

# 基于分步式双重调控 n 型 $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ 体系的热电传输特性

张岑岑, 王雪, 彭良明

(中国科学技术大学 工程科学学院, 近代力学系, 材料力学行为与设计重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** PbTe 在中温区热电材料中广受关注, 然而, n 型 PbTe 因其较低的载流子浓度和复杂的能带结构, 其热电性能难以大幅提升。本研究通过分步式添加 PbS、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  组元以调控 n 型 PbTe 基体的热、电传输性能。研究发现, PbS 与  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  组元可分别提升功率因子和降低热导率。通过扩大带隙、增加点缺陷、第二相弥散等途径可改善能带, 加剧散射, 从而有效提升热电优值  $ZT$ 。其中  $(\text{PbTe})_{0.94}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.01}$  表现出最佳的热电性能, 700 K 时  $ZT$  最大值为 1.7, 且  $ZT$  平均值较 PbTe 基体显著提高, 这表明分步式双组元调控可为改善其它材料体系的热电性能提供技术途径。

**关键词:** 热电材料; n 型 PbTe; 双重组元; 分步式调控

中图分类号: O472 文献标志码: A

## Thermoelectric Transport Characteristics of n-type $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ Systems via Stepwise Addition of Dual Components

ZHANG Cencen, WANG Xue, PENG Liangming

(CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** PbTe recently attracted extensive attentions as potential candidates for applications at intermediate temperatures. However, it is difficult to significantly improve the thermoelectric performance of n-type PbTe due to its relatively low carrier concentration and complicated band structures. In this study, the stepwise addition of dual components was utilized to verify the possibility for modulating the thermal and electrical transport characteristics of n-type PbTe-based materials. The results indicated that PbS and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  can improve the power factor and reduce thermal conductivity of PbTe, respectively. Optimization of band structures and enhancement of phonon scattering were realized by means of expanding band gap, producing point defects and secondary dispersoids. As a result, the merit of figure  $ZT$  was remarkably improved. In particular,  $(\text{PbTe})_{0.94}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.01}$  exhibited the highest value of  $ZT=1.7$  at 700 K simultaneously with almost doubled average  $ZT$  compared to the pristine PbTe. Accordingly, it seems that the stepwise addition of adequate dual components provides possible technological approach for improving thermoelectric performance of other materials.

**Key words:** thermoelectric material; n-type PbTe; dual-component; stepwise modulation

收稿日期: 2020-11-08; 收到修改稿日期: 2021-01-12; 网络出版日期: 2021-01-25

作者简介: 张岑岑(1995-), 女, 博士研究生. E-mail: zccate@mail.ustc.edu.cn

ZHANG Cencen(1995-), female, PhD candidate. E-mail: zccate@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 彭良明, 教授. E-mail: penglm@ustc.edu.cn

PENG Liangming, professor. E-mail: penglm@ustc.edu.cn

随着能源危机和环境污染日益加剧, 能够将废热可逆地转化为电能的热电材料和器件应运而生<sup>[1-2]</sup>。热电器件具有体积小、质量轻、无噪音、寿命长、安全可靠等优点, 并且节能环保, 符合绿色可协调发展理念<sup>[3-4]</sup>。热电材料的转换效率采用无量纲热电优值  $ZT=(\sigma S^2 T)/\kappa$  进行衡量, 其中  $\sigma$  为电导率,  $S$  为泽贝克系数,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为总热导率(总热导由电子热导率和晶格热导率组成, 即  $\kappa=\kappa_E+\kappa_L$ )<sup>[5]</sup>。理想的热电材料要求同时具有高功率因子( $PF=\sigma S^2$ )和低热导率  $\kappa$ 。然而, 根据玻尔兹曼运输理论, 各个热电参数之间存在耦合关系, 通过能带结构等更本征的特性相互牵制, 从而限制了热电性能<sup>[6-7]</sup>。因此, 如何对参数解耦成为热电领域亟需解决的难题, 众多科研工作者们尝试采用多种途径提升  $ZT$ , 如寻找本征低耦合材料、调节载流子浓度和迁移率、改善能带结构等<sup>[8-9]</sup>。

碲化铅(PbTe)作为代表性的IV-VI族半导体, 具有较低的导热性, 是中温区(500~900 K)研究最多的热电材料体系之一<sup>[10-11]</sup>。然而, 与 p 型材料相比, n 型 PbTe 载流子浓度低、能带结构复杂, 热电性能相差甚远<sup>[12]</sup>。为了提升其性能, 采用的主要手段包括: 减少固有空穴以获得高载流子迁移率<sup>[13]</sup>, 设计全尺度结构以散射不同波长声子<sup>[14]</sup>, 对齐导带以促进电荷传输<sup>[15]</sup>, 扩大带隙以压制两极效应<sup>[16]</sup>, 裁剪能带结构以提升有效质量。

近年来, 对 PbTe 进行元素掺杂及组成多组元化成为研究热点<sup>[17]</sup>。国内外研究者相继设计、合成了(PbTe-Na)<sub>1-x</sub>(Sm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、(PbTe)-(SrTe)-2%Na 和(PbTe)-(PbSe)-(PbS)等性能得到大幅提升的多组元 p 型体系<sup>[18-21]</sup>。受此启发, 本研究拟对 n 型 PbTe 基体进行多组元化, 通过添加 PbS、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 组元形成(PbTe)<sub>1-x-y</sub>(PbS)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 三组元体系, 以期提升电学性能和降低热导率, 探讨其热电传输特性与微观结构之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

采用高纯度的 Pb 粉(99.9%)、Te 粉(99.99%)、S 粉(99.9%)、Sb 粉(99.99%)和 Se 粉(99.9%)为原料。将 Pb 粉和 Te 粉按化学计量比放入氮化硼(BN)坩埚中, 封入石英管并抽真空。将其加热至 1000 °C, 加热速率为 8 °C/min, 保温 7 h, 充分熔融, 取出后空气冷却。PbTe 块体经超声清洗, 粉碎研磨后用 500 目(30 μm)筛网过筛, 得到纯净的二元 PbTe 粉末。采用类似工艺, 在 1150 和 700 °C 下, 分别制备 PbS

和 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 粉末。按照(PbTe)<sub>1-x-y</sub>(PbS)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>y</sub> ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.07, y=0; x=0.05, y=0.005, 0.01, 0.015$ )的化学计量比将 PbTe、PbS、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 三种粉末混合后加入酒精, 球磨 10 h, 球料比 20:1, 转速 125 r/min, 球磨完毕后将粉体取出干燥, 装填入合金模具。在 Ar 气保护下将模具感应加热至 600 °C 后对粉体施加轴向压力 180 MPa, 保载 30 min。将块状样品加工成 10 mm×2 mm×2 mm 条状和 φ8 mm×1 mm 圆盘状样品, 分别用于电性能和热性能测试。

样品编号规则如下, A、B、C 分别代表 PbTe、PbS、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 组元,  $m$ 、 $n$  分别代表 PbS 和 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 组元的摩尔百分比含量, 样品对应编号为 AB<sub>*m*</sub>C<sub>*n*</sub>, 如样品(PbTe)<sub>0.94</sub>(PbS)<sub>0.05</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub> 的编号为 AB<sub>5</sub>C<sub>1</sub>。

### 1.2 材料表征与性能测试

采用装备 Cu 靶的 X 射线衍射仪(XRD, 日本, Rigaku, D/max-TTRIII)对 300 目(48 μm)的粉末进行衍射分析。使用热分析仪(美国, TA SDT-Q600)进行热重测试(TGA), 升温速率 20 K/min, 测试温度 300~1373 K, N<sub>2</sub> 氛围。通过热电性能测试系统(日本, Ulvac-Riko ZEM-3)在高纯度氦气环境中测量样品的电导率  $\sigma$  和泽贝克系数  $S$ , 测试温度为 300~850 K。由公式  $\kappa = D\rho C_p$  计算总热导率, 其中密度  $\rho$  用阿基米德法测试, 热容  $C_p$  通过差示扫描量热仪(DSC)获得, 热扩散系数  $D$  用激光导热仪(德国, Netzsch, LFA-457)测量。采用物理性能综合测量系统(美国, PPMS-DynaCool)测量样品的室温霍尔系数  $R_H$ , 进而计算室温载流子浓度  $n_H$  和迁移率  $\mu_H$  ( $n_H = 1/(eR_H)$ ,  $\mu_H = \sigma R_H$ ,  $e$  为电子电荷)。采用配备 X 射线能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本, JEOL, JSM-6700F)观察样品的微观形貌和微区元素分布分析。试样经研磨、抛光直至表面无应变残留, 采用肖特基场发射扫描电子显微镜(德国, ZEISS, GeminiSEM 500)拍摄 EBSD 图像。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基本参数

表 1 为(PbTe)<sub>1-x-y</sub>(PbS)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>y</sub> ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.07, y=0; x=0.05, y=0.005, 0.01, 0.015$ )的编号和室温  $R_H$ 、 $n_H$  以及  $\mu_H$ 。数据显示, 室温  $R_H$  均为负值, 表明电子为主要载流子, 材料体系为 n 型<sup>[22]</sup>。另外, 双组元和三组元样品的室温载流子浓度  $n_H$  均大于 PbTe, 而迁移率  $\mu_H$  的变化关系则较复杂, 这两个参数会影响样品的电传输性<sup>[23]</sup>, 后文将进行阐释。

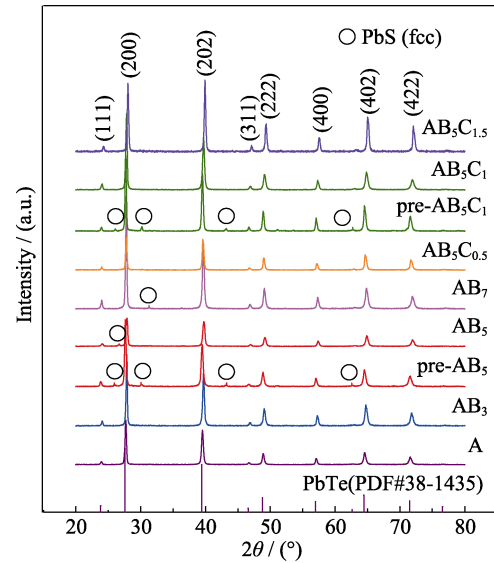
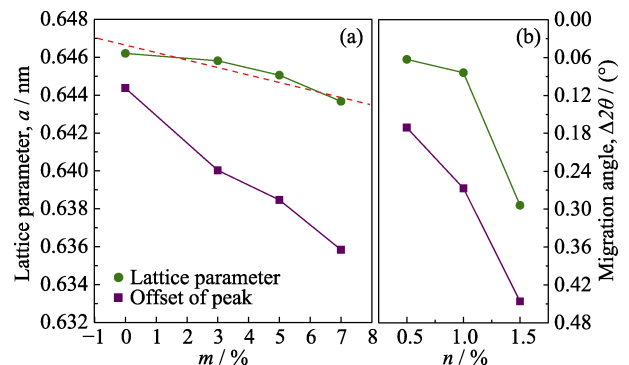
表 1  $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  的编号、室温下的霍尔系数、载流子浓度与迁移率Table 1 Sample ID, Hall coefficients, carrier concentrations and mobilities at room temperature for  $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ 

	Nominal composition	Sample ID	$R_H/(\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1})$	$n_H/(\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	$\mu_H/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Matrix	PbTe	A	-0.203	3.075	82.691
	$(\text{PbTe})_{0.97}(\text{PbS})_{0.03}$	AB <sub>3</sub>	-0.099	6.319	104.962
	$(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$	AB <sub>5</sub>	-0.115	5.918	98.805
Dual component	$(\text{PbTe})_{0.93}(\text{PbS})_{0.07}$	AB <sub>7</sub>	-0.087	7.223	40.345
	$(\text{PbTe})_{0.945}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.005}$	AB <sub>5</sub> C <sub>0.5</sub>	-0.071	8.752	89.784
	$(\text{PbTe})_{0.94}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.01}$	AB <sub>5</sub> C <sub>1</sub>	-0.116	5.406	51.586
Triple component	$(\text{PbTe})_{0.935}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.015}$	AB <sub>5</sub> C <sub>1.5</sub>	-0.106	5.924	30.806

图 1 为  $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  样品组的 XRD 图谱, 其中标有 Pre- 的样品为未进行热压烧结的混合粉末。所有样品衍射峰均与 PbTe 标准卡片(PDF# 38-1435)对应, 属 NaCl 型面心立方结构(fcc), 空间群为 Fm3m(225)。其中样品 A 衍射峰与标准卡片完全符合, 表明熔炼合成的 PbTe 纯度较高。AB<sub>5</sub> 和 AB<sub>5</sub>C<sub>1</sub> 热压烧结前(pre-)的 XRD 有明显 PbS 相, 表明 PbS 相可以被检测, 然而 AB<sub>5</sub>C<sub>1</sub>(pre-)的 XRD 却未出现 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的衍射峰, 说明 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相含量较低无法检测。双组元样品中, PbS 的含量高于 5% 时, 仅出现强度很弱的 PbS 衍射峰, 基于 PbS 相可被检测, 且 PbS 在 PbTe 晶格中的最大固溶度可达 10%<sup>[24-25]</sup>, 可以判定绝大部分 PbS 与 PbTe 基体固溶, PbTe 晶格中的 Te 原子被 S 原子部分替代。同时注意到, 由于 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相无法被检测, 三组元样品的衍射谱均未出现 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 峰。

图 2 为多组元体系中 PbTe 晶格常数  $a$ 、峰位相对 PbTe 标准卡片向右偏移的角度  $\Delta 2\theta$  与 PbS、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 组分含量之间的变化关系。双组元样品中(图 2(a)), 随 PbS 掺杂含量  $m$  的增加, 衍射峰明显右移, 对应的晶格常数逐渐减小, 这主要归因于 S<sup>2-</sup> 相比 Te<sup>2-</sup> 具有更小的离子半径。同时晶格常数遵循维加德定律呈线性递减<sup>[26]</sup>, 进一步证实 PbS 的固溶属性。而在三组元样品中(图 2(b)), 随着 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 加入, 峰位则相对 AB<sub>5</sub> 向左偏移, 且由于斜方结构 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 以非固溶态存在<sup>[27]</sup>, 使得 PbTe 晶格常数的变化不遵循前述定律。

分别取双组元和三组元体系里 B、C 组元含量最高的两个样品 AB<sub>7</sub> 与 AB<sub>5</sub>C<sub>1.5</sub> 进行热重分析, 结果如图 3 所示。在关键温度区间 300~850 K 范围内, 两样品质量几乎保持恒定。由于 PbTe 基体的熔点为 1178 K, 两样品均在 1150 K 左右出现明显的吸热峰。另一方面, 低熔点的 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 缓慢回溶于基体<sup>[28]</sup>, 所以 AB<sub>5</sub>C<sub>1.5</sub> 样品的热流量在 750 K 以上开始下降(图 3(b))。由此可知, 该多组元体系在中温区域具有良好的热稳定性和化学稳定性。

图 1  $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  粉末的 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of  $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  powders图 2 多组元体系中 PbTe 晶格常数  $a$  和峰偏移角度  $\Delta 2\theta$  随组元含量的变化关系Fig. 2 Lattice parameters  $a$  and migration angle  $\Delta 2\theta$  of PbTe varied as functions of contents of different components (a) Matrix, dual-component; (b) Triple-component systems

## 2.2 PbS 组元—提升电学性能

图 4 为双组元样品  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbS})_x$  (即 AB <sub>$m$</sub> ) 的热电性能曲线, 其电导率和泽贝克系数随温度的变化关系与大多数 n 型 PbTe 基热电性能曲线不同<sup>[3]</sup>。它的电学性能曲线并不随着温度单调变化, 而是在 400~

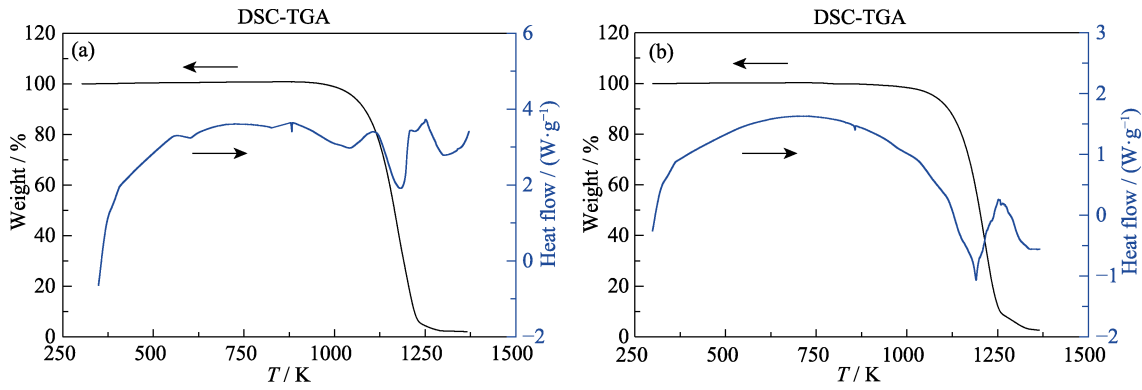


图 3 (a)AB<sub>7</sub>和(b)AB<sub>5</sub>C<sub>1.5</sub>样品在 N<sub>2</sub> 环境下的热重分析  
Fig. 3 Thermogravimetric analysis results of (a) AB<sub>7</sub> and (b) AB<sub>5</sub>C<sub>1.5</sub> in N<sub>2</sub> atmosphere

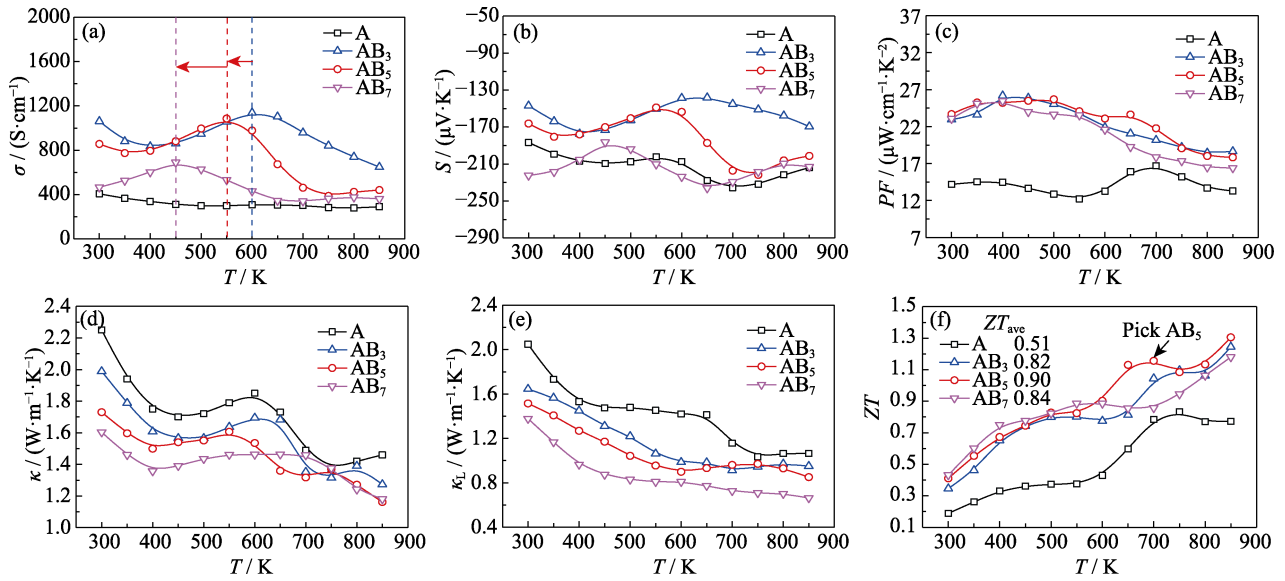


图 4 双组元样品 AB<sub>m</sub> 的热电性能曲线

Fig. 4 Temperature dependences of thermoelectric properties for dual-component samples AB<sub>m</sub>

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) ZT

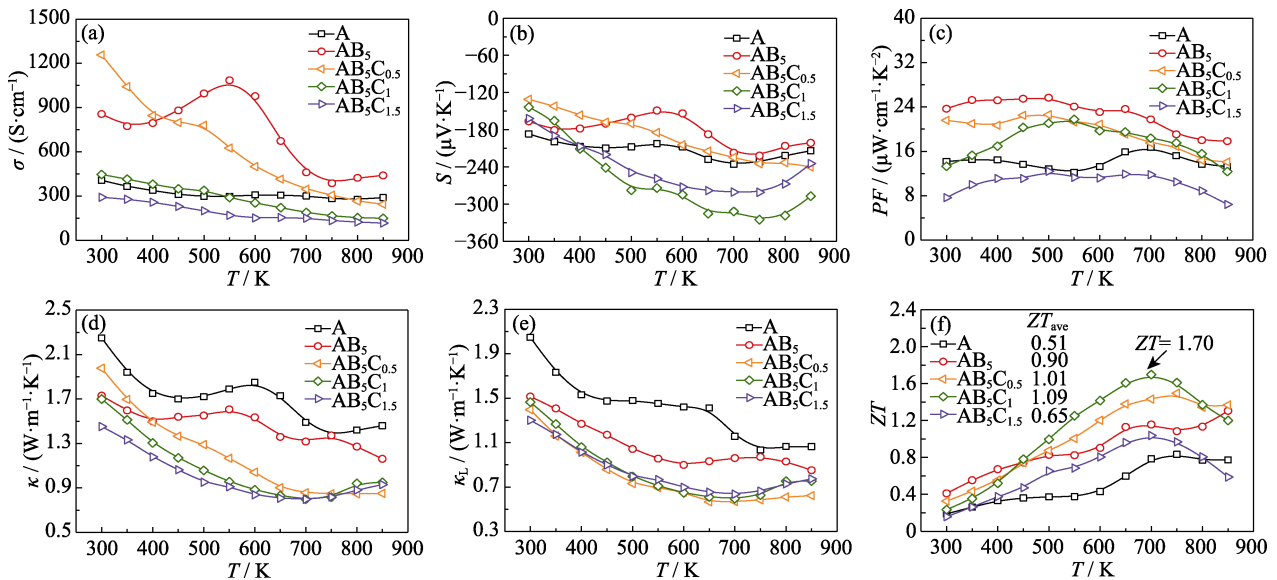
600 K 温度范围出现反向变化, 这与该温度区间纳米 PbS 团簇形核析出而改变电子传输特性有关<sup>[29]</sup>。由图 4(a)可知, 含 PbS 组元的双组元样品较 PbTe 而言电阻小、电导率高, 但随 PbS 含量增加, 电导率增大趋势显著减缓, 并且电导峰值对应的温度点逐渐降低, 这不利于高温 ZT 的提升。结合表 1, 由于引入 S 可拓展 PbTe 带隙、抑制双极效应, 进而提高电子浓度<sup>[30-31]</sup>, 故此双组元样品的室温载流子浓度  $n_H$  均高于二元 PbTe。然而随 PbS 含量增加, 固溶体内点缺陷增多, 载流子迁移水平受到阻碍, 从而降低了电导率<sup>[22]</sup>。另一方面, 泽贝克斯系数因与电导率有负相关性, 加入 PbS 组元后泽贝克斯系数的绝对值也出现下降(图 4(b))。综合 PbS 组元对电导率和泽贝克斯系数的影响, 功率因子 PF 相比二元 PbTe 显著提升, 尤其在 300~600 K 温度区间内(图 4(c))。

同时, PbS 组元也在一定程度上降低了热导率, 如图 4(d-e)所示。其中, 电子热导率由 Wiedemann-

Franz 定律  $\kappa_E=L\sigma T$  进行估算<sup>[32]</sup>,  $L$  为洛伦兹常数。假设该体系中载流子散射机制基本为声学声子散射, 基于常用的单抛物线能带(SPB)模型<sup>[24,33-34]</sup>可估算出洛伦兹常数  $L$ , 晶格热导率就等于总热导率减去电子热导率( $\kappa_L=\kappa-\kappa_E$ )。随着 PbS 含量的增大, 晶格热导率和总热导率不断降低。当  $x=0.07$  时, 相比 PbTe, 样品在室温和 850 K 时的晶格热导率分别降低 30%与 20%。主要原因是固溶 S<sup>2-</sup>引起的点缺陷导致声子散射加剧<sup>[21,35]</sup>。由于功率因子大幅度提升以及热导率逐步下降, ZT 明显改善(图 4(f))。其中 AB<sub>5</sub> 样品在 600 K 后表现出更优良的性能, 900 K 时峰值  $ZT_{max}=1.3$ , 是 PbTe 的 1.7 倍, 并且其拥有最大 ZT 均值~0.9。因此, 本研究确定以(PbTe)<sub>0.95</sub>(PbS)<sub>0.05</sub>(即 AB<sub>5</sub>)为新基体添加另一组元 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>。

### 2.3 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 组元—降低热导率

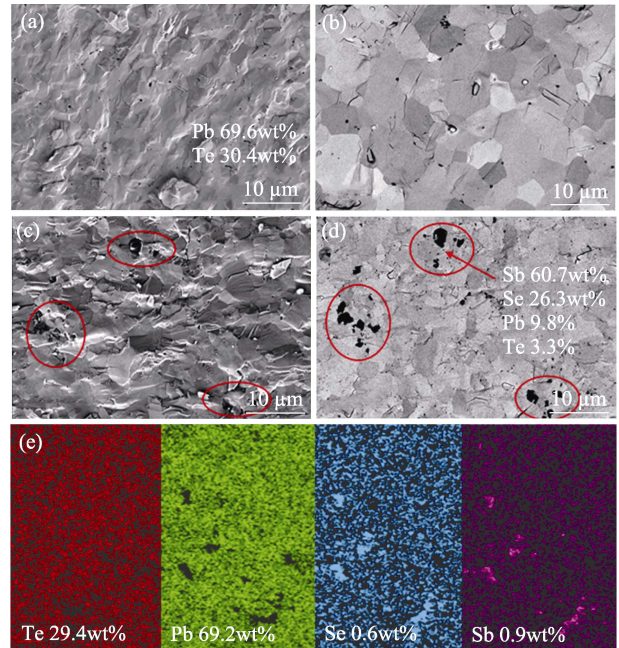
图 5 是三组元样品(PbTe)<sub>0.95-y</sub>(PbS)<sub>0.05</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(即 AB<sub>5</sub>C<sub>n</sub>)的热电性能曲线。由图 5(a)可知, 添加

图 5 三组元样品  $AB_5C_n$  的热电性能曲线Fig. 5 Temperature dependences of thermoelectric properties for triple-component samples  $AB_5C_n$ 

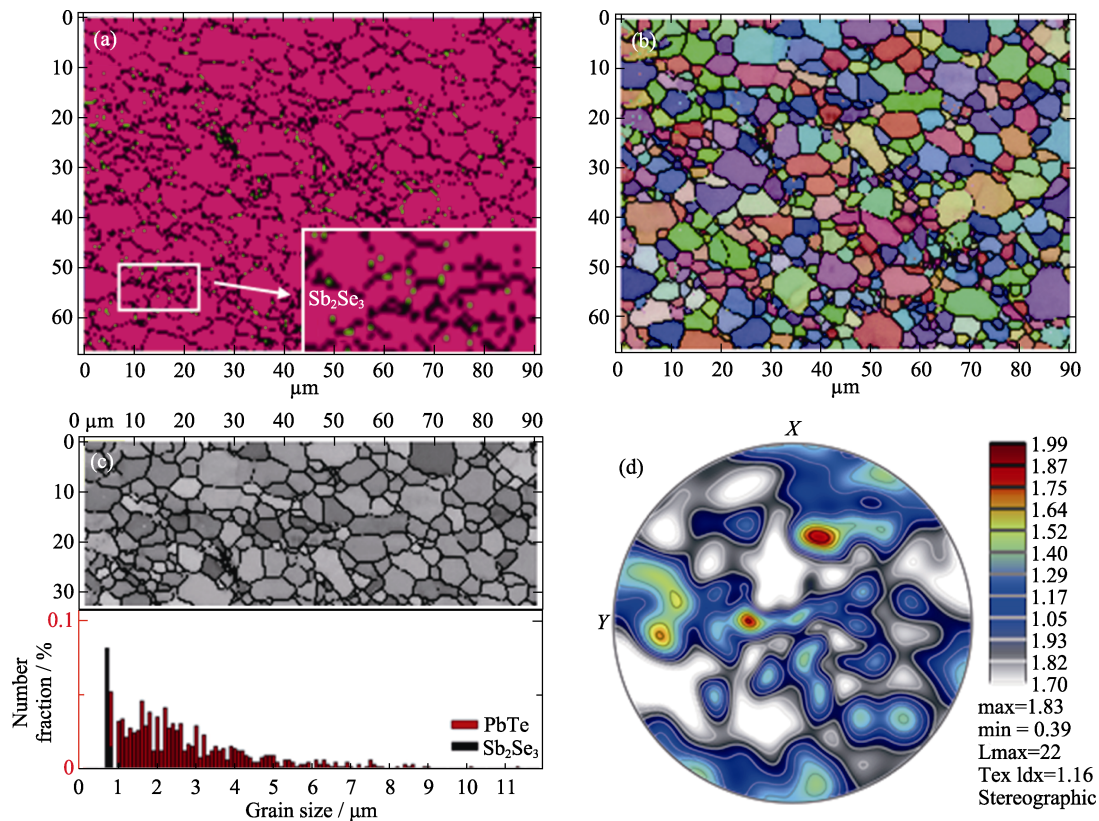
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) ZT

$Sb_2Se_3$  组元后, 电导率均与温度呈负相关性, 表现出简并半导体特征。除了  $AB_5C_{0.5}$  的电导率在低温段 (300~400 K) 由于具有较高的载流子浓度 ( $8.75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) 而超过  $AB_5$ , 其余样品的电导率均较小, 且随着  $Sb_2Se_3$  含量的增加不断降低。由于电导率和泽贝克系数的负相关性,  $AB_5C_{0.5}$  的泽贝克系数绝对值  $|S|$  相应最小, 如图 5(b) 所示。然而  $AB_5C_1$  时  $|S|$  最大, 这充分说明添加  $Sb_2Se_3$  组元后泽贝克系数除了受载流子浓度影响, 还受态密度有效质量影响<sup>[30]</sup>。由于电导率降低幅度较大, 泽贝克绝对值的增量无法弥补损失, 因此随着  $n$  增大, 功率因子  $PF$  较  $AB_5$  逐渐下降, 但在  $n < 1$  时高于二元  $PbTe$  (图 5(c))。

$Sb_2Se_3$  组元的作用在于可显著降低晶格热导率从而降低总热导率, 如图 5(d~e) 所示。晶格热导率的减小量需观察微观结构以进一步说明。图 6(a~b) 分别为  $AB_5$  的断面形貌 (SEM) 和背散射 (BSE) 照片, 图 6(c~e) 分别为  $AB_5C_1$  的断面形貌 (SEM)、背散射 (BSE) 照片和元素面扫分布图。能谱中 S 元素完全被 Pb 掩盖无法扫描, 但并不影响相成分分析。与  $AB_5$  相比,  $AB_5C_1$  的背散射图像出现了深的衬度 (如图 6(d) 红圈所示), 通过元素点扫描可知 Sb 和 Se 为深衬度部分的主要元素。相应地, 面扫描结果也显示该黑色区域中, Sb 和 Se 明显富集 (图 6(e))。为确定该相成分, 对其进行电子背散射衍射 (EBSD) 测试, 相成分解析度超过 85%, 结果如图 7 所示。图 7(a) 可确定为两相分布, 主体红色是  $PbTe$  相, 绿色  $Sb_2Se_3$  相有规律地分布在晶界上。由图 7(b~c) 可知, 尺寸在 0.1~10  $\mu\text{m}$  范围的晶粒相互交错毗邻, 平均晶粒尺寸 2.7  $\mu\text{m}$ , 其

图 6 样品  $AB_5$  的 (a) 断面形貌 (SEM)、(b) 背散射 (BSE) 图像, 样品  $AB_5C_1$  的 (c) 断面形貌 (SEM)、(d) 背散射 (BSE) 图像以及 (e) EDS 面扫结果Fig. 6 (a) Fractured surface SEM and (b) back-scattered electron (BSE) images for sample  $AB_5$ , (c) fractured surface SEM image, (d) back-scattered electron (BSE) image and (e) EDS mappings for sample  $AB_5C_1$ 

中第二相  $Sb_2Se_3$  相晶粒尺寸达到纳米级。Z 向取向分布极图 (图 7(d)) 表明样品没有明显取向。此外, EBSD 中  $Sb_2Se_3$  相成分略低于 1%, 说明少部分  $Sb_2Se_3$  分解成  $Sb^{3+}$  和  $Se^{2-}$  进入  $PbTe$  晶格中替代了  $Pb^{2+}$  和  $Te^{2-}$  的位置。Se 在  $PbTe$  晶格中可以全部溶解<sup>[20]</sup>, 由于  $S^{2-}$  和  $Se^{2-}$  主要占据 Te 位, Sb 虽有形成双位掺

图7 样品  $\text{AB}_5\text{C}_1$  的 EBSD 数据Fig. 7 EBSD images of  $\text{AB}_5\text{C}_1$  sample

(a) Phase; (b) IPF Z; (c) Diffraction band; (d) Pole figure (111)

杂, 但会优先占据 Pb 位<sup>[28,30]</sup>。另外, 根据热重曲线分析,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  在 750 K 以上才缓慢回溶于基体, 在本研究温度测试区间内几乎不分解。

多尺度晶粒尺寸不规则而形成的复杂晶界、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  纳米相、S 占位形成的点缺陷以及其它附带的占位缺陷, 最终形成全尺度分层次的声子散射结构<sup>[14,36]</sup>。其分别从中尺度、纳米尺度、原子尺度散射不同波长的声子, 这是晶格热导率显著降低的原因。全尺度声子散射结构作用下,  $(\text{PbTe})-(\text{PbS})-(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$  三组元体系的晶格热导率低至 0.56 W/mK, 与已报道的  $\text{PbTe-PbSe-PbS}$ <sup>[20]</sup> 及  $\text{PbTeSe-Na-SrTe}$ <sup>[14]</sup> 体系相当。

最终,  $\text{AB}_5\text{C}_n$  样品组的  $ZT$  大幅度超越  $\text{PbTe}$ , 在 500~800 K 温度区间尤为显著(图 5(f))。其中,  $\text{AB}_5\text{C}_1$  的热电性能最佳, 其  $ZT$  均值达到 1.09, 在 700 K 时  $ZT$  最大值高达 1.7, 优于文献报道的其它 n 型  $\text{PbTe}$  基热电材料, 如  $(\text{Pb}_{0.91}\text{Sn}_{0.09})(\text{Te}_{0.91}\text{Se}_{0.09})$  (~1.4)<sup>[12]</sup>、 $(\text{PbS})_{0.53}(\text{PbSe})_{0.25}(\text{PbTe})_{0.2}\text{Sb}_{0.02}$  (~1.0)<sup>[37]</sup>、 $\text{PbTe}+2\% \text{AgSbTe}_2$  (~1.3)<sup>[38]</sup>。

### 3 结论

通过对 n 型  $\text{PbTe}$  基体分步添加  $\text{PbS}$  和  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  组元形成多组元 n 型体系。结果表明:  $\text{PbS}$  组元扩大

带隙, 抑制双极效应, 使得功率因子  $PF$  在 300~600 K 温度范围内大幅度提升, 并且  $\text{S}^{2-}$  掺杂引起的点缺陷可一定程度上降低热导率;  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  组元弥散于基体并形成多尺度晶粒结构, 构造出全尺度分层声子散射结构, 使热导率显著降低。同时添加  $\text{PbS}$  和  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  能够有效改善 n 型  $\text{PbTe}$  的热电性能, 在双组元协同作用下,  $(\text{PbTe})_{0.94}(\text{PbS})_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.01}$  (即  $\text{AB}_5\text{C}_1$ ) 的热电性能最佳, 700 K 时  $ZT$  峰值高达 1.7。

### 参考文献:

- [1] YUAN G C, HAN S B, LEI X B, *et al.* The enhancement of thermoelectric performance of p-type Li doped  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  by Si addition. *Scripta Materialia*, 2019, **166**: 122–127.
- [2] YU G T, XIN J Z, ZHAO T J, *et al.* Thermoelectric property of Zn-Sb doped  $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$  alloys. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 310–314.
- [3] XIAO Y, WU H J, WANG D Y, *et al.* Amphoteric indium enables carrier engineering to enhance the power factor and thermoelectric performance in n-type  $\text{Ag}_n\text{Pb}_{100}\text{In}_n\text{Te}_{100+2n}$  (LIST). *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(17)**: 1900414.
- [4] ZHOU Y M, ZHOU Y L, PANG Q T, *et al.* Different doping sites of Ag on  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and their thermoelectric property. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 301–309.
- [5] SONG J M, RAHMAN J U, CHO J Y, *et al.* Chemically synthesized  $\text{Cu}_2\text{Te}$  incorporated Bi-Sb-Te p-type thermoelectric materials for low temperature energy harvesting. *Scripta Materialia*, 2019, **165**: 78–83.

- [6] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, *et al.* Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29(14)**: 1605884.
- [7] ZHOU Z X, LI J L, FAN Y C, *et al.* Uniform dispersion of SiC in Yb-filled skutterudite nanocomposites with high thermoelectric and mechanical performance. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 166–171.
- [8] XIAO Y, ZHAO L D. Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials. *npj Quantum Materials*, 2018, **3(1)**: 55.
- [9] ZHAI J Z, WANG T, WANG H C, *et al.* Strategies for optimizing the thermoelectricity of PbTe alloys. *Chinese Physics B*, 2018, **27(4)**: 047306.
- [10] CHERE E K, ZHANG Q, MCENANEY K, *et al.* Enhancement of thermoelectric performance in n-type  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  by doping Cr and tuning Te:Se ratio. *Nano Energy*, 2015, **13**: 355–367.
- [11] ZHANG C C, ZHAO Y, GU P, *et al.* Thermoelectric performance in pseudo-ternary  $(\text{PbTe})_{0.95-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbS})_{0.05}$  system with ultra-low thermal conductivity via multi-scale phonon scattering. *Current Applied Physics*, 2020, **20(9)**: 1008–1012.
- [12] XIAO Y, WANG D Y, QIN B C, *et al.* Approaching topological insulating states leads to high thermoelectric performance in n-type PbTe. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**: 13097–13102.
- [13] JAVIER F T, PABLO A P, JORGE K. Effect of intrinsic defects on the thermal conductivity of PbTe from classical molecular dynamics simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, **32(4)**: 045701.
- [14] PEI Y L, TAN G J, DAN F, *et al.* Integrating band structure engineering with all-scale hierarchical structuring for high thermoelectric performance in PbTe system. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(3)**: 1601450.
- [15] PEI Y Z, LALONDE A, LWANAGE S, *et al.* High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(6)**: 2085–2089.
- [16] XIAO Y, WU H J, CUI J, *et al.* Realizing high performance n-type PbTe by synergistically optimizing effective mass and carrier mobility and suppressing bipolar thermal conductivity. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11(9)**: 2486–2495.
- [17] WU Y X, NAN P F, CHEN Z W, *et al.* Thermoelectric enhancements in PbTe alloys due to dislocation-induced strains and converged bands. *Advanced Science*, 2020, **7(12)**: 1902628.
- [18] LI J Q, LU Z W, LI S M, *et al.* High thermoelectric properties of  $\text{PbTe-Sm}_2\text{Se}_3$  composites. *Scripta Materialia*, 2016, **112**: 144–147.
- [19] KIM Y J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G, *et al.* Analysis of nanoprecipitates in a Na-doped PbTe-SrTe thermoelectric material with a high figure of merit. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(26)**: 21791–21797.
- [20] GINTING D, LIN C C, RHYEE J S. Synergetic approach for superior thermoelectric performance in PbTe-PbSe-PbS quaternary alloys and composites. *Energies*, 2019, **13(1)**: 72.
- [21] GINTING D, LIN C C, LYDIA R, *et al.* High thermoelectric performance in pseudo quaternary compounds of  $(\text{PbTe})_{0.95-x}(\text{PbSe})_x(\text{PbS})_{0.05}$  by simultaneous band convergence and nano precipitation. *Acta Materialia*, 2017, **131**: 98–109.
- [22] SUN H, YU F R, ZHAO P, *et al.* Thermoelectric performance of single elemental doped n-type PbTe regulated by carrier concentration. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **787**: 180–185.
- [23] JOOD P, MALE J P, ANAND S, *et al.* Na doping in PbTe: solubility, band convergence, phase boundary mapping, and thermoelectric properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(36)**: 15464–15475.
- [24] YAMINI S A, WANG H, GINTING D, *et al.* Thermoelectric performance of n-type  $(\text{PbTe})_{0.75}(\text{PbS})_{0.15}(\text{PbSe})_{0.1}$  composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**: 11476–11483.
- [25] QIN B C, HU X G, ZHANG Y, *et al.* Comprehensive investigation on the thermoelectric properties of p-type PbTe-PbSe-PbS alloys. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **5(12)**: 1900609.
- [26] QIAN X, WU H J, ZHANG D Y, *et al.* Synergistically optimizing interdependent thermoelectric parameters of n-type PbSe through alloying CdSe. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(6)**: 1969–1978.
- [27] ALIABAD H R, RAD F A. Structural, electronic and thermoelectric properties of bulk and monolayer of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  under high pressure: by GGA and mBJ approaches. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, **545**: 275–284.
- [28] FU L W, YIN M J, WU D, *et al.* Large enhancement of thermoelectric properties in n-type PbTe via dual-site point defects. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10(9)**: 2030–2040.
- [29] GIRARD S N, HE J Q, LI C P, *et al.* In situ nanostructure generation and evolution within a bulk thermoelectric material to reduce lattice thermal conductivity. *Nano Letters*, 2010, **10**: 2825–2831.
- [30] TAN G J, STOUMPOS C C, WANG S, *et al.* Subtle roles of Sb and S in regulating the thermoelectric properties of N-type PbTe to high performance. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(18)**: 1700099.
- [31] LU Y, LI K Y, ZHANG X L, *et al.* Theoretical study on electronic structure and thermoelectric properties of  $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $x=0.25, 0.5$ , and  $0.75$ ) solid solution. *Chinese Physics B*, 2018, **27(2)**: 026103.
- [32] YANG Z, WANG S Q, SUN Y J, *et al.* Enhancing thermoelectric performance of n-type PbTe through separately optimizing phonon and charge transport properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **828**: 154377.
- [33] SHAABANI L, BLAKE G R, MANETTAS A, *et al.* Thermoelectric performance of single-phase tellurium-reduced quaternary  $(\text{PbTe})_{0.55}(\text{PbS})_{0.1}(\text{PbSe})_{0.35}$ . *ACS Omega*, 2019, **4(5)**: 9235–9240.
- [34] SU X L, HAO S Q, BAILEY T P, *et al.* Weak electron phonon coupling and deep level impurity for high thermoelectric performance  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}$ . *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**: 1800659.
- [35] ZHANG Q, CHERE E K, WANG Y M, *et al.* High thermoelectric performance of n-type  $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$  due to deep lying states induced by indium doping and spinodal decomposition. *Nano Energy*, 2016, **22**: 572–582.
- [36] BISWAS K, HE J Q, BLUM I D, *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, **489(7416)**: 414–418.
- [37] ZHAO M H, CHANG C, XIAO Y, *et al.* High performance of n-type  $(\text{PbS})_{1-x-y}(\text{PbSe})_x(\text{PbTe})_y$  thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **744**: 769–777.
- [38] WANG S Q, YANG Z, SUN Y J, *et al.* Synergistically optimizing charge and phonon transport properties in n-type PbTe via introducing ternary compound  $\text{AgSb}(\text{Se}, \text{Te})_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **815**: 152463.