

碘化铜硫掺杂($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$)体系的高温高压电学性能研究

王艳奎, 刘择善, 李明泽, 安顺利, 王圣元, 王丽娟, 王方标*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2025年4月5日; 录用日期: 2025年5月7日; 发布日期: 2025年5月21日

摘要

本研究通过高温高压法(2.0 GPa, 300°C)合成了硫掺杂碘化铜($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$, $x = 0.0\sim 0.1$)材料, 系统探究了硫掺杂对其电学性能的影响。采用X射线衍射(XRD)分析表明, 硫掺杂导致晶格膨胀(低掺杂)或形成固溶体结构(高掺杂)。电学性能测试显示, 当硫掺杂摩尔比为0.025时, 样品表现出最优异的综合性能: 电导率显著提升(达最高值 $1.25 \times 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), 功率因子(PF)达到最大值 $4.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相较于未掺杂样品提升近3倍。进一步分析表明, 适量硫掺杂通过引入空穴机制增强了p型半导体特性, 而过量掺杂($x > 0.050$)则因载流子散射加剧导致性能下降。本研究揭示了硫掺杂对碘化铜电学性能的调控规律, 为优化其热电应用提供了实验依据。

关键词

碘化铜, 硫掺杂, 高温高压合成, 电导率, 塞贝克系数, 功率因子

Study on the High-Temperature and High-Pressure Electrical Properties of Copper Iodide with Sulfur Doping ($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$) System

Yankui Wang, Zeshan Liu, Mingze Li, Shunli An, Shengyuan Wang, Lijuan Wang, Fangbiao Wang*

School of Physics and Electrical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: Apr. 5th, 2025; accepted: May 7th, 2025; published: May 21th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 王艳奎, 刘择善, 李明泽, 安顺利, 王圣元, 王丽娟, 王方标. 碘化铜硫掺杂($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$)体系的高温高压电学性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 958-965. DOI: 10.12677/ms.2025.155100

Abstract

In this study, sulfur-doped copper iodide ($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$, $x = 0.0\sim 0.1$) materials were synthesized by high-temperature and high-pressure method (2.0 GPa, 300°C), and the influence of sulfur doping on their electrical properties was systematically investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that sulfur doping led to lattice expansion (low doping) or the formation of a solid solution structure (high doping). Electrical property tests showed that when the sulfur doping molar ratio was 0.025, the sample exhibited the most excellent comprehensive performance: the electrical conductivity significantly increased (reaching the maximum value of $1.25 \times 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), and the power factor (PF) reached the maximum value of $4.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, nearly three times higher than that of the undoped sample. Further analysis indicated that moderate sulfur doping enhanced the p-type semiconductor characteristics by introducing a hole mechanism, while excessive doping ($x > 0.050$) led to performance degradation due to increased carrier scattering. This study revealed the regulation law of sulfur doping on the electrical properties of copper iodide and provided experimental basis for optimizing its thermoelectric applications.

Keywords

Copper Iodide, Sulfur Doping, Synthesis Under High Temperature and High Pressure, Electrical Conductivity, Seebeck Coefficient, Power Factor

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碘化铜(CuI)是一种无机化合物,由无毒、自然界中储备丰富的元素组成的环境友好型材料。铜是更容易获得的金属单质,而且较为廉价;碘是存在于海洋水域中的最重要的生命必需元素之一,日常生活中能够应用于生物功能的维持。碘化铜最早在 19 世纪到 20 世纪之间被人们发现并且进行一系列的探索,最早在 19 世纪通过铜单质与碘单质直接反应或者使用碘溶液置换铜盐得到的一种无机化合物[1]。其结构一般呈晶体构型,一般禁带宽度在 3.1eV 左右,适宜用作半导体材料。因此,随着半导体物理的发展,碘化铜因具备高离子导电性、可见透明性和 p 型半导体特性等优异性能而备受关注[2]-[4]。

20 世纪后期,掺杂技术逐渐兴起流行。掺杂技术能够调控材料的电学、光学等物理性能,故而本文旨在引入硫元素(S)作为杂质掺杂从而调整能带结构、载流子浓度以及稳定性等一系列问题[5]。硫的引入代替碘位点或者占据间隙,可能减小禁带宽度,改变空穴浓度;硫还可能抑制碘化铜在潮湿环境中的分解[6]。

21 世纪至今对于碘化铜掺硫体系的实验探索多种多样,合成方法包括共沉淀(或溶剂热法)、气相沉积法[7][8]、机械合金化等。此外,还可以借助原子层沉积(ALD)或者分子束外延(MBE)实现精准掺杂,但是工艺手段过于繁杂难以实现。因此本文采用高温高压法进行碘化铜硫掺杂材料的制备,利用高温高压作为反应驱动力,使得硫原子能够进行碘位点的替换或者间隙占据[9];此方法更加易于操作。而且在高温高压下或许可以使得材料发生相变,得以改良材料的诸多性能。

2. 实验

本文实验采用的高温高压设备是国内自主研发的大型液压机(六面顶液压机:SPD6*1200),实验条件

是在恒定压力 2.0 GPa、恒定温度 300℃，实验时间为 30 min 下进行的材料制备与合成。合成腔体复合块(如图 1)中样品的外径为 12.5 mm、高为 5 mm,按照硫掺入碘化铜($\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$)的摩尔比的不同进行实验分组。实验过程分为计算、称量、混合、压制成型、烘干、组装复合块(叶蜡石块、叶蜡石环、白云石环、石墨片、铜片、绝缘管等)和进行实验这几个步骤。

详细步骤如下① 计算：按照化学式： $\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$ 中 x 分别等于 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 时所需要的各物质的配比，并将其分组为 a、b、c、d、e 五个实验组。② 称量：按照计算出的原料的质量进行称量。③ 混合：将称量好的原料在玛瑙研钵中进行一系列的研磨混合，时间为 2 h。④ 压制成型：将混合好的原料放在 YYJ-10 油压机冷压成型，直径为 12.5 mm、高为 5 mm 的样品。⑤ 烘干：将样品烘干去除水分和空气气体。⑥ 组装复合块：将压制好的样品组装成块；将组装好的合成腔体放入六面顶液压机中，设置好相应参数进行试验(如表 1)。

待试验结束后，取出样品并进行一系列的表面净化处理；利用 X 射线衍射仪(XRD)进行解析样品的晶体结构、成分及物理性质；检测和计算样品的 Seebeck 系数、功率因子(PF)、电阻率和电导率等。

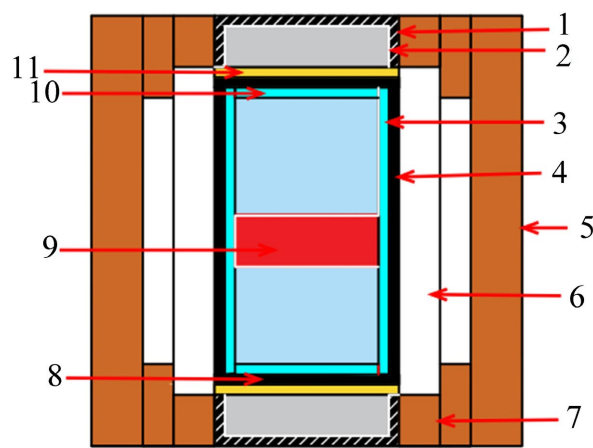


Figure.1. Cavity assembly schematic diagram (1. steel cap; 2. plug; 3. insulating tube; 4. graphite tube; 5. pyrophyllite block; 6. dolomite ring; 7. pyrophyllite ring; 8. graphite sheet; 9. sample; 10. metal sheet; 11. copper sheet)

图 1. 腔体组装示意图(1. 钢帽; 2. 堵头; 3. 绝缘管; 4. 石墨管; 5. 叶蜡石块; 6. 白云石环; 7. 叶蜡石环; 8. 石墨片; 9. 样品; 10. 金属片; 11. 铜片)

Table.1. Experimental parameter settings

表 1. 实验参数设置

样品编号	压力参数(P/MPa)	功率参数(Kw)	时间(t/min)	硫占碘化铜中的摩尔比(%)
a	30	0.52	30	0.0
b	30	0.52	30	0.025
c	30	0.52	30	0.050
d	30	0.52	30	0.075
e	30	0.52	30	0.1

3. 结果与讨论

3.1. 合成样品的 X 射线衍射测试(XRD)

采用 X 射线衍射仪(XRD)对高温高压下制备的样品(a、b、c、d、e)进行测试，通过对比峰值的生成

情况而观察样品的合成情况与纯度。采用 XRD 进行样品结构表征, 将在 2.0 GPa, 300℃下生成的 $\text{CuI}_{1-x}\text{S}_x$ 样品进行表面抛光处理, 再将抛光面放置 X 射线衍射仪下进行分析, 其扫描衍射角范围在 10° 到 90° 之间。碘化铜硫掺杂摩尔比在 0.0%到 0.1%之间的 XRD 衍射图(如图 2), 未掺杂样品(a)的 XRD 衍射峰与碘化铜标准卡片(PDF#06-0246)高度吻合, 表明高温高压方法下合成纯相 CuI 。随硫掺杂量增加($x = 0.025 \sim 0.1$), 部分样品(b、c)的衍射峰向左偏移, 表明硫原子填充晶格导致晶胞膨胀[10][11], 而高掺杂样品(d、e)衍射峰形较为尖锐, 说明硫部分替代碘位点形成固溶体结构[12]。

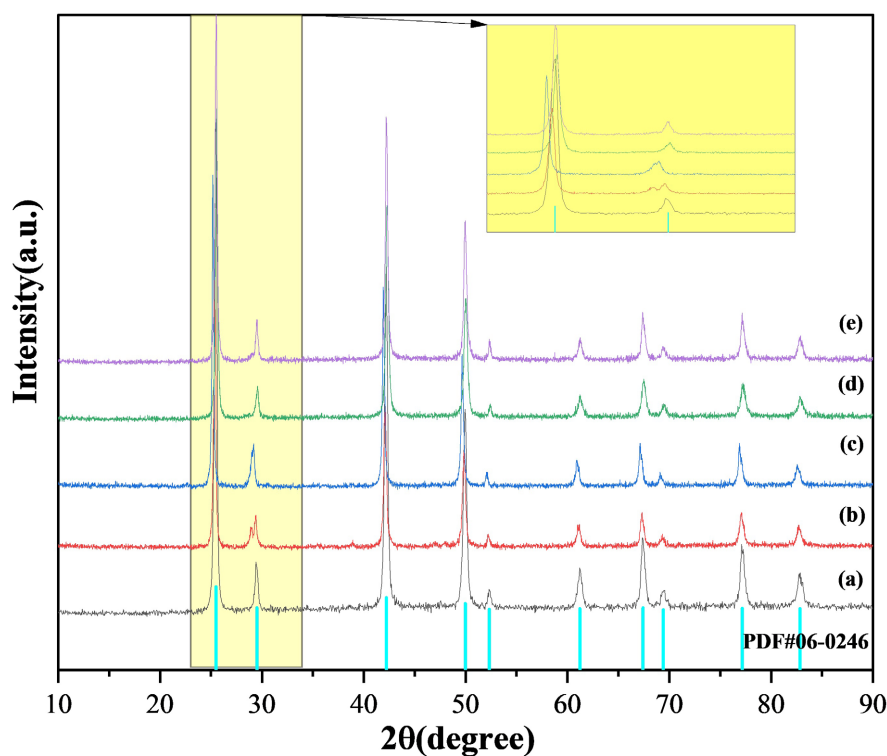


Figure 2. XRD diffraction patterns of samples with copper iodide sulfur doping molar ratios of 0.0 (a), 0.025 (b), 0.050 (c), 0.075 (d), 0.1 (e)

图 2. 碘化铜硫掺杂摩尔比为 0.0 (a), 0.025 (b), 0.050 (c), 0.075 (d), 0.1 (e) 时样品的 XRD 衍射图

3.2. 电阻率与电导率

本文通过对样品的电阻率进行测量, 记录下每个样品的电阻率。然后利用公式: $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (其中 σ 是电导率, ρ 是电阻率) 进行电导率的计算。其中如图 3 所示, 即是样品 a、b、c、d、e 所测得的电阻率, 在 2 GPa、300℃下合成的电阻率最高是硫掺杂率为 0.0 的 a 样品; 电阻率最低的则是 b 样品。如图 4 所示是 2 GPa、300℃条件下合成的 a、b、c、d、e 五组样品的电导率, 其中以硫掺杂率为 0.025 的 b 样品的电导率最高, 以硫掺杂率为 0 的 a 样品的电导率最低。

导致 a 样品的电阻率最大、电导率最低的原因是其纯碘化铜无机物的禁带宽度较宽, 载流子无法大量进入导带而致使导电能力较低。然而 b 样品的电阻率最小、电导率最高的可能因素是硫元素(S)进行空隙填充, 成为受主杂质, 为原碘化铜材料结构提供空穴导电机制, 从而成为 p 型半导体材料[13]。说明当硫掺杂为 0.025 时有助于导电的进行, 纯碘化铜的电导率较差; 随掺杂量进一步增加($x > 0.025$), 电导率下降, 可能与硫过量导致晶格畸变或载流子散射加剧有关[14]。

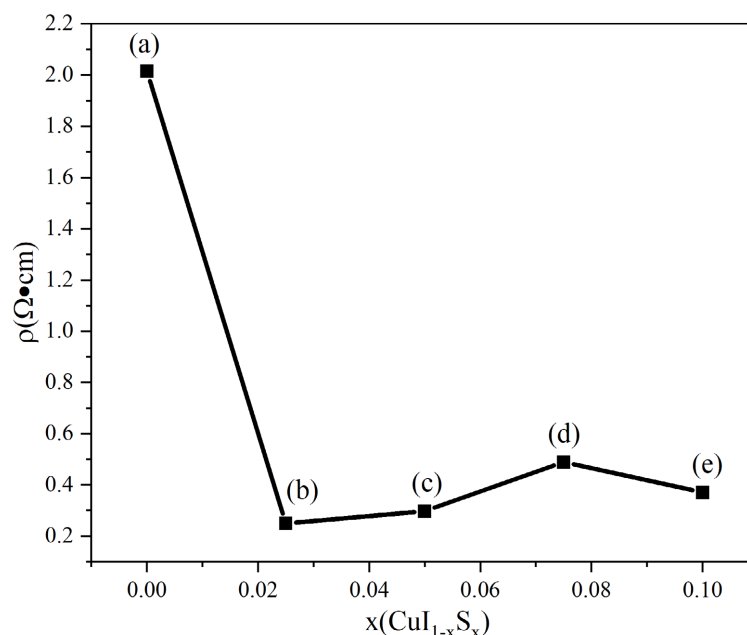


Figure 3. Shows the resistivity of samples when the molar ratio of copper iodide and sulfur is 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1 respectively
图 3. 碘化铜硫掺杂摩尔比为 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 时样品的电阻率

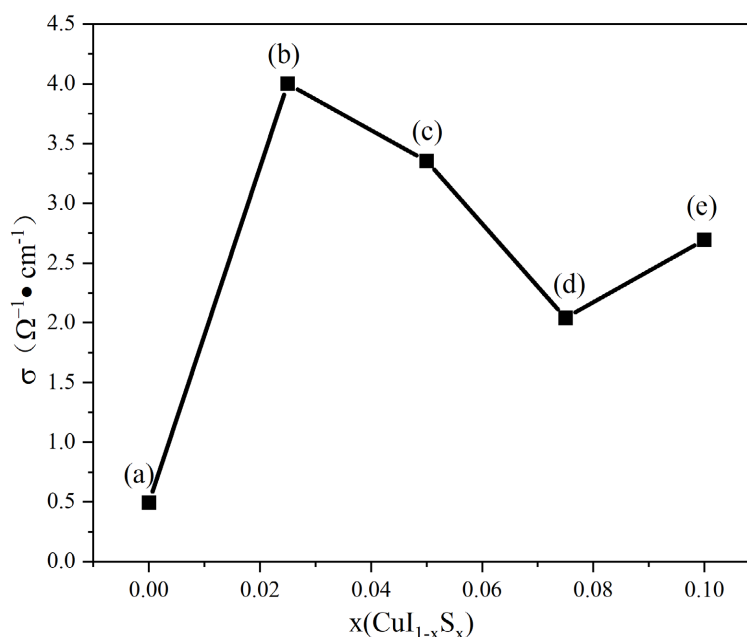


Figure 4. Electrical conductivity of samples when the molar ratio of copper iodide and sulfur is 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1 respectively

图 4. 碘化铜硫掺杂摩尔比为 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 时样品的电导率

3.3. 塞贝克系数与功率因子

本文使用便携式 Seebeck 系统测试仪 (PTM-3 中国) 对样品进行室温 Seebeck 系数表征。PTM-3 测试仪主要是由测试主机、冷端探测笔和热端探测笔组成。对样品进行检测时, 冷端探测笔温度为 30℃, 热端探测笔温度为 50℃, Seebeck 系数测量范围为 2 μVK⁻¹ 到 700 μVK⁻¹。该测试仪具有测试样品时间短、

操作简单、方便携带和对样品尺寸和形状结构无特殊要求等优点。

测试结果如图 5 所示, Seebeck 系数的最大值是硫掺杂率为 0 时的 a 样品, 而最小值则是硫掺杂率为 0.1 时的 e 样品。结合 3.2 中获得的电导率大小以及功率因子的公式: $PF = S^2 \times \sigma$ (其中 S 是 Seebeck 系数的值, σ 则是电导率) 计算出功率因子大小, 如图 6 所示硫掺杂率为 0.025 的 b 样品的 PF 最大, 而硫掺杂率为 0 的 a 样品 PF 最小。说明纯碘化铜的 Seebeck 系数最高, 但是 PF 最小, 显然热电性能最差; 而硫掺杂率为 0.025 的 b 样品的 Seebeck 系数的值并不是很大, 但是 PF 最大, 故而材料在单位温差下输出的电功率越高, 热电性能越优。

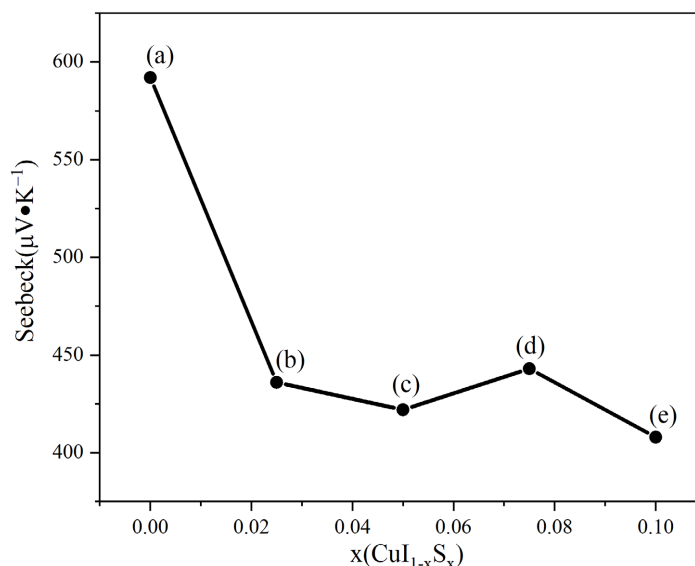


Figure 5. shows the Seebeck coefficients of samples when the molar ratio of copper iodide and sulfur is 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1

图 5. 碘化铜硫掺杂摩尔比为 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 时样品的 Seebeck 系数

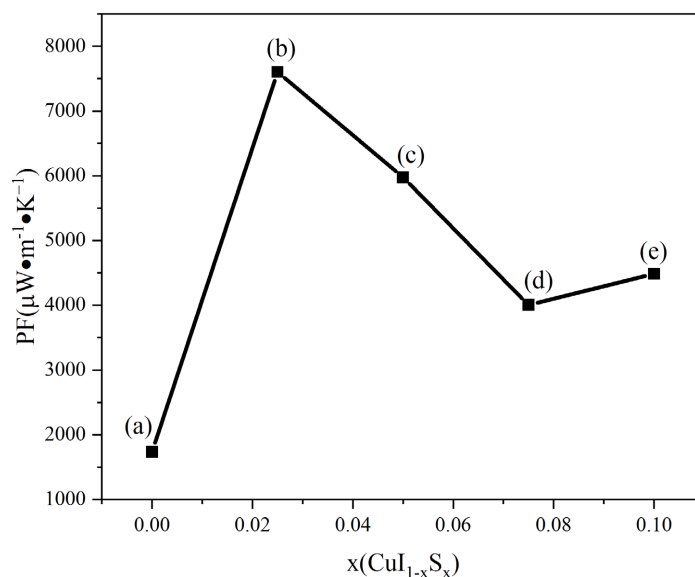


Figure 6. Power factor (PF) of samples when the molar ratio of copper iodide and sulfur is 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1

图 6. 碘化铜硫掺杂摩尔比为 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 时样品的功率因子(PF)

4. 结论

本文以碘化铜粉末(CuI)、硫粉末(S)作为原料,将两者按照一定的摩尔比进行混合,之后利用高温高压法在六面顶液压机上进行碘化铜硫掺杂体系样品的合成研究。本文采用材料表征手段有 XRD、室温 Seebeck 系数表征和电阻率的测量,结合所得结果可以得出以下结论:

- 1) 在 2 GPa、300℃条件下,合成的硫掺杂碘化铜样品中,硫掺杂率为 0.025 和 0.050 的 b、c XRD 出现峰值衍射角向左偏移的现象,是由于硫填充碘化铜原子之间的空隙所导致的。
- 2) 在 2 GPa、300℃合成条件下,碘化铜硫掺杂率为 0.025 时样品 b 显现出明显的 p 型半导体导电类型,说明适当的硫掺杂能够填充空隙而引入空穴进而增加导电性能。
- 3) 在 2 GPa、300℃合成条件下,纯碘化铜虽然具有高 Seebeck 系数,但是导电率过低而导致 PF 较低,故而热电性能并不优越。但是当硫掺杂达到 0.025 时,PF 会有显著提升。
- 4) 过量硫($x > 0.050$)导致电导率下降,表明存在硫掺杂最佳含量。

5. 结语

CuI 本身具有合适的能带结构,通过一定的掺杂手段优化后,在热电性能上也具有一定的应用潜力。例如,通过贵金属气体离子植入提高薄膜 CuI 的功率因数[15],以及通过铝掺杂来增强电导率[16]。Tatavarthi Veera Venkata Ramana 等人主要通过密度泛函理论(DFT)结合 Boltzmann 传输模型展开,显示出 CuI 在低维纳米结构中的卓越潜力[17]。此外,缺陷工程被证明是提高 CuI 热电性能的有效策略[18];掺入碲等元素可以调节 CuI 的费米能级,从而优化其电导率以适应不同的应用[19]。综上所述,本文的研究方向与手段是比较合理的,在高温高压条件下合成样品有助于电学性能的提升。未来发展可能是集成化与功能化,即是将 CuI 热电材料与其他材料(氧化物或元素)结合,创造出多功能的应用场景。也可以通过改进制备工艺以优化结构与光学参数。

基金项目

牡丹江师范学院大学生创新创业训练计划项目(202310233001)。

参考文献

- [1] 南通沃兰化工有限公司,江苏理工学院.一种碘化亚铜纳米材料、制备及其在催化合成 N,N-二甲基丙烯酰胺中的应用[P].中国专利,CN202411607985.4.2025-03-07.
- [2] 耿方娟.P 型半导体 CuI 薄膜的制备及光电性能研究[D]:[博士学位论文].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2023.
- [3] Yamada, N., Ino, R. and Ninomiya, Y. (2016) Truly Transparent P-Type γ -CuI Thin Films with High Hole Mobility. *Chemistry of Materials*, **28**, 4971-4981. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01358>
- [4] 王洪丽.结晶调制低维碘化亚铜复合结构和超结构[D]:[硕士学位论文].南京:南京工业大学,2017.
- [5] 陈福松,杜玲艳,谭兴毅,等.S,Se 共掺杂 Si 光电特性的第一性原理计算分析[J].物理学报,2025,74(7):244-253.
- [6] Son, M., Kim, G.H., Song, O., Park, C., Kwon, S., Kang, J., *et al.* (2024) Dopant Control of Solution-Processed CuI:S for Highly Conductive p-Type Transparent Electrode. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2308188. <https://doi.org/10.1002/adv.202308188>
- [7] Mirza, A.S., Pols, M., Soltanpoor, W., Tao, S., Brocks, G. and Morales-Masis, M. (2023) The Role of Sulfur in Sulfur-Doped Copper(I) Iodide p-Type Transparent Conductors. *Matter*, **6**, 4306-4320. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.10.003>
- [8] Heasley, R., Davis, L.M., Chua, D., Chang, C.M. and Gordon, R.G. (2018) Vapor Deposition of Transparent, p-Type Cuprous Iodide via a Two-Step Conversion Process. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 6953-6963. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01363>
- [9] Seifert, M., Rauch, T., Marques, M.A.L. and Botti, S. (2024) Computational Prediction and Characterization of CuI-Based Ternary p-Type Transparent Conductors. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 8320-8333.

- <https://doi.org/10.1039/d4tc00277f>
- [10] Gao, X., Bi, J., Gao, J., Meng, L., Xie, L. and Liu, C. (2022) Partial Sulfur Doping Induced Lattice Expansion of NiFe_2O_4 with Enhanced Electrochemical Capacity for Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta*, **426**, Article ID: 140739. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140739>
 - [11] Seifert, M., Marques, M. and Botti, S. (2022) Effects of Hole Doping on the Electronic and Optical Properties of Transparent Conducting Copper Iodide. arXiv: 2212.10855.
 - [12] Kittel, C. (2005) Introduction to Solid State Physics. Wiley.
 - [13] Shakouri, A. (2011) Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Review of Materials Research*, **41**, 399-431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>
 - [14] Rowe, D.M. (1995) CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press.
 - [15] Markwitz, M., Murmu, P.P., Mori, T., Kennedy, J.V. and Ruck, B.J. (2024) Defect Engineering-Induced Seebeck Coefficient and Carrier Concentration Decoupling in Cui by Noble Gas Ion Implantation. *Applied Physics Letters*, **125**, Article ID: 213901. <https://doi.org/10.1063/5.0233754>
 - [16] Klochko, N.P., Kopach, V.R., Petrushenko, S.I., Shepotko, E.M., Dukarov, S.V., Sukhov, V.M., *et al.* (2024) Copper-enriched Nanostructured Conductive Thermoelectric Copper(I) Iodide Films Obtained by Chemical Solution Deposition on Flexible Substrates. *Ukrainian Journal of Physics*, **69**, 115-123. <https://doi.org/10.15407/ujspe69.2.115>
 - [17] Venkata Ramana, T.V., Battabyal, M., Kumar, S., Satapathy, D.K. and Kumar, R. (2024) Probing the Thermoelectric Properties of Aluminium-Doped Copper Iodide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **26**, 13287-13299. <https://doi.org/10.1039/d4cp00593g>
 - [18] Markwitz, M., Murmu, P.P., Back, S.Y., Mori, T., Kennedy, J.V. and Ruck, B.J. (2024) Fermi Energy Modulation by Tellurium Doping of Thermoelectric Copper(I) Iodide. *Materials Today Physics*, **46**, Article ID: 101513. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2024.101513>
 - [19] Peng, B., Li, Y. and Chen, L. (2024) Two-Dimensional β -Phase Copper Iodide: A Promising Candidate for Low-Temperature Thermoelectric Applications. arXiv: 2412.04035.