DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2136

Cu 掺杂 SnSe 晶体生长及热电性能研究

金　敏[1,2]

(1. 上海电机学院 材料学院,上海 201306;2. 山东大学 晶体材料国家重点实验室,山东 济南 250100)

摘　要:利用坩埚下降法成功制备了具有标准 *Pnma* 空间群结构的 Cu 掺杂 SnSe 晶体,其尺寸为 ϕ18 mm×55 mm,Cu 元素在晶体中均匀分布。该晶体为 P 型半导体材料,电导率在 600 K 附近具有最低值 4.53 S·cm^{-1},载流子浓度在 830 K 下达到 1.69 cm×1 019 cm,Seebeck 系数最大值为739.5 μV·K^{-1},出现在 500 K 附近。功率因子 *PF* 随温度升高始终增加,830 K 下为 4.80 μW·cm^{-1}·K^{-2}。热电性能 *ZT* 在 800 K 附近达到最高值 0.83,说明该晶体是一种潜在的中温区热电材料。

关键词:SnSe 晶体;Cu 掺杂;坩埚下降法;热电性能

中图分类号:O78　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)01-0049-05

Growth of Cu–doped SnSe Crystal and its Thermoelectric Properties

JIN Min[1,2]

(1. College of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China; 2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The Cu-doped SnSe crystal with a standard *Pnma* space group structure was successfully prepared by the Bridgman method, with a size of approximately ϕ18 mm×55 mm and an even distribution of Cu element in the crystal. The crystal is a P-type semiconductor material, with a minimum conductivity of 4.53 S·cm^{-1} near 600 K and a carrier concentration of 1.69 cm×1 019 cm at 830 K. The maximum Seebeck coefficient is 739.5 μV·K^{-1}, appearing near 500 K. The power factor *PF* always increases with increasing temperature, and the value is 4.80 μW·cm^{-1}·K^{-2} at 830 K. The thermoelectric performance *ZT* reaches the highest value of 0.83 near 800 K, indicating that it is a promising thermoelectric material at medium temperature.

Key words: SnSe crystal; Cu-doped; Bridgman method; thermoelectric properties

随着经济和社会不断发展,人类社会对能源的需求与消耗不断增加,导致化石燃料日渐枯竭,这引起了世界各国极大的重视。研究表明,燃料燃烧过程中超过 60%的能量以废热的形式被浪费,因此发展各种新型能源技术迫在眉睫,如太阳能、生物质能、地热能、风能、水能等,其中热电转换在新能源领域中是一大研究热点[1]。热电材料是一种依靠固体内部载流子和声子的输运实现热能和电能直接相互转换的功能材料,利用其制成的器件具有体积小、寿命长、可靠性高、无噪音等优点,现今在国计民生及军事上已有广泛应用[2]。热电材料的性能通常用无量纲优值 *ZT* 来衡量,$ZT=S^2\sigma T/k_{tot}$,其中 *S* 为 Seebeck 系数,*T* 为绝对温度,σ 为导电率,k_{tot} 为热导率[3]。目前在商业上得以成熟应用的热电材料主要有 Bi_2Te_3、PbTe、SiGe 3 种,其中又以 Bi_2Te_3 的使用量最大。然而,这些材料具有成本较高和毒性等缺点,导致其发展前景受到越来越大的挑战[4]。因此,开发高性能、低成本且环境友好的热电材料成为该领域未来的重点研究方向。

近年来,人们发现了一种廉价绿色型Ⅳ-Ⅵ族 SnSe 化合物半导体材料展现出优异的热电性能,在国际上引发研究热潮[5]。如 Ibrahim 等[6]报道 SnSe 多晶的最大 *ZT* 值为 0.5;Chen 等[7]通过 Ag 掺杂获得了 0.6 的 *ZT* 值;Peng 等[8]在 SnSe 中引入 S 得到的 *ZT* 值为 0.8。而在 SnSe 晶体方面,取得的研究进展则更令人瞩目,人们通过各种形式的掺杂调控(如

收稿日期:2022-05-06

基金项目:国家自然科学基金(52272006);上海市教委曙光计划项目(沪教科委[2021]25 号);山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题(KF2004);上海市东方学者

作者简介:金　敏,1982 年生,博士,教授.研究方向:人工晶体.电话:02138223822, Email: jmaish@aliyun.com

引用格式:金敏.Cu 掺杂 SnSe 晶体生长及热电性能研究[J].铸造技术,2023,44(1):49-53.

JIN M. Growth of Cu-doped SnSe crystal and its thermoelectric properties[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 49-53.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Ag、Na、Cl、I等)实现了更优异的热电性能[9]。这主要得益于SnSe晶体具有典型的层状结构,层内方向电输运性能良好,且该材料还具有非常低的热导率,综合之后能获得更高的*ZT*值[10]。基于此,本工作将利用坩埚下降法技术尝试生长一种Cu掺杂SnSe晶体,并将其与前人制备的多晶材料热电性能进行比较研究。

1 实验材料与方法

晶体生长前需首先完成原料合成。实验以纯度为99.99%的Sn、Se和Cu颗粒为起始料,按Sn:Se:Cu=0.98:1.00:0.02的摩尔比进行配料,总质量约68.15 g。将其装入内径为16 mm的石英管中,抽真空至压强小于10^{-2} Pa后,用氢氧火焰进行密封。在其外部使用内径为25 mm的外石英管进行真空封装,以避免合成过程中出现石英管破裂造成原料氧化。之后放入温度为960 ℃的摇摆炉中,化料10 min后,摇摆系统以10 r/min工作30 min,确保各组元充分反应并促进Cu元素掺杂,有利于Cu在材料中均匀分布。最后炉体自然冷却至室温,得到多晶原料。将多晶原料从石英管中取出,敲取一部分做结构分析,剩余部分再次真空密封于内径18 mm和25 mm的双层石英坩埚内。SnSe晶体生长在自制的坩埚下降炉中进行,晶体炉自上而下分为3个温区,原料在高温区熔化,晶体在~30 ℃/cm的温度梯度区生长,低温区则主要对晶体进行退火,图1(a~b)分别是坩埚下降法生长$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$晶体的原理图及炉内温场分布曲线。SnSe熔点为880 ℃,为使原料充分熔化但不出现过热,本实验中炉温设计为880 ℃。待原料在高温区熔化并保温8 h后,下降机构以2.0 mm/h的速度带动坩埚移动逐步实现晶体生长,直至熔体凝固完成。晶体在600~800 ℃低温区退火12 h后,关闭炉体,自然冷却取出晶体。表1对$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$原料合成及晶体生长的主要工艺参数进行了总结。

对获得的$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$晶体质量及性能进行系统研究,通过阿基米德原理法测试晶体密度,采用X衍射技术(Bruker D8, Germany)确定晶体结构及结晶取向,利用SEM扫描电镜和EDS能谱仪(Oxford Instruments, Britain)分析晶体形貌与成分。利用金刚石线切割机加工出8.0 mm×8.0 mm×1.0 mm的晶片用于电输运性能测试(ULVAC-RIKO ZEM-3),获得电阻率、Seebeck系数及功率因子等参数。

2 实验结果及讨论

图2(a)为从摇摆炉中取出的原料合成石英管,可见内层石英坩埚破裂严重,这主要与SnSe复杂的热膨胀性密切相关。Li等[11]发现SnSe的晶格常数*a*和*b*具有正膨胀特征,而*c*却呈现出负膨胀效应,其值从850 K降低至300 K时将增大3.37%。本团队曾实测了SnSe晶体的热膨胀数值,当温度从850 K降至室温时,*a*和*b*方向分别缩短了2.4%和1.7%,而*c*方向则延长了1.0%[12]。即,SnSe沿*c*方向的负膨胀效应是导致石英坩埚受到强烈挤压而破碎的根本原因。如图2(b)所示,由于外层石英坩埚的保护,SnSe原料并未氧化,呈现出明亮的金属光泽。图2(c)是合成料的粉末XRD图,可见各衍射峰与标准的PDF#48-1224卡片吻合非常好,说明成功合成了SnSe多晶料。值得注意的是,标准卡片中(111)峰为最强峰,但实际粉末XRD图谱中则是(400)为最强峰,这主要是因为SnSe在研磨过程中容易沿(100)面解离,导致粉末(100)面反射了更多X射线,这一现象在其他文献报道的SnSe中也常出现[13]。

图3(a)是利用坩埚下降法生长的原生态Cu掺杂SnSe晶体,尺寸约为ϕ18 mm×55 mm。从宏观形

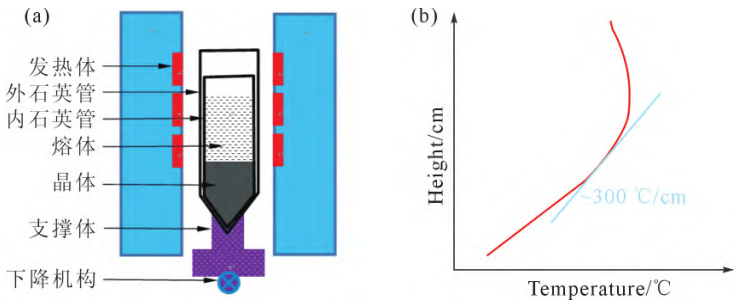


图1 坩埚下降法生长$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$晶体:(a)原理图,(b)炉内温场分布

Fig.1 $Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$ crystal growth by the Bridgman method: (a) schematic diagram, (b) temperature profile of the furnace

表1 $Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$原料合成及晶体生长主要工艺参数

Tab.1 The parameters for $Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$ polycrystal synthesis and crystal growth

$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$原料合成				$Sn_{0.98}SeCu_{0.02}$晶体生长			
合成装置	炉温	摇摆速度	摇摆时间	生长装置	炉温	温度梯度	下降速度
摇摆炉	960 ℃	10 r/min	30 min	坩埚下降炉	880 ℃	30 ℃/cm	2.0 mm/h

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

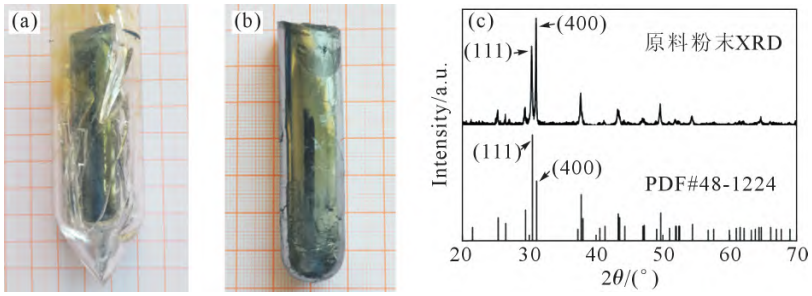


图 2　原料合成石英管、SnSe 合成料及其粉末 XRD 图谱:(a) 从摇摆炉中取出的原料合成石英管,(b) 具有金属光泽的 SnSe 合成料,(c) 粉末 XRD 图谱

Fig.2　The quartz ampoule for raw material synthesis, the synthesized SnSe polycrystal and its powder XRD diagram: (a) the quartz ampoule for raw material synthesis taken out from the rocking furnace, (b) the synthesized SnSe polycrystal with metallic luster, (c) the powder XRD diagram

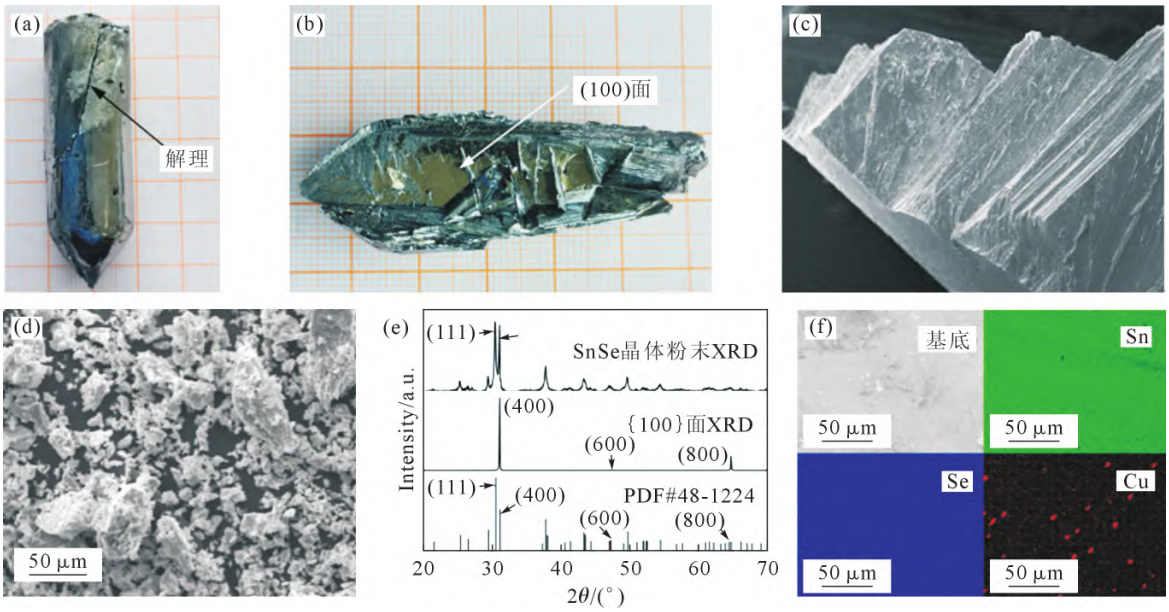


图 3　坩埚下降法生长的原生态 Cu 掺杂 SnSe 晶体:(a) 宏观形貌,(b) 晶体剥离后的显露面形貌,(c) 晶体 SEM 图,(d)晶体粉末 SEM 图,(e) {100}面和晶体粉末 XRD 图谱,(f) EDS 成分分析图谱

Fig.3　As-grown Cu-doped SnSe crystal by the Bridgman method: (a) macrostructure, (b) exposed surface morphology of the crystal after peeling, (c) SEM image of the crystal, (d) SEM image of the powder, (e) XRD diagrams of the powder and {100} plane, (f) EDS mapping of the crystal

貌上看,该晶体发生了明显解理,这和上述 SnSe 因负膨胀效应与石英发生挤压是相同原理。图 3(b)为晶体剥离之后的显露面形貌,可见该晶体可分为多个区域,这主要是溶液自发成核形成了多个晶核的缘故。SnSe 属正交晶系,(100)平面内 Sn-Se 键合较强,但垂直(100)面方向的 Sn-Se 作用力却非常弱,因此其解理面通常为(100)面,图 3(b)中能明显观察到大面积光滑如镜的(100)解理面。图 3(c)是 Cu 掺杂 SnSe 晶体的 SEM 图,层状台阶更加清晰。将晶体进一步磨成粉,这种层状结构也依然得以保留,如图 3(d)所示。XRD 测试显示解理面中仅出现了(400)/(600)/(800)衍射峰,验证了解理面为标准的(100)晶面,粉末 XRD 结果说明晶体仍具有标准的 *pnma* 空间群结构,如图 3(e)所示。与图 2(c)不同的是,由晶体制成的粉末 XRD 图谱中(111)峰强于(400)峰,这与标准 PDF#48-1224 卡片相对应,这一结果说明粉末形态对主要特征峰强度能构成直接影响。Cu 掺杂 SnSe 晶体的 *a*/*b*/*c* 晶格常数计算分别为 11.496 Å,4.153 Å 和 4.441 Å。图 3(f)是晶体的 EDS 成分分析图,可见 Sn 和 Se 2 种主体元素分布均匀,而 Cu 作为微量掺杂物,在材料中呈现较为明显的偏聚现象。

图 4(a)是电导率 σ 与温度的关系图,σ 的变化趋势可以分为 2 个阶段:①在室温至 ~600 K 范围内,σ 值从 42.1 S·cm^{-1} 下降到 4.53 S·cm^{-1},在这一阶段,Cu 掺杂 SnSe 晶体展现出金属导电特征,随温度升高,载流子的能量增大,无规则运动加剧,影响了定向移动,所以导电能力降低了;②在 600 K 温度以上,σ 值随温度升高迅速变大,在 830 K 时达到 48.1 S·cm^{-1},这一阶段晶体则体现出了半导体特征,温度升高激发出了大量本征载流子,其对电导率的影响远远超过了无规则运动的影响,因而导电能力

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

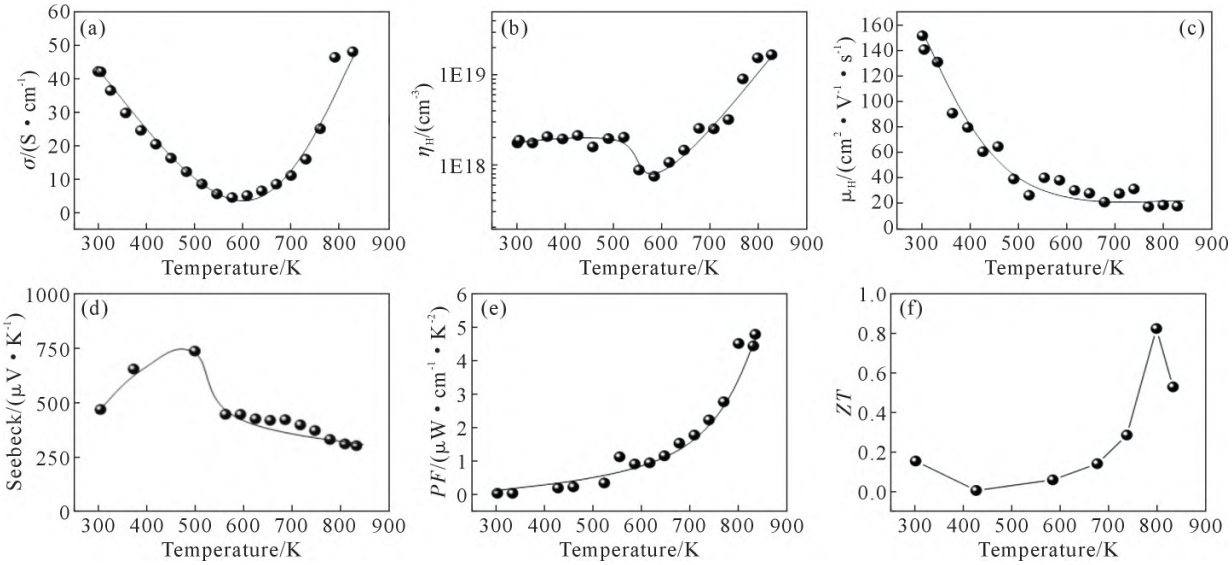


图 4 Cu 掺杂 SnSe 晶体热电性能与温度的关系:(a) **电导率**,(b) **载流子浓度**,(c) **迁移率**,(d) Seebeck **系数**,(e) **功率因子** *PF*, (f) **热电优值** *ZT*

Fig.4 Temperature dependence of thermoelectric properties of Cu-doped SnSe crystal: (a) electrical conductivity, (b) carrier concentration, (c) mobility, (d) Seebeck coefficient, (e) power factor *PF*, (f) figure of merit *ZT*

得到增强。这两个阶段的划分从载流子浓度和迁移率与温度的变化曲线上能得到进一步理解，如图 4(b~c)所示。在室温到 ~600 K 温度范围内，Cu 掺杂 SnSe 的载流子浓度约为 5 cm×1 018 cm，而对比文献结果发现非掺杂纯相 SnSe 的室温载流子浓度约为 5 cm×1 017 cm[14]，可见 Cu 掺杂 SnSe 的载流子浓度相比于本征材料提高了一个数量级，表明 Cu 元素是非常有效的掺杂剂，是导致 SnSe 实现高载流子浓度的主要来源。当温度超过 600 K 时，载流子浓度急剧升高，在 830 K 下达到 1.69 cm×1 019 cm，这一阶段进入了半导体本征激发区，从而产生了大量本征载流子。需指出的是，在 500~600 K 温度范围内，载流子浓度出现了一定程度下降，这主要因为少数载流子同时也被激发出来了，与多数载流子发生了部分复合。

对于迁移率，在第一阶段，本征激发还不十分明显，载流子浓度变化不大，晶格振动散射是主要矛盾，迁移率随温度升高而降低，在第二阶段，大量本征载流子产生，温度越高，载流子热运动的平均速度越大，互相之间散射便越强，迁移率进一步降低。故整体来看，迁移率随温度上升始终处于下降趋势，其值从 151.7 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 降低至 17.9 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。图 4(d)是 Cu 掺杂 SnSe 晶体的 Seebeck 系数，它在整个测试温度范围内均为正数，说明该晶体呈 P 型导电，最大值在 500 K 附近为 739.5 $\mu V \cdot K^{-1}$。依据电导率和 Seebeck 系数，可得到功率因子 *PF* 与温度的关系，如图 4(e)。*PF* 随温度升高始终增加，室温下为 0.03 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$，830 K 下为 4.80 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$。

热性能方面，由于 Cu 掺杂 SnSe 晶体非常容易解理破裂，难以加工出完整垂直(100)面的样品进行热导率测试。为了对其热电性能进行评估，本工作参考了前期非掺 SnSe 晶体的热导率[10]。需指出的是，本实验在晶体中观察到了 Cu 掺杂第二相(图 3(f))，它们能起到散射声子的作用，理论上该晶体将具有比非掺 SnSe 晶体更优异的热导率，因此这里对 Cu 掺杂 SnSe 晶体热电优值 *ZT* 的计算是十分保守的。图 4(f)是 *ZT* 与温度的关系，可见 *ZT* 在 800 K 附近达到最高值 0.83，高于 Jiang 等[15]报道 $Sn_{0.98}Cu_{0.02}Se$ 陶瓷的最大 *ZT*(~0.66)。该结果一方面说明 Cu 掺杂 SnSe 晶体是一个潜在的中温区热电材料，另一方面说明晶体材料在实现高热电性能方面相对更有优势。

3 结论

(1)利用坩埚下降法成功制备出了尺寸为 ϕ18 mm×55 mm 的 Cu 掺杂 SnSe 晶体，其具有标准的 *pnma* 空间群结构，Cu 元素在 SnSe 晶体中均匀分布，晶体易沿(100)面解理。

(2)Cu 掺杂 SnSe 晶体的电导率随温度变化先下降后上升，分别展现出金属导电和半导体导电 2种特征，在 600 K 附近电导率处于最低值 4.53 $S \cdot cm^{-1}$。室温下晶体的载流子浓度为 1 018 cm^{-3} 量级，830 K 下达到 1.69 cm×1 019 cm。该晶体为 P 型半导体，Seebeck 系数最大值 ~739.5 $\mu V \cdot K^{-1}$ 出现在 500 K 附近。*PF* 随温度升高始终增加，室温下为 0.03 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$，830 K 下为 4.80 $\mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$。

(3)Cu 掺杂 SnSe 晶体是一个潜在的中温区热

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电材料，*ZT* 值在 800 K 附近达到最高值 0.83。

参考文献：

[1] ROWE D M, POLLOCK D D, STOCKHOLM J G, et al. CRC handbook of thermoelectrics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995.

[2] HEREMANS J P, DRESSELHAUS M S, BELL L E, et al. When thermoelectrics reached the nanoscale[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8: 471-473.

[3] PETERS M J, MCNEIL L E. High-pressure Mössbauer study of SnSe[J]. Physical Review B, 1990, 41(9): 5893-5897.

[4] CHATTOPADHYAY T, PANNETIER J, VON SCHNERING H G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1986, 47(9): 879-885.

[5] ZHAO L D, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 251-268.

[6] IBRAHIM D, VANEY J B, SASSI S, et al. Reinvestigation of the thermal properties of single-crystalline SnSe[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(3): 032103.

[7] PENG K L, LU X, ZHAN H, et al. Broad temperature plateau for high ZTs in heavily doped p-type SnSe single crystals [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2): 454-460.

[8] CHEN C L, WANG H, CHEN Y Y, et al. Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 11171-11176.

[9] CHEN Z G, SHI X L, ZHAO L D, et al. High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge[J]. Progress in Materials Science, 2018, 97: 283-346.

[10] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature, 2014, 508: 373-377.

[11] LI C W, HONG J, MAY A F, et al. Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe[J]. Nature Physics, 2015, 11: 1063-1069.

[12] JIN M, TANG Z Q, ZHANG R L, et al. Growth of large size SnSe crystal via directional solidification and evaluation of its properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153869.

[13] JIN M, SHAO H Z, HU H Y, et al. Single crystal growth of $Sn_{0.97}Ag_{0.03}Se$ by a novel horizontal Bridgman method and its thermoelectric properties [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 460: 112-116.

[14] JIN M, CHEN Z W, TAN X J, et al. Charge transport in thermoelectric SnSe single crystals[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(3): 689-694.

[15] LI J R, XU J T, WANG H X, et al. Enhanced thermoelectric performance in p-type polycrystalline SnSe by Cu doping[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 18727-18732.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net