

Ag 掺杂 Cu_2SnSe_3 致相反热电性能及其复合提升

周一鸣¹, 周玉玲², 庞前涛³, 邵建伟⁴, 赵立东¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191; 2. 中航沈飞民用飞机有限责任公司, 沈阳 110034; 3. 中国石油天然气股份有限公司 辽宁铁岭销售分公司, 铁岭 112000; 4. 中国航发沈阳黎明航发发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要: 热电材料可有效回收废热并将其转化为电能, 然而转换效率受复杂耦合热电参数的限制。高效热电材料需要具有优异的电传输和良好的隔热性能。具有类金刚石结构的 Cu_2SnSe_3 是一种潜在的中温区热电材料, 本研究通过在 Sn 位和 Cu 引入 Ag 离子, 分别获得了高电传输相 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和低热传输相 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$, 然后通过机械混合和烧结制备了 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 两相复合的材料。利用两相材料的晶体结构相同和晶格常数匹配的特点, 在高温段有效地协同调控了 Cu_2SnSe_3 材料的电输运和热输运性能, 从而使材料的高温热电性能得到优化, 用有效介质理论很好地描述了高性能的两相复合材料的电和热传输行为。

关键词: 热电; 有效介质理论; 类金刚石结构; Cu_2SnSe_3

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Different Doping Sites of Ag on Cu_2SnSe_3 and Their Thermoelectric Property

ZHOU Yi-Ming¹, ZHOU Yu-Ling², PANG Qian-Tao³, SHAO Jian-Wei⁴, ZHAO Li-Dong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. AVIC SAC Commercial Aircraft Company Ltd., Shenyang 110034, China; 3. Liaoning Tieling Sales Branch, Petro China Co. Ltd., Tieling 112000, China; 4. Shenyang Liming Aero-Engine Co. Ltd., Shenyang 110043, China)

Abstract: Thermoelectric materials enable the direct inter-conversion between electrical energy and thermal energy. However, the conversion efficiency is limited by complex interdependent thermoelectric parameters, while the high performance thermoelectrics should simultaneously possess excellent electrical transport properties and poor thermal conductivities. The diamond-like compound Cu_2SnSe_3 is a promising middle-temperature thermoelectric material. In this work, the phase ($\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$) with excellent electrical transport properties and the phase ($\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$) with poor thermal conductivities were obtained just through Ag doping on the Sn and Cu sites, respectively. Meanwhile, their Seebeck coefficients were also quite different. To combine their advantages, the composites of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ were fabricated through mechanical mixing and sintering. Benefited from the same crystal structure and the similar lattice parameters for these two phases, the small-mismatch phase interface is supposed to scatter phonons with little influence to the electrons, especially at high temperature. Therefore, the thermoelectric performance is improved due to the synergistically optimized electrical and thermal transport properties, which are well supported by the effective media theory for the composite.

Key words: thermoelectric; effective medium theory; diamond-like; Cu_2SnSe_3

收稿日期: 2018-07-02; 收到修改稿日期: 2018-07-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0703600); 国家自然科学基金(51571007, 51772012); 北京市科学技术委员会(Z171100002017002); 深圳市孔雀计划(KQTD2016022619565911); 111 计划 (B17002)

National Key R&D Program of China(2018YFB0703600); National Natural Science Foundation of China (51571007, 51772012); Beijing Municipal Science & Technology Commission(Z171100002017002); Shenzhen Peacock Plan Team(KQTD2016022619565911); 111 Project(B17002)

作者简介: 周一鸣(1994—), 男, 硕士研究生. E-mail: zhouym@buaa.edu.cn

通讯作者: 赵立东, 教授. E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn

近年来,随着工业和生活水平的提升,全球能源需求量急剧增长。受限于化石燃料的储量,利用效率较低及其带来的环境问题,现有的能源结构难以支撑能源需求的进一步扩张。基于此,对环境友好的新能源的探索和对现有能源利用效率的有效提升成为能源环境领域关注的重点。热电材料作为一种能够实现直接可逆转换热能和电能的材料,既能收集自然环境中的热能进行发电,又能回收利用化石燃料使用过程中产生的废热来提升其能源转换效率,是一种同时满足能源和环境需求的发展方向。热电材料的能源转换效率通常用无量纲的热电优值 ZT 来衡量^[1]。 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}})$, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ_{ele} 为电子热导率, κ_{lat} 为晶格热导率, T 为绝对温度。由该表达式可知,理想的热电材料需要同时具备高的 Seebeck 系数和电导率以及低的热导率,即符合“电子晶体-声子玻璃”的设想^[2]。但是从输运机理上来看,这些参数通过材料的能带结构和散射机制产生强烈的耦合,使得热电材料的性能优化十分困难。目前高性能热电材料的研究主要集中在通过电子能带工程优化材料的能带结构^[3-5], 通过设计多尺度微观结构分离电子和声子通路^[6-10] 和筛选本征低晶格热导材料^[11-13] 三大方向。

Cu_2SnSe_3 是一种具有类金刚石结构的热电材料。能带结构的研究表明, Cu_2SnSe_3 在价带顶的能态密度主要来自于 Cu 和 Se 的贡献,说明空穴主要在 Cu-Se 的导电网络中输运,而 Sn 主要起到提供电子平衡结构的作用^[14-15]。因此,在 Sn 位置进行掺杂可在保持 Cu-Se 框架完整性的同时,减弱掺杂元素对载流子迁移率的影响。基于此,优化 Cu_2SnSe_3 热电性能的工作都集中在通过在 Sn 位进行掺杂(如 Pb^[16]、In^[14,17]、Mn^[18]等)来提高 Cu_2SnSe_3 的电输运性能。而通过降低热导率并协同调控 Cu_2SnSe_3 的电输运和热输运来提高热电性能的工作较少^[19]。

本工作选用 Ag 作为掺杂元素,通过其在 Sn 位的掺杂,调整了 Cu_2SnSe_3 的载流子浓度,从而提升了电输运性能;通过其在 Cu 位的固溶,有效抑制了 Cu_2SnSe_3 的热导率。然后,将不同位置掺杂产生的两种 Cu_2SnSe_3 相进行复合,利用两种相性能相反但晶体结构类似的特点,期望实现电输运性能和热输运性能的协同调控,并运用有效介质理论分析了复合材料的电和热传输性能。

1 实验方法

1.1 样品合成与烧结

实验中所有样品均由高纯元素单质合成,包括

Cu(块体, 99.99%, Alfa Aesa), Sn(块体, 99.999%, Aladdin), Se(块体, 99.99%, Aladdin), Ag(块体, 99.99%, 翠铂林)。按照 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 和 $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的名义成分进行配比,然后将高纯单质元素放入石英管中。将石英管在小于 10^{-3} Pa 的真空中密封,然后置于电阻炉中,在 18 h 内升温至 1173 K,并在此温度保温 24 h。最后在 24 h 内降温至 873 K,并在此温度退火 24 h。将制得的铸锭在研钵中研磨成粉末。

对于复合样品,按照体积比(10%~90%)称量合成研磨好的 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的粉末,并放入研钵中研磨混合。使用放电等离子烧结设备(SPS)在腔内大气压力小于 6 Pa 的环境中, 793 K 和 50 MPa 的烧结条件下烧结 5 min。最终制备的块体致密度大于 95%, 尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ 。将烧结得到的致密圆柱体切削打磨成尺寸为 $9 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的长方体和 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄圆片,分别用于电性能和热性能的测试,电性能和热性能的测试均垂直于 SPS 的压力方向。

1.2 结构与热电性能表征

采用装备 Cu 靶的 X 射线衍射仪(D/MAX-2500, Rigaku), 在 40 kV 和 200 mA 的环境下对研磨筛分至 400 目(37.4 μm)的粉末进行结构表征。

利用热电性能测试系统(CTA, 科瑞欧)在氦气环境中对样品在室温到 773 K 下的 Seebeck 系数和电导率进行测量。样品的热导率可以通过 $\kappa = D C_p \rho$ 得到, 其中 D 为热扩散系数, 通过激光闪射法(Netsch, LFA457)对表面喷碳的样品进行测定, 并利用 Cowan 模型加脉冲修正拟合闪射数据对应的热扩散系数; C_p 为材料的比热, 通过德拜模型计算(德拜温度 148 K); ρ 为材料密度, 通过样品的几何尺寸和质量得出。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ 的电输运性能

图 1 为 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的粉末 XRD 图谱。由于晶体数据库中的立方相的 Cu_2SnSe_3 (PDF#65-7524)缺失了许多重要的低强度超结构衍射峰, 图中 Cu_2SnSe_3 的标准衍射峰采用 Pseudo-Voigt 方法对文献报道的单斜相(空间群 Cc)晶体结构^[20]进行粉末衍射模拟所得。由 $2\theta=25^\circ\sim 45^\circ$ 的放大图谱可知, 随着 Ag 在 Sn 位置掺杂量的增加, Cu_2SnSe_3 一直保持单斜相直至 Ag 的掺杂量

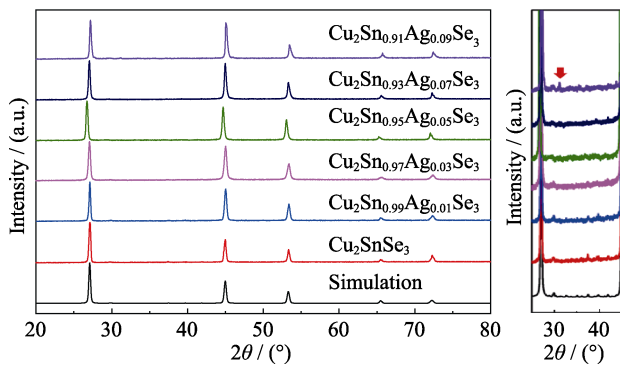


图1 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0\sim0.09$)的XRD图像及 $25^\circ\sim45^\circ$ 的放大图谱

Fig. 1 XRD patterns and enlarged XRD patterns between 25° to 45° of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0\sim0.09$)

达到7%。9% Ag 掺杂的 Cu_2SnSe_3 在 $2\theta=31^\circ$ 左右出现了一个额外的衍射峰, 这个额外的衍射峰在不同

的化学环境中可能对应着不同的物相^[21]。因此, 为了探究 Ag 掺杂 Sn 位置对 Cu_2SnSe_3 性能的影响, 避免第二相的额外作用, 本研究主要对 0~7% Ag 掺杂的样品的热电性能进行分析测试。

图2展示了 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ 样品的热电性能随着温度的变化关系。由图2(a)可知, 所有掺杂样品的电导率均表现出随着温度上升而下降的趋势。当一个 Ag 原子取代一个 Sn 原子形成 $\text{Ag}_{\text{Sn}}^{3-}$ 缺陷时, 能够产生三个空穴加入到体系中。因此, 随着 Ag 掺杂量的增加, Cu_2SnSe_3 的电导率单调升高, 7% Ag 掺杂样品具有最大的电导率, 室温时可达 $2844 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。深入分析发现, 3%、5%、7% Ag 掺杂样品的对数化的电导率与温度的变化关系表现为线性下降, 与常见的简并半导体中(电导率与温度的倒数成正比)有一定区别, 这表明掺杂样品的费米能级深入价带中。

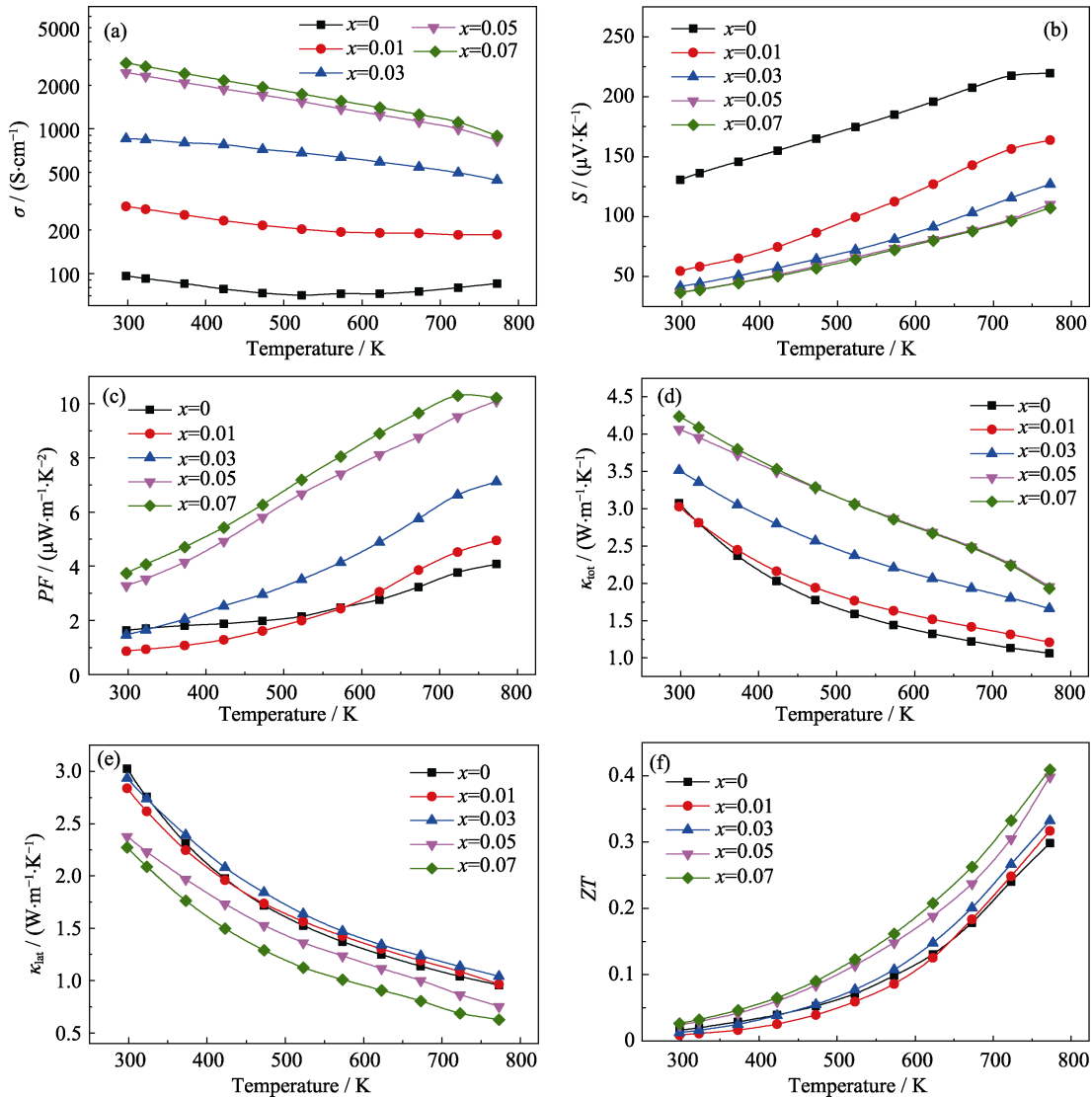


图2 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0\sim0.07$)的热电性能随温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ ($x=0\sim0.07$)

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) Thermoelectric figure of merit (ZT)

而随着温度上升,除了声学声子散射会增强以外,费米能级还会逐渐向价带顶移动,带来载流子浓度的逐步下降^[22]。

图 2(b) 给出了 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ 样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系。所有样品的 Seebeck 系数均为正值,说明所有样品均为 p 型半导体。掺杂样品的 Seebeck 系数随着温度上升呈现出升高的趋势,在高 Ag 掺杂量的 Cu_2SnSe_3 样品中表现为随温度升高而线性上升,与电导率变化中呈现的简并性质一致。随着 Ag 掺杂量的增加,样品的 Seebeck 系数急剧降低。假设 Cu_2SnSe_3 中的载流子散射机制主要为声学声子散射,基于单抛物线能带模型的简并半导体的 Seebeck 系数可以表述为^[1]:

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

其中 h , k_B , n 和 m^* 分别为普朗克常数,玻尔兹曼常数,载流子浓度和有效质量。由电导率 $\sigma = ne\mu$ 和公式(1)可知,掺杂样品的 Seebeck 系数的降低来源于载流子浓度的急剧增加。功率因子(PF)可以通过 $PF = S^2\sigma$ 计算得到,它随温度的变化关系如图 2(c)所示。由于载流子浓度的优化,掺杂样品的功率因子均得到不同程度的提升,其中 7% Ag 掺杂样品得到了最大的功率因子,773 K 时 PF 可达到 $10.2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ 样品的热输运性能随温度的变化分别如图 2(d~e)所示。由于急剧提升的电导率带来了电子热导率的升高,掺杂样品的总热导率均高于未掺杂样品。为了排除电子热导率的影响,可以利用 Wiedemann-Franz 定律, $\kappa_{\text{ele}} = L\sigma T$, 定量求出电子热导率的大小。其中 L 为洛伦兹常数,可以通过拟合 Seebeck 系数的实验值获得^[10]。图 2(e)中的晶格热导率来自总热导率和电子热导率的差值,可见 Ag 在 Sn 位置的掺杂对体系晶格热导率的影响较弱,只有在高温时高 Ag 掺杂量 Cu_2SnSe_3 样品的晶格热导率才有部分下降。样品的热电优值 ZT 如图 2(f)所示,由于载流子浓度的优化, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 的 ZT 值相较于未掺杂样品提升了 32%, 在 773 K 时达到 0.41。

2.2 $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ 的热输运性能

$\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的 XRD 图谱如图 3 所示,从图谱中可知,所有样品的衍射峰均出现了一定程度的偏移,但对于单斜相而言,单一衍射峰的偏移无法给出整体的晶格常数的变化趋势,因此对所有衍射峰进行了拟合。计算得到的晶格常数及平均晶胞体积如表 1 所示。由于 Ag 的离子半径(100 pm, 4 配位)大于 Cu 的离子半径

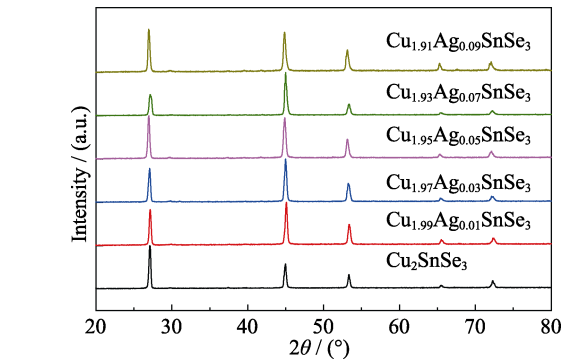


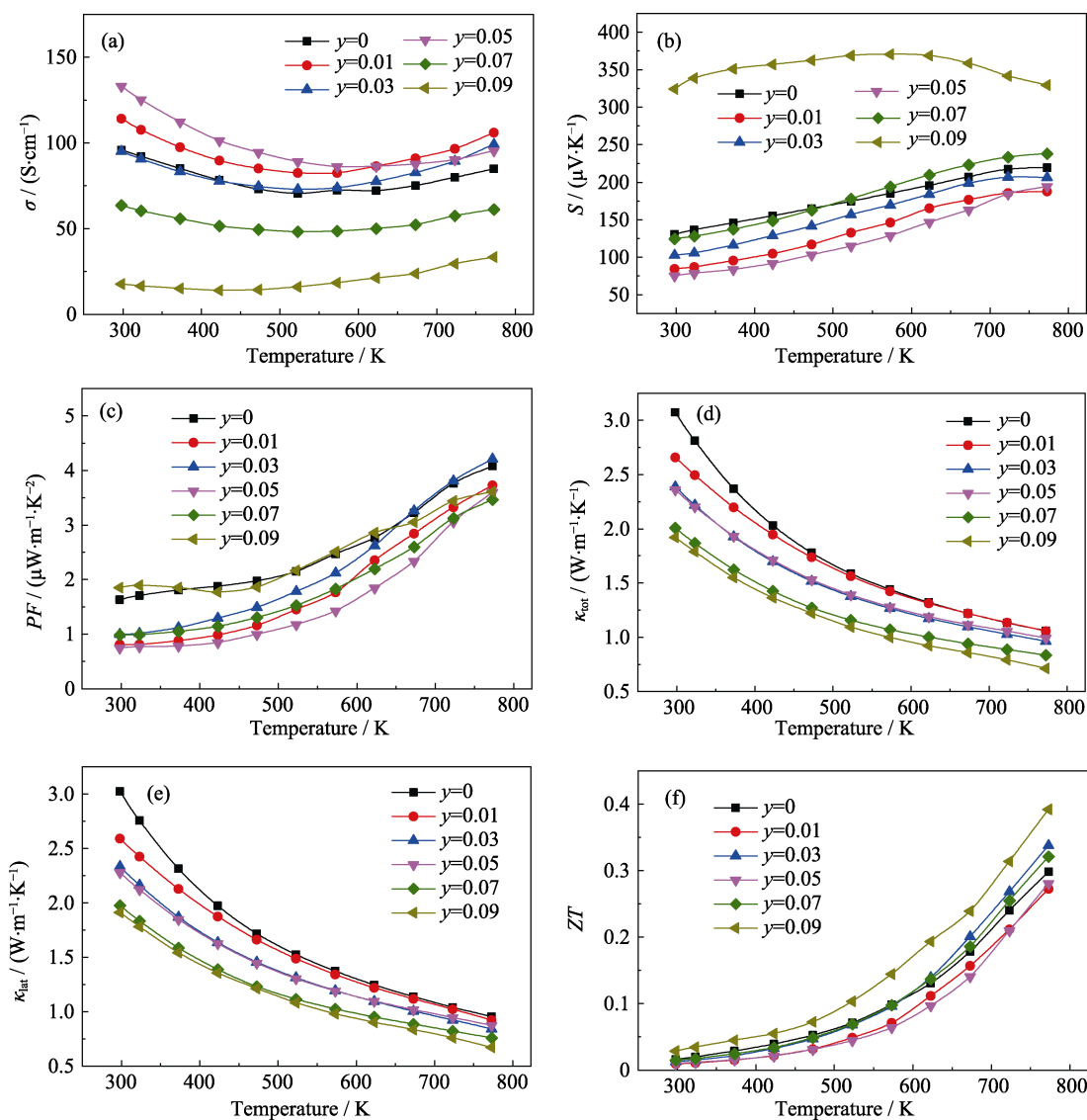
图 3 $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0\sim0.09$) 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0\sim0.09$)

表 1 $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ 的晶格常数和平均晶胞体积
Table 1 Lattice parameters and average volume of unit cell of $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$

y	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(^{\circ})$	V/nm^3
0	0.69919	1.20763	0.69667	109.26	0.55533
0.01	0.69714	1.20586	0.69671	109.20	0.55310
0.03	0.69812	1.20641	0.69551	109.21	0.55314
0.05	0.69973	1.20578	0.69819	109.47	0.55539
0.07	0.70011	1.20749	0.70033	109.47	0.55817
0.09	0.70019	1.21247	0.69674	109.46	0.55772

(60 pm, 4 配位), 可预期当 Ag 原子固溶进入 Cu 位置时,样品的晶胞体积应呈现出增大的趋势。但在 1%和 3% Ag 固溶样品中,晶胞体积呈现出减小的反常趋势,这可能是由于少量 Ag 掺杂时,Ag 未进入 Cu 位,同时促使部分 Cu 原子从体系中脱出形成第二相(CuAgSe 或 CuSe),产生额外的 Cu 空位导致的。

$\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ 样品的热电性能随温度的变化趋势如图 4 所示。当 Ag 离子固溶在 Cu 离子位置时,由于 Ag 的电负性(1.93)大于 Cu(1.90),掺杂样品应该表现出空穴浓度和电导率上升的趋势。但由图 4(a)中可知,在 7%和 9% Ag 掺杂量的样品中,电导率相较于未掺杂样品呈现出反常的降低趋势,这是由于 Cu-Se 导电网络对 Cu_2SnSe_3 的电输运发挥着主导作用,当 Ag 成功固溶进入 Cu 位置时,会对载流子的迁移率产生较大的抑制,从而使样品的电导率急剧下降。在 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 样品中,室温下的电导率为 $17.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,仅为未掺杂样品的 18%。在图 2(b)中可见,1%~7% Ag 固溶样品的 Seebeck 系数多呈现出随温度上升而升高的趋势,仅在高温段出现一定的本征激发现象。7% Ag 固溶样品的 Seebeck 系数相较于未掺杂样品无明显变化,因而电导率的降低意味着迁移率的降低。9% Ag 固溶样品的 Seebeck 系数在室温时即达到了 $324 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$,且本征激发温度显著降低,在较大的温度范围表现为非简并特

图4 $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0\sim0.09$) 的热电性能随温度的变化曲线Fig. 4 Temperature dependence of thermoelectric properties of $\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ ($y=0\sim0.09$)

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) Thermoelectric figure of merit (ZT)

性。样品的功率因子如图4(c)所示, 由于Ag的固溶会使 Cu_2SnSe_3 的空穴浓度下降, 样品的功率因子均小于未掺杂样品。而1%、3%和5%Ag固溶的样品中, 由于杂质相带来的迁移率的下降, 使得电导率的升高无法弥补Seebeck系数的急剧下降, 因此其功率因子较未掺杂样品降低。

$\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{SnSe}_3$ 样品的热输运性能如图4(d)和(e)所示。随着Ag固溶量的提高, 样品的总热导率和晶格热导率均呈现逐步下降的趋势。室温热导率的降低尤为显著, 晶格热导率从未掺杂 Cu_2SnSe_3 的 $3.02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的 $1.91 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。显然Ag在Cu位置的固溶对晶格热导率的抑制强于其在Sn位置掺杂时的作用。根据Callaway理论, 样品的散射因子正比于掺杂元素与基体元素的尺寸差异和质

量差异, 同时声子受点缺陷散射的强度正比于散射因子。考虑到Sn的离子半径(69 pm, 4配位)更接近Ag离子, 同时Sn与Ag的原子质量差小于Cu与Ag的原子质量差, Ag在Cu位置的固溶会带来更强的点缺陷散射, 从而更有效地降低晶格热导率。

得益于热导率的有效抑制, $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的热电优值相较于未掺杂样品有一定提升, 在773 K时达到0.39。

2.3 协同调控 Cu_2SnSe_3 的电和热传输性能

由上述实验可见, Ag在 Cu_2SnSe_3 中不同晶体学位置的掺杂有着截然不同的效果: 在Sn位置的掺杂能够得到较高的电导率, 但热导率较高, 同时Seebeck系数较小; 而在Cu位置的固溶则能够得到完全相反的性质。考虑到直接使用固相反应合成Ag在两

个晶体学位置同时掺杂的样品相当于在 Se 过量的 Cu_2SnSe_3 中加入 Ag 元素, 易形成 Ag_2Se 等第二相, 因此, 将分别合成的最优性能的 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 样品研磨混合均匀, 通过放电等离子烧结方法烧结成块体材料, 制备了两相复合的 Cu_2SnSe_3 样品。复合样品的热电性能随温度的变化规律如图 5 所示。由图 5(a)、(b)、(d)可知, 由于 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 极高的电导率和热导率, 10%~80% $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 含量的复合样品电导率和 Seebeck 系数随温度的变化趋势均与 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 相似。复合样品的电导率和总热导率基本随着 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 成分的增多而逐步下降, 而 Seebeck 系数则随着 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 成分增多而升高, 表现出典型的复合材料特性。

为了探究样品在复合机制下的电输运和热输运性能的变化, 运用有效介质理论对复合样品的电导率和热导率进行了分析。两相的电导率差异较大, 在复合过程中可能出现渗流转变, 因此在考虑两相均匀弥散, 分散相为各项同性的近似球体的情形下, 使用 Kitpatrick 修正的自洽有效介质近似(SCEMA)对实验数据进行拟合^[23]:

$$(1-f) \frac{\sigma^d - \sigma^*}{\sigma^d + (1/f_c)\sigma^*} + f \frac{\sigma^s - \sigma^*}{\sigma^s + (1/f_c)\sigma^*} = 0 \quad (2)$$

其中 f_c , σ^* , σ^d , σ^s 和 f 分别为渗流阈值, 复合材料的理论电导率, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 的电导率, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 的电导率和体积分数。拟合结果如图 6(a)和(b)所示。在室温下, 两相电导率差异极大, 仅含 90% $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的复合样品的电导率发生了向

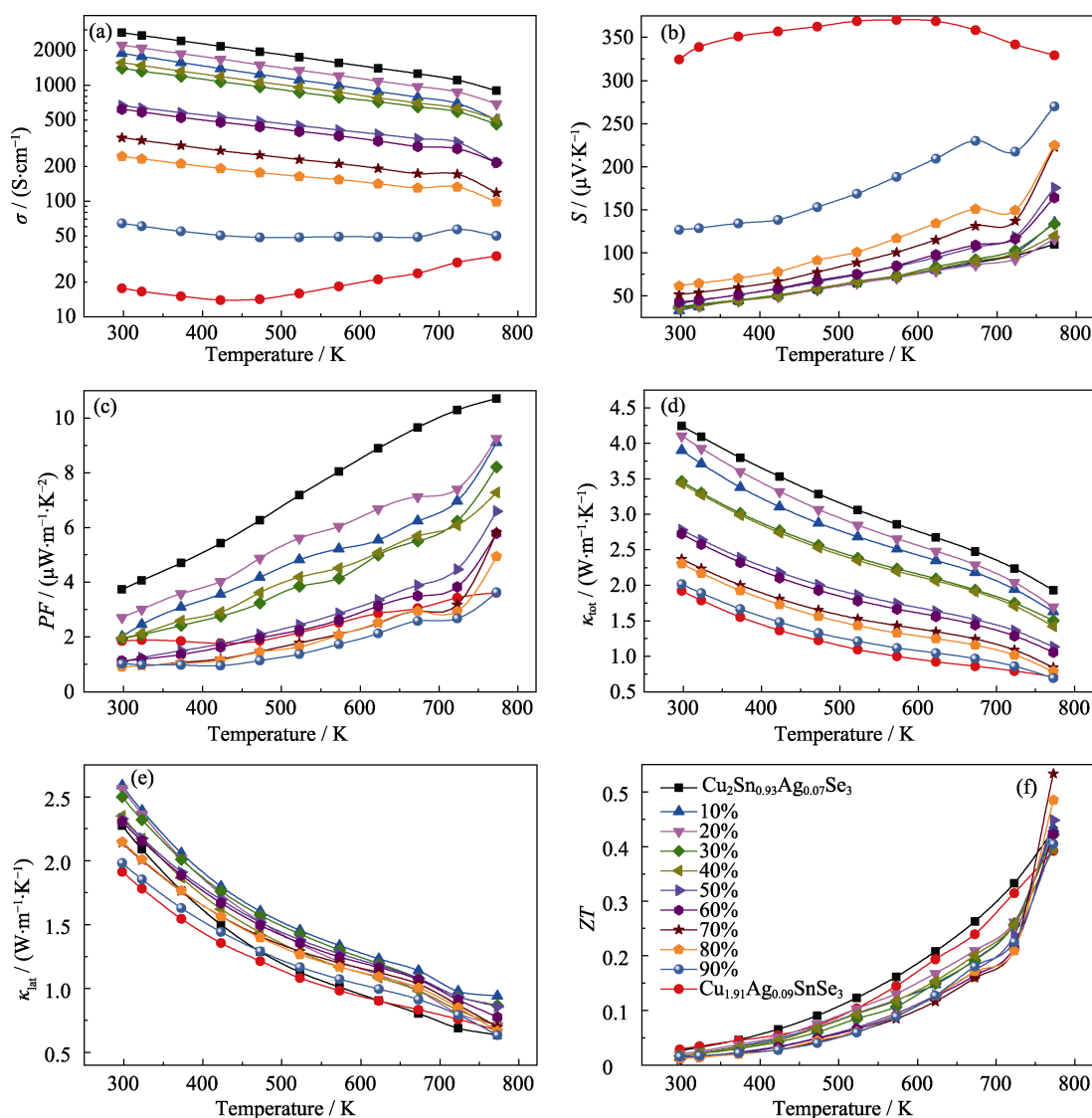


图 5 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 复合样品的热电性能随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of thermoelectric properties of composites of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity;
(e) Lattice thermal conductivity; (f) Thermoelectric figure of merit (ZT)

$\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 电导率的跳跃性变化。而通过 SCEMA 计算也发现, 当渗流阈值取到 0.85 时, 理论曲线能较好地拟合实验数据, 说明渗流现象在仅含有 15% $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 时即开始发生, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 组分的电导主导了复合材料样品的电导率。而随着温度的升高, 两相的电导率差异减小, 在 773 K 时, 渗流阈值需取到 0.75 才能使理论曲线与实验数据匹配。说明在高温下, $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的样品对复合样品的电导率的贡献有一定提升。

在图 5(a) 和 (b) 中, 723 K 时 50% 以上的 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 含量的复合样品中可以观察到一个较为明显的电导率和 Seebeck 系数的突变点。对 723 K 下复合样品的电导率进行有效介质理论的分析计算, 结果如图 6(c) 所示, 当渗流阈值取到 0.80 时, 理论曲线能够较好地拟合实验数据, 说明复合样品的电导率仍然遵循复合规律, 并未出现额外的作用。对于 Seebeck 系数而言, 由于 Seebeck 系数来

自热传导与电传导的耦合作用, 通过有效介质理论计算其有效值需要对一个二阶矩阵进行自洽运算, 较为困难。但同时, 通过简单的串并联法则可以对复合材料 Seebeck 系数的上下界限给出一个合理的估计^[24]。

$$S^* = \frac{\frac{(1-f)S^d}{\kappa^d} + \frac{fS^s}{\kappa^s}}{\frac{(1-f)}{\kappa^d} + \frac{f}{\kappa^s}} \quad (3)$$

$$S^* = \frac{(1-f)S^d\sigma^d + fS^s\sigma^s}{(1-f)\sigma^d + f\sigma^s} \quad (4)$$

其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, 各上标含义同公式(2)。公式(3)给出了复合材料中两相完全按照串联方式输运的有效 Seebeck 系数, 而公式(4)则是完全按照并联方式的情况。在实际复合体系中, 两种情况同时存在。计算结果如图 6(d) 所示,

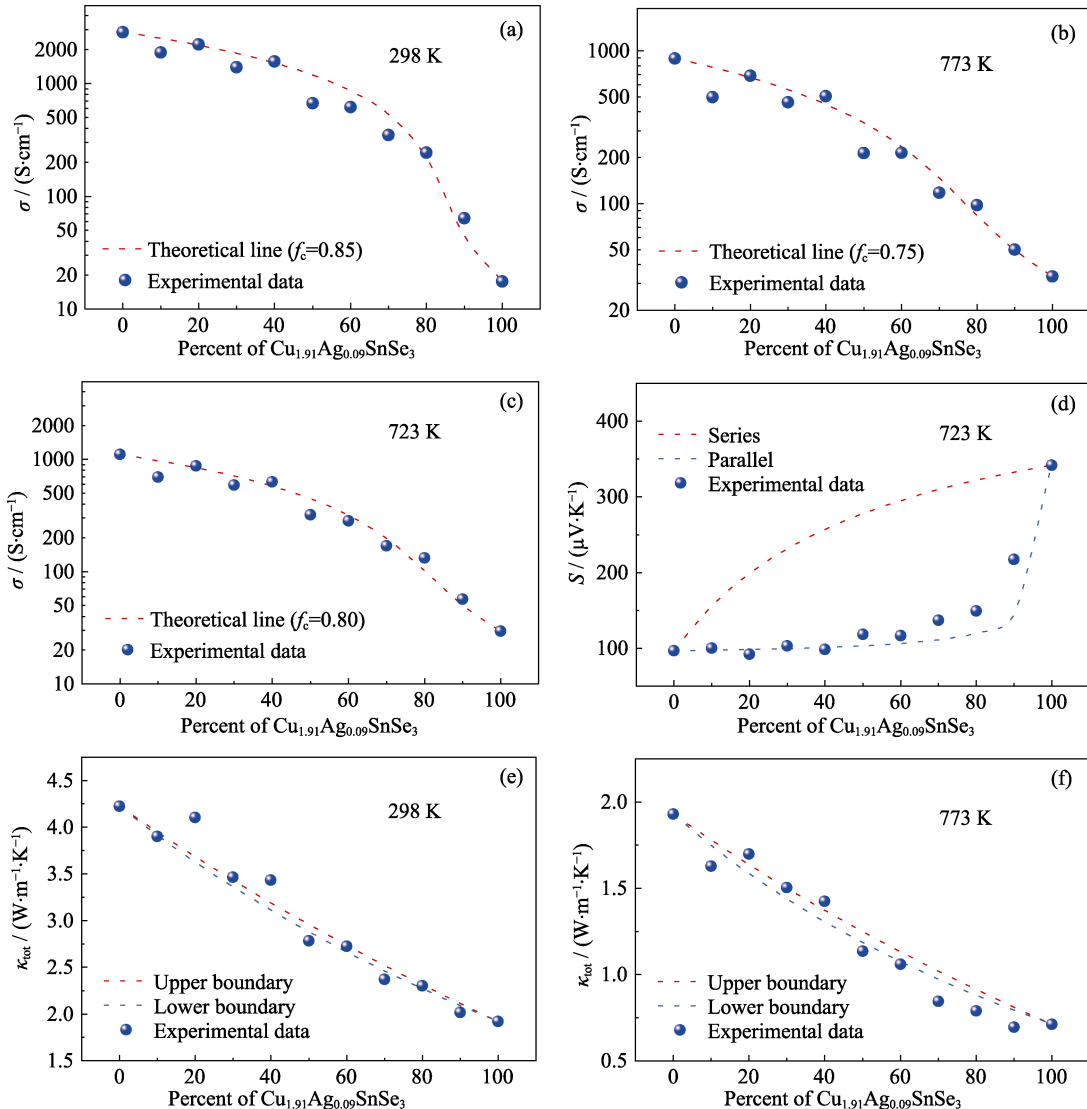


图 6 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 复合样品的有效介质理论计算结果

Fig. 6 Calculations by effective medium theory for composites of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$

可见当 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 含量大于 50% 时, 样品的 Seebeck 系数逐渐偏离并联情况的计算值, 说明串联效应逐步增强, 这与电导率变化中两相的电导率差异减小, $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 逐步参与电运输的结论是一致的。对于热导率而言, 由于两相的热导率差异不大, 在相同的晶粒形貌假设下, 可以使用 Maxwell-Garnett(MG)方程对复合材料的热导率的理论界限给出一个合理的估计^[23,25]:

$$\frac{\kappa^* - \kappa^d}{\kappa^* + 2\kappa^d} = f \frac{\kappa^s - \kappa^d}{\kappa^s + 2\kappa^d} \quad (5)$$

$$\frac{\kappa^* - \kappa^s}{\kappa^* + 2\kappa^s} = (1-f) \frac{\kappa^d - \kappa^s}{\kappa^d + 2\kappa^s} \quad (6)$$

其中 κ 为热导率, 各上标含义同公式(2)。在室温下, 多数实验值落在这一界限附近。

在 773 K 时, 多数实验值都小于方程给出的下界限。由于 MG 方程并未考虑复合材料中的界面效应, 当材料内存在非完美界面时, 实际热导率可能低于理论计算值。高温时, 材料的热导率降低, 声子平均自由程减小, 使得小尺度的界面对声子的散射作用增大。而在两相复合的材料中, 由于不同位置掺杂带来的晶格常数的差异使得两相界面在接触时会产生小幅的晶格失配, 形成局部应力场, 在对声子散射的同时对电子的影响较小, 从而使得高温段的电导率和热导率对理论计算的偏差不同。

由于高温段热导率的降低和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 相的本征激发带来的电导率增强, 高 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 含量的复合样品在 773 K 时的 ZT 值得到明显的提升, 如图 5(f)所示, 773 K 时 70% 的 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 含量的复合样品的 ZT 值能达到 0.53, 相较于复合材料中的 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 组成相, 有一定程度的提高, 达到了协同调控电运输和热输运性能的效果。

3 结论

通过 Ag 在 Cu_2SnSe_3 不同晶体学位置(Sn 和 Cu)的掺杂, 分别实现了 Cu_2SnSe_3 电输运性能的提高和热输运性能的改善。基于有效介质理论, 计算分析了 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 两相复合材料的低温和高温的电导率和热导率随成分的变化机制, 并定性分析了复合材料中两相界面的特点。由于两相材料晶体结构相同且晶格常数存在较小的差异, 制备的两相复合材料在高温段有效地协同调控了材料的电输运和热输运性能, 从而优化了高温热电性能。该研究表明, 通过复合具有相反热电性能

的两相, 可以获得高热电性能的复合材料。

参考文献:

- [1] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 12123–12149.
- [2] COHN J L, NOLAS G S, FESSATIDIS V, *et al.* Glass-like heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors. *Physical Review Letters*, 1999, **82**(4): 779–782.
- [3] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473**(7345): 66–69.
- [4] ZHAO W, LIU Z, SUN Z, *et al.* Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance. *Nature*, 2017, **549**(7671): 247–251.
- [5] TAN G J, SHI F Y, HAO S Q, *et al.* Valence band modification and high thermoelectric performance in SnTe heavily alloyed with MnTe. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(35): 11507–11516.
- [6] BISWAS K, HE J, BLUM I D, *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, **489**(7416): 414–418.
- [7] XIAO Y, WU H J, LI W, *et al.* Remarkable roles of Cu to synergistically optimize phonon and carrier transport in n-type PbTe-Cu₂Te. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(51): 18732–18738.
- [8] WU C F, WEI T R, SUN F H, *et al.* Nanoporous PbSe-SiO₂ thermoelectric composites. *Advanced Science*, 2017, **4**(11): 1700199–1–7.
- [9] 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): 1602013–1–13.
- [10] ZHAO L D, LO S H, HE J, *et al.* High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(50): 20476–20487.
- [11] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, **508**(7496): 373–377.
- [12] ZHAO L D, TAN G J, HAO S Q, *et al.* Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science*, 2016, **351**(6269): 141–144.
- [13] CHANG C, WU M H, HE D S, *et al.* 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals. *Science*, 2018, **360**(6390): 778–782.
- [14] SHI X, XI L, FAN J, *et al.* Cu-Se bond network and thermoelectric compounds with complex diamondlike structure. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(22): 6029–6031.
- [15] FAN J, CARRILLO-CABRERA W, AKSELRUD L, *et al.* New monoclinic phase at the composition Cu_2SnSe_3 and its thermoelectric properties. *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**(19): 11067–11074.
- [16] PRASAD K S, RAO A, TYAGI K, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of Pb doped Cu_2SnSe_3 synthesized employing spark plasma sintering. *Physica B-Condensed Matter*, 2017, **512**(1): 39–44.
- [17] LI Y, LIU G, LI J, *et al.* High thermoelectric performance of In-doped Cu_2SnSe_3 prepared by fast combustion synthesis. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**(6): 5394–5400.
- [18] LU X, MORELLI D T. Thermoelectric properties of Mn-doped

- Cu_2SnSe_3 . *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(6): 1554–1558.
- [19] LI Y, LIU G, CAO T, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 by (Ag,In)-Co-doping. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(33): 6025–6032.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] PENG K, LU X, ZHAN H, *et al.* Broad temperature plateau for high ZTS in heavily doped p-type SnSe single crystals. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(2): 454–460.
- [23] NAN C W. Physics of inhomogeneous inorganic materials. *Progress in Materials Science*, 1993, **37**(1): 1–116.
- [24] ZHANG B, SUN J, KATZ H E, *et al.* Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT:PSS materials and their Bi_2Te_3 powder composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, **2**(11): 3170–3178.
- [25] ZHOU Y M, WU H J, PEI Y L, *et al.* Strategy to optimize the overall thermoelectric properties of SnTe via compositing with its property-counter CuInTe_2 . *Acta Materialia*, 2017, **125**: 542–549.