

n 型 SnS 热电材料的制备与性能研究

黄志成^{1,2}, 姚瑶¹, 裴俊^{1,2}, 董金峰², 张波萍¹, 李敬锋², 尚鹏鹏³

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083; 2. 清华大学 材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 3. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 泰安 271018)

摘要: SnS 由低毒、廉价、高丰度的元素组成, 在热电研究领域受到广泛关注。采用机械合金化(MA)结合放电等离子烧结(SPS)工艺制备了 n 型 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 多晶块体热电样品, 并研究了 Cl^- 掺杂量对 SnS 物相、微观结构以及电热输运性能的影响。结果表明: Cl^- 的引入会提高电子浓度, 使 SnS 由本征 p 型转变为 n 型半导体。随着 Cl^- 掺杂量的增加, n 型 SnS 半导体室温下的霍尔载流子浓度从 $6.31 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.03$) 增加到 $7.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.06$)。 $x=0.05$ 样品在 823 K 取得最大的电导率为 $408 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 同时具有较高的 Seebeck 系数为 $-553 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 使其获得最大功率因子为 $1.2 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。 Cl^- 的掺入会引入点缺陷, 散射声子, 使晶格热导率 κ_{lat} 由 $0.67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x=0$) 降至 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x=0.02$)。 $x=0.04$ 样品在 823 K 获得了最大 ZT 为 0.17, 相比于 $x=0$ 样品($ZT \sim 0.1$)提高了 70%。

关键词: SnS; Cl^- 掺杂; n 型半导体; 热电性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation and Thermoelectric Property of n-type SnS

HUANG Zhi-Cheng^{1,2}, YAO Yao¹, PEI Jun^{1,2}, DONG Jin-Feng²,
ZHANG Bo-Ping¹, LI Jing-Feng², SHANG Peng-Peng³

(1. The Beijing Municipal Key Laboratory of New Energy Materials and Technologies, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: SnS composed of low toxicity, low-cost and earth-abundant elements, has extensive attention in the field of thermoelectric research. The n-type $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) polycrystalline bulk thermoelectric samples were prepared by mechanical alloying (MA) combined with Spark Plasma Sintering (SPS). Effect of Cl^- amounts on the phase structure, microstructure and thermoelectric transport properties were systematically studied. Results show that introduction of Cl^- enhances electron concentration which makes intrinsic p-type SnS change to n-type. With the amount of Cl^- increasing, the Hall carrier concentration of n-type SnS semiconductor increases from $6.31 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.03$) to $7.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.06$) at room temperature. The maximum electrical conductivity of $408 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ and the relatively high Seebeck coefficient of $-553 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ are obtained at 823 K for $x=0.05$ sample, which produces the maximum power factor of $1.2 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Addition of Cl^- can introduce point defects to scatter phonons, which makes the lattice thermal conductivity reduce from $0.67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x=0$) to $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($x=0.02$). The highest $ZT \sim 0.17$ is obtained at 823 K for $x=0.04$ sample, which is 70% higher than that ($ZT \sim 0.1$) of the pristine SnS.

收稿日期: 2018-06-29; 收到修改稿日期: 2018-08-03

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0703600); 国家自然科学基金(11474176)

National Key Research and Development Program of China (2018YFB0703600); National Natural Science Foundation of China (11474176).

作者简介: 黄志成(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: z.c.huang@foxmail.com

通讯作者: 张波萍, 教授. E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn; 李敬锋, 教授. E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn

Key words: SnS; Cl-doped; n-type semiconductor; thermoelectric properties

热电材料可以直接将热能和电能相互转换,并将此用于发电和制冷^[1]。热电材料的效率可以由无量纲的热电优值(ZT)给出: $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 是泽贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率。因此,理想的热电材料要求有高功率因子($PF = \alpha^2 \sigma$)和低热导率 κ ^[2]。

IV-VI族半导体 SnS 由低毒、廉价、高丰度的元素组成,在热电研究领域受到广泛关注。TAN 等^[3]报道 SnS-0.5%Ag 多晶样品在 923 K 取得 $ZT \sim 0.6$; ZHOU 等^[4]报道 Na 掺杂 SnS 多晶样品在 873 K 取得 $ZT \sim 0.65$; WU 等^[5]报道单晶 $\text{Na}_{0.02}\text{Sn}_{0.98}\text{S}$ 在 870 K 取得 $ZT \sim 1.1$; HE 等^[6]报道空穴掺杂单晶 SnS 在 873 K 取得最大 $ZT > 1.0$, $ZT_{\text{dev}} > 0.57$, 且计算转化效率为 10.4%。以上均为 p 型 SnS 的相关研究^[3-6], 而 n 型 SnS 热电性能鲜有报道。

为了制备 n 型 SnS, 考虑到 Cl^- (0.181 nm) 和 S^{2-} (0.184 nm) 具有相似的离子半径, 本研究选择 Cl 作为掺杂剂。与 SnS 具有相同层状结构的 SnSe^[7], 通过掺杂 BiCl_3 , Br, I 成功制备了 n 型 SnSe 材料^[8-10]。本研究采用机械合金化(MA)结合放电等离子烧结 (SPS)成功制备了 n 型 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$, 并分析了材料的热电性能。

1 实验方法

原料粉末 Sn(99.9%), S(99.9%), SnCl_2 (99%)按照化学计量比 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)在手套箱中配料。使用行星式高能球磨机(中国, 南京南大仪器, QM-1SP2), 按球料比为 20:1 将不锈钢球和原料装入不锈钢球磨罐中, 并充满保护气 (95%Ar-5% H_2 混合气), 在 450 r/min 转速下球磨 15 h, 合成 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 粉体。球磨后的粉体从手套箱中取出并装入 $\phi 12$ mm 石墨模具中, 采用放电等离子烧结 (SPS)。烧结温度为 853 K, 烧结压力为 50 MPa, 保温保压时间为 5 min。最终得到直径为 12 mm, 高度为 10 mm 的圆柱形块体样品。

采用 X 射线衍射仪(德国, Bruker, D8 Advance)表征 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体相结构, 以 Cu 靶为光源。采用场发射电子显微镜(德国, Zeiss Merlin, FESEM)观察样品断口的微观组织形貌。使用泽贝克系数与电阻率综合测量系统(日本, Ulvac-Riko, ZEM-2)测试泽贝克系数(α)和电阻率(ρ)。热导率 κ 通过公式 $\kappa = DC_p d$ 计算得到, 其中 D 为热扩散系数, C_p 为热容, d

为样品密度。热扩散系数 D 通过激光闪射法(德国, Netzsch, LFA457)测量, C_p 采用文献值^[11], d 采用阿基米德法测量。载流子浓度 $n = 1/(eR_H)$, 迁移率 $\mu = \sigma R_H$, 其中 e 为电子电荷($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C), 霍尔系数 R_H 用霍尔测试系统(日本, Toyo, ResiTest 8400)测量。样品的热电性能测试方向均平行于 SPS 压力方向。

2 结果与讨论

2.1 物相组成及微观结构

图 1(a)给出了 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)块体平行于压力方向样品的 XRD 图谱。当 $x=0$ 时, XRD 中所有衍射峰均与 SnS 标准卡片 (PDF#39-0354)吻合, 在 XRD 检测极限内未检测到杂质相, 表明利用 MA+SPS 成功制备了 SnS 纯相块体; 当 $0.02 \leq x \leq 0.04$ 时, 样品仍为 SnS 单相; 当 $0.05 \leq x \leq 0.06$ 时, 出现杂质相, 对应单质 Sn 特征峰 (\blacklozenge , PDF#86-2264), 表明析出了单质 Sn。为了讨论 Cl 掺杂量(x 值)的变化对主相 SnS 晶格的影响, 将 SnS 相(111)和(042)衍射峰放大, 如图 1(b)~(c)所示。(111)和(042)衍射峰均具有相同的趋势。当 $0 \leq x \leq 0.04$ 时, 衍射峰向大角度偏移, 表明晶格常数减小; 当 $0.04 < x \leq 0.06$ 时, 衍射峰向标准衍射峰位回归, 表明晶格常数回复。

图 2 给出了晶格常数和晶胞体积随 x 值的变化曲线。当 $0 \leq x \leq 0.04$ 时, 晶格常数和晶胞体积呈减小趋势; 当 $0.04 \leq x \leq 0.06$ 时, 晶格常数和晶胞体积呈增大趋势。

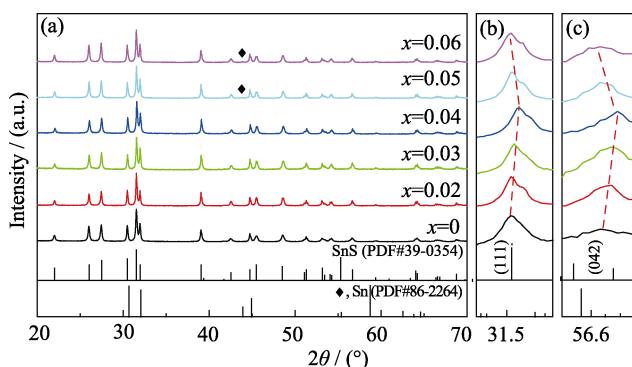


图 1 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)块体平行于压力方向样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) bulks at (a) 20° – 70° , (b) 31.3° – 31.8° and (c) 56.5° – 56.8° , which was measured along the hot pressing direction

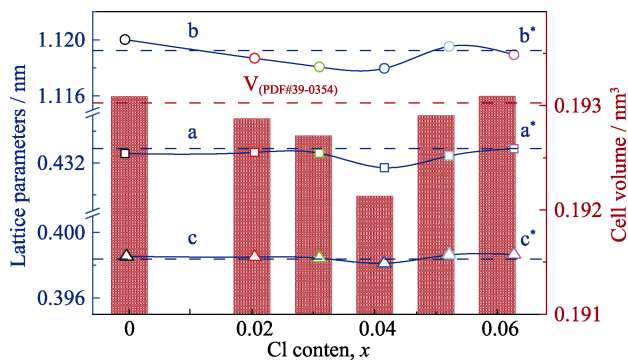
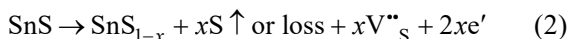
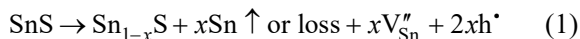


图2 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)块体的晶格常数(点), 晶胞体积(柱状图)及其标准卡片(PDF#39-0354)值(虚线)随 x 值变化图

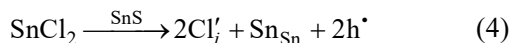
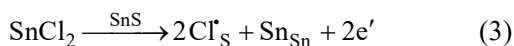
Fig. 2 Lattice parameters (dots) and cell volume (histogram) of the $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) bulks samples along with those of the standard card (dashed lines) for SnS (PDF#39-0354)

在制备 SnS 过程中, 可能会存在 Sn、S 的挥发和损失, 其缺陷方程如下:



方程(1)表明 Sn 的挥发或损失产生 x 个 Sn 空位 (V_{Sn}'')和 $2x$ 个空穴(h^{\bullet}), 会增加空穴载流子浓度; 方程(2)表明 S 挥发或损失产生 x 个 S 空位(V_{S}'')和 $2x$ 个电子(e')。由于 Sn、S 挥发产生的 V_{Sn}'' 和 V_{S}'' 会减小晶胞体积。

当 Cl^- 进入 SnS 中时, 可能存在进入 S 置换位和间隙位两种情况, 其具体的缺陷方程如下:



方程(3)表明 1 个 Cl^- 置换 S^{2-} 提供 1 个电子(e'), 从而提高电子载流子浓度, 同时由于 Cl^- 的离子半径(0.181 nm)略小于 S^{2-} (0.184 nm), Cl^- 进入 S^{2-} 位会减小晶格常数和晶胞体积; 方程(4)表明 Cl^- 进入间隙位置会产生空穴(h^{\bullet}), 增大空穴载流子浓度, 同时会导致晶格增大。当 $0 \leq x \leq 0.04$ 时, 晶格常数先减

小, 表明 Cl^- 可能优先进入 S^{2-} 位。

进一步增大 Cl 掺杂量时, 析出少量的 Sn 单质, 这可能是由于: $\text{Cl}(3.16) > \text{S}(2.58) > \text{Sn}(1.96)$, Cl 与 Sn 的电负性差值更大, 加入 Cl 会进一步促进 S 的挥发, 进而导致 Sn 过饱和析出。Sn 的过饱和析出, 会填补 V_{Sn}'' , 降低空穴浓度, 提高电子载流子浓度, 同时增大晶胞体积。

表 1 给出了 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 的名义成分、实际成分及室温下的霍尔性质。当 $x=0$ 时, SnS 的实际成分为 $\text{SnS}_{0.97}$, 表明 V_{S}'' 在 SnS 占主导。根据缺陷方程(2), V_{S}'' 的产生会增加电子载流子浓度, SnS 应该表现出 n 型半导体的性质。但此时 R_{H} 为正值, 表现出 p 型半导体的性质。这说明在 SnS 制备过程中, 还伴随着 Sn 空位的形成。 V_{Sn}'' 与 V_{S}'' 的共同作用导致 $x=0$ 的样品表现出 p 型半导体的性质。

随着 Cl 掺杂量(x)增加, R_{H} 先增大后减小, 在 $x=0.02$ 附近处发生 p-n 转变。当 $x \geq 0.03$ 时, 随着 x 值的增大, 载流子浓度逐渐提高, 说明 Cl^- 优先进入 S^{2-} 位, 这与 XRD 的分析结果相一致。

(S+Cl)/Sn 的值随着 x 值增大而增大, 说明 V_{S}'' 不断增加, 导致 Sn 过饱和析出, 会填补 V_{Sn}'' , 降低空穴浓度, 增加电子载流子浓度, 同时增大晶胞体积。

综上所述: 随着 Cl 掺杂量(x)增大, 可能同时存在三种过程: ①Sn 和 S 的挥发形成 V_{Sn}'' 和 V_{S}'' , 导致晶格减小; ② Cl^- 置换 S^{2-} , 导致晶格减小; ③单质 Sn 填补部分 V_{Sn}'' , 导致晶格增大, 三者共同作用导致衍射峰偏移、晶格常数及晶胞体积变化。当 $x=0$ 时, S 的挥发占主导, 形成了 V_{S}'' ; 当 $0.02 \leq x \leq 0.04$ 时, Cl^- 置换 S^{2-} 占主导作用, 衍射峰向大角度偏移、晶格常数和晶胞体积减小, 同时电子载流子浓度增大; 当 $x > 0.04$ 时, 单质 Sn 填补部分 V_{Sn}'' 占主导作用, 衍射峰回归、晶格常数和晶胞体积增大, 空穴载流子浓度减小, 电子载流子浓度增大。

图 3 给出了 $x=0.03$ 样品的(a)背散射(BSE)照片, (b)区域 1, 2 的 EDS 图谱, 以及(c, d) S, Sn 元素分布图。从图 3(a)中可以观察到有白色部分和灰色部分

表 1 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 名义成分、实际成分及室温下霍尔系数, 载流子浓度, 迁移率
Table 1 Room temperature nominal composition, real composition, Hall coefficient, Hall carrier concentration, and mobility for $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$

| x | Nominal comp. | Real comp. | $R_{\text{H}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1})$ | $n_{\text{H}}/\text{cm}^{-3}$ | $\mu_{\text{H}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| 0 | SnS | $\text{SnS}_{0.97}$ | 1.55×10^3 | 4.03×10^{15} | 1.29 |
| 0.02 | $\text{SnS}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$ | $\text{SnS}_{0.95}\text{Cl}$ | 1.43×10^5 | 4.35×10^{13} | 2.83 |
| 0.03 | $\text{SnS}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ | $\text{SnS}_{0.97}\text{Cl}_{0.005}$ | -9.9×10^3 | 6.31×10^{14} | 2.34 |
| 0.04 | $\text{SnS}_{0.96}\text{Cl}_{0.04}$ | $\text{SnS}_{0.95}\text{Cl}_{0.009}$ | -7.19×10^3 | 8.68×10^{14} | 3.04 |
| 0.05 | $\text{SnS}_{0.95}\text{Cl}_{0.05}$ | $\text{SnS}_{0.93}\text{Cl}_{0.021}$ | -9.22×10^2 | 6.78×10^{15} | 3.18 |
| 0.06 | $\text{SnS}_{0.94}\text{Cl}_{0.06}$ | $\text{SnS}_{0.92}\text{Cl}_{0.022}$ | -8.6×10^2 | 7.27×10^{15} | 3.60 |

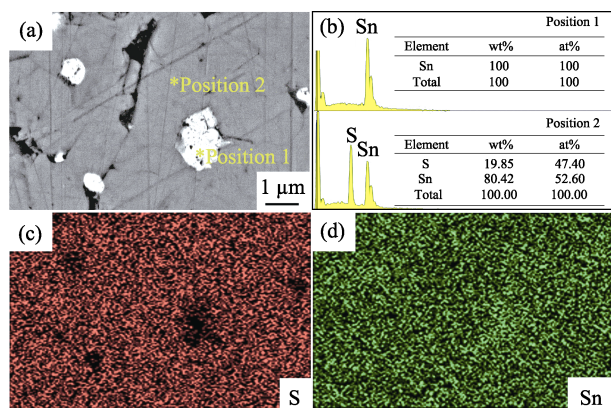


图 3 $x=0.03$ 样品的(a)背散射(BSE)照片, (b)区域 1, 2 的 EDS 图谱, 以及(c)~(d) S, Sn 元素分布图

Fig. 3 (a) The back-scattered electron (BSE) image of the polished surface, (b) EDS spectra taken from position 1 and 2 and (c)~(d) elemental distributions of S, Sn for $x=0.03$ sample

两个部分(黑色部分为凹坑和抛光划痕)。由图 3(b)两个部分的元素分析可知: 白色部分(Position 1)为第二相 Sn 单质, 灰色部分(Position 2)为 SnS 基体相。图 3(c)~(d)的元素分布分析(EDS mapping)显示, 白色部分有 Sn 分布而没有 S 分布, 进一步证实白色部分为析出的单质 Sn。同时 EDS 元素分析(表 1)显示: 当 $x \geq 0.03$ 时, 元素 S 实际成分较名义成分的减少量随 x 值的增大而增大, 可以推测出 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体在 $x \geq 0.03$ 时开始逐渐析出单质 Sn 第二相, 并影响块体电热性能。这里单质 Sn 从 $x=0.03$ 开始析出, 而 XRD 结果显示 $x \geq 0.05$ 时衍射峰向标准衍射峰位回归。在前述三种过程共同作用下, 衍射峰表现取决于哪种过程占主导。EDS 结果和 XRD 结果的外在表现有所区别, 但其内在反应过程一致。

图 4(a)~(f)给出了 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体的断口形貌, 从图中可以看出, 所有样品都具有层片状组织, 未观察到明显取向。相比于 $x=0$ 样品, $x \geq 0.02$ 样品晶粒增大。图 4(g)为 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体平均晶粒尺寸和相对密度随 x 值变化曲线, 平均晶粒尺寸随着 x 值的增大呈增大趋势: 由 $0.85 \mu\text{m}$ ($x=0$)增大到 $1.29 \mu\text{m}$ ($x=0.06$)。 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 晶粒尺寸随 x 值的增大而增大, 可以分为第二相出现前($0 \leq x \leq 0.02$)和出现后($0.03 \leq x \leq 0.06$)两段进行分析, 当 $0 \leq x \leq 0.02$ 时, 掺杂原子 Cl 对晶格起活化作用, 增大晶粒尺寸; 当 $0.03 \leq x \leq 0.06$ 时, 晶粒尺寸增大趋势较 $0 \leq x \leq 0.02$ 明显减缓。拟合直线(图 4(g)黑实线)由斜率 $k=13$ ($0 \leq x \leq 0.02$)降低为斜率 $k=3.5$ ($0.03 \leq x \leq 0.06$)。这主要是由于析出的单质 Sn 的钉扎作用抑制了晶粒尺寸增大。掺杂原子 Cl 的活化作用和第二相 Sn 单质的钉扎作用共同起作用, 使得 $x \geq 0.03$ 时晶粒尺寸缓慢增大。此外, 所有样品相对密度都在 90% 以上。

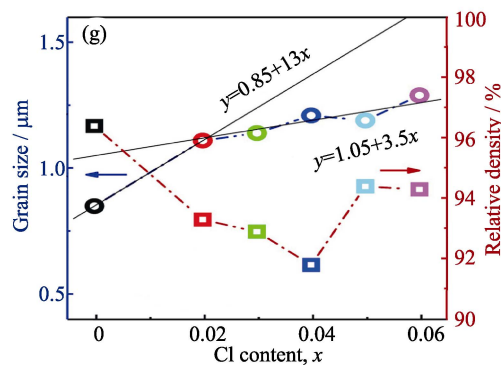
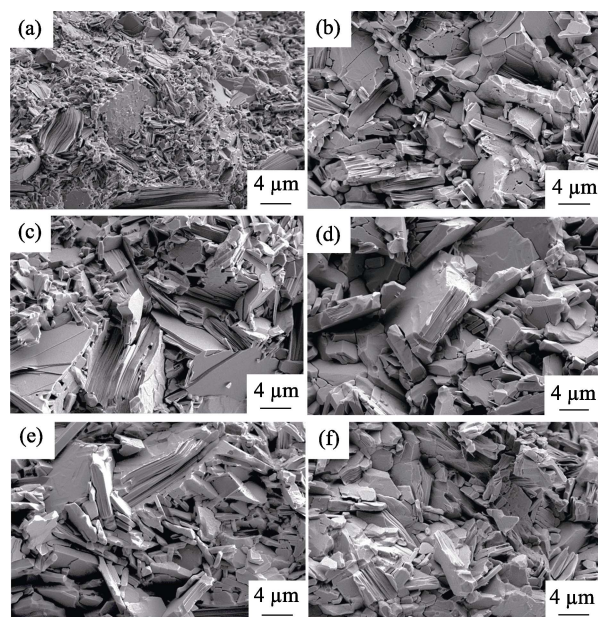


图 4 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体的断口 SEM 照片 (a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.04$, (e) $x=0.05$, (f) $x=0.06$; (g) $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 晶粒尺寸(圆圈)和相对密度(方块)随 x 值变化曲线

Fig. 4 SEM images of the fractured surface morphologies for (a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.04$, (e) $x=0.05$, (f) $x=0.06$, and (g) change of grain size (circle) and relative density (square) with x for $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ bulk samples

2.2 电性能

图 5(a)给出了 $\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$ 块体的泽贝克系数 α 随温度变化曲线。当 $x=0$ 时, 样品为 p 型 SnS, α 在测试温度区间内呈先增大后减小趋势。 $x=0.02$ 样品在 423~473 K 测试温度范围出现 p-n 转变, Cl^- 置换 S^{2-} 提供电子, 且升温后热激发出更多电子; $x \geq 0.03$ 样品在整个测量温度区间内的泽贝克系数 α 为负值, 且霍尔系数 R_H 为负值, 表明其为 n 型半导体, 且随着温度升高, 泽贝克系数绝对值 $|\alpha|$ 呈减小趋势。

泽贝克系数 $\alpha(323 \text{ K})$ 的行为可以通过泽贝克系数 α 与载流子浓度 n_H 关系分析, 如图 5(b)所示。当 $0.03 \leq x \leq 0.04$ 时, 泽贝克系数绝对值 $|\alpha|$ 随着载流子浓度 n_H 增加而增大, 可以用式 $\alpha = \frac{\alpha_p \sigma_p + \alpha_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}$ [12]

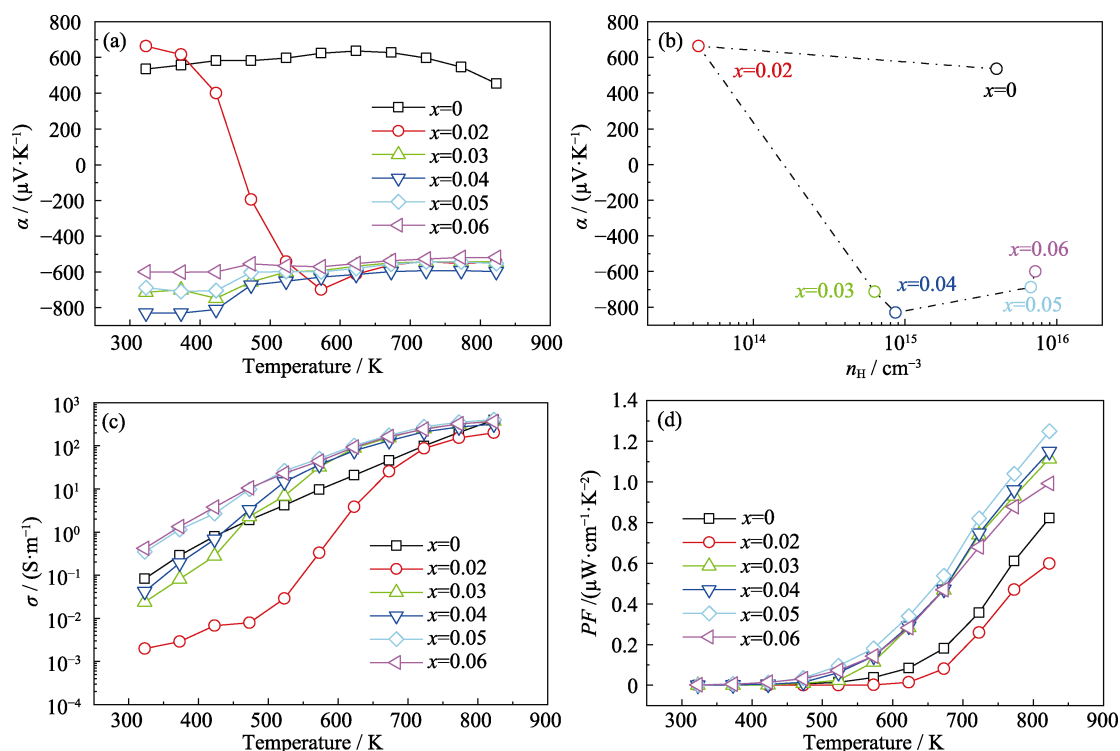


图5 SnS_{1-x}Cl_x(x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06)块体的(a)泽贝克系数, (b)载流子浓度-泽贝克系数关系曲线, (c)电导率和(d)功率因子随温度变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of (a) Seebeck coefficient, (b) relation curve of Hall carrier concentration - Seebeck coefficient, (c) electrical conductivity, and (d) power factor for SnS_{1-x}Cl_x (x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06)

来解释: 泽贝克系数 α 由 p 型空穴载流子贡献的正泽贝克系数 α_p 和 n 型电子载流子贡献的负泽贝克系数 α_n 构成, 当 $0.03 \leq x \leq 0.04$ 时, 此时少子空穴浓度仍然较高, 随着 x 值的增大 α_p 的贡献减少, 表现为泽贝克系数绝对值 $|\alpha|$ 增加(该现象在 I 掺杂 SnSe 中也曾报道^[10]); 当 $0.05 \leq x \leq 0.06$ 时, 载流子浓度增加, 泽贝克系数绝对值 $|\alpha|$ 降低。

图 5(c)给出了 SnS_{1-x}Cl_x 块体的电导率 σ 随温度变化图。所有样品电导率 σ 随着温度升高而增大, 呈现半导体行为; 随着 x 值的增大, 323 K 时电导率 σ 呈现先下降后上升的趋势, 电导率 $\sigma(323 \text{ K})$ 从 $0.083 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($x=0$) 下降到 $0.0019 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($x=0.02$) 再上升到 $0.42 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($x=0.06$)。电导率 $\sigma(\sigma=ne\mu)$ 的行为可以通过表 1 中霍尔载流子浓度 n_H 和迁移率 μ 的行为来解释: 由于掺入的施主杂质 Cl 提供了电子, 电子载流子起主导作用, 载流子浓度表现为先减小后增大, 二者中载流子浓度占主导作用导致电导率先下降后上升。但样品载流子浓度仍然较低(从 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.03$) 增大到 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.06$)), 这是因为 Cl 在 MA/SPS 过程中损失造成 Cl 在样品中的实际含量(见表 1)较低。值得一提的是, 当 $x \geq 0.03$ 时, 载流子浓度增加的同时迁移率也提高, 这可能是由于晶粒尺寸增大^[13]造成的。

图 5(d)给出了 SnS_{1-x}Cl_x 块体的功率因子随温度变化图。功率因子 $PF=a^2\sigma$, 所有样品功率因子 PF 随着温度升高而增大。随着 x 值的增大, 样品功率因子 $PF(823 \text{ K})$ 呈先下降后上升趋势。 $x=0.02$ 样品功率因子 PF 比 $x=0$ 样品低; $x \geq 0.03$ 样品的功率因子 PF 均比 $x=0$ 样品提高; $x=0.05$ 样品的功率因子 PF 在 823 K 取得最大值, 达到 $1.2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

2.3 热性能

图 6(a)给出了 SnS_{1-x}Cl_x 块体的热扩散系数 D 随温度变化图, 所有样品的热扩散系数 D 随温度升高而降低。在测试温度区间内, $x \geq 0.02$ 样品的热扩散系数 D 均比 $x=0$ 样品低; $x \geq 0.02$ 样品的热扩散系数 D 随着 x 值的增大呈现上升趋势。

图 6(b)给出了 SnS_{1-x}Cl_x 总热导率 κ_{tot} 随温度变化图。总热导率 κ_{tot} ($\kappa_{\text{tot}}=D C_p d$) 变化趋势与热扩散系数 D 变化趋势类似。 $x \geq 0.02$ 样品的总热导率 κ_{tot} 均比 $x=0$ 样品低, 且随 x 值的增大呈现上升趋势。在 823 K 时, 总热导率 κ_{tot} 由 $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($x=0$) 降至 $0.56 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($x=0.02$)。总热导率 κ_{tot} 由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_{lat} 组成, 为了进一步解释材料的热输运行行为, 下面对电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_{lat} 进行讨论。

由于电导率 σ 较低导致电子热导率($\kappa_e=L\sigma T$)较

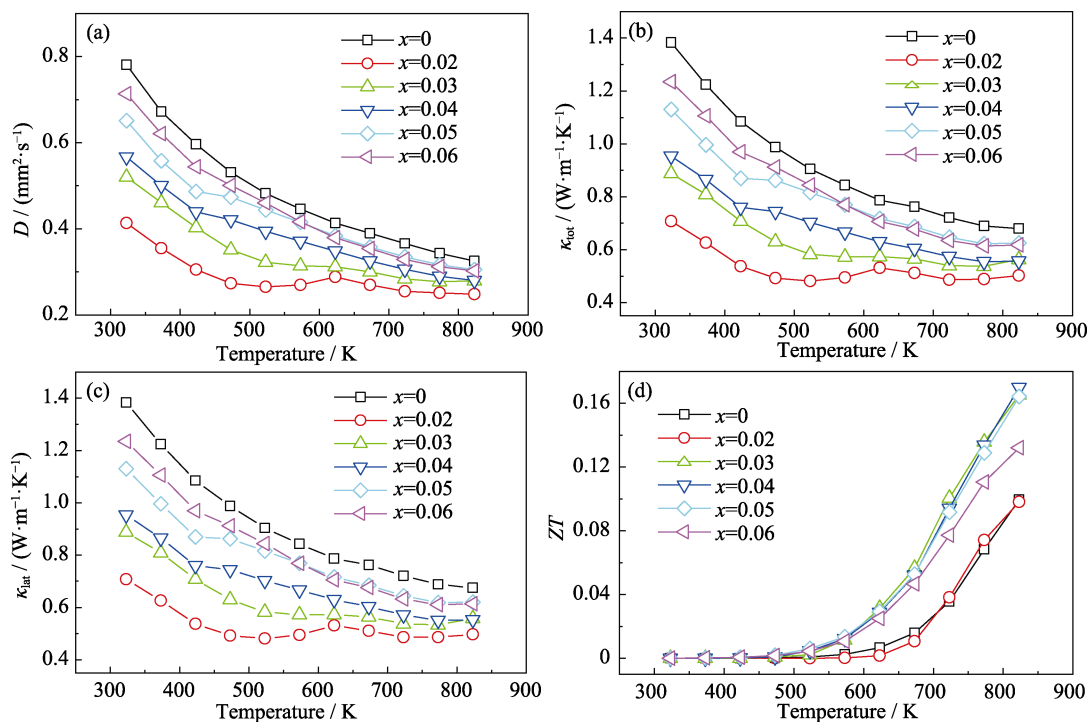


图 6 SnS_{1-x}Cl_x (x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06) 块体 (a) 热扩散系数, (b) 总热导率, (c) 晶格热导率和 (d) 热电优值随温度变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence of (a) thermal diffusivity, (b) total thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, and (d) ZT for SnS_{1-x}Cl_x (x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06)

低(823 K 时约为 $5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 晶格热导率 ($\kappa_{\text{lat}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_{\text{e}}$) 在总热导率 κ_{tot} 占主导地位。图 6(c) 给出了 SnS_{1-x}Cl_x 晶格热导率 κ_{lat} 随温度变化图。相比于 $x=0$ 样品, $x=0.02$ 样品的晶格热导率 κ_{lat} 下降, 可能是掺入 Cl⁻ 引入了点缺陷散射声子导致的; 随着 x 值的进一步增大, 晶格热导率 κ_{lat} 呈上升趋势。这可能是由晶粒尺寸逐渐增加, 导致晶界散射减少, 同时高热导率 Sn($68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ @ 273 K)^[14] 析出量增加导致的。

根据公式 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 计算 SnS_{1-x}Cl_x 的无量纲热电优值 ZT , 如图 6(d) 所示。功率因子 PF 的提高和总热导率 κ_{tot} 的降低, 使 $x=0.04$ 样品在 823 K 取得的最大 ZT 为 0.17, 比 $x=0$ ($ZT \sim 0.1$) 样品提高了 70%。

3 结论

机械合金化(MA)结合放电等离子烧结(SPS)工艺成功制备了 n 型 SnS_{1-x}Cl_x, 并得到如下结论:

1) 随着 Cl⁻ 的加入, Cl⁻ 置换 S²⁻ 提供电子, 使 SnS 由本征 p 型转变为 n 型半导体;

2) 泽贝克系数绝对值 $|a|$ 较 $x=0$ 样品增大, 功率因子 PF 提高 ($x \geq 0.03$); 同时引入点缺陷使热导率 κ_{tot} 降低 ($x \geq 0.02$), 使 $x=0.04$ 样品在 823 K 下取得的最大 ZT 为 0.17, 相比于 $x=0$ 样品 ($ZT \sim 0.1$) 提高了 70%;

3) 电子浓度在 10^{15} 量级, 远低于高性能热电材料所要求的最佳载流子浓度水平。如果能进一步提高掺杂效率, 有望实现 ZT 值的显著提升。

参考文献:

- [1] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321**(5895): 1457–1462.
- [2] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex Thermoelectric Materials. *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011: 101–110.
- [3] TAN QING, ZHAO LI-DONG, LI JING-FENG, *et al.* Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower In doped SnS. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(41): 17302–17306.
- [4] ZHOU BIN-QIANG, LI SHUAI, LI WEN, *et al.* Thermoelectric properties of SnS with Na-doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(39): 34033–34041.
- [5] WU HONG, LU XU, WANG GUO-YU, *et al.* Sodium-doped tin sulfide single crystal: a nontoxic earth-abundant material with high thermoelectric performance. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(20): 1800087–1–8.
- [6] HE WEN-KE, WANG DONG-YANG, DONG JIN-FENG, *et al.*

- Remarkable electron and phonon band structures lead to a high thermoelectric performance $ZT > 1$ in earth-abundant and eco-friendly SnS crystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(21)**: 10048–10056.
- [7] GUO RUI-QIANG, WANG XIN-JIANG, KUANG YOU-DI, *et al.* First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS. *Physical Review B*, 2015, **92(11)**: 115202–1–13.
- [8] WANG XUE, XU JING-TAO, LIU GUO-QIANG, *et al.* Optimization of thermoelectric properties in n-type SnSe doped with BiCl_3 . *Applied Physics Letters*, 2016, **108(8)**: 083902–1–5.
- [9] CHANG CHENG, TAN QING, PEI YAN-LING, *et al.* Raising thermoelectric performance of n-type SnSe via Br doping and Pb alloying. *RSC Advances*, 2016, **6(100)**: 98216–98220.
- [10] ZHANG QIAN, CHERE E K, SUN JING-YING, *et al.* Studies on thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ by iodine doping. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(12)**: 1500360–1–8.
- [11] TAN QING, LI JING-FENG. Thermoelectric properties of Sn-S bulk materials prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(6)**: 2435–2439.
- [12] SITUMORANG M, GOLDSMID H J. Anisotropy of the Seebeck coefficient in bismuth telluride. *Physica Status Solidi (b)*, 1986, **134(1)**: K83–K88.
- [13] GE ZHEN-HUA, ZHANG BO-PING, LI JING-FENG. Microstructure composite-like Bi_2S_3 polycrystals with enhanced thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(34)**: 17589–17594.
- [14] NEUBRONNER M, BODMER T, HÜBNER C, *et al.* D6 Properties of Solids and Solid materials. VDI Heat Atlas. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010: 551–614.