有关, 从而导致晶格热导率得到了提升; 当 $y > 0.75$ 时, // P 方向的总热导率随掺杂浓度的增加而减小, 这可能是由于掺杂增强了声子散射 [37]. 另一方面, 在整个测试温度区间, 样品沿 $\perp P$ 方向的晶格热导率则稳定在 $0.98 - 1.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的范围内, 这是因为在范德瓦耳斯间隙的 Cu 对层内声子传输的影响很小, 从而导致

晶格热导率几乎不变.

综合两个方向的电传输性能和热导率, 我们得到了两个方向不同成分的样品随温度变化的 ZT 值. 如图 6(a) 和图 6(b) 所示, 引入额外的 Cu 后, 由于 Cu 在电传输性能方面突出的协同优化作用, 使得两个方向均在 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}-0.75\%\text{Cu}$ 样品中获得最大 ZT 值. 在温度为 773 K 时, 该样品沿// P 方向的最大 ZT 值达到约 0.7, 沿 $\perp P$ 方向的最大 ZT 值达到约 0.8, 进而证实在 Br 掺杂的基础上引入额外的 Cu 成功地实现了热电性能的协同优化.

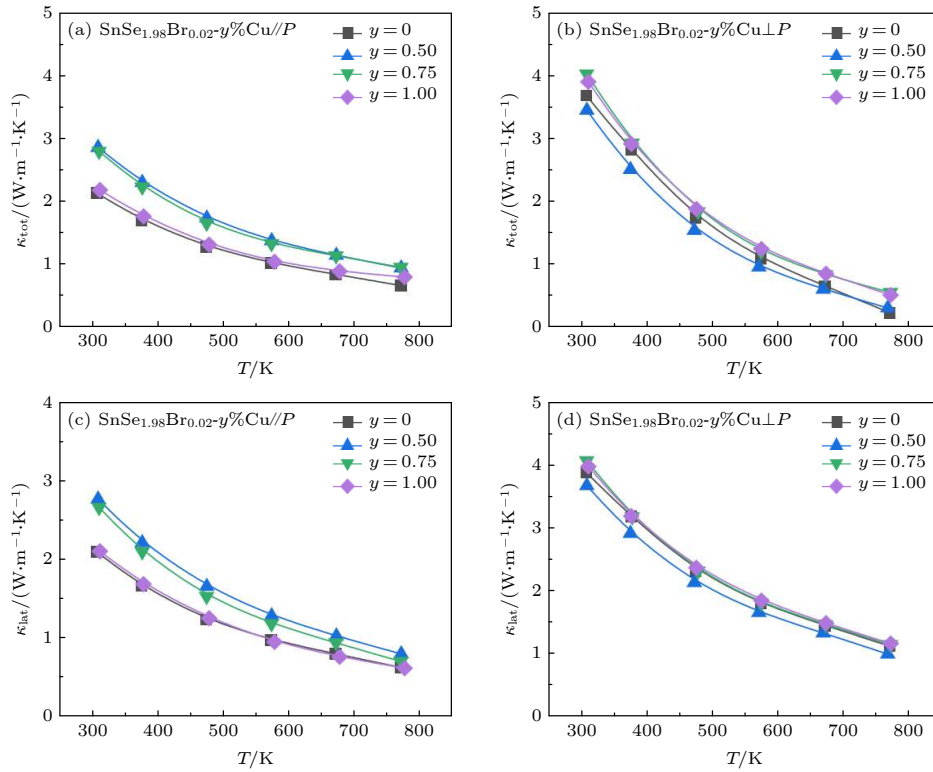


图 5 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}-y\%\text{Cu}$ 沿// P 和 $\perp P$ 的总热导率 ((a), (b)) 和晶格热导率 ((c), (d))

Fig. 5. The temperature dependence of thermal conductivity along the // P and $\perp P$ directions for $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}-y\%\text{Cu}$: (a), (b) Total thermal conductivity; (c), (d) lattice thermal conductivity.

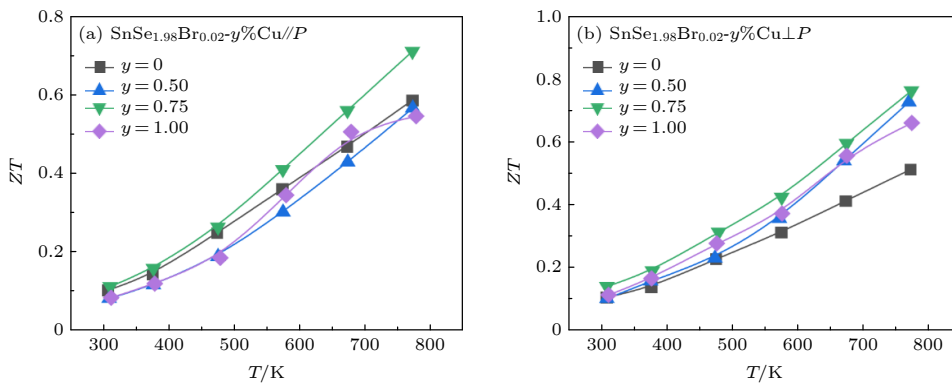


图 6 $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}-y\%\text{Cu}$ 的随温度变化的 ZT 值沿 (a) // P 方向和 (b) $\perp P$ 方向

Fig. 6. Temperature dependent ZT values along the (a) // P and (b) $\perp P$ directions for $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02}-y\%\text{Cu}$ samples.

4 结 论

本文报道了 Br 掺杂最优成分的基础上引入额外的 Cu 协同优化了 SnSe₂ 在层外和层内的热电性能. 研究表明, 基于 SnSe₂ 材料特殊的层状结构, 引入额外的 Cu 能稳定存在于范德瓦耳斯间隙, 被包围在由层间 Se 所形成的四面体中心位置, 并向 Se 转移 0.39e, 显著协同优化了两个方向的载流子浓度和载流子迁移率, 进而使得功率因子得到大幅提升. 室温下, 沿//*P*和⊥*P*方向的 PF 分别从未含 Cu 的约 7 μW·cm⁻¹·K⁻² 和约 14 μW·cm⁻¹·K⁻² 提升到 0.75% Cu 样品的约 10 μW·cm⁻¹·K⁻² 和约 19 μW·cm⁻¹·K⁻², 获得了目前 SnSe₂ 基体材料中所报道的最高值. 此外, 当温度大于 575 K 时, 由于 Cu 在高温下掺杂效率的提升, 使载流子浓度得到大幅增加, 弥补了因散射作用增强导致的载流子迁移率的降低, 从而显著提升了高温区的电传输性能. 最终, 在 773 K 时, 该样品沿⊥*P*方向达到最大 *ZT* 值约 0.8, 显著高于纯 SnSe₂ 的最大 *ZT* 值约 0.09, 表明 Br 对 SnSe₂ 载流子浓度的优化和 Cu 对其电传输性能的协同优化成功地实现了热电性能 9 倍的提升, 揭示了 SnSe₂ 作为层状热电材料所具有的发展潜力.

参考文献

- [1] Zhang X, Zhao L D 2015 *J. Materiomics* **1** 92
- [2] Li J F, Liu W S, Zhao L D, Zhou M 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 152
- [3] Zhao L D, Zhang D P, Zhao Y 2015 *J. Xihua Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **34** 1 (in Chinese) [赵立东, 张德培, 赵勇 2015 西华大学学报 (自然科学版) **34** 1]
- [4] Xiao Y, Zhao L D 2020 *Science* **367** 1196
- [5] Jiang J, Xu G J, Cui P, Chen L D 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 4849 (in Chinese) [蒋俊, 许高杰, 崔平, 陈立东 2005 物理学报 **55** 4849]
- [6] Zheng L X, Hu J F, Luo J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 247102 (in Chinese) [郑丽仙, 胡剑峰, 骆军 2020 物理学报 **69** 247102]
- [7] Zhao Y H, Zhang R, Zhang B P, Yin Y, Wang M J, Liang D D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 128401 (in Chinese) [赵英浩, 张瑞, 张波萍, 尹阳, 王明军, 梁豆豆 2021 物理学报 **70** 128401]
- [8] Xiao Y, Wang D Y, Zhang Y, Chen C G, Zhang S X, Wang K D, Wang G T, Pennycook S J, Snyder G J, Wu H J, Zhao L D 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4051
- [9] He W K, Wang D Y, Jun W H, et al. 2019 *Science* **365** 1418
- [10] Zhao L D, Chang C, Tan G J, Kanatzidis M G 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3044
- [11] Tan G J, Zhao L D, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Rev.* **116** 12123
- [12] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [13] Chang C, Wu M H, He D S, Pei Y L, Wu C F, Wu X F, Yu H L, Zhu F Y, Wang K D, Chen Y, Huang L, Li J F, He J Q, Zhao L D 2018 *Science* **360**(SI) 778
- [14] Qin B C, Wang D Y, Liu X X, Qin Y X, Dong J F, Luo J F, Li J W, Liu W, Tan G J, Tang X F, Li J F, He J, Zhao L D 2021 *Science* **373** 556
- [15] Sun J, Liu S, Wang C, Bai Y, Chen G, Luo Q, Ma F 2020 *Appl. Surf. Sci.* **510** 145478
- [16] Wang H F, Gao Y, Liu G 2017 *RSC Adv.* **7** 8098
- [17] Pham A T, Vu T H, Chang C, Trinh T L, Lee J E, Ryu H, Hwang C, Mo S K, Kim J, Zhao L D, Duong A T, Cho S 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 10787
- [18] Shu Y J, Su X L, Xie H Y, Zheng G, Liu W, Yan Y G, Luo T T, Yang X, Wang D Y, Uher C, Tang X F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 15793
- [19] Liu C Y, Huang Z W, Wang D H, Wang X X, Miao L, Wang X Y, Wu S H, Toyama N, Asaka T, Chen J L, Nishibori E, Zhao L D 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 9761
- [20] Xu P P, Fu T Z, Xin J Z, Liu Y T, Ying P T, Zhao X B, Pan H G, Zhu T J 2017 *Sci. Bull.* **62** 1663
- [21] Luo Y B, Zheng Y, Luo Z Z, Hao S Q, Du C F, Liang Q H, Li Z, Khor K A, Hippalgaonkar K, Xu J W, Yan Q Y, Wolverton C, Kanatzidis M G 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702167
- [22] Shi X Z 2014 *M. S. Thesis* (Wuhan: Wuhan University of Technology) [in Chinese] [施先珍 2014 硕士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]
- [23] Sun G L, Qin X Y, Li D, Zhang J, Ren B J, Zou T H, Xin H X, Paschen S B, Yan X L 2015 *J. Alloys Compd.* **639** 9
- [24] Xiao Y, Wu H J, Li W, Yin M J, Pei Y L, Zhang Y, Fu L W, Chen Y X, Pennycook S J, Huang L, He J Q, Zhao L D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 18732
- [25] Qin B C, Wang D Y, He W K, Zhang Y, Wu H J, Pennycook S J, Zhao L D 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 1141
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] John P P, Kieron B, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Zhou C, Yu Y, Zhang X, Cheng Y, Xu J, Lee Y K, Yoo B, Cojocaru - Mirédin O, Liu G, Cho S P, Wuttig M, Hyeon T, Chung In 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1908405
- [30] Savin A, Jepsen O, Flad J, Andersen O K, Preuss H, von Schnering H G 1992 *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** 187
- [31] Sun B Z, Ma Z J, He C, Wu K C 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 29844
- [32] Qian X, Wang D Y, Zhang Y, Wu H J, Pennycook S J, Zheng L, Poudeu P F P, Zhao L D 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 5699
- [33] Li C Y, He W K, Wang D Y, Zhao L D 2021 *Chin. Phys. B* **30** 067101
- [34] Yamamoto M, Ohta H, Koumoto K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072101
- [35] Zhao L D, Zhang B P, Liu W S, Zhang H L, Li J F 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 3278
- [36] Pei Y L, He J Q, Li J F, Li F, Liu Q J, Pan W, Barreateau C, Berardan D, Dragoe N, Zhao L D 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e47
- [37] Ge Z H, Song D, Chong X, Zheng F, Jin L, Qian X, Zheng L, Dunin-Borkowski R E, Qin P, Feng J, Zhao L D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 9714

SPECIAL TOPIC—Thermoelectric materials and applied physics

Realizing high thermoelectric performance in SnSe_2 via intercalating Cu*

Li Cai-Yun¹⁾²⁾ He Wen-Ke¹⁾ Wang Dong-Yang¹⁾
 Zhang Xiao^{1)†} Zhao Li-Dong^{1)2)‡}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China*)

2) (*Hangzhou Innovation Institute, Beihang University, Hangzhou 310056, China*)

(Received 5 August 2021; revised manuscript received 25 August 2021)

Abstract

SnSe , a layered material with intrinsic low thermal conductivity, is reported to have excellent thermoelectric properties. SnSe_2 has a similar structure to SnSe , but the SnSe_2 has a low electrical transport, resulting in a poor thermoelectric performance, and the intrinsic SnSe_2 has a maximum ZT value of only ~ 0.09 at 773 K. In this work, $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-y}\text{Cu}$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 1.0$) bulk materials are synthesized by the melting method combined with spark plasma sintering (SPS) based on the carrier concentration improved through Br doping. In the SnSe_2 materials with van der Waals chemical bonding between layers, the synergistic effects of intercalating Cu on the thermoelectric properties are investigated. On the one hand, the extra Cu not only provides additional electrons but also can be embedded stably in the van der Waals gap and form an intercalated structure, which is beneficial to the charge transfer in or out of the layers, and thus synergistically improving the carrier concentration and carrier mobility. On the other hand, owing to the dynamic Cu doping, the increase of carrier concentration compensates for the decrease of carrier mobility caused by carrier-carrier scattering, which maintains the high electrical transport properties at high temperature. The present results show that at room temperature, the power factors along the parallel and perpendicular to the SPS ($//P$ and $\perp P$) sintering directions increase from ~ 0.65 and $\sim 0.98 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ for intrinsic SnSe_2 to ~ 10 and $\sim 19 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ for $\text{SnSe}_{1.98}\text{Br}_{0.02-0.75}\text{Cu}$ samples, respectively. Finally, at 773 K, the maximum ZT value of ~ 0.8 is achieved along the $\perp P$ direction. This study proves that the SnSe_2 greatly promises to become an excellent thermoelectric material.

Keywords: SnSe_2 , thermoelectric properties, Cu intercalation, anisotropic structure

PACS: 84.60.Rb, 71.15.-m, 72.20.Pa, 72.80.Rj

DOI: 10.7498/aps.70.20211444

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772012, 52002042, 52002011), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2018YFA0702100, 2018YFB0703600), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. JQ18004), the 111Project (Grant No. B17002), the National Postdoctoral Program for Innovative Talents of China (Grant No. BX20200028), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2021M690280), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2019jcyj-msxmX0554), the High-Performance Computing (HPC) Resources at Beihang University, China, and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 51925101).

† Corresponding author. E-mail: zhang_xiao@buaa.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn