

Li 和 S 共掺对 Cu₂Se 热电性能的影响

何强

西南交通大学, 四川成都, 610031;

摘要: 通过共掺的方式将 Li⁺和 S²⁻引入 Cu₂Se 晶体中, 采用高温熔融的实验方法合成了一系列 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 复合样品。并对合成样品的物相、微观形貌以及热、电输运等性质进行测试和分析。实验结果表明, Li⁺和 S²⁻协同抑制 Cu⁺的迁移, 从而降低样品的热导率, 但也导致样品的电阻率上升。样品的塞贝克系数随 Li⁺含量的增加先增大后急剧减小, 最大塞贝克系数对应的 Li⁺掺杂浓度为 $x=0.02$ 。表现最好的样品是 Cu_{1.98}Li_{0.02}Se_{0.99}S_{0.01}, 其 ZT 值在 999 K 时可达到约为 2.1。

关键词: 热电材料; 高温熔融; Cu₂Se

DOI: 10.69979/3041-0673.25.10.038

引言

随着全球能源需求激增与环境问题日益严峻, 能源节约问题越来越引起大家的重视, 热电材料作为可直接实现热能与电能相互转换的功能材料, 为提升能源利用效率提供了极具潜力的解决方案。热电器件一般由一个 p 型热电材料和一个 n 型热电材料组成类似于两条“腿”的形状, 为了提升热电器件的转化效率, 其关键是提升材料的无量纲热电优值 (ZT 值), ZT 值主要由材料的电输运能力和热输运能力共同决定。ZT 值的表达式为:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k}, \text{ 其中, } S \text{ 是塞贝克系数, } \sigma \text{ 是电导率, } T \text{ 是}$$

绝对温度, k 是热导率。热导率 (k) 主要由晶格热导率 (k_l) 和载流子热导率 (k_e) 组成, 其表达式为: $k = k_l + k_e$, 可见理想的高 ZT 值热电材料具有大的塞贝克系数、高的电导率、低的热导率^[1-4]。

Cu₂Se 作为一种典型的“电子晶体-声子液体”热电材料, 同时也是一种 p 型的本征半导体, 其组成元素绿色环保且在自然界中含量丰富。它具有类液体的行为, 在大约 400 K 时晶体结构由混合相组成的 α 相转变为反萤石结构的 β 相, Cu⁺的扩散阻碍了热的横向传播, 即本身具有较低的导热性, 所以优化 Cu₂Se 的热电性能具有重要意义^[5-7]。元素掺杂作为优化热电材料极其重要的策略之一, 其可以改变材料的性质以及载流子浓度。早期的研究表明, 利用 S 元素掺杂 Cu₂Se 可以通过减少铜空位的形成降低空穴的浓度进而降低了晶格的热导率, 极大提高了热电性能, 使其在 1000 K 时 ZT 值达到了 2^[8]。之后通过向 Cu₂Se 中掺杂一定含量的 Li 元素提高了其

塞贝克系数, 同时引入的纳米孔也降低了热导率, 最后在 973 K 时使的 ZT 值达到了 2.14^[9]。相比于单独掺杂, 共掺通过不同掺杂剂的互补作用, 通过协同作用优化材料的电输运性能和热输运性能。最近, 向 Cu₂Se 掺入少量的 AgSbF₆, 通过 Ag⁺和 F⁻协同抑制 Cu⁺的迁移和电离, 使载流子的浓度得到优化, 从而在 1050 K 时 ZT 值达到 3.0^[10]。在已有的报道中, Li⁺作为轻原子掺杂剂, 通过点缺陷散射可降低晶格热导率, 而 S²⁻因强电负性可束缚 Cu⁺迁移, 通过二者协同优化有望结合两种元素单掺时的优化作用, 进一步提升 Cu₂Se 基热电材料的性能。本工作采用高温熔融的方法合成不同 Li⁺和 S²⁻共掺浓度的 Cu₂Se 样品, 系统探究 Li⁺、S²⁻共掺样品的热电性能变化规律。期望通过此研究, 明晰 Li⁺、S²⁻共掺杂优化 Cu₂Se 热电性能的协同机制, 为制备高性能的 Cu₂Se 基热电材料提供一些参考。

1 实验方法

1.1 材料的制备

将商业购买的 Cu 粉、Se 粉、Li₂S 粉按目标样品 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y ($x=0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$; $x=2y$) 中原子比对应的的摩尔数之比混合。合成纯 Cu₂Se 样品时, 初始 Cu 粉和 Se 粉按摩尔数之比为 Cu: Se=2: 1 进行混合。在氮气保护环境称取原料粉末放入碳化钨材质的球磨罐中; 为避免粉末结团影响混料的均匀性, 向球磨罐中加入适量无水酒精。密封后的球磨罐放入全方位行星球磨机中, 以 300 r/min 的转速球磨 20 小时; 然后在氮气保护环境取出粉末, 并快速放入冷冻干燥

机中干燥处理。高温熔融合成样品的实验在充氮气的管式炉中进行,将混合均匀的样品在氮气环境中装入圆柱形石墨坩锅中,随后将封口的石墨坩锅放入方形舟,再将其推至管式炉中间部位。整个加热过程先以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 4 h ,再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将温度降至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温退火 5 h ,最后关闭加热电源让样品随炉自然冷却至室温。根据表征测试的要求用线切割机将合成样品切成所需的形状和尺寸。

1.2 材料的表征与测试

采用 X 射线衍射仪对合成样品的物相组成进行分析,使用场发射扫描电子显微镜对合成样品的自由断裂面的微观形貌进行观察分析。采用热电系数测试系统对样品的塞贝克系数和电阻率进行测试。样品的热导率由激光热导仪测得。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 材料的物相与微观形貌分析

图 1 是一系列用不同浓度 Li₂S 掺杂后的 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的粉末 X 射线衍射图谱。图 1 中所有掺杂的样品经过高温熔融后,其物相都是单斜相 (PDF#27-1131), 同样含有不同比列的立方相 (PDF#88-2044), 且所有样品的杂质峰较少。从 XRD 图中可以看出,未掺杂的纯 Cu_2Se 样品虽然出现了立方相,但所占比例极少,其主要物相为单斜相。当 Li^+ 、 S^{2-} 掺入后,样品中立方相的含量相比于纯 Cu_2Se 样品偏高,但随着 Li^+ 、 S^{2-} 掺杂的浓度增加,立方相 (111) 和 (220) 晶面对应的衍射峰强度出现减弱的现象,这可能因为高掺杂浓度的 Li^+ 、 S^{2-} 会促使样品在降温过程中从立方相转变到单斜相。 Li^+ 、 S^{2-} 掺杂的样品的物相仍主要为单斜相,即使 Li^+ 、 S^{2-} 掺杂浓度的增加,单斜相 (030) 晶面、(060) 晶面以及 (012) 晶面所对应的衍射峰强度几乎不变,这说明 Li^+ 、 S^{2-} 的掺杂浓度不会诱导 CuLiSeS 样品晶粒择优取向生长。从衍射峰的位置来看,单斜相 (060) 晶面和 (012) 晶面所对应的衍射峰的位置会随 Li^+ 、 S^{2-} 掺杂浓度的增加向左偏移,即对应的衍射角减小。结合 X 射线衍射的原理 ($2d\sin\theta = n\lambda$), 可知 Li^+ 、 S^{2-} 进入了 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的晶格中并增大了晶面间距。

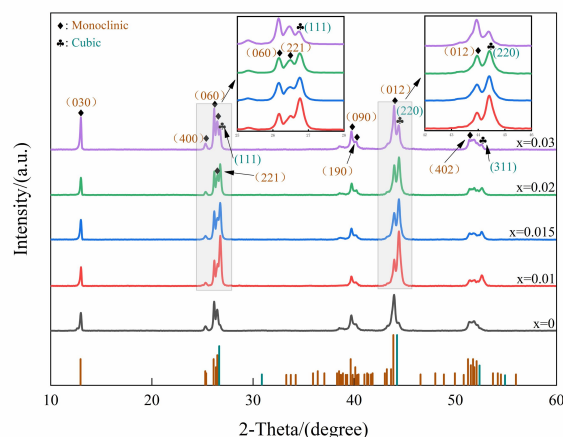


图 1 高温熔融合成的不同 Li₂S 掺杂浓度的

$\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的 XRD 图谱

图 2 是 Li₂S 掺杂浓度为 $x=0.02$ 样品的 SEM 图像。晶粒最大的是 Li₂S 掺杂浓度为 $x=0.03$ 的 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品,晶粒尺寸为 $90\text{ }\mu\text{m}$,且随着掺杂浓度的增加,晶粒的尺寸越来越大。可知,更多 Li^+ 、 S^{2-} 的掺入会促使晶粒在烧结过程中长的更大。同时,SEM 图像也显示了样品出现了晶粒间的裂隙,其中 Li₂S 掺杂浓度为 $x=0.02$ 的 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品中的裂隙最为明显。掺杂浓度的增加促使晶粒长的更大的同时,也致使了裂隙增多,裂隙对样品热电性能有明显的恶化作用。此外,相比于纯 Cu_2Se 样品, $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的晶界数目都有减少,且随着掺杂浓度的含量增加,晶界数目也随之减少。

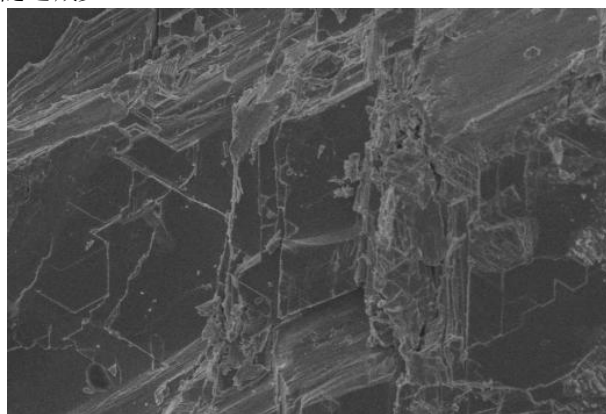


图 2 Li₂S 掺杂浓度为 $x=0.02$ 的 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的 SEM 图像

2.2 常压下 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 材料的热电性能

图 3 是采用高温熔融的方法合成不同 Li₂S 掺杂浓度的样品的热、电性能测试结果。图 3 (a) 是 $\text{Cu}_2\text{-xLi}_x\text{Se}_{1\text{-y}}\text{Sy}$ 样品的电阻率随温度变化的曲线,所有样品的电阻率开始都随温度的升高而升高,大约在 400 K 时电

阻率会突然降低,这是因为 Cu₂Se 的结构从单斜相转变为立方相,相变的温度会随 Cu₂Se 中铜缺失的量而变化。立方相的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的电阻率会随温度升高继续增加,属于典型的类金属特征。掺杂后的样品的电阻率几乎都比纯 Cu₂Se 样品高,这与已报道的单独掺杂 Li⁺、S²⁻的结果一致。其中掺杂浓度为 $x=0.02$ 的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的电阻率整体处于最高,其最低为 25 $\mu\Omega\text{m}$ 左右,最高为 90 $\mu\Omega\text{m}$,而纯 Cu₂Se 样品的电阻率最低约为 12 $\mu\Omega\text{m}$,最高约为 41 $\mu\Omega\text{m}$ 。这可能是 Li⁺的掺入引起了更多的晶格缺陷,进而增强了离子散射,使得电阻率增大。同时, S 的原子半径小于 Se,二者中 S 与 Cu 形成的键能更大, S 的掺杂进一步束缚了 Cu⁺的移动,减少了空穴的形成, S²⁻和 Li⁺协同降低了 Cu₂Se 载流子浓度和迁移率。但与已报道的 S²⁻单独掺杂相比,现掺入的 S²⁻的浓度较小,后续进一步探究高浓度的 S²⁻掺杂对 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热、电性能的影响。此外,当掺杂浓度 $x \leq 0.02$ 时, Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的整体电阻率会随着 Li⁺和 S²⁻的含量增加依次上升,结合微观形貌分析,除了 S²⁻和 Li⁺的掺杂浓度增加会加强前述 Li⁺和 S²⁻的作用外,逐渐增多的晶粒间的裂隙也会进一步加强对载流子的散射,从而抑制了材料的电运输能力。从图中可以看到 Li⁺和 S²⁻的掺杂浓度继续增加时 ($x=0.03$), Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的整体电阻率急剧下降,在 430 K-900 K 范围内低于纯 Cu₂Se 样品,但在更高温度范围内,该掺杂浓度的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的电阻率会远高于纯 Cu₂Se 样品,最大可达 60 $\mu\Omega\text{m}$ 左右。掺杂浓度为 $x=0.03$ 的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的晶界数目最少,晶界数目的减少可能

导致了其电阻率下降,更明确的原因还需进一步的实验和分析确认。

虽然在一定浓度 ($x \leq 0.02$) Li⁺和 S²⁻的掺杂下, Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的电阻率逐渐增大,但其塞贝克系数取得了更明显的提升。与电阻率呈现的情况一样,掺杂浓度为 $x=0.02$ 的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的塞贝克系数也是最高,接近于纯 Cu₂Se 样品的 1.5 倍。载流子的有效质量增加会增大塞贝克系数,而散射因子的增加会减小塞贝克系数。当 Li⁺掺杂引起更大的带隙时,载流子的有效质量通常会增加, Li⁺掺杂引起的晶格缺陷也会增强载流子散射因子,所以塞贝克系数随着 Li⁺含量的增加而增加。此外,掺杂浓度为 $x=0.03$ 的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的塞贝克系数也出现了降低的情况,这也与晶界数目减少导致的散射因子减小有关。

图 3 (b) 是 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热导率依赖温度的特性曲线。从图中我们可以看到未掺杂的 Cu₂Se 的热导率也比较低,热导率的范围为 0.82-0.92 W·m⁻¹·K⁻¹,这是 Cu₂Se 中 Cu⁺的类液体行为导致的结果。Li⁺和 S²⁻的掺入会进一步降低 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热导率,所有 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热导率都低于纯 Cu₂Se 样品,这与 Li⁺和 S²⁻单独掺杂引起热导率变化的结果一致。且掺杂含量的增加会使样品的热导率降得更低,掺杂浓度最高 ($x=0.03$) 的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热导率在 1000 K 左右达到 0.59 W·m⁻¹·K⁻¹。结合微观形貌分析结果,逐渐增多的晶粒间的裂隙是导致晶格热导率降低的主要原因。除此之外, Li⁺和 Cu⁺的相对原子质量差较大, Li⁺掺杂含量越大,点缺陷导致的声子散射更剧烈,晶格热导率也随之降低。

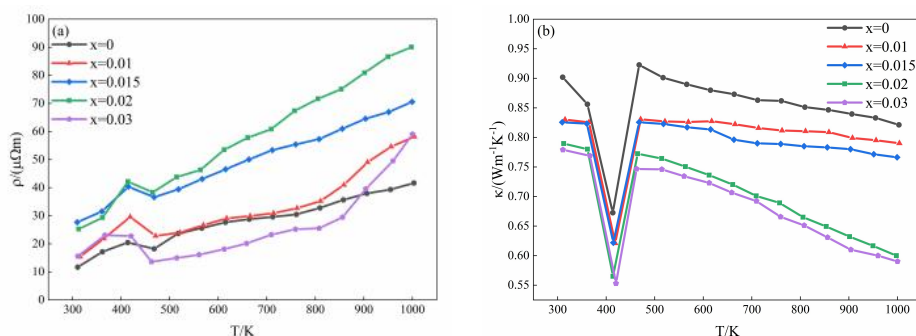


图 3 高温熔融合成不同 Li₂S 掺杂浓度的 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的热、电性能测试结果: (a) 电阻率, (b) 热导率

通过计算得到所有合成样品的 ZT 值。Li₂S 的掺杂使所有 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品的 ZT 值都有不同程度上

的提升。Li₂S 的掺杂使 Cu_{2-x}Li_xSe_{1-y}S_y 样品获得高塞贝克系数和低热导率的同时,介观尺度的缺陷也显著增

加了电阻率,最后在电运输和热运输之中取得平衡,当掺杂浓度为 $x=0.02$ 时, $\text{Cu}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Se}_{0.99}\text{S}_{0.01}$ 样品最终在 999K 时取得了最大值约为 2.1,相比于未掺杂的 Cu_2Se , ZT 值提升了接近一倍,接近于水热合成的 Li^+ 单独掺杂的 ZT 值 ($\text{ZT}=2.14$) 结果。

3 结论

以 Cu 粉、Se 粉、S 粉以及 Li_2S 为原料,采用高温熔融的方法制备了 Li^+ 和 S²⁻ 共掺的 $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$ 样品。探究了不同浓度的 Li^+ 和 S²⁻ 掺杂对常压下合成的 $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$ 样品热电性能的影响。结果表明 Li^+ 和 S²⁻ 共掺杂未显著改变材料主相结构,以单斜相为主,但随 Li^+ 和 S²⁻ 的掺杂浓度增加,晶面间距增大,晶粒尺寸从 30 μm 增至 90 μm ,同时晶界减少且裂隙增多。当掺杂浓度为 $x=0.02$ 时, $\text{Cu}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Se}_{0.99}\text{S}_{0.01}$ 材料综合性能最优, Li^+ 缺陷散射与 S²⁻ 束缚 Cu^+ 迁移致使电阻率升高至 90 $\mu\Omega\text{m}$,随 Li^+ 掺杂导致载流子有效质量增加,塞贝克系数提升至纯 Cu_2Se 的 1.5 倍,裂隙与点缺陷协同散射使热导率降至 0.63 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,最终 ZT 值在 999 K 时达 2.1,较未掺杂样品提升近一倍。

参考文献

[1] 朱文,杨君友,崔昆,等. 热电材料在发电和制冷方面的应用前景及研究进展[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 585-588.

[2] 沈强,涂溶,张联盟. 热电材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 1998, 17(4):5.

[3] 刘宏,王继扬. 半导体热电材料研究进展[J]. 功能材料, 2000, 31(2):3.

[4] 常诚,赵立东. 缺陷赋予 Bi_2Te_3 晶体热电材料优异的室温塑性[J]. 科学通报, 2025(Z1).

[5] 杨亮亮,秦源浩,魏江涛,等. 硒化亚铜薄膜热电性能研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(7):14.

[6] 陈继虎,路亚妮. 粉体还原对硒化亚铜热电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(8):1464-1470.

[7] 李林,洪爱俊,朱海霞,等. 碲取代硒对硒化亚铜热电性能的影响[C]//中国物理学会 2013 年秋季学术会议. 2013.

[8] Zhao K., Blichfeld A. B., Chen H., et al. Enhanced Thermoelectric Performance through Tuning Bonding Energy in $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ Liquid-like Materials [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(15): 6367-6377.

[9] Hu Q. J., Zhu Z., Zhang Y. W., et al. Remarkably high thermoelectric performance of $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{Se}$ bulks with nanopores [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(46): 23417-23424.

[10] Hu H. H., Ju Y. W., et al. Highly stabilized and efficient thermoelectric copper selenide [J]. Nature Materials, 2024, 23: 527-534.