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 $\phi$ 18 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<sup>-1</sup>,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  $\mu$ V·K<sup>-1</sup>,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  $\mu$ W·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>。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。

### Growth of Cu-doped SnSe Crystal and its Thermoelectric Properties

### JIN Min<sup>1,2</sup>

(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  $\phi 18 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$  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<sup>-1</sup> near 600 K and a carrier concentration of 1.69 cm×1 019 cm at 830 K. The maximum Seebeck coefficient is 739.5  $\mu$ V·K<sup>-1</sup>, appearing near 500 K. The power factor *PF* always increases with increasing temperature, and the value is 4.80  $\mu$ W·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup> 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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, $\sigma$  为导电率, $k_{tot}$  为 热导率<sup>[3]</sup>。目前在商业上得以成熟应用的热电材料 主要有 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、PbTe、SiGe 3 种,其中又以 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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<sup>[4]</sup>。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 - 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<sup>[5]</sup>。如 Ibrahim 等<sup>[6]</sup>报道 SnSe 多 晶的最大 ZT 值为 0.5;Chen 等<sup>[7]</sup>通过 Ag 掺杂获得 了 0.6 的 ZT 值;Peng 等<sup>[8]</sup>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.

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

Ag、Na、Cl、I等)实现了更优异的热电性能<sup>(9)</sup>。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<sup>[10]</sup>。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<sup>-2</sup> 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<sub>098</sub>SeCu<sub>002</sub> 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 8h 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<sub>0.98</sub>SeCu<sub>0.02</sub> 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<sub>0.98</sub>SeCu<sub>0.02</sub> 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<sup>[11]</sup>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%<sup>[12]</sup>。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<sup>[13]</sup>。

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  $\phi$ 18 mm×55 mm。从宏观形



图 1 坩埚下降法生长 Sn<sub>0.98</sub>SeCu<sub>0.02</sub> 晶体:(a) 原理图,(b) 炉内温场分布 Fig.1 Sn<sub>0.98</sub>SeCu<sub>0.02</sub> crystal growth by the Bridgman method: (a) schematic diagram, (b) temperature profile of the furnace 表 1 Sn<sub>0.98</sub>SeCu<sub>0.02</sub> 原料合成及晶体生长主要工艺参数

Tab.1 The parameters for Sn <sub>0.98</sub> SeCu <sub>0.02</sub> polycrystal synthesis and crystal grow
---

Sn098SeCu002 原料合成				Sn0988eCu002 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 °C	10 r/min	30 min	坩埚下降炉	880 °C	30 °C/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  $\sigma$  与温度的关系图, $\sigma$  的变化 趋势可以分为 2 个阶段:①在室温至 ~600 K 范围 内, $\sigma$  值从 42.1 S·cm<sup>-1</sup>下降到 4.53 S·cm<sup>-1</sup>,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, $\sigma$  值随温度升高迅速变大,在 830 K 时达到 48.1 S·cm<sup>-1</sup>,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

• 51 •



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<sup>[14]</sup>,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<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>降低至 17.9 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>。 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·K<sup>-1</sup>。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·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>。 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<sup>[10]</sup>。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<sup>[15]</sup>报道 Sn<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>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 $\phi$ 18 mmx 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·cm<sup>-1</sup>。室 温下晶体的载流子浓度为 1 018 cm<sup>-3</sup> 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·K<sup>-1</sup>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·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>, 830 K 下为 4.80  $\mu$ W·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>。

(3)Cu 掺杂 SnSe 晶体是一个潜在的中温区热

#### 电材料,ZT 值在 800 K 附近达到最高值 0.83。

#### 参考文献:

- 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 proper-

ties 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<sub>0.97</sub>Ag<sub>0.05</sub>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.