

Te 与 In 共掺杂对 Cu_2SnSe_3 热电性能的影响

任培安, 汪聪, 訾鹏, 陶奇睿, 苏贤礼, 唐新峰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: Cu_2SnSe_3 基化合物作为一种绿色环保的新型热电材料, 近年受到了研究者的广泛关注。然而, 本征 Cu_2SnSe_3 基化合物载流子浓度低、电性能较差。为优化 Cu_2SnSe_3 化合物的电热输运性能, 本研究采用熔融、退火结合放电等离子烧结技术制备了一系列 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 和 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0.005\sim 0.03$) 样品, 研究了 Te 固溶和 In 掺杂对材料电热输运性能的影响。Te 在 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 化合物中的固溶度为 0.10, Te 固溶显著增加了材料的载流子有效质量, 从本征 Cu_2SnSe_3 样品的 $0.2m_e$ 增加到 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的 $0.45m_e$, 显著提高了材料的功率因子, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.99}\text{Te}_{0.01}$ 样品在 300 K 下获得最大功率因子为 $1.37 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。为了进一步提高材料的电输运性能, 本研究以 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 为基体并选取 In 在 Sn 位掺杂。In 掺杂将 Cu_2SnSe_3 基化合物的载流子浓度从 $5.96\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$) 显著提高到 $2.06\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ($\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.975}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$)。调控载流子浓度促进了材料多价带参与电传输, 材料的电导率和载流子有效质量显著增加, 功率因子得到大幅度提升, 在 473 K 下 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 化合物获得最大功率因子为 $5.69 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由于电输运性能显著提升和晶格热导率降低, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.985}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品在 773 K 下获得最大 ZT 为 0.4, 较本征 Cu_2SnSe_3 样品提高了 4 倍。

关键词: Cu_2SnSe_3 基化合物; Te 掺杂; In 掺杂; 热电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effect of Te and In Co-doping on Thermoelectric Properties of Cu_2SnSe_3 Compounds

REN Peian, WANG Cong, ZI Peng, TAO Qirui, SU Xianli, TANG Xinfeng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Recently, Cu_2SnSe_3 -based compounds, as a new environment-friendly thermoelectric material, have attracted worldwide attentions. However, the pristine Cu_2SnSe_3 compound possesses relatively low carrier concentration and thus an inferior electronic transport properties. To optimize the thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 -based compounds, herein, two series of $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) and $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0.005\sim 0.03$) samples were synthesized through traditional melting-annealing technique combined with plasma activated sintering (PAS). The role of Te and In co-doping on the thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 -based compounds were systematically investigated. The solubility limit of Te in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ compounds is around 0.10. The substitution of Te on

收稿日期: 2022-01-24; 收到修改稿日期: 2022-03-04; 网络出版日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51972256, 51872219, 51632006); 国家重点研发计划(2018YFB0703600)

National Natural Science Foundation of China (51972256, 51872219, 51632006); National Key Research and Development Program of China (2018YFB0703600)

作者简介: 任培安(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: renpeian@whut.edu.cn

REN Peian (1996-), male, Master candidate. E-mail: renpeian@whut.edu.cn

通信作者: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn; 苏贤礼, 研究员. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

TANG Xinfeng, professor. E-mail: tangxf@whut.edu.cn; SU Xianli, professor. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

Se site significantly increases the effective mass of charge carrier from $0.2m_e$ for pristine Cu_2SnSe_3 compound to $0.45m_e$ for $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ compound, which improves the power factor of the material. $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.99}\text{Te}_{0.01}$ compound attains the maximum power factor of $1.37 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 300 K. To further improve the electronic transport properties of the material, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ was chosen as the matrix and In was selected to dope on Sn site. We found that doping with In significantly improves the carrier concentration of Cu_2SnSe_3 -based compounds from $5.96\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ for $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ to $2.06\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ for $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.975}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$, which promotes the participation of multiple valence bands in the electronic transport. All these produce the great enhancements on the electrical conductivity, effective mass of charge carriers and power factor. As a result, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ compound obtains the maximum power factor of $5.69 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 473 K. Due to the significant improvement of electrical transport performance and the decrease in lattice thermal conductivity, the maximum ZT of 0.4 is achieved for $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.985}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ compound at 773 K, which is 4 times higher than that of pristine Cu_2SnSe_3 compound.

Key words: Cu_2SnSe_3 -based compound; Te doping; In doping; thermoelectric property

随着经济社会的高速发展, 人类对能源的需求日益增加。但化石燃料储量有限, 且大规模使用会导致环境问题, 从而给人类社会的可持续发展带来了巨大挑战。因此, 亟需研究和开发一种高效、清洁并可持续发展的新能源材料和转换技术。热电转换技术是一种利用材料的 Seebeck 效应^[1]和 Peltier 效应^[2]实现热能与电能直接相互转换的绿色能源转换技术^[3-4], 可以用于工业废热回收发电和热电制冷等, 吸引了广大研究者的关注^[3, 5]。热电转换效率与材料的无量纲优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 直接相关^[6], 其中 S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率。提高材料的功率因子 ($PF=S^2\sigma$) 和降低热导率 κ 是改善材料热电性能的有效途径^[6-8]。迄今为止, 研究者主要通过动态掺杂、缺陷工程和能带工程等手段^[9-12]来提升材料的功率因子, 通过构筑多尺度结构和形成固溶体等增强声子散射来降低材料的晶格热导率^[13-15], 进而提升材料的热电性能。在热电材料研究中, 除了获得优异的热电性能外, 材料的成本也是热电材料大规模商业应用需要考虑的重要指标。目前大多数性能优异的热电材料均包含有毒、稀有或者贵金属元素, 如 Pb、Te 和 Ag 等。因此, 亟需开发一种无毒、无污染和原料储量丰富的高性能热电材料^[16-18]。

Cu_2SnSe_3 基化合物具有组成元素储量丰富、价格低廉等特点, 它具有低温单斜相和高温立方相^[19-21]两种结构, 尽管这两种结构的结构单元和配位方式存在差异, 但在物理运输性能上均具有低晶格热导率和窄禁带等特点^[22-23], 表现出声子玻璃-电子晶体的结构特征, 是一种潜在的高性能热电材料。在 Cu_2SnSe_3 的结构中 Cu-Se 成键形成三维网络状结构骨架, 为载流子传输提供通道, 而 Sn 原子填充进入

空隙, 使整个系统电价平衡和结构稳定^[16, 24], 但是本征 Cu_2SnSe_3 化合物的载流子浓度较低, 电性能较差, 优化和提高材料的电性能是改善其热电性能的关键。大量研究表明在 Cu_2SnSe_3 中掺杂可以有效优化材料的载流子浓度并获得优异的热电性能^[16-17, 25]。如中国科学院上海硅酸盐研究所史迅等^[16]通常在 Sn 位掺杂 In, 显著提高了载流子浓度和电导率, 最终 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_3$ 样品在 850 K 获得的最高 ZT 为 1.14。此外, 在晶格格点位置进行等电子取代不仅可以显著增强合金化散射, 降低材料的晶格热导率, 还可以有效调控材料的电子能带结构, 促进多能带参与电输运。Ming 等^[17]制备了 In、S 共掺杂 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_{3-y}\text{S}_y$ 化合物, Se 位固溶 S 不仅大幅降低了材料的热导率, 还增大了材料的禁带宽度和费米能级附近的电子态密度。结合 Sn 位 In 掺杂可以有效调节材料的载流子浓度和费米能级的位置, 促进多价带参与电输运, 显著提高材料的载流子有效质量和电传输性能, 使 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{Se}_{2.7}\text{S}_{0.3}$ 样品在 858 K 获得最高 ZT 为 1.51。因此选择合适的元素等电子取代晶格的格点, 再结合异族元素掺杂调控载流子浓度, 有望大幅度提高材料的热电性能并获得性能优异的 Cu_2SnSe_3 基化合物。

鉴于此, 本研究期望通过阴离子位的 Te 等电子取代来改变材料的电子能带结构, 提高载流子有效质量, 再结合阳离子位的 In 掺杂优化样品的载流子浓度, 最终提升材料的热电性能。本研究采用熔融-退火结合放电等离子烧结技术制备了一系列 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 和 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0.005\sim 0.03$) 样品, 系统研究 Te、In 共掺杂对 Cu_2SnSe_3 材料热电性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 样品制备

研究采用熔融-退火结合放电等离子烧结技术制备名义组分为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 和 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0.005\sim 0.03$) 的两批样品。选取高纯度的 Cu 丝(99.999%)、Sn 粒(99.999%)、Se 粒(99.999%)、Te 粒(99.99999%)与 In 粒(99.999%)作为起始原料。按照化学计量比称量原料, 装入内径为 16 mm 的石英玻璃管中, 真空密封后放入马弗炉, 缓慢升温至 220 °C, 保温 2 h, 继续升温至 1000 °C, 保温 10 h。然后将真空密封在石英玻璃管中的熔融锭体放入过饱和食盐水中快速淬火, 将淬火后的锭体放入马弗炉中, 在 560 °C 退火 7 d。再将退火后的铸锭放入玛瑙研钵中研磨成精细粉末, 利用放电等离子活化烧结装置在 783 K、50 MPa 压力下真空烧结 10 min, 获得相对致密度大于 96% 的块体材料。最后利用电火花线切割机将样品切割成所需要的形状和尺寸, 用于性能测试和表征。

1.2 材料的物相与微结构表征

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, X-ray Diffraction, PANalytical-Empyrean, CuK_α)和装配有能谱仪探头的电子探针显微分析仪(EPMA, Electron probe micro-analyzer)研究材料的物相组成。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi SU-8020)观测样品自由断裂面的微观形貌。

1.3 热电性能测试

采用电性能测试设备(Cryoall, CTA-3)同时测试样品在 300~773 K 的电导率和 Seebeck 系数。利用公式 $k=C_p D \rho$ 计算样品的热导率, 其中 C_p 是材料的比热容($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 利用 Dulong-Petit 定律计算得到; D 为热扩散系数($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 通过激光导热仪(Netsch, LFA 457)测试获得; ρ 为材料的密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 利用阿基米德排水法测得。通过霍尔效应测量系统(Lake Shore 8400)测得样品的室温霍尔系数, 在单抛物线型电子能带结构的假设下, 载流子浓度 n 和霍尔迁移率 μ 可以通过公式 $n=-1/(eR_H)$ 和 $\mu=|R_H|\sigma$ 计算得到。

2 结果与讨论

2.1 物相组成与微结构

图 1 是放电等离子活化烧结后 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样

品的粉末 X 射线衍射图谱, 所有样品的主峰均与 Cu_2SnSe_3 的标准卡片(JCPDS 98-099-7966)对应。随着 Te 固溶量增大, 衍射峰向低角度偏移, 当 Te 固溶量 x 大于 0.10 时, 可以观测到 SnSe 第二相, 说明 Te 置换进入了晶格, 且固溶度约为 0.10。

为了进一步探究 Te 固溶对材料微结构和成分的影响, 选取 Cu_2SnSe_3 和 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 两个典型样品, 通过场发射扫描电镜观察自由断裂面的微观形貌并分析其组成, 如图 2 所示。两个样品均烧结致密, 未观测到明显的孔洞、裂纹和晶界, 样品表现为穿晶断裂, 晶粒尺寸为 25~50 μm , 表明 Te 固溶不会对材料的微结构产生影响。图 3(a,b)为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ 的背散射电子图像, 对于 Te 固溶量为 0.10 的样品, 除了观测到少量孔洞外, 未发现明显的明暗衬度差异, 没有观测到第二相。此外, 元素面扫描结果(如图 3(c~f))也表明 Cu、Sn、Se 和 Te 元素均分布均匀。当 Te 固溶量达到 0.15 时, 可以观察到少量第二相(如图 3(b)白圈所示)弥散分布在基体中, 结合组成分析和 XRD 图谱可以判断第二相为 SnSe, 进一步证实 Te 在 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 化合物中的固溶量约为 0.10, 与 XRD 结果基本一致。

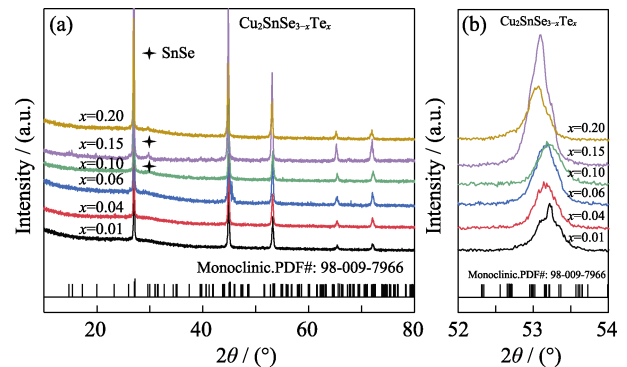


图 1 烧结后 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品的粉末 XRD 图谱(a)以及在 $2\theta=53^\circ$ 附近的放大图(b)

Fig. 1 Powder XRD patterns of $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ samples after PAS sintering (a) and corresponding enlarge view near $2\theta=53^\circ$ (b)

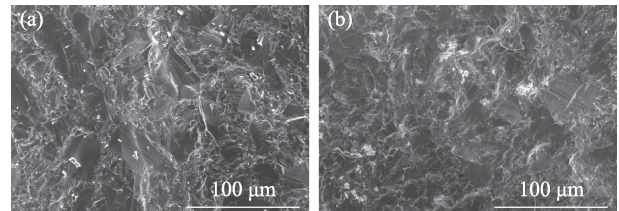


图 2 Cu_2SnSe_3 (a)与 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ (b)的自由断裂面场发射扫描电镜照片

Fig. 2 Field emission scanning electron microscopies of freshly fractured surfaces of samples Cu_2SnSe_3 (a) and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ (b)

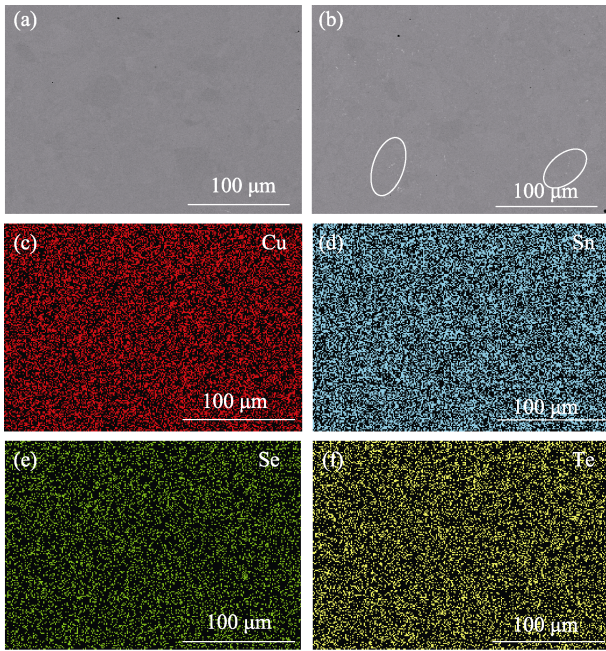


图 3 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ (a)与 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ (b)抛光面处的背散射电子图像及 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的元素面分布图(c~f)

Fig. 3 Backscattered electron images of the polished surfaces for samples $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ (a) and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ (b) with elemental distribution mappings of $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ (c~f)

2.2 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 化合物的电热输运性能

图 4 为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品的电传输性能随温度的变化曲线。图 4(a)为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品的电导率随温度的变化曲线。本征 Cu_2SnSe_3 样品的电导率随温度升高而升高, 表现为半导体传导特性。固溶 Te 后, 样品的电导率先随温度升高而下降, 表现为重掺杂半导体传导特性; 当温度高于 573 K 时, 随着温度进一步升高, 电导率开始增加, 这可能与载流子的本征激发有关。当温度低于 523 K 时, 与本征样品相比, 固溶 Te 后样品的电导率更高。如室温下本征 Cu_2SnSe_3 样品的电导率为 $300 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 而 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.96}\text{Te}_{0.04}$ 为 $1400 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。图 4(b) 为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品的 Seebeck 系数随温度的变化曲线, Te 固溶样品室温下的 Seebeck 系数比本征 Cu_2SnSe_3 样品小。当温度低于 423 K 时, Te 固溶样品的 Seebeck 系数随着温度升高逐渐增大, 而当温度超过 423 K 时, 样品的 Seebeck 系数随着温度升高而减小。值得注意的是, $x=0.07$ 样品的 Seebeck 系数在 673 K 后再次发生反转。最终 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.99}\text{Te}_{0.01}$ 样品在 473 K 下获得最大的 Seebeck 系数为 $434 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

图 4(c)为 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 样品功率因子随温度的变化曲线。固溶 Te 后, 由于电导率的增长速率

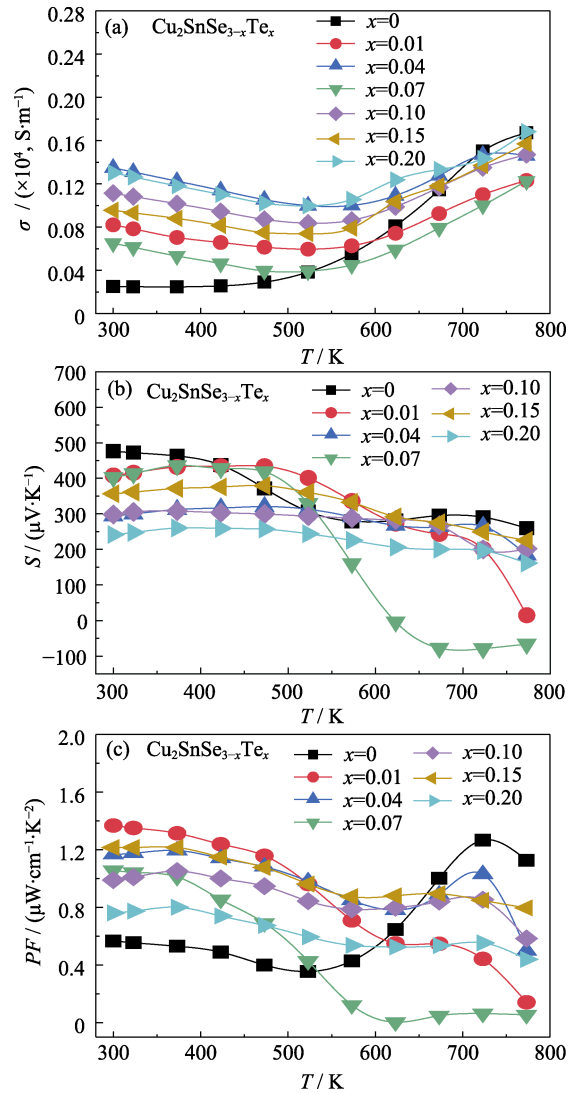


图 4 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 化合物的电导率(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(c)随温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependent electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b) and power factor (c) of $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ samples

明显超过 Seebeck 系数的下降速率, 因此样品的功率因子在较宽温度范围内均大幅提升。在 300 K 时, 本征 Cu_2SnSe_3 样品的功率因子仅为 $0.57 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 而 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.99}\text{Te}_{0.01}$ 增大到 $1.37 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 提升了 1.4 倍。在高温段, 尽管 Te 固溶样品与本征样品的电导率相差不多, 但由于 Seebeck 系数降低, 因此高温段 Te 固溶样品的功率因子低于本征样品。

材料的电输运性能与载流子浓度以及载流子迁移率密切相关。为进一步揭示 Te 固溶对 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ 化合物电输运性能的影响, 本研究测试了材料的室温霍尔系数, 并利用单抛物线型能带模型和实测的电导率计算材料的载流子浓度和载流子迁移率, 如表 1 所示。尽管 Te 等电子固溶在 Se

表 1 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 在室温下的电导率(σ)、Seebeck 系数(S)、载流子浓度(n)以及载流子迁移率(μ)

Table 1 Electrical conductivities (σ), Seebeck coefficients (S), carrier concentrations (n) and carrier mobilities (μ) of Cu₂SnSe_{3-x}Te_x samples at room temperature

Sample	$\sigma/(\times 10^4, \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$n/(\times 10^{17}, \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Cu ₂ SnSe ₃	0.02	472.18	6.25	24.92
Cu ₂ SnSe _{2.99} Te _{0.01}	0.08	408.07	24.34	21.04
Cu ₂ SnSe _{2.96} Te _{0.04}	0.13	294.12	53.77	15.68
Cu ₂ SnSe _{2.93} Te _{0.07}	0.07	402.62	40.29	10.14
Cu ₂ SnSe _{2.9} Te _{0.1}	0.11	298.21	59.63	11.67
Cu ₂ SnSe _{2.85} Te _{0.15}	0.10	356.49	21.27	27.98
Cu ₂ SnSe _{2.8} Te _{0.2}	0.13	241.73	24.05	21.64

位, 但 Te 固溶样品的载流子浓度较本征样品显著增大, 而载流子迁移率降低, 如本征 Cu₂SnSe₃ 样品的载流子迁移率为 24.92 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 而 Cu₂SnSe_{2.9}Te_{0.1} 的为 11.67 cm²·V⁻¹·s⁻¹。这一方面是由于载流子浓度增加, 载流子之间的散射显著增强, 另一方面固溶产生的额外点缺陷也会增强对载流子的散射。值得注意的是, 当 Te 固溶量由 $x=0.07$ 增加到 0.10, 样品的载流子浓度增大, 载流子迁移率同步提升。为了揭示材料这种异常的电性能变化的原因, 绘制了样品室温载流子浓度与 Seebeck 系数的关系曲线, 即 Pisarenko 曲线(如图 5 所示)。假设电子能带结构为单抛物带, 若材料中的载流子散射机制以声学声子散射为主, 样品的 Seebeck 系数可以表示为:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left[\frac{\pi}{3n} \right]^{2/3} \quad (1)$$

其中, S 表示 Seebeck 系数($\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$), k_B 是玻尔兹曼常数 ($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), h 为普朗克常数 ($6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), n 代表载流子浓度(cm^{-3}), m^* 为载流子有效质量。材料的 Seebeck 系数与 m^* 成正比, 与 $n^{2/3}$ 成反比。如图 5 所示, 对于 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 样品, 随着 Te 固溶量增大, Cu₂SnSe_{2.9}Te_{0.1} 的有效质量从本征样品的 $0.2m_e$ 增大到 $0.45m_e$, 说明采用简单的单抛物线型能带结构不能描述 Cu₂SnSe₃ 化合物的电子能带结构, 固溶 Te 会改变材料的电子能带结构。理论计算表明本征 Cu₂SnSe₃ 样品为直接带隙 p 型半导体, 导带底和价带顶均位于布里渊区的 Γ 点^[24]。在价带顶附近有三个相邻的价带, 由于样品是低对称性的单斜相, 位于价带顶的三个价带并非严格意义上的简并。固溶 Te 可能会使位于 Γ 点处的 2、3 价带参与到电输运过程中, 能带简并效应增强, 此外位于价带顶的 1 价带也可能变得更加平坦^[17], 这可能是 Te 固溶材料的有效质量增大的原因。

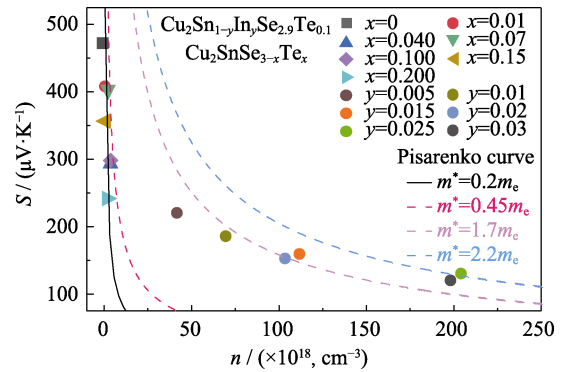


图 5 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 与 Cu₂Sn_{1-y}In_ySe_{2.9}Te_{0.1} 样品的载流子浓度与 Seebeck 系数的关系曲线

Fig. 5 Relationship between carrier concentration and Seebeck coefficient for Cu₂SnSe_{3-x}Te_x and Cu₂Sn_{1-y}In_ySe_{2.9}Te_{0.1} samples. Colorful figure is available on website

图 6 为 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 样品的总热导率随温度的变化曲线。随着温度升高, 声子之间散射增强, Umklapp 散射占主导, 样品的热导率随温度上升而下降。Te 固溶增强合金化声子散射, 样品的热导率略有降低。图 7 给出了 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 样品的 ZT 随温度的变化曲线, 由于样品在 300~523 K 范围内功率因子明显提升, 使得样品 ZT 得到改善, 但随着温度升高, Te 固溶后样品的性能逐渐劣化。

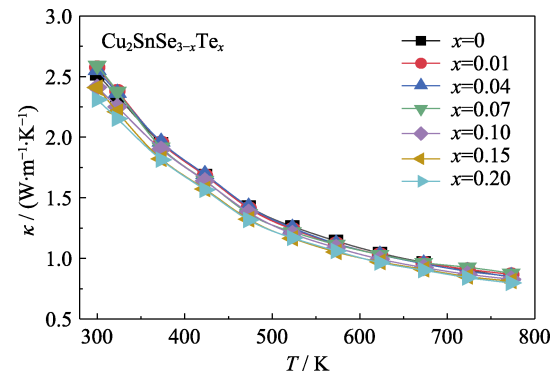


图 6 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 的总热导率随温度的变化曲线
Fig. 6 Temperature dependent thermal conductivity for Cu₂SnSe_{3-x}Te_x samples

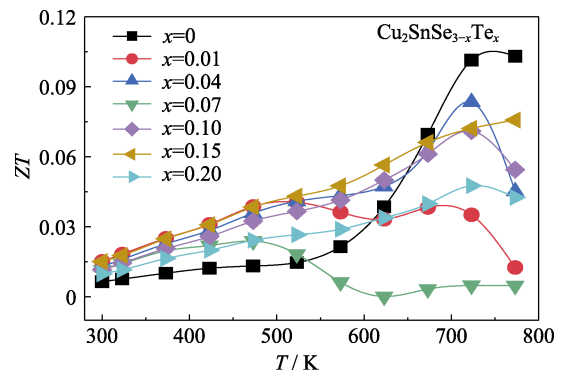


图 7 Cu₂SnSe_{3-x}Te_x 的 ZT 随温度的变化曲线
Fig. 7 Temperature dependent ZT for Cu₂SnSe_{3-x}Te_x samples

如前所述, Te 固溶样品的载流子浓度较低, 约为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 远低于 Cu_2SnSe_3 的最佳载流子浓度 10^{21} cm^{-3} [17,25]。为了进一步提高材料的载流子浓度, 本研究选取 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 为基体, 通过 In 在 Sn 位掺杂, 进一步调节其载流子浓度。采用同样工艺制备了 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0.005, 0.01, 0.015, 0.025, 0.03$) 系列样品, 研究其在 $300\sim 773 \text{ K}$ 温度范围的热电性能。

图 8(a)为 In 掺杂 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品电导率随温度的变化曲线。随着 In 掺杂量增加, 样品电导率明显增大。其中 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品电导率在 300 K 达到 $2.27 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (表 2), 与未掺杂 In 的样品相比提升了 20.6 倍, 随着温度上升, 电导率逐渐下降, 表现出金属传导特性。图 8(b)为 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的 Seebeck 系数随温度的变化曲线。随着 In 掺杂量增大, Seebeck 系数逐渐减小。室温下 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的 Seebeck 系数为 $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 为 $120 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于 In 掺杂量大于 0.01 的样品, 它们的 Seebeck 系数随温度升高逐渐增大, 而 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的 Seebeck 系数则随着温度升高先增大后减小, Seebeck 系数在 723 K 达到峰值, 为 $321 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。图 8(c)为 In 掺杂 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的功率因子随温度的变化曲线, 尽管 In 掺杂样品的 Seebeck 系数小幅度下降, 但电导率明显提升, 使样品的功率因子在整个测试温度范围都有显著改善, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品在 473 K 获得最大的功率因子为 $5.69 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品提高了 6 倍。

为进一步说明 In 掺杂对样品载流子浓度和迁移率的影响, 测试了材料的室温霍尔系数, 如表 2 所示。In 掺杂可以有效调控样品的载流子浓度, 未掺杂样品的载流子浓度为 $5.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, In 掺杂量为 $y=0.025$ 样品的载流子浓度达到 $2.06 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。尽管载流子浓度增大会增强载流子之间的散射, 但载流子迁移率并未发生明显变化, 因此样品的电导率随着 In 掺杂量增大显著提高, 进而提升材料的功率因子。为进一步探究 In 掺杂对材料的影响, 绘制了样品的室温载流子浓度与 Seebeck 系数的 Pisarenko 曲线, 如图 5 所示。对于 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品, 随着 In 含量增加, 样品有效质量从未掺杂 In 样品的 $0.45m_e$, 增大到 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 的 $1.7m_e$ 。进一步增大 In 掺杂量, 样品 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 有效质量达到 $2.2m_e$ 。这可能由于掺杂 In 显著增大了载流子浓度, 使得费米能级深入到价带深处, 有利于价带极大值 Γ 点处的多个价带参与到电传输过程,

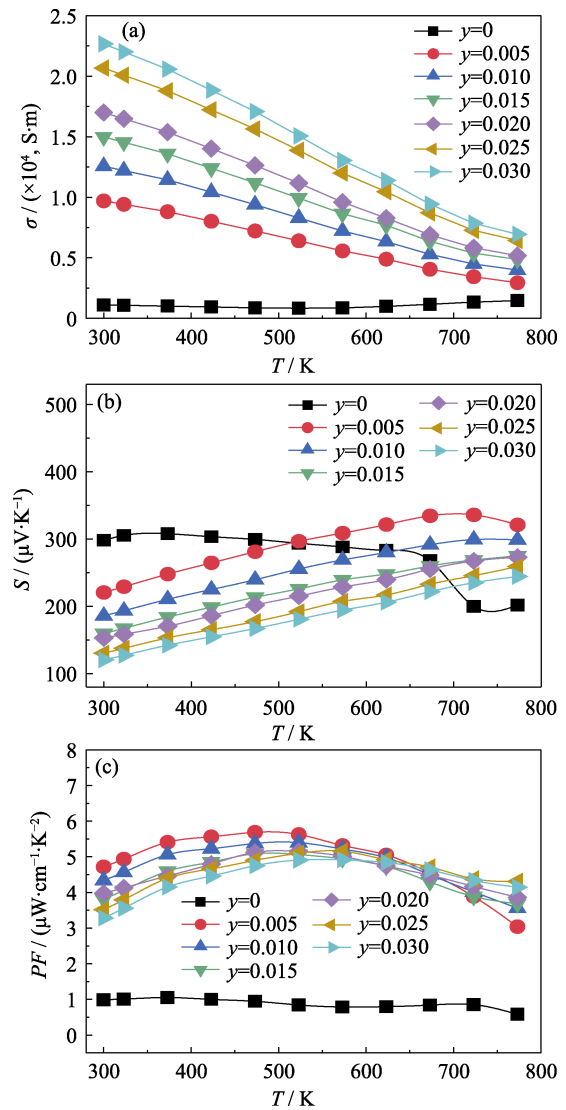


图 8 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 化合物的电导率(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(c)随温度的变化曲线

Fig. 8 Temperature dependent electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b) and power factor (c) for $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ samples

表 2 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品在室温下的电导率(σ)、Seebeck 系数(S)、载流子浓度(n)以及载流子迁移率(μ)
Table 2 Electrical conductivities (σ), Seebeck coefficients (S), carrier concentrations (n) and carrier mobilities (μ) of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ samples at room temperature

Sample	$\sigma/(\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	$n/(\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	0.11	298.21	0.59	11.68
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	0.97	220.50	4.35	13.95
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	1.26	185.79	7.15	10.99
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.985}\text{In}_{0.015}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	1.50	159.47	11.36	8.25
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.98}\text{In}_{0.02}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	1.67	152.91	10.54	10.08
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.975}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	2.07	130.39	20.60	6.28
$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$	2.27	120.35	20.00	7.09

促进了多能带的简并效应, 增大了载流子的有效质量^[17], 导致材料的功率因子显著提升。

图 9(a)为 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品的总热导率随温度的变化曲线。随着 In 掺杂量增大, 样品的总热导率小幅度增加。这主要由于 In 掺杂后样品的载流子浓度和电导率增大, 导致载流子热导率明显提升。

相较于未掺杂 In 的样品, 掺杂后样品电导率明显增大, 功率因子在全温度范围内有了大幅度提升, 而热导率没有明显变化。最终样品 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.985}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 在 773 K 的 ZT 达到最大值 0.4(图 9(b)), 相较于本征样品提升了 4 倍。

3 总结

研究采用熔融-退火结合放电等离子烧结技术制备了一系列 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 和 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ ($y=0\sim 0.03$) 样品, 系统研究了 Te 固溶和 In 掺杂对材料电热输运性能的影响规律。固溶 Te 后, 样品的有效质量得到了明显提升, 同时其功率因子也得到改善。 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.99}\text{Te}_{0.01}$ 样品在 300 K 下获得的最大功率因子为 $1.37 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。为进一步改善固溶后样品的电输运性能, 选取样品 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$, 通过在 Sn 位 In 掺杂进一步优化材料的电输运性能, In 掺杂能够在有效调控材料的载流子

浓度同时促进能带简并效应, 提升载流子有效质量, 使得电输运性能得到进一步优化, 大幅度提高了材料的电导率和功率因子。在 473 K 下 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 样品获得最大的功率因子为 $5.69 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 最终样品 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.985}\text{In}_{0.025}\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 在 773 K 下获得最大的 ZT (0.4)。

参考文献:

- [1] ZHOU W, YAMAMOTO K, MIURA A, *et al.* Seebeck-driven transverse thermoelectric generation. *Nature Materials*, 2021, **20(4)**: 463–467.
- [2] FREIRE L O, NAVARRETE L M, CORRALES B P, *et al.* Efficiency in thermoelectric generators based on Peltier cells. *Energy Reports*, 2021, **7**: 355–361.
- [3] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321(5895)**: 1457–1461.
- [4] YANG D W, LUO T T, SU X X, *et al.* Unveiling the intrinsic low thermal conductivity of BiAgSeS through entropy engineering in SHS kinetic process. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(9)**: 991–998.
- [5] CHEN B Q, CHEN L D, ZHANG Q H. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 279–293.
- [6] ELSHEIKH M H, SHNAWAH D A, SABRI M F M, *et al.* A review on thermoelectric renewable energy: principle parameters that affect their performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **30**: 337–355.
- [7] SHEN J J, FANG T, FU T Z, *et al.* Lattice thermal conductivity in thermoelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 260–268.
- [8] LIU W, YANG L, CHEN Z, *et al.* Promising and eco-friendly Cu_2X -based thermoelectric materials: progress and applications. *Advanced Materials*, 2020, **32(8)**: 1905703.
- [9] ZHOU X Y, LIU Y, ZHANG C, *et al.* Optimization of thermoelectric transport properties of Nb-doped $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{SeTe}$ solid solutions. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(12)**: 1373–1379.
- [10] YANG X, SU X L, YAN Y G, *et al.* Structures and thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_n\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(1)**: 75–80.
- [11] SHUAI J, SUN Y, TAN X, *et al.* Manipulating the Ge vacancies and Ge precipitates through Cr doping for realizing the high-performance GeTe thermoelectric material. *Small*, 2020, **16(13)**: 1906921.
- [12] HONG M, ZHENG K, LYV W, *et al.* Computer-aided design of high-efficiency GeTe-based thermoelectric devices. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**: 1856–1864.
- [13] SU X, WEI P, LI H, *et al.* Multi-scale microstructural thermoelectric materials: transport behavior, non-equilibrium preparation, and applications. *Advanced Materials*, 2017, **29(20)**: 1602013.
- [14] HUANG L, LU J, MA D, *et al.* Facile *in situ* solution synthesis of SnSe/rGo nanocomposites with enhanced thermoelectric performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(3)**: 1394–1402.
- [15] YANG Q Y, QIU P F, SHI X, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(4)**: 347–354.
- [16] SHI X, XI L, FAN J, *et al.* Cu-Se bond network and thermoelectric

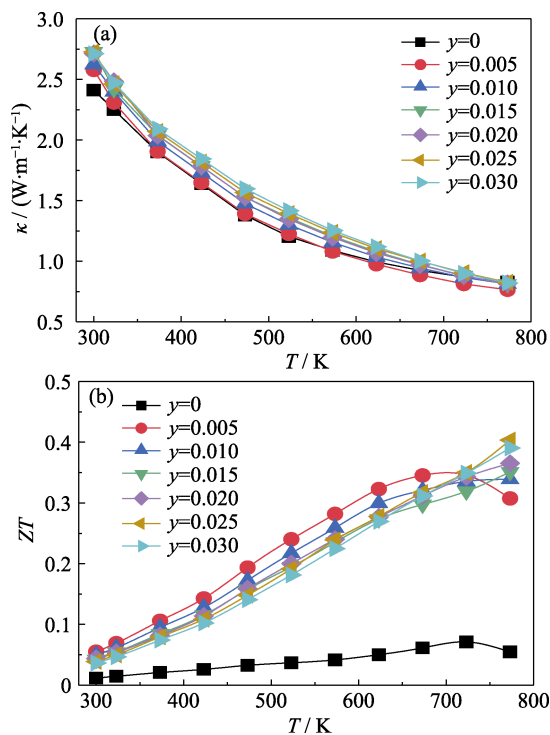


图 9 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ 化合物的热导率(a)和 ZT(b)随温度的变化曲线

Fig. 9 Temperature dependent thermal conductivity (a) and ZT (b) for $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2.9}\text{Te}_{0.1}$ samples

- compounds with complex diamondlike structure. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(22): 6029–6031.
- [17] MING H, ZHU G, ZHU C, *et al.* Boosting thermoelectric performance of Cu_2SnSe_3 via comprehensive band structure regulation and intensified phonon scattering by multidimensional defects. *ACS Nano*, 2021, **15**: 10532–10541.
- [18] DENG T, XING T, BROD M K, *et al.* Discovery of high-performance thermoelectric copper chalcogenide using modified diffusion-couple high-throughput synthesis and automated histogram analysis technique. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(9): 3041–3053.
- [19] SIYAR M, CHO J Y, YOUN Y, *et al.* Effect of annealing temperature on the phase transition, band gap and thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 . *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(7): 1780–1788.
- [20] FAN J, SCHNELLE W, ANTONYSHYN I, *et al.* Structural evolution and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{Se}_3$ compounds with diamond-like crystal structures. *Dalton Transactions*, 2014, **43**(44): 16788–16794.
- [21] DELGADO G, MORA A, MARCANO G, *et al.* Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**(15): 1949–1955.
- [22] CHOI S G, KANG J, LI J, *et al.* Optical function spectra and bandgap energy of Cu_2SnSe_3 . *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(4): 043902.
- [23] MARCANO G, RINCÓN C, DE CHALBAUD L, *et al.* Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(4): 1847–1853.
- [24] XI L, ZHANG Y, SHI X, *et al.* Chemical bonding, conductive network, and thermoelectric performance of the ternary semiconductors Cu_2SnX_3 (X= Se, S) from first principles. *Physical Review B*, 2012, **86**(15): 155201.
- [25] CHENG X, YANG D, SU X, *et al.* Synergistically enhanced thermoelectric performance of Cu_2SnSe_3 -based composites via Ag doping balance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(46): 55178–55187.