

CuInTe_{2-x}S_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15) 固溶体的热电性能

覃玉婷^{1,2}, 仇鹏飞¹, 史 迅¹, 陈立东¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 类金刚石结构化合物 CuInTe₂ 作为一种新型的热电材料引起了广泛关注。CuInTe₂ 在中低温段热导偏大, 限制了其热电性能的提高。本研究合成了 CuInTe_{2-x}S_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15) 固溶体, XRD 和 SEM-EDS 结果表明所得固溶体均为元素分布均匀的单一物相。同时还发现 S 和 Te 元素的固溶有效地引入了点缺陷散射, 降低了晶格热导率。通过 Callaway 模型模拟实验数据发现应力场涨落引起的声子散射是其晶格热导率降低的主要原因, 但 Te 位固溶 S 引起了电输运性能的降低, 若能采用掺杂等方式改善电性能, 则其热电性能有望得到进一步优化。

关 键 词: 热电; 类金刚石结构; 应力场涨落; 晶格热导

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Thermoelectric Properties for CuInTe_{2-x}S_x (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) Solid Solution

QIN Yu-Ting^{1,2}, QIU Peng-Fei¹, SHI Xun¹, CHEN Li-Dong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Diamond-like CuInTe₂ compound has attracted great attentions recently as a new thermoelectric material. Despite the considerable thermoelectric performance, the relatively high thermal conductivity at low and medium temperature ranges restricted further improvement of thermoelectric performance. Alloying was demonstrated an effective way to introduce mass and strain fluctuations to lower the lattice thermal conductivity in several typical thermoelectric materials. In this work, CuInTe_{2-x}S_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15) solid solutions were fabricated by melting and annealing techniques. Phase purity and element distribution were examined by XRD and SEM-EDS measurements respectively. All the samples were pure phase and all the elements were distributed homogeneously. Callaway model was employed to analyze the thermal transport. It is found that S substitution minimized the lattice thermal conductivity effectively, mainly due to extra phonon scattering induced by strain field fluctuation. However, its electrical properties were deteriorated by S doping, probably due to bigger band gap in CuInS₂ than in CuInTe₂. Therefore, if the electrical properties being improved by element doping, the CuInTe_{2-x}S_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15) solid solutions will achieve high thermoelectric performance.

Key words: thermoelectric; diamond-like; strain field fluctuation; lattice thermal conductivity

收稿日期: 2017-01-23; 收到修改稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51472262, 11234012); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB632501)
National Natural Science Foundation of China (51472262, 11234012); National Key Basic Research (973) Program of China (2013CB632501)

作者简介: 覃玉婷(1990-), 女, 博士研究生. E-mail: qinyuting@student.sic.ac.cn

通讯作者: 史 迅, 研究员. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn; 陈立东, 研究员. E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

近年来,随着环境的日益恶化和能源危机的加剧,热电转换技术由于可以实现电能和热能之间的直接转换而受到人们的广泛关注。无量纲热电优值 zT 是用来评价材料热电转换能力的重要指标,可以用 $zT (= S^2\sigma T/\kappa)$ 来表示,其中, S , σ , κ , T 分别是赛贝克系数、电导率、热导率和绝对温度^[1-5]。

目前主要的热电材料有 SiGe ^[6-7]、 Bi_2Te_3 ^[8]、 CoSb_3 ^[9-13]、 PbTe ^[14]、类金刚石结构化合物^[15-16]、 Cu_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^[17-22]等。其中,具有类金刚石结构的化合物作为一种新型热电材料近年来引起了人们的广泛关注。首先类金刚石结构化合物中的 Cu-X 导电网络通道确保了其电运输的框架结构,因此具有较高的载流子迁移率,确保其较好的电性能^[23]。其次,类金刚石结构化合物中扭曲的晶体结构形成对声子的强烈散射,使其具有低热导率^[15]。这些特点使类金刚石结构化合物有可能成为较好的热电材料^[23]。到目前为止,已经报道了一系列类金刚石结构化合物的热电性能,例如 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{Se}_4$ ($zT = 0.95$, 850 K)^[24], $\text{Cu}_{2.10}\text{Cd}_{0.90}\text{SnSe}_4$ ($zT = 0.65$, 700 K)^[25], $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_3$ ($zT = 1.14$, 850 K)^[23], $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{Se}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ ($zT = 1.1$, 700 K)^[26], $\text{Ag}_{0.95}\text{GaTe}_2$ ($zT = 0.77$, 850 K)^[27], CuInTe_2 ($zT = 1.18$, 850 K)^[15], 以及 CuGaTe_2 ($zT = 1.4$, 950 K)^[16]等等。

I-III-VI₂ 型的 CuInTe_2 化合物是目前报道的性能最好的类金刚石结构化合物之一。 CuInTe_2 具有典型的黄铜矿结构,相当于两个 II-VI 立方闪锌矿结构堆叠而成, Cu 原子和 In 原子交替替代 Zn 位,形成一种长程有序、短程无序的扭曲晶体结构。其结构扭曲因子 $\eta \sim 1.0023$ ^[28],很好地满足立方结构设计理念,确保其良好的电性能^[29]。另外,由于 Cu 原子和 In 原子对 Zn 位的取代产生附加的质量场和应力场涨落,对声子形成强烈的散射,使得 CuInTe_2 的热导率远远低于闪锌矿的热导率^[15-16,28,30]。但是与其他类金刚石结构热电材料相比,其中低温区的热导率仍相对较高。例如,室温下 CuInTe_2 的热导率 κ 为 $5.77 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[28], $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 的 κ 为 $3.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[24], $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ 的 κ 为 $2.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[25], Cu_3SbSe_4 的 κ 为 $2.91 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[31] 等等。因此, CuInTe_2 的热导率还有很大的减小空间。

固溶是一种传统的降低热导的方式。通过固溶可以引入附加的点缺陷声子散射,降低晶格热导率^[32]。在 CuInTe_2 中,已有研究发现在 Cu 位固溶 Ag ^[33]和 In 位固溶 Ga ^[28,34]均可以有效地降低热导率,但 Te 位的固溶研究还未见报道。本工作尝试在 Te 位固溶 S ,期望通过固溶方式降低热导率,并对热电性能进行深入分析,探讨 Te 位固溶 S 对 CuInTe_2 的电运输和热运输影响的内在机理。

1 实验方法

1.1 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的制备

$\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物由单质元素合成,包括 Cu (块体, 99.999%, Alfa Aesar), In (块体, 99.9999%, Alfa Aesar), Te (块体, 99.999%, Alfa Aesar), 以及 S (块体, 99.999%, Alfa Aesar)。按化学计量比称量纯元素材料,装入石英管中,在手套箱中密封石英管使其处于真空状态下,然后置于立式熔融炉中以 100 K/h 的速率升温到 1373 K ,并保温 12 h (熔融温度高于四种元素的熔点,保证熔融时为液态,以得到均一相)。然后在冰水中淬火,随后在 923 K 下退火 5 d ,再将得到的铸锭在研钵中研磨成粉体。采用热压烧结 (HP, MRF Inc., USA) 对样品进行致密化处理,烧结温度为 863 K ,压力为 8.1 kN ,保温时间 30 min 。最终得到的块体样品的密度均在 CuInTe_2 理论密度的 99% 以上。

1.2 结构和热电性能的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker Co. Ltd) 来进行结构表征,确定样品的相纯度。通过扫描电镜 (SEM, ZEISS Supra 55) 来观察微观结构和元素分布状态。

用热电性能分析系统 ZEM-3 (ULVAC Co. Ltd.) 在氦气气氛下测量样品的电导率和赛贝克系数,测试温度范围为 $300 \sim 800 \text{ K}$ 。热导率通过公式 $\kappa = \lambda C_p \rho$ 计算得到,这里, λ 是热扩散系数, C_p 是材料的比热, ρ 是样品的密度。其中, λ 可以通过激光脉冲法 (NETZSCH LFA 427) 得到,样品的 C_p 可以根据 Neumann-Kopp 法则计算得到^[28],而样品的密度 ρ 则根据阿基米德原理进行测量。

另外,载流子浓度 p 根据公式 $p = 1/R_{\text{He}}$ 由霍尔系数 R_{H} 计算得到,这里 e 是电子电荷,霍尔系数 R_{H} 由 PPMS (Physical properties measure system 物理性能综合测量系统) 测量得到,测量的温度范围为 $2 \sim 300 \text{ K}$,磁场大小为 $\pm 3 \text{ T}$ 。低温电导率也通过 PPMS 进行测量,根据公式 $\mu_{\text{H}} = R_{\text{H}}\sigma$ 可以得到霍尔迁移率 μ_{H} 。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的粉末 XRD 图谱,如图所示, Te 位固溶 S 之后,峰形与黄铜矿结构的 CuInTe_2 的 PDF (#82-0450) 卡片相吻合,没有发现其他杂质峰的存在。并且随着 S 含量的增加,峰位逐渐向高角度方向移动,这是由于 S 的原子半径 (0.1 nm) 小于 Te 的原子半径 (0.14 nm),因而 Te

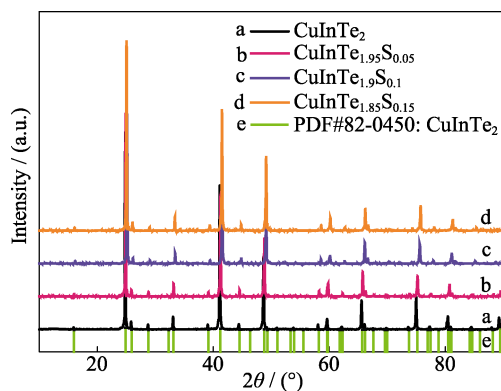


图 1 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的粉末 XRD 图谱

Fig. 1 Powder XRD patterns of $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) compounds

The green lines are patterns from the PDF card for CuInTe_2

位被 S 部分取代后晶胞参数减小。 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的微观结构通过 SEM-EDS 进行了表征, 以 $\text{CuInTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ 为例, 如图 2 所示, 所有元

素分布非常均匀, 且没有发现第二相, 结合 XRD 数据说明 S 确实能占据 Te 位。

图 3 显示了 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的赛贝克系数 S (a), 电导率 σ (b), 功率因子 PFs (c) 随温度的变化关系。图 3(a) 中所有样品的赛贝克系数为正值, 表明所有样品均为 p 型导电。固溶体样品的赛贝克系数随温度的变化关系表现出与 CuInTe_2 相似的变化趋势, 在 400 K 以下随着温度的升高而增大, 400 K 以上随着温度升高开始下降, 这是由于杂质能级的载流子的热激发引起的。此外, 随着 S 含量的增加, 赛贝克系数逐渐略有增大, 这是由于 CuInS_2 的禁带宽度 ($E_g \sim 1.5 \text{ eV}$)^[35] 大于 CuInTe_2 ($E_g \sim 1.02 \text{ eV}$)^[15] 的禁带宽度, 因此固溶 S 样品的禁带宽度比 CuInTe_2 有所增大。

电导率随温度的变化关系如图 3(b) 所示, 固溶 S 样品的电导率随温度的变化, 表现出与 CuInTe_2 相似的变化趋势。电导率的变化是典型的本征半导

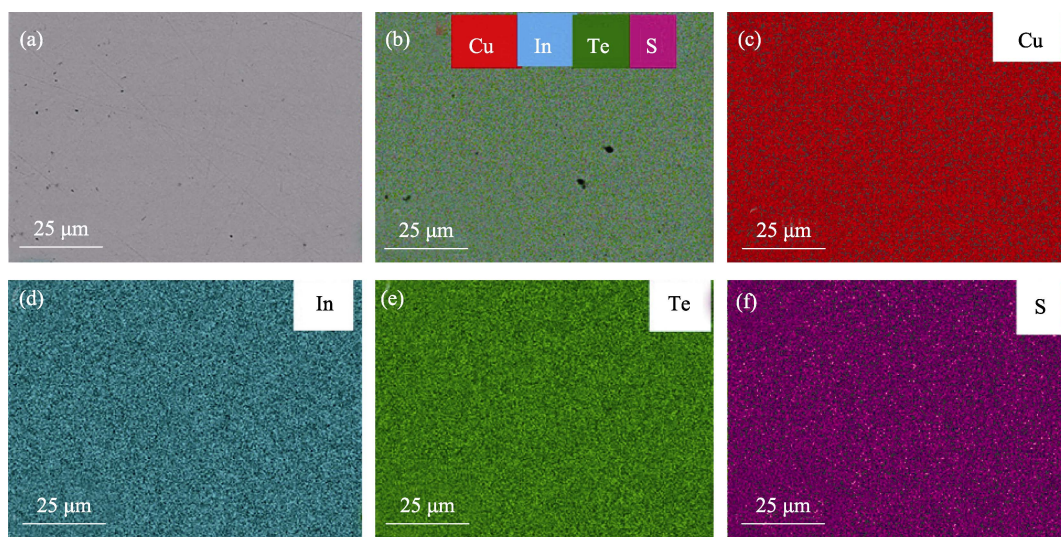


图 2 $\text{CuInTe}_{1.85}\text{S}_{0.15}$ 的(a)背散射电子图片, (b)所有元素, (c)Cu, (d)In, (e)Te 和(f) S 的元素分布

Fig. 2 SEM image of $\text{CuInTe}_{1.85}\text{S}_{0.15}$ compounds (a), element mappings of all elements (b), Cu (c), In (d), Te (e) and S (f)

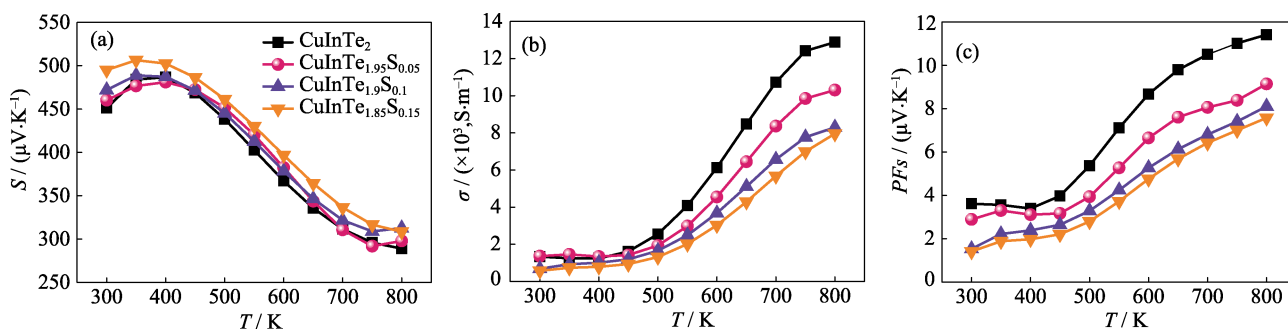


图 3 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的(a)赛贝克系数 S , (b)电导率 σ 以及(c)功率因子 PFs 随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependences of (a) Seebeck coefficient (S), (b) electrical conductivity (σ), and (c) power factors (PFs) for $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) compounds

体导电行为,随着温度升高,电导率逐渐增大。随着 S 含量的增加,电导率逐渐减小,这应该也是由于禁带宽度的增大引起的。

功率因子随温度的变化关系如图 3(c)所示,随着 S 含量的增加,由于赛贝克系数的增大不足以完全补偿电导率的减小,因而功率因子有所降低。

$\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的载流子浓度 p 如图 4(a)所示,固溶样品的载流子浓度与 CuInTe_2 基体表现出相似的变化趋势,且随着 S 含量的增加,载流子浓度逐渐减小,这很好地解释了电导率的变化。图 4(b)给出了载流子迁移率随温度的变化,从图中可以看出,固溶样品的载流子迁移率的变化趋势与基体 CuInTe_2 一致,在 30 K 以下 μ_{H} 几乎不随温度变化,此时中性杂质散射占主导; 30~100 K,随着温度升高,变化趋势符合 $\mu_{\text{H}} \propto T^{3/2}$ 关系,此时电离杂质散射占主导; 100 K~室温附近,变化趋势符合 $\mu_{\text{H}} \propto T^{-3/2}$ 关系,此时声学声子散射占主导。从图 4 还可以看出,固溶样品的载流子迁移率与基体相比也有所降低,因此载流子浓度和载流子迁移率的双重作用导致了固溶体电导率的降低。

图 5(a)给出了 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物晶格热导率 κ_{L} 随温度的变化关系,这里晶格热导率 $\kappa_{\text{L}} = \kappa - L\sigma T$, L 为洛伦兹常数,由下式计算得到^[28]:

$$L = \left(\frac{k_{\text{B}}}{e} \right)^2 \left\{ \frac{(\zeta + 3)F_{\zeta+2}(\psi)}{(\zeta + 1)F_{\zeta}(\psi)} - \left[\frac{(\zeta + 2)F_{\zeta+1}(\psi)}{(\zeta + 1)\zeta(\psi)} \right] \right\} \quad (1)$$

这里 k_{B} 是玻尔兹曼常数, e 是元电荷, ζ 是散射因子,

$\psi (= E_{\text{F}}/k_{\text{B}}T)$ 是简约费米能量, $F_n(\psi) = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{1 + \exp(x - \psi)}$

为费米级数, x 是简约载流子能量。 ψ 根据实验的赛贝克系数和载流子浓度得到^[28]:

$$S = \frac{k_{\text{B}}}{e} \left(\frac{(2 + \zeta)F_{1+\zeta}(\psi)}{(1 - \zeta)F_{\zeta}(\psi)} - \psi \right) \quad (2)$$

$$p = 4\pi \left(\frac{2m^* k_{\text{B}} T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\psi) \quad (3)$$

这里 h 为普朗克常数, m^* 为载流子有效质量。

从以上可以看到,随着温度的升高,晶格热导率 κ_{L} 降低,这是由于高温时声子散射由 Umklapp 过程占主导。随着 Te 位固溶 S 含量的增加,晶格热导率逐渐降低,这是由于在 Te 位固溶 S 会产生主原子和杂质原子之间的质量差异(质量场涨落)和尺寸差异(应力场涨落),从而产生附加的点缺陷声子散射。如图 5(b)所示,晶格热导率随固溶量增加而降低,

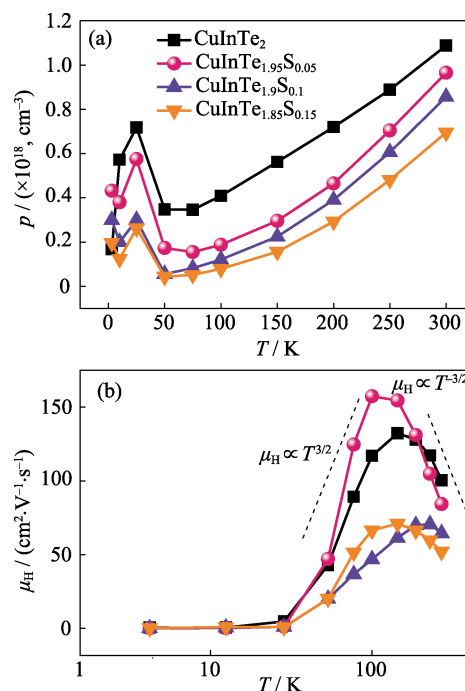


图 4 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的载流子浓度 p (a) 和载流子迁移率 μ_{H} (b) 随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependences of hole concentration p (a) and hall mobility μ_{H} (b) for $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) compounds

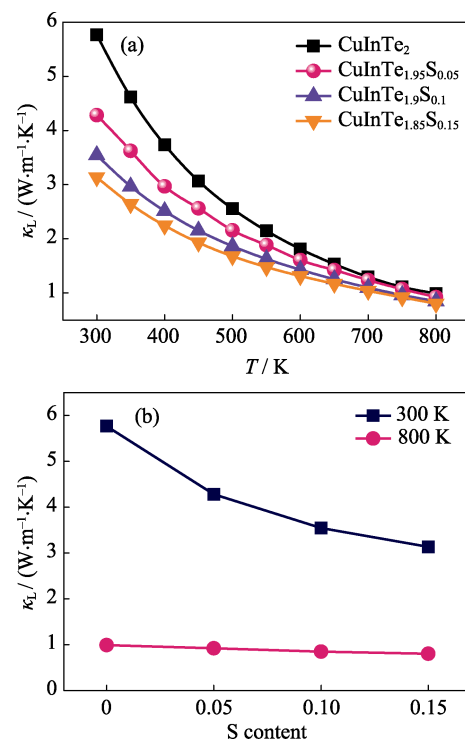


图 5 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的热导率 κ (a) 随温度的变化关系, 晶格热导率 κ_{L} 在 300 K 和 800 K 随 S 含量的变化关系 (b)

Fig. 5 Temperature dependence of thermal conductivity κ (a) and lattice thermal conductivity κ_{L} as a function of S content at 300 K and 800 K (b) for $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) compounds

且 300 K 时下降的幅度远远大于 800 K 时下降的幅度, 这是由于点缺陷声子散射在低温区占主导。

根据 Callaway 理论, 忽略晶界散射, 只考虑 Umklapp 过程和点缺陷声子散射过程^[36], $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ 的热导率 κ_L 和 CuInTe_2 的热导 κ_L^P 之间的关系可以用下式表达^[36]:

$$\frac{\kappa_L}{\kappa_L^P} = \frac{\tan^{-1}(u)}{u} \quad (4)$$

$$u^2 = \frac{\pi^2 \theta_D \Omega}{h v^2} \kappa_L^P \Gamma \quad (5)$$

其中 u , Ω , h , v 和 Γ 分别是无序尺度因子、平均原子体积、普朗克常数、平均声速以及实验上的无序散射因子。

根据 Slack 的模型^[37]以及 Abeles^[38]的假设, 散射因子 $\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_S$, 这里 Γ_M 和 Γ_S 分别指的是质量场涨落散射因子和应力场涨落散射因子。

质量场涨落散射因子可以根据下式得出^[36]:

$$\Gamma_M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\overline{M}_i}{M} \right)^2 \Gamma_M^i}{\left(\sum_{i=1}^n c_i \right)} \quad (6)$$

其中, M_i^1 和 M_i^2 为第 i 个亚点阵上的两个不同的原子的质量, f_i^1 和 f_i^2 为浓度分数, 这里, $f_i^1 + f_i^2 = 1$, $\overline{M}_i = f_i^1 M_i^1 + f_i^2 M_i^2$, c_i 为每个位置上的相对原子数目。

采用弹性连续处理方法, 简化处理应力场涨落散射因子 Γ_S , 得到仅与原子半径相关的表达式^[31, 35]:

$$\Gamma_S = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\overline{M}_i}{M} \right)^2 f_i^1 f_i^2 \left(\frac{r_i^1 - r_i^2}{r_i} \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^n c_i \right)} \quad (7)$$

$$\Gamma = \frac{1}{4} \left(\frac{\overline{M}_i}{M} \right)^2 x(1-x) \left[\left(\frac{M_i^1 - M_i^2}{M_i} \right)^2 + \varepsilon_i \left(\frac{r_i^1 - r_i^2}{r_i} \right)^2 \right] \quad (8)$$

这里 $\overline{r}_i = f_i^1 r_i^1 + f_i^2 r_i^2$, ε_i 是第 i 个亚点阵的应力场调节因子, 具体的可以用下式表达^[31]:

$$\varepsilon = \frac{2}{9} \left[(G + 6.4\gamma) \frac{1+\varphi}{1-\varphi} \right]^2 \quad (9)$$

其中, G 为体积弹性模量的变化率与局域键长度变化率的比值, 在类金刚石结构化合物中一般取 $G = 4$ ^[32], γ 为格林爱森常数, 表征晶格振动的非简谐性, 这里 $\gamma(\text{CuInTe}_2) = 0.97$ ^[39], φ 为泊松比, 这里 $\varphi(\text{CuInTe}_2) = 0.313$ ^[40], 计算得到应力场调节因子 ε

的值为 84.58。

如图 6 所示的应力场涨落散射因子 Γ_S 和质量场涨落散射因子 Γ_M 随 S 含量的依赖关系, 应力场涨落散射因子 Γ_S 远远大于质量场涨落散射因子 Γ_M 。这表明, S 固溶到 Te 位时引起应力场涨落从而导致附加的声子散射是晶格热导率降低的主要原因。

$\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的 zT 随温度的变化关系如图 7 所示, 虽然 S 固溶在 Te 位使得电性能降低, 但应力场涨落使得晶格热导率大大降低。最终与基体 CuInTe_2 相比, 固溶样品的 zT 值略有减小。

3 结论

实验成功合成了 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 固溶体, XRD 和 SEM-EDS 测试分析表明固溶体是元素分布均匀的单一物相。通过在 CuInTe_2 的 Te 位固溶 S 的方式, 晶格热导率得到了有效的降低。采用 Callaway 模型分析了晶格热导率, 发现固

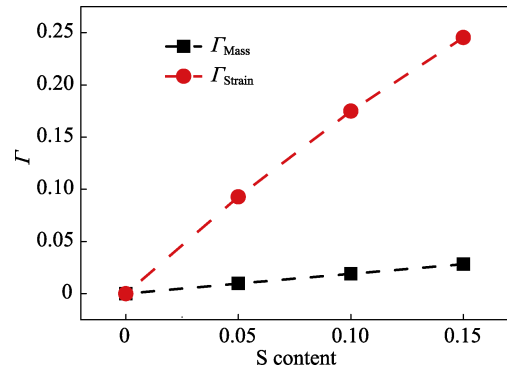


图 6 应力场涨落散射因子 Γ_S 和质量场涨落散射因子 Γ_M 随 S 含量的变化关系

Fig. 6 The strain field fluctuation scattering parameter Γ_S and mass fluctuation scattering parameter Γ_M as function of S content

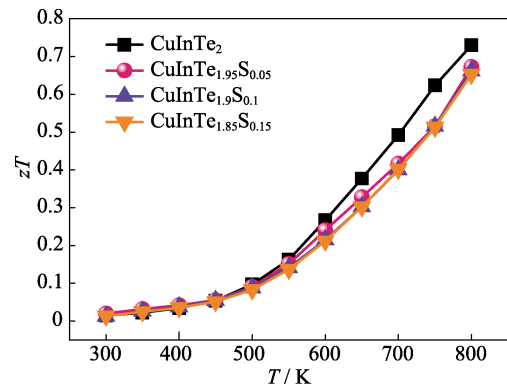


图 7 $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化合物的 zT 随温度的变化关系

Fig. 7 Temperature dependence of zT for $\text{CuInTe}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) compounds

溶引起的应力场涨落导致的声子散射是晶格热导率降低的主要原因。虽然引入 S 导致电导率和功率因子有所降低,但是热导率也获得大幅度降低,最终使得固溶样品的热电性能与基体相差不大。若通过元素掺杂或者引入空位缺陷的方式改善电性能,其热电性能有望得到进一步的优化。

参考文献:

- [1] SHI X, CHEN L D, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 2016, **61**(6): 379–415.
- [2] QIU P F, SHI X, CHEN L D. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Materials*, 2016, **3**: 85–97.
- [3] GOLDSMID H. Electronic Refrigeration. Pion Limited, 1986.
- [4] TRITT T M, SUBRAMANIAN M A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *Mrs. Bulletin*, 2006, **31**(3): 188–194.
- [5] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [6] JOSHI G, LEE H, LAN Y C, *et al.* Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, 2008, **8**(12): 4670–4674.
- [7] YANG X Y, WU J H, REN D D, *et al.* Microstructure and thermoelectric properties of p-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_{0.6}\text{-SiC}$ nanocomposite. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(9): 997–1003.
- [8] HU L P, ZHU T J, WANG Y G, *et al.* Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction. *Npg Asia Materials*, 2014, **6**: e88.
- [9] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(5): 7837–7846.
- [10] ZONG P A, CHEN L D. Preparation and mechanical properties of $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}/\text{rGO}$ thermoelectric nanocomposite. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(1): 33–38.
- [11] DING J, LIU R H, GU H, *et al.* Study on the high temperature stability of $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ composite thermoelectric material. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(2): 209–214.
- [12] TANG Y S, BAI S Q, REN D D, *et al.* Interface structure and electrical property of $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Mo-Cu element prepared by welding using Ag-Cu-Zn solder. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(3): 256–260.
- [13] CAILLAT T, BORSHCHEVSKY A, FLEURIAL J P. Properties of single crystalline semiconducting CoSb_3 . *Journal of Applied Physics*, 1996, **80**(8): 4442–4449.
- [14] PEI Y Z, LALONDE A, IWANAGA S, *et al.* High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(6): 2085–2089.
- [15] LIU R H, XI L L, LIU H L, *et al.* Ternary compound CuInTe_2 : a promising thermoelectric material with diamond-like structure. *Chemical Communications*, 2012, **48**(32): 3818–3820.
- [16] PLIRDPRING T, KUROSAKI K, KOSUGA A, *et al.* Chalcopyrite CuGaTe_2 : a high-efficiency bulk thermoelectric material. *Advanced Materials*, 2012, **24**(27): 3622–3626.
- [17] LV Y H, CHEN J K, DOEBELI M, *et al.* Congruent growth of Cu_2Se thermoelectric thin films enabled by using high ablation fluence during pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(10): 1115–1120.
- [18] LIU H L, SHI X, XU F F, *et al.* Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, **11**(5): 422–425.
- [19] LIU H L, YUAN X, LU P, *et al.* Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$. *Advanced Materials*, 2013, **25**(45): 6607–6612.
- [20] HE Y, DAY T, ZHANG T S, *et al.* High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3974–3978.
- [21] HE Y, LU P, SHI X, *et al.* Ultrahigh thermoelectric performance in mosaic crystals. *Advanced Materials*, 2015, **27**(24): 3639–3644.
- [22] HE Y, ZHANG T S, SHI X, *et al.* High thermoelectric performance in copper telluride. *NPG Asia Materials*, 2015, **7**: e210.
- [23] SHI X Y, XI L L, FAN J, *et al.* Cu-Se bond network and thermoelectric compounds with complex diamondlike structure. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(22): 6029–6031.
- [24] SHI X Y, HUANG F Q, LIU M L, *et al.* Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(12): 122103.
- [25] LIU M L, CHEN I W, HUANG F Q, *et al.* Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$. *Advanced Materials*, 2009, **21**(37): 3808–3812.
- [26] LI D, LI R, QIN X Y, *et al.* Co-precipitation synthesis of Sn and/or S doped nanostructured $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{4-y}\text{S}_y$ with a high thermoelectric performance. *CrystEngComm*, 2013, **15**(36): 7166.
- [27] YUSUFU A, KUROSAKI K, KOSUGA A, *et al.* Thermoelectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{GaTe}_2$ with chalcopyrite structure. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(6): 061902.
- [28] QIN Y T, QIU P F, LIU R H, *et al.* Optimized thermoelectric properties in pseudocubic diamond-like CuGaTe_2 compounds. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(4): 1277–1289.
- [29] ZHANG J, LIU R, CHENG N, *et al.* High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3848–3853.
- [30] CHENG N, LIU R, BAI S, *et al.* Enhanced thermoelectric performance in Cd doped CuInTe_2 compounds. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(16): 7.
- [31] SUZMURA A, WATANABE M, NAGASAKO N, *et al.* Improvement in thermoelectric properties of Se-free Cu_3SbS_4 compound. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(6): 2356–2361.
- [32] WANG H, LALONDE AD, PEI Y, *et al.* The criteria for beneficial disorder in thermoelectric solid solutions. *Advanced Functional Material*, 2013, **23**(12): 1586–1596.
- [33] LIU R H, QIN Y T, CHENG N, *et al.* Thermoelectric performance of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$ diamond-like materials with a pseudocubic crystal structure. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, **3**(9): 1167–1177.
- [34] LI Y P, MENG Q S, DENG Y, *et al.* High thermoelectric performance of solid solutions $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ ($x=0-1.0$). *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(23): 4.
- [35] BENCHIKHI M, OUATIB R E, ER-RAKHO L, *et al.* Synthesis and characterization of CuInS_2 nanocrystals prepared by solvothermal/molten salt method. *Ceramics International*, 2016, **42**(9): 11303–11308.
- [36] XIE H, SU X, ZHENG G, *et al.* The role of Zn in chalcopyrite CuFeS_2 : enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ with *in situ* nanoprecipitates. *Advanced Energy Material*, 2016, **7**(3): 1601299.
- [37] SLACK G A. Thermal conductivity of potassium chloride crystals containing calcium. *Physical Review*, 1957, **105**(3): 832–842.
- [38] ABELES B. Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures. *Physical Review*, 1963, **131**(5): 1906–1911.
- [39] RINCON C, VALERIGIL M L, WASIM S M. Room-temperature thermal conductivity and Grüneisen parameter of the I-III-VI₂ chalcopyrite compounds. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 1995, **147**(2): 409–415.
- [40] FERNANDEZ B, WASIM S M. Sound velocities and elastic-moduli in CuInTe_2 and CuInSe_2 . *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 1990, **122**(1): 235–242.