

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

赵英浩 张瑞 张波萍 尹阳 王明军 梁豆豆

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

Zhao Ying-Hao Zhang Rui Zhang Bo-Ping Yin Yang Wang Ming-Jun Liang Dou-Dou

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 128401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201852

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201852>

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

氧化铜/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)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>

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>

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>

热-电应力下Cu/Ni/SnAg1.8/Cu倒装铜柱凸点界面行为及失效机理

Interfacial reaction and failure mechanism of Cu/Ni/SnAg1.8/Cu flip chip Cu pillar bump under thermoelectric stresses

物理学报. 2018, 67(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171950>

铜掺杂 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ 的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  compounds

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

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>

# Cu<sub>1.8-x</sub>Sb<sub>x</sub>S 热电材料的相结构与电热输运性能\*

赵英浩 张瑞 张波萍<sup>†</sup> 尹阳 王明军 梁豆豆

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2020 年 11 月 5 日收到; 2021 年 2 月 3 日收到修改稿)

Cu<sub>1.8</sub>S 基热电材料因其丰富的原料储备、低毒性及优良的电学和热学性能而成为具有应用潜力的热电材料. 本文采用机械合金化 (mechanical alloying, MA) 结合放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 工艺制备了一系列 Cu<sub>1.8-x</sub>Sb<sub>x</sub>S ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体材料, 研究了不同 Sb 掺杂量对 Cu<sub>1.8-x</sub>Sb<sub>x</sub>S 相结构、微观形貌及热电性能的影响. 结果表明, 随着 Sb 含量的增加, Cu<sub>1.8-x</sub>Sb<sub>x</sub>S 材料相结构由单相 Cu<sub>1.8</sub>S 转变为多相共存, 其块体均呈 p 型导电特征. 样品 Cu<sub>1.77</sub>Sb<sub>0.03</sub>S 在 723 K 时取得最高  $ZT$  值约为 0.37, 比未掺杂 Cu<sub>1.8</sub>S(0.33) 提高了 12%.

**关键词:** Cu<sub>1.8</sub>S, 热电材料, 机械合金化, 放电等离子烧结**PACS:** 84.60.Rb, 72.20.Pa, 71.20.Nr**DOI:** 10.7498/aps.70.20201852

## 1 引言

热电材料是一类能够实现热能和电能直接相互转化的清洁能源材料, 利用热电材料制备的热电器件具有体积小、可靠性高、适用温度范围广以及环境友好等特点, 在工业废热回收和空间特殊电源等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 材料的热电性能可用无量纲热电优值  $ZT$  来衡量<sup>[4-6]</sup>,  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率,  $\alpha^2 \sigma$  称为材料的功率因子 ( $PF$ ). 高性能热电材料需要具备高  $\alpha$ ,  $\sigma$  和低  $\kappa$ , 但由于构成  $ZT$  的物理量相互耦合, 如果单独追求其中一个参量的增大或减少往往会导致其他参量协同性的变化, 因此需要运用多种手段协同调控. 目前, 提高热电材料性能的手段主要有: 通过杂质掺杂和调控本征缺陷来优化载流子浓度, 提升  $PF$ <sup>[7]</sup>; 通过能带工程<sup>[8]</sup>, 包括使能带边缘平坦化, 引入共振能级和提高能带简并度的方法来提高

态密度有效质量, 从而提升  $\alpha$ ; 通过引入多尺度缺陷<sup>[9,10]</sup>, 包含原子尺度点缺陷、纳米尺度第二相及位错、次微米级晶界等, 实现对全频段声子的剧烈散射, 降低  $\kappa$ .

目前, 已经商业化应用的高性能热电材料体系如 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe 等因含有昂贵或有毒的重金属元素使其大规模化应用受到限制<sup>[11,12]</sup>. 铜硫化物 (Cu<sub>2-x</sub>S) 热电材料是一种新型热电材料, 因其组成元素丰度高、廉价易得、环境友好等特点, 成为极具发展潜力的绿色热电材料. Cu<sub>2-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系列化合物中, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>1.97</sub>S, Cu<sub>1.9</sub>S 及 Cu<sub>1.8</sub>S 作为热电材料已得到广泛研究<sup>[13-15]</sup>. 基于 Cu/S 比例的不同, Cu<sub>2-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 1$ ) 化合物具有不同的晶体结构、能带结构及热电传输特性. 由于晶格中存在本征铜空位, Cu<sub>2-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 1$ ) 均呈现 p 型半导体特性. 其中, Cu<sub>1.8</sub>S 因具有稳定的电学和热学性能而被认为是 Cu<sub>2-x</sub>S 化合物中最具有潜力的热电材料<sup>[16]</sup>. Cu<sub>1.8</sub>S 室温为六方相结构 ( $R\bar{3}M$ ), 随着温度升高至 360 K, 其转变为立方相结

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703600) 和国家自然科学基金 (批准号: 11474176) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

构 (*FM3-M*), 相变后的 Cu 原子位置由有序态转变为无序态. 作为一种超离子导体<sup>[17]</sup>,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  因晶格中高的 Cu 离子迁移率及较多的本征 Cu 空位而具有高  $\sigma$  ( $\sim 3000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 但其较低的  $\alpha$  和高的  $\kappa$  限制了其热电性能. 因此, 提升  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  热电材料性能的研究主要集中在提高  $\alpha$  和降低  $\kappa$  方面, 如通过 Na<sup>[18]</sup>, In<sup>[19]</sup> 和 Ti 等元素掺杂调整载流子浓度提升  $PF$  或通过复合  $\text{SiO}_2$ <sup>[20]</sup>,  $\text{SiC}$ <sup>[21]</sup> 和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[22]</sup> 等降低  $\kappa$ , 进而可有效提升其  $ZT$  值. Liang 等<sup>[23]</sup> 通过在 Cu 位进行 Bi 元素掺杂, 有效地提升  $\text{Bi}_x\text{Cu}_{1.8-x}\text{S}$  材料的  $PF$ 、降低  $\kappa$ , 最终样品  $\text{Bi}_{0.01}\text{Cu}_{1.79}\text{S}$  在 673 K 时获得最大  $ZT$  值, 约 0.61, 是未掺杂  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的两倍; Ge 等<sup>[24]</sup> 在  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  中直接引入质量分数为 2% 的  $\text{LaCl}_3$ , 有效地降低了载流子浓度、增强了  $\alpha$ , 在 773 K 获得了超高的  $PF$  值 ( $1600 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ), 同时析出纳米第二相, 有效地降低了  $\kappa$ , 最终将  $ZT$  值提升至约 1.2. Tang 等<sup>[25]</sup> 通过 Sb, Sn 共掺杂 ( $\text{Cu}_{1.8}\text{Sb}_x\text{Sn}_y\text{S}$ ), 在 773 K 时  $\text{Cu}_{1.8}\text{Sb}_{0.02}\text{Sn}_{0.03}\text{S}$  获得了最大  $ZT$  值约为 1.2. 众多研究结果均表明, 调控掺杂剂的种类和含量能够显著地影响  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基材料的热电性能.

Sb 元素作为一种有效的掺杂剂, 已在许多热电材料体系中得到了研究. Bayikadi 等<sup>[26]</sup> 在 GeTe 中引入一定量的 Sb 元素, 在缺陷中心和畴结构的周围产生了多种形式的应变, 这种晶格应变可以散射较宽频率范围内的声子, 从而有效地降低了晶格热导率,  $\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}$  在 800 K 时获得了较低的热导率约为  $1.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; Chen 等<sup>[27]</sup> 在 n 型 PbTe 中掺杂微量的 Sb 元素, 所有样品均表现出单相微观结构以及微纳米级的不均匀晶粒尺寸. 高度不均匀的晶粒尺寸分布增强了晶界散射, 掺杂的 Sb 和 Te 空位导致点缺陷散射增强, 在 723 K 时  $\text{Pb}_{0.988}\text{Sb}_{0.012}\text{Te}$  获得了低的晶格热导率为  $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 通常 Sb 元素呈现 +3 价或 +5 价, 在  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基热电材料中, 高价态的 Sb 可能进入间隙位或置换位取代低价  $\text{Cu}^+$  离子, 提供电子从而实现对载流子 (空穴) 浓度的调控. 此外, Sb 掺杂可以引入点缺陷, 降低热导率, 这对热电性能的提升是有利的.

本文采用机械合金化 (mechanical alloying, MA) 结合放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 技术制备了一系列  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体材料, 系统研究了在化学计量比范围内 Sb 掺杂量对  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  热电材料的相结构、微观形貌以及热电传输性能的

影响. 与  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , GeTe 以及 PbTe 等其他体系热电材料常采用的制备方法如固相熔融<sup>[28]</sup>、MA + 热压烧结 (HP)<sup>[29]</sup>、熔融 + HP<sup>[30]</sup>、熔融 + SPS<sup>[31]</sup> 等相比, 本文采用的 MA 结合 SPS 技术制备工艺简单、大大地缩短了材料的制备周期、提高了热电材料的研发效率, 适于材料大规模生产应用.

## 2 实验

采用单质 Cu 粉 (99%)、S 粉 (99.5%) 和 Sb 粉 (99.7%) 为原料, 按照化学式  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 进行配料称量. 采用 MA 进行合成. 将称量好的原料粉末置于真空不锈钢球磨罐中, 球料比为 20:1. 密封后对球磨罐抽真空并充入保护气体 (95% 氩气和 5% 氢气), 此过程重复 3 次, 以防止在球磨过程中原料粉末被氧化. 将球磨罐置于行星式球磨机 (QM-4F) 以 425 r/min 转速球磨 8 h. 球磨后的粉末置于  $\Phi 20 \text{ mm}$  石墨模具中进行 SPS (Sumitomo SPS1050, Japan), 烧结条件为 40 MPa 压力, 873 K 下保温 5 min, 最终获得厚度为 3—4 mm 的块体样品.

用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku2000V, Japan) 表征粉体和块体样品的相结构, 用场发射扫描电镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM, SUPRATM55, Japan) 观察块体样品的断口形貌. 用 Seebeck 系数/电导率综合测试装置 (ZEM-2Ulvac-Riko, Japan) 在氦气中, 测试块体材料在 323—773 K 温度范围内的电输运性能. 用激光热导仪 (NETZSCH, LFA427, Germany) 测试样品的热扩散系数 ( $D$ ), 由阿基米德法测得样品的密度 ( $\rho$ ), 使用杜隆-珀替公式估算得到样品的比热 ( $C_p$ ), 并根据公式  $\kappa = DC_p\rho$  计算样品的热导率 ( $\kappa$ ).

## 3 结果与讨论

### 3.1 相结构分析

图 1 为  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 粉体样品的 XRD 图谱. 从图 1(a) 可以看出, 所有样品的衍射峰与标准卡片  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (PDF#47-1748) 一致, 表明合成了单相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ; 图 1(b) 为不同 Sb 掺杂量粉体样品的 (0 1 20) 晶面衍射峰放大

图, 可以看出, 随着 Sb 元素的掺杂, 衍射峰逐渐变宽, 表明引入 Sb 元素能够细化粉体样品的晶粒.

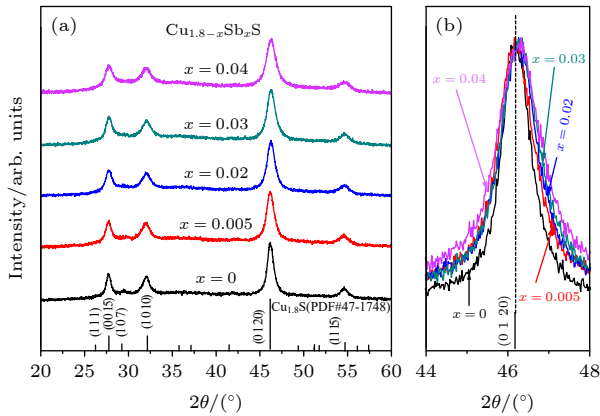


图 1  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 粉体样品的室温 XRD 图谱 ( $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ ) (a) 和 (0 1 2 0) 晶面放大峰 (b)

Fig. 1. XRD patterns of the  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  powder samples ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) at  $2\theta$  range of  $20^\circ\text{--}60^\circ$  (a) and the enlarged (0 1 2 0) peaks (b).

图 2 为  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体样品的 XRD 图谱. 与粉体样品相比 (图 1), 块体样品衍射峰的半峰宽变窄, 表明烧结后的块体样品具有更高的结晶度. 由图 2(a) 可以看出, 当  $0 \leq x \leq 0.02$  时, 样品的所有特征衍射峰与标准卡片  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (PDF#47-1748) 一致, 表明合成了单相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ; 当  $0.03 \leq x \leq 0.04$  时, 出现了  $\text{CuSbS}_2$  (PDF#44-1417) 的特征衍射峰, 这是由于随着 Sb 掺杂量的增多, 超出了 Sb 在  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  中的固溶极限, 因而产生了  $\text{CuSbS}_2$  第二相. 而  $\text{CuSbS}_2$  中 Sb 元素为 +3 价, 因此推测固溶在  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  晶格中的 Sb 呈现 +3 价. 此外, 根据缺陷方程 (2)—(5) 可知, 无论 Sb 以何种价态 (+3, +5) 进入晶格, 其取代  $\text{Cu}^+$  都将提供电子, 降低载流子浓度, 对于热电性能的影响机制本质是一致的.

由图 2(b) 晶面 (1 0 1 0) 对应的衍射峰放大图可以看出, 所有样品的衍射峰与标准卡片相比均向小角度偏移, 这是由于 SPS 烧结过程中, 部分 S 挥发引起了晶格膨胀, 如方程 (1) 所示, 这与其他文献报道一致 [1,18,23–25]. 与  $x = 0$  样品相比,  $x = 0.005$  样品衍射峰向大角度偏移, 这是由于具有较小离子半径的  $\text{Sb}^{3+}$  (0.076 nm) 替换了  $\text{Cu}^+$  (0.096 nm), 使膨胀的晶格部分回复, 如方程 (2) 所示. 随着  $x$  的增加, 衍射峰又向小角度偏移, 这是由于析出了富

S 的第二相  $\text{CuSbS}_2$ , 消耗了  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基体中的部分 S 元素, 引起基体的晶格膨胀. 以上过程所涉及的方程如 (1)—(5) 式所示:

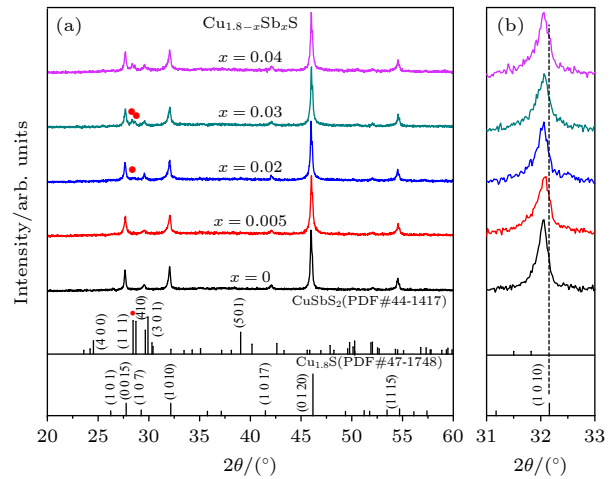
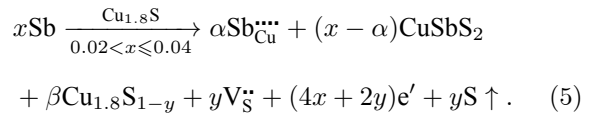
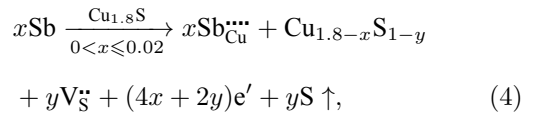
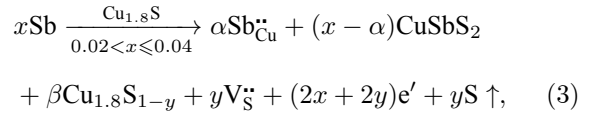
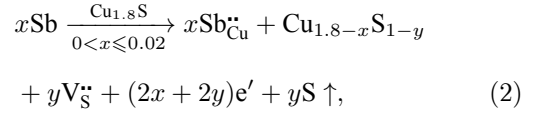
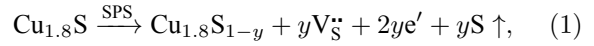


图 2  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体样品的 XRD 图谱 (a)  $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ ; (b)  $2\theta = 31^\circ\text{--}33^\circ$

Fig. 2. XRD patterns of the  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  bulk samples ( $x = 0.00, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) at  $2\theta$  range of  $20^\circ\text{--}60^\circ$  (a) and  $31^\circ\text{--}33^\circ$  (b).

### 3.2 晶粒分布与 SEM 分析

图 3(a)—(e) 为  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体样品的晶粒尺寸分布图, 内插图为对应的断口 FESEM 照片, 图 3(f) 为块体样品的密度和相对密度随 Sb 掺杂量的变化图. 由图 3(a) 可以看出, 未掺杂样品的平均晶粒尺寸为  $2.98 \mu\text{m}$ , 由于 SPS 烧结过程中 S 元素挥发导致晶粒内部和晶界处存在亚微米气孔. 随着 Sb 元素掺杂, 如



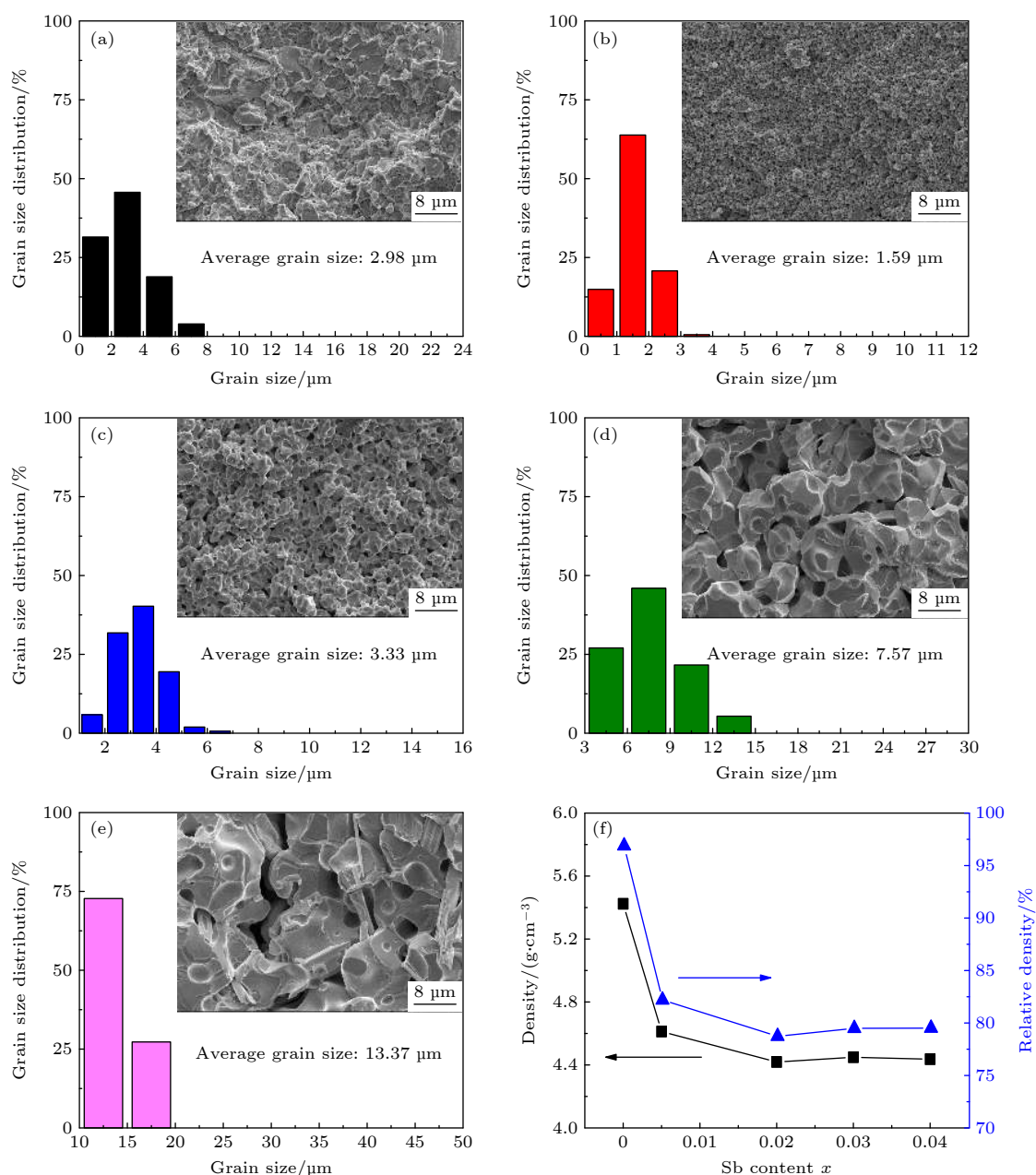


图3  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体样品的晶粒尺寸分布及断口 FESEM 照, 其中  $x$  取值分别为 (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.02$ , (d)  $x = 0.03$ , (e)  $x = 0.04$ ; (f) 密度和相对密度随  $x$  变化图

Fig. 3. Grain size distributions of  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  bulks with FESEM images of the fractured surfaces in the inset at (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.02$ , (d)  $x = 0.03$ , (e)  $x = 0.04$ ; (f) density and relative density.

图 3(b) 所示,  $x = 0.005$  样品平均晶粒尺寸减小至  $1.59 \mu\text{m}$ , 气孔含量增加, 相对密度从 96.83% 下降至 82.14%。这是由于 Sb 的掺杂会使粉体样品的晶粒尺寸减小, 提高了粉体活性, 加剧了烧结过程中 S 元素的挥发, 产生大量气孔, 因而抑制了晶粒长大, 获得了较小的晶粒尺寸<sup>[1,17]</sup>。当  $x$  增加至 0.02 时, 样品的平均晶粒尺寸增大至  $3.33 \mu\text{m}$ , 可能是由于析出了少量低熔点 ( $551^\circ\text{C}$ ) 第二相  $\text{CuSbS}_2$ , 促进了样品烧结使晶粒变大, 由于此时析出的

$\text{CuSbS}_2$  较少, 在 XRD 图谱中未能检测到其衍射峰。随着  $x$  进一步增加, 如图 3(d) 和图 3(e) 所示, 样品的晶粒明显增大, 其平均晶粒尺寸分别达到了  $7.57$  和  $13.37 \mu\text{m}$ , 这是由于析出了更多的  $\text{CuSbS}_2$ , 进一步促进了样品烧结。由图 3(f) 可以看出, Sb 的掺杂使样品的密度从  $x = 0$  时的  $5.42 \text{ g}/\text{cm}^3$  降低至  $x = 0.005$  时的  $4.61 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 随后保持在  $4.42 \text{ g}/\text{cm}^3$  附近, 相对密度则在  $x > 0.005$  后维持在 79% 左右。

### 3.3 电输运性能分析

图4(a)–(c)为 $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体的电导率 ( $\sigma$ )、Seebeck 系数 ( $\alpha$ ) 以及功率因子  $PF$  随温度的变化图. 由图4(a)可以看出, 所有样品的电导率  $\sigma$  在测量温度范围内先增

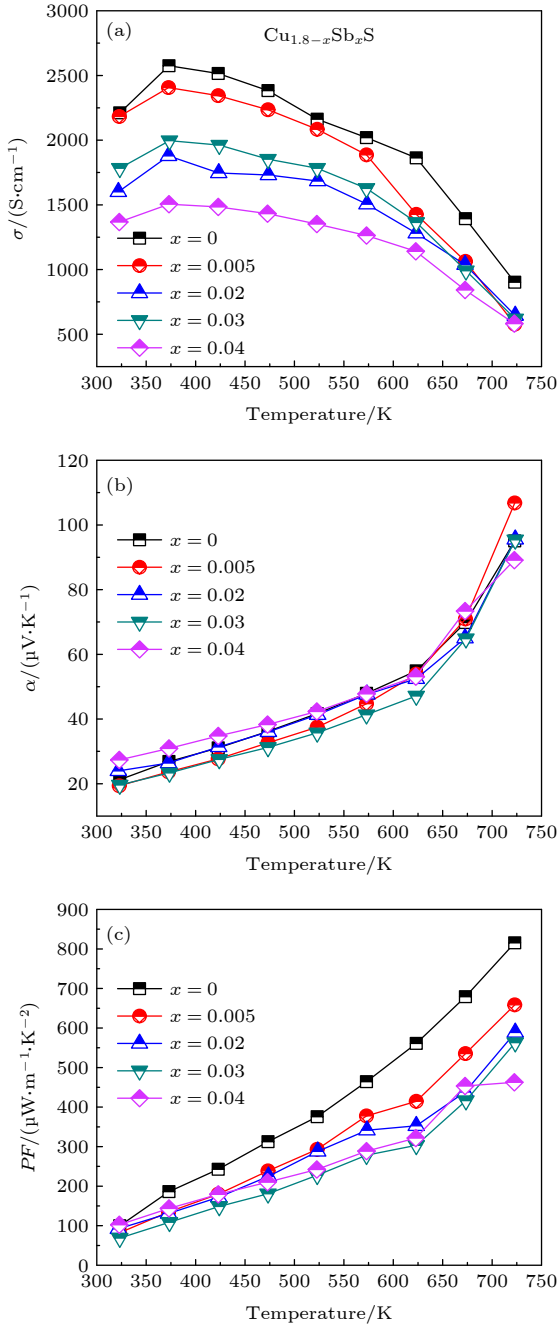


图4  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体样品的电输运性能 (a) 电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子

Fig. 4. Temperature dependence of electrical transport properties for  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) bulks: (a) Electrical conductivity  $\sigma$ ; (b) Seebeck coefficient  $\alpha$ ; (c) power factor  $PF$ .

大后减小, 在 373 K 左右出现转折点, 这归因于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  由六方相转变为立方相所致. 随着 Sb 掺杂量  $x$  的增多,  $\sigma$  呈下降趋势, 323 K 时, 电导率由  $x = 0$  样品的  $2210 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  降低至  $x = 0.04$  样品的  $1370 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 根据缺陷方程 (2) 和 (3), 由于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  为 p 型半导体,  $\text{Sb}^{3+}$  的引入会产生额外电子, 降低载流子 (空穴) 浓度; 另一方面,  $\text{CuSbS}_2$  第二相的出现会增加相界面从而加强界面散射, 降低载流子迁移率 ( $\mu$ ), 这两方面的原因导致了  $\sigma$  的下降. 其中,  $x = 0.03$  样品在低温段表现出比  $x = 0.02$  样品略高的  $\sigma$ , 这可能是因为  $x = 0.03$  样品的晶粒尺寸大于  $x = 0.02$  样品, 具有更大的  $\mu$  所致. 而  $x = 0.04$  时  $\sigma$  进一步降低, 原因是析出了更多的  $\text{CuSbS}_2$  第二相, 加强了界面散射, 降低了  $\mu$ . 另外, 由于  $\text{CuSbS}_2$  具有较低的  $\sigma$ , 因此进一步降低了体系的  $\sigma$ .

图4(b)中所有样品的 Seebeck 系数  $\alpha$  均为正值, 表明  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体样品呈现 p 型半导体传导特征. 在整个测量温度范围内,  $x = 0$  样品的  $\alpha$  随着温度的升高从  $21 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  增加到  $95 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 随着  $x$  的增加, 样品的  $\alpha$  基本不变. 在 723 K 时,  $x = 0.005$  样品取得了最大  $\alpha$  为  $107 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ . 由于  $x = 0$  样品最大的  $\sigma$  ( $2580 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 以及所有样品接近的  $\alpha$  值, 如图4(c)所示,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  在 723 K 时获得了最大  $PF$  为  $815 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ .

### 3.4 热输运性能分析

图5(a)为  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体的热导率随温度的变化图. 所有样品的  $\kappa$  随测试温度的升高先增大后减小,  $x = 0$  样品的转折点为 473 K, 这与  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  由低温六方相到高温立方相的相转变温度 [18,32] 一致. 随 Sb 掺杂量  $x$  的增加,  $\kappa$  的转折点向高温方向移动, 这是因为析出的富 S 第二相  $\text{CuSbS}_2$  消耗了基体中的 S 元素, 使 Cu 和 S 的比例偏离了  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的化学计量比, 这可以在 Cu-S 相图中得到证实 [33]. 同时由于 Sb 的掺杂引入了点缺陷、亚微米气孔以及  $\text{CuSbS}_2$  第二相, 增强了声子散射,  $\kappa$  随着 Sb 的增加逐渐降低. 最终  $\text{Cu}_{1.76}\text{Sb}_{0.04}\text{S}$  样品在 723 K 获得了最低的  $\kappa$  为  $0.99 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 通常, 热导率 ( $\kappa$ ) 由载流子热导率 ( $\kappa_e$ ) 和晶格热导率 ( $\kappa_l$ ) 组成, 即  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ . 根据 Wiedemann-Franz 定律,  $\kappa_e$  可由公式  $\kappa_e = L\sigma T$  计算得到, 其中  $L$  为洛伦兹常数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度. 利用单抛物带模型计算得到  $L$ , 如 (6)–(8) 式 [23]:

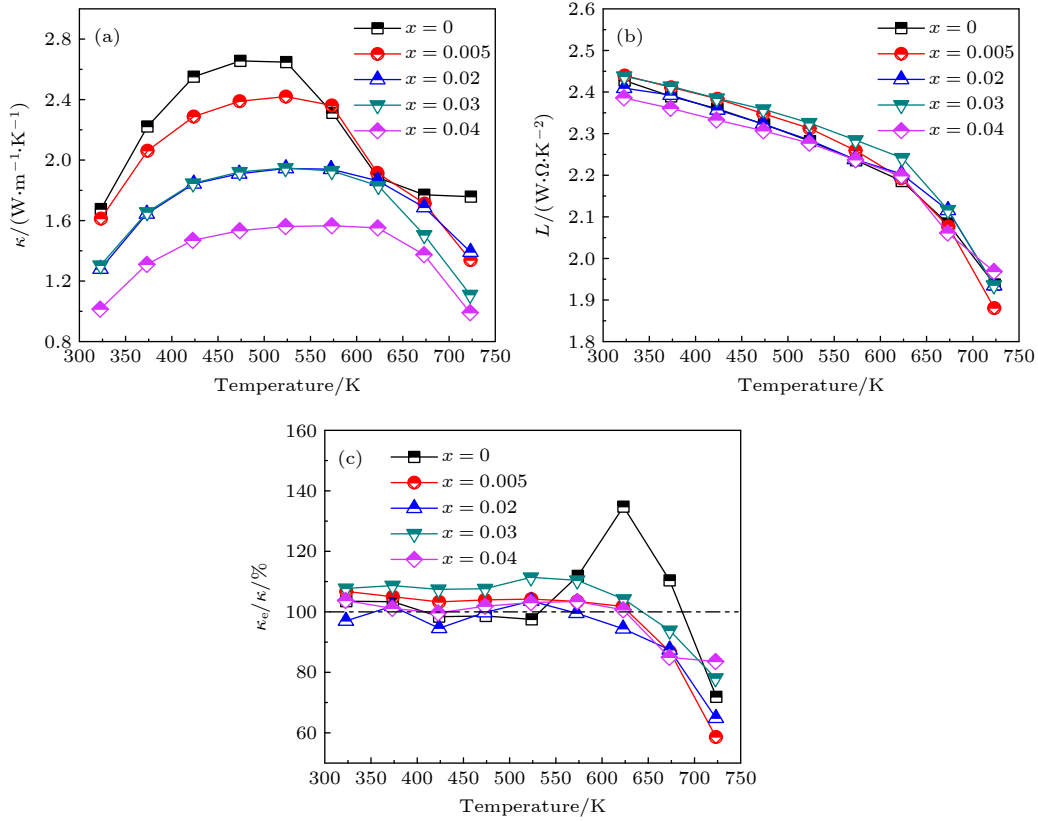


图 5  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体样品的热输运性能 (a) 总热导率  $\kappa$ ; (b) 洛伦兹常数  $L$ ; (c) 电子热导率与总热导率的比值  $\kappa_e/\kappa$

Fig. 5. Temperature dependence of thermal transport properties for  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) bulks: (a) Total thermal conductivity  $\kappa$ ; (b) Lorenz number  $L$ ; (c) the ratios of electronic thermal conductivity to total thermal conductivity ( $\kappa_e/\kappa$ ).

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left\{ \frac{\left(r + \frac{7}{2}\right) F_{\left(r + \frac{5}{2}\right)}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{\left(r + \frac{1}{2}\right)}(\eta)} - \left[ \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{\left(r + \frac{3}{2}\right)}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{\left(r + \frac{1}{2}\right)}(\eta)} \right]^2 \right\}, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{\left(r + \frac{3}{2}\right)}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{\left(r + \frac{1}{2}\right)}(\eta)} - \eta \right], \quad (7)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + e^{x-\eta}} dx, \quad (8)$$

其中  $F_n(\eta)$  是  $n$  阶费米积分,  $\eta$  是简约费米能级,  $r$  是散射因子,  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 由于声学声子散射是大多数热电材料的主要散射机制, 因此  $r$  取值为  $-1/2$ , 计算得到的  $L$  如图 5(c) 所示, 可看出所有样品具有相近的  $L$ , 从 323 K 时的  $2.41 \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$  降低至 723 K 时的  $1.95 \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ . 图 5(d) 为计算

的载流子热导率  $\kappa_e$  与热导率  $\kappa$  的比值 ( $\kappa_e/\kappa$ ), 可以看出部分计算得到的  $\kappa_e$  超过了  $\kappa$ , 这归因于超离子导体  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  存在大量可迁移的铜离子, 这些铜离子同时参与了电传导, 因此 Wiedemann-Franz 定律中的  $\sigma$  包含了 Cu 离子的离子电导率 ( $\sigma_i$ ), 实际的  $\kappa_e$  可以表示为:  $\kappa_e = L(\sigma - \sigma_i)T$ . 由于  $\sigma_i$  和离子热导率很难通过计算求得, 因此 Wiedemann-Franz 定律不适用于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  体系 [18].

### 3.5 ZT 值分析

图 6(a) 为  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体样品的  $ZT$  值随温度的变化.  $x = 0$  样品在 723 K 时获得了 0.33 的  $ZT$  值, 尽管 Sb 掺杂样品具有较低的  $\kappa$ , 但  $PF$  的降低不能被减小的  $\kappa$  所抵消, 因此  $ZT$  值没有得到明显的提升. 由于  $x = 0.03$  时低的  $\kappa$  ( $1.11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 和合适的  $PF$  ( $563 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ), 最终  $\text{Cu}_{1.77}\text{Sb}_{0.03}\text{S}$  样品在 723 K 时获得了最大的  $ZT$  值 0.37, 比未掺杂  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (0.33) 提高了 12%. 图 6(b) 为 723 K 时不同  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基材料的热电性能对比图. 从图 6(b)

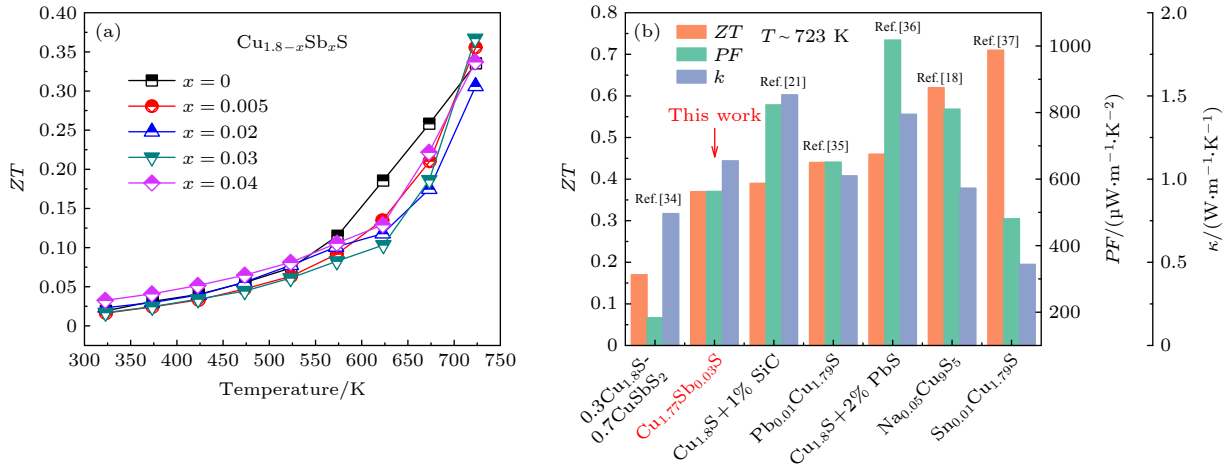


图 6 (a)  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 块体的  $ZT$  值; (b) 723 K 时不同  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基材料的热电性能对比 [18,21,34–37]

Fig. 6. (a) Temperature dependence of  $ZT$  for  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) bulks; (b) comparisons of thermoelectric properties of different  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -based materials at 723 K [18,21,34–37].

可以看出, 与其他  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基热电材料相比, Sb 掺杂  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  热电性能没有明显提高. 虽然  $\kappa$  得到了有效降低, 但与其他高性能  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  基热电材料相比仍然较高, 同时较低的  $PF$  值使  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  块体样品的热电性能未能明显提升. 因此 Sb 掺杂  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  热电材料性能的提升仍存在较大的发展空间, 可以进一步通过纳米第二相复合、能带工程等手段 [8–10] 进一步优化其热电性能.

## 4 结 论

通过 MA 结合 SPS 烧结技术制备了一系列 p 型  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 合金材料, 研究了 Sb 元素掺杂对  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的相结构、微观形貌以及热电性能的影响. 得到以下结论:

- 1) 当  $0 \leq x < 0.02$  时, 块体样品为单相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , 随着 Sb 的掺杂量继续增加, 出现了第二相  $\text{CuSbS}_2$ ;
- 2) Sb 元素掺杂有效地引入了点缺陷, 与析出的第二相  $\text{CuSbS}_2$  共同作用增强了声子散射, 显著降低了热导率, 723 K 时热导率由  $1.76 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $x = 0$ ) 降低至  $0.99 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $x = 0.04$ );
- 3) 块体样品  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  在 723 K 时获得了最高的  $PF$  为  $815 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . 在测试温度范围内,  $x = 0.04$  样品表现出了最低的热导率 ( $0.99\text{--}1.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );
- 4) 当  $x = 0.03$  时, 样品  $\text{Cu}_{1.77}\text{Sb}_{0.03}\text{S}$  在 723 K 时获得了最高  $ZT$  值 0.37, 较未掺杂  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (0.33) 提高了 12%.

## 参考文献

- [1] Ge Z H, Zhang B P, Yu Z X, Liu Y, Li J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 048401 (in Chinese) [葛振华, 张波萍, 于昭新, 刘勇, 李敬锋 2012 物理学报 **61** 048401]
- [2] Zhao L D, Zhang B P, Li J F, Liu W S, Zhou M 2007 *Rare Metal Mat. Eng.* **36** 408 (in Chinese) [赵立东, 张波萍, 李敬锋, 刘玮书, 周敏 2007 稀有金属材料与工程 **36** 408]
- [3] Zhang H, Luo J, Zhu H T, Liu Q Lin, Liang J K, Rao G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 086101 (in Chinese) [张贺, 骆军, 朱航天, 刘泉林, 梁敬魁, 饶光辉 2012 物理学报 **61** 086101]
- [4] 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]
- [5] Snyder G J, E S Toberer 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [6] Francis J D 1999 *Science* **285** 703
- [7] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** k9997
- [8] Tan G, Zhao L, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Rev.* **116** 12123
- [9] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder J G, Zhao X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [10] Liu Z, Mao J, Liu T, Chen G, Ren Z 2018 *MRS. Bull.* **43** 181
- [11] Liu Z, Sun J, Mao J, Zhu H, Ren W, Zhou J, Wang Z, Singh D J, Sui J, Chu C, Ren Z 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 5332
- [12] Wang L, Li J, Zhang C, Ding T, Xie Y, Li Y, Liu F, Ao W, Zhang C 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 1660
- [13] Qiu P F, Zhu Y Q, Qin Y T, Shi X, Chen L D 2016 *APL Mater.* **4** 104805
- [14] Zhao L, Wang X, Fei F Y, Wang J, Cheng Z, Dou S, Wang J, Snyder G J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9432
- [15] Ge Z, Zhang B, Chen Y, Yu Z, Liu Y, Li J 2011 *Chem. Commun.* **47** 12697
- [16] Dennler G, Chmielowski R, Jacob S, Capet F, Roussel P, Zastrow S, Nielsch K, Opahle I, Madsen G K H 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301581
- [17] Qin P, Qian X, Ge Z H, Zheng L, Feng J, Zhao L D 2017 *Inorg. Chem. Front.* **4** 1192
- [18] Ge Z, Liu X, Feng D, Lin J, He J 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600607
- [19] Ge Z H, Chong X, Feng D, Zhang Y X, Qiu Y, Xie L, Guan P W, Feng J, He J 2019 *Mater. Today Phys.* **8** 71



- [20] Zou L, Zhang B, Ge Z, Gao C, Zhang D, Liu Y 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 2550
- [21] Qin P, Ge Z, Feng J 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 782
- [22] Yao Y, Zhang B, Pei J, Han Y, Zhou M 2016 *Ceram. Int.* **42** 17518
- [23] Liang D, Ge Z, Li H, Zhang B, Li F 2017 *J. Alloys Compd.* **708** 169
- [24] Ge Z, Zhang Y, Song D, Chong X, Qin P, Zheng F, Feng J, Zhao L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 14440
- [25] Tang H, Zhuang H, Cai B, Asfandiyar A, Dong J, Sun F, Li J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4026
- [26] Bayikadi K S, Wu C T, Chen L, Chen K, Chou F, Sankar R 2020 *J. Mater. Chem A* **8** 5332
- [27] Chen T, Zhang K, Wang H, Su W, Mehmood F, Wang T, Zhai J, Wang X, Huo T, Wang C 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 1679
- [28] Zhao K, Qiu P, Song Q, Blichfeld A B, Eikeland E, Ren D, Ge B, Iversen B B, Shi X, Chen L 2017 *Mater. Today Phys.* **1** 14
- [29] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [30] Li J, Zhang X, Chen Z, Lin S, Li W, Shen J, Witting I T, Faghaninia A, Chen Y, Jain A, Chen L, Snyder G J, Pei Y 2018 *Joule* **2** 976
- [31] Zhao L D, Wu H J, Hao S Q, Wu C I, Zhou X Y, Biswas K, He J Q, Hogan T P, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3346
- [32] Xu Q, Huang B, Zhao Y F, Yan Y F, Noufi R, Wei S H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 061906
- [33] Chakrabarti D J, Laughlin D E 1983 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4** 254
- [34] Tang C, Liang D, Li H, Luo K, Zhang B 2019 *J. Adv. Ceram.* **8** 209
- [35] Zhou Y, Ge Z, Gan G, Song P, Feng J 2019 *Solid State Sci.* **95** 105953
- [36] Zhang Y, Ma Z, Ge Z, Qin P, Zheng F, Feng J 2018 *J. Alloys Compd.* **764** 738
- [37] Qin P, Ge Z, Feng J 2017 *J. Mater. Res.* **32** 3029

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

Zhao Ying-Hao   Zhang Rui   Zhang Bo-Ping<sup>†</sup>   Yin Yang  
Wang Ming-Jun   Liang Dou-Dou

(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 5 November 2020; revised manuscript received 3 February 2021 )

## Abstract

$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -based materials have become potential thermoelectric materials due to their rich raw material reserves, low toxicity, and excellent electrical and thermal properties. In this study, a series of  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.03, 0.04$ ) bulk materials is synthesized by using mechanical alloying combined with spark plasma sintering process. This preparation method can shorten the preparation cycle of materials, and effectively improve the research and development efficiency of thermoelectric (TE) materials due to its simple process. The effects of different Sb doping amounts on the structure, micromorphology, and thermoelectric transport properties of  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  phase are investigated. The results show that when  $0 \leq x < 0.02$ , the bulk samples are single-phase  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . With the further increase of Sb doping to  $0.02 \leq x \leq 0.04$ , the second phase  $\text{CuSbS}_2$  is formed when Sb content exceeds the solid solubility limit of  $x = 0.02$  in  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , all  $\text{Cu}_{1.8-x}\text{Sb}_x\text{S}$  bulk samples exhibit p-type conductivity characteristics. Benefitting from the synergistic phonon scattering effect by multiscale defects, such as point defects ( $\text{Sb}_{\text{Cu}}^{\bullet\bullet}, \text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet}$ ), nanopores, secondary phases ( $\text{CuSbS}_2$ ), and dislocations, the thermal conductivity  $\kappa$  declines significantly from  $1.76 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $x = 0$ ) to  $0.99 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at 723 K for the  $\text{Cu}_{1.76}\text{Sb}_{0.04}\text{S}$  sample. Finally, the peak dimensionless TE figure of merit ( $ZT$ ) value of 0.37 is achieved at 723 K for  $\text{Cu}_{1.77}\text{Sb}_{0.03}\text{S}$  resulting from a low thermal conductivity of  $1.11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  combining an appropriate power factor of  $563 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , which is 12% higher than that (0.33) of pristine  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . Although the Sb doped  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -based samples have lower thermal conductivity  $\kappa$ , the reduced power factor cannot be offset by reducing the thermal conductivity  $\kappa$ , so the TE figure of merit ( $ZT$ ) value is not significantly improved. Therefore, there is still much room for improving the performance of Sb doped  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -based thermoelectric material, and its thermoelectric performance can be further optimized through nano-second phase recombination, energy band engineering, and introducing multi-scale defects, etc. Our results suggest that the introduction of Sb into thermoelectric materials is an effective and convenient strategy to improve  $ZT$  value by reducing thermal conductivity  $\kappa$ .

**Keywords:**  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , thermoelectric materials, mechanical alloying, spark plasma sintering

**PACS:** 84.60.Rb, 72.20.Pa, 71.20.Nr

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201852

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0703600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474176).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [bpzhang@ustb.edu.cn](mailto:bpzhang@ustb.edu.cn)