科学通报 2025 年 第 70 卷 第 6 期: 737 ~ 745
高性能铅锡硫族热电材料专辑 论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

载流子浓度优化与动态掺杂提高n型PbS宽温域的热电性能

侯正浩[1,2], 崔秋娟[1], 钱鑫[1*], 王淑芳[1*]

1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002;
2. 石家庄学院化工学院, 石家庄市低碳能源材料重点实验室, 石家庄 050035
* 联系人, E-mail: qianxin@hbu.edu.cn; sfwang@hbu.edu.cn

2024-07-18 收稿, 2024-08-19 修回, 2024-08-21 接受, 2024-08-22 网络版发表
国家自然科学基金(52102234)、河北省自然科学基金(E2024106001)、河北省教育厅科学研究项目(QN2024263)、石家庄学院博士科研启动基金(22BS006)和河北省光电信息材料重点实验室补助经费(22567634H)资助

摘要 硫化铅(PbS)基热电材料因其组成元素储量丰富、价格低廉、热稳定性高等优势而备受研究人员关注. 目前关于PbS的研究主要聚焦于通过元素重掺杂提高其载流子浓度, 以获得优良的中高温热电性能. 然而, 这种方法导致PbS近室温热电性能较差, 严重制约了其在制冷领域的发展. 本工作通过掺杂微量的GaBi, 优化了n型PbS的载流子浓度, 室温的功率因子达到21.70 μW cm^{-1} K^{-2}. 同时, 形成的Ga/Bi间隙原子与位错缺陷增强了声子散射, 降低了PbS的晶格热导率, $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品在300~773 K的平均$ZT$值达到0.58. 为了进一步优化n型PbS在宽温域下的热电性能, 通过引入Cu原子实现了载流子浓度的动态掺杂, $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的平均功率因子增加至17.6 μW cm^{-1} K^{-2}, 平均ZT值进一步提升至0.65. 本工作为优化PbS近室温区热电性能提供了新方法, 对于推动PbS基热电材料在制冷领域的应用具有重要意义.

关键词 热电材料, n型PbS, 载流子浓度, 动态掺杂, ZT值

热电材料是一种能够将热能与电能直接相互转换的新能源材料, 已成为缓解环境污染与提高能源使用效率的重要材料之一, 因此得到了研究者的广泛关注[1~4]. 热电材料的能量转换效率取决于无量纲热电优值(ZT), 计算公式为$ZT=(S^2\sigma/\kappa_{tot})T$, 其中$T$为开尔文绝对温度, S为塞贝克系数, σ为电导率, κ_{tot}为总导热率, 包括电子热导率(κ_{ele})和晶格热导率(κ_{lat})[5~8]. 由于各个热电参数之间具有强烈的耦合关系, 在调节某个参数的同时往往会导致其他参数发生改变, 因此想要获得很高的热电优值非常困难[9~11]. 近年来, 研究人员一直在探索各种调控策略来提升热电性能, 如通过优化载流子浓度、提高态密度有效质量、优化载流子迁移率与降低晶格热导率等方法[12~16].

铅硫族化合物是典型的中温区热电材料, 其中, 传统的PbTe基材料已展现出优异的热电性能[17~20]. 然而, 由于Te元素在地壳中的丰度较低, 高昂的材料成本限制了PbTe基材料的大规模应用. S与Te属同一主族, 元素储量丰富, 价格低廉, 且PbS与PbTe具有相似的晶体结构和能带结构, 同时具有更大的能带有效质量, 因此有望成为取代PbTe的热电材料[21,22]. 然而, 目前对于PbS基热电材料的报道, 主要通过重元素掺杂提高载流子浓度, 以追求在中高温区获得较高的最大ZT值, 导致其在近室温范围内的热电性能较差, 严重限制了PbS基热电材料在热电制冷领域的发展和应用[23,24].

引用格式: 侯正浩, 崔秋娟, 钱鑫, 等. 载流子浓度优化与动态掺杂提高n型PbS宽温域的热电性能. 科学通报, 2025, 70: 737–745
Hou Z H, Cui Q J, Qian X, et al. Carrier concentration optimization and dynamic doping enhance the thermoelectric performance of n-type PbS over a wide temperature range (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 737–745, doi: 10.1360/TB-2024-0785

© 2024《中国科学》杂志社

在本项工作中，我们通过微量元素掺杂调控载流子浓度，协同优化了n型PbS宽温域的热电性能. 首先，在Pb位进行微量的GaBi施主掺杂，有效调控了PbS的载流子浓度，协同优化了电导率与塞贝克系数，同时形成Ga/Bi间隙原子与大量位错有效降低了晶格热导率. $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品的室温功率因子(power factor, PF)达到了21.7 μW cm^{-1} K^{-2}，晶格热导率在773 K时降低至0.86 W m^{-1} K^{-1}. 其次，引入的Cu原子呈现出动态掺杂过程，优化高温区载流子浓度并增大载流子有效质量，有效提升了宽温域n型PbS热电材料的功率因子. 在300 K时，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的PF提升至23.4 μW cm^{-1} K^{-2}，室温ZT值达到了0.3，比本征样品提升了30%. 同时，在300~773 K的温度范围内，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品实现了较高的平均功率因子($PF_{ave}$)与平均$ZT$值($ZT_{ave}$)，分别达到17.6 μW cm^{-1} K^{-2}与0.65. 本工作通过微量元素掺杂及动态调控载流子浓度的方法，有效解决了n型PbS基材料近室温下热电性能较低的问题，为其他铅硫化物体系提升宽温域下热电性能提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 样品制备

所有n型PbS基热电材料均通过熔融反应法和放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)技术制备. 首先，将高纯度(>99.99%)的Pb锭、S粉、Ga颗粒、Bi块和Cu颗粒等原料按照化学计量比精确称量并混合均匀，在真空度为10^{-4} Pa下高温火焰密封在石英管中，将其放入马弗炉(MRVS-3002)中充分熔融，熔融反应经过12 h由室温升温至723 K，然后7 h升温至1423 K，在此温度下保温6 h，最后自然冷却至室温. 将熔融获得的灰黑色铸锭手工研磨成粉末状，放入直径为15 mm的石墨模具中，进行放电等离子烧结，在50 MPa与823 K下烧结10 min. 最后，将获得的圆柱状样品使用金刚石线切割机(STX-202A)切割成适当的形状和尺寸，打磨抛光后等待进行各热电参数的测试.

1.2 样品结构测试

将烧结后的样品研磨成均匀的粉末，使用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Bruker D8 Advance)分析样品的物相结构，放射源为Cu Kα，工作条件为40 kV和20 mA，测试范围为20°~80°，步长为0.02°，停留时间为0.1 s.使用球差校正扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM; JEM-ARM200F)表征样品的微观结构，采用X射线能量色散光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析样品的元素分布.

1.3 热电输运性能测试

使用德国LINSEIS公司的电输运性能测试系统(LSR3-1000)对抛光处理后的长方体样品(10 mm×3 mm×3 mm)进行电阻率和塞贝克系数的测试，为了避免高温下样品挥发和保护仪器，所有样品除测试面外的其他表面均须涂上一层氮化硼(BN). 针对实际测试中样品的尺寸、电阻率和电流值等因素，电导率与Seebeck系数值的测试误差一般保持低于5%的水平. 使用LINSEIS公司的激光热导仪(LFA 1000)测试正方形薄片状样品(8 mm×8 mm，厚度为1.5 mm)的热扩散系数(D)，利用德拜模型计算样品的比热容(C_p)，通过样品的质量和尺寸计算样品的密度(ρ)，再通过如下公式计算样品的总热导(κ_{tot}):

$$\kappa_{tot} = DC_p\rho. \quad (1)$$

为了减小材料本身反射所导致的误差，在样品的上下表面均匀喷涂一层薄薄的石墨. 激光导热法测试并计算得到样品的总热导率的误差大约为8%. 使用ET9107-HS型霍尔系数测试系统测量薄片状样品(10 mm×10 mm，厚度为1 mm)的霍尔系数，进而计算样品的霍尔载流子浓度和迁移率. 考虑到各种热电参数的测试误差，ZT值的误差范围一般小于15%.

2 结果与讨论

2.1 掺杂GaBi优化n型PbS的热电性能

2.1.1 结构表征

图1(a)为室温下$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0、0.05%、0.1%、0.125%、0.25%)样品的XRD图谱. 如图所示，所有样品的布拉格衍射峰都与PbS的标准PDF (powder diffraction files)卡片(#05-0592)一一对应，没有出现其他杂峰，均符合立方相晶体结构和Fm-3m空间群，说明实验制备的样品是PbS纯相化合物. 图1(b)给出了$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$样品的室温霍尔载流子浓度和迁移率，随着GaBi掺杂含量的增加，样品的载流子浓度增大，从$Pb_{0.9995}(GaBi)_{0.0005}S$的$9.71\times10^{18}$ cm^{-3}提升至$Pb_{0.9975}$-

$(GaBi)_{0.0025}S$的2.51×10^{19} cm^{-3}，这是由于Ga原子和Bi原子共同取代Pb原子所致. 与之相反, 样品的载流子迁移率随着GaBi掺杂含量的增加而降低，这是由于掺杂GaBi引起的点缺陷散射会增强载流子的散射作用，迁移率从$Pb_{0.9995}(GaBi)_{0.0005}S$样品的499 cm^2 V^{-1} s^{-1}降低到$Pb_{0.9975}(GaBi)_{0.0025}S$样品的304 cm^2 V^{-1} s^{-1}.

为了研究掺杂GaBi后PbS样品的微观结构, 使用球差校正STEM对$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品进行观察. 从图2(a)中可明显看到, 图像中较亮区域与暗区域形成对比, 说明样品存在成分上的差异. 为了探究其元素分布, 对样品进行了EDX能谱分析. 从图2(b)~(d)中可看出各元素在观察区域内分布均匀, 沿[211]方向进行观察, Pb和S分别占据各自的晶格位点，它们的排列仍然保持着Fm-3m结构, 与XRD测试结果一致. 然而, GaBi掺杂导致样品的衬度不均, 进一步分析发现, 这是由于样品中存在Ga/Bi间隙原子与大量位错, 如图2(e), (f)所示.

2.1.2 电输运性能分析

图3为样品$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$的电输运性能随温度的变化关系曲线. 随着温度的升高，所有样品的电导率逐渐减小，表现出简并半导体的输运特性(图3(a)). 此外,

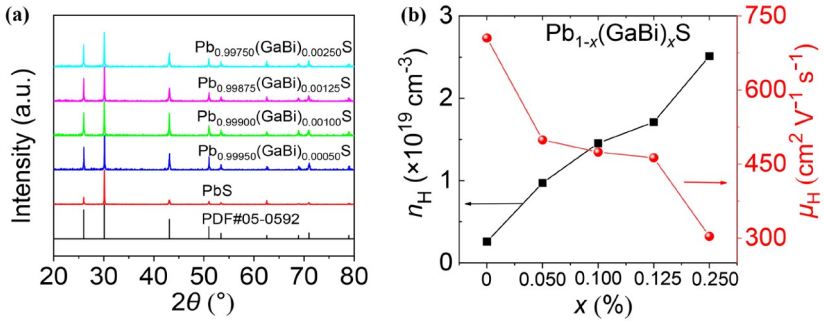


图 1 (网络版彩色)(a) $Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0、0.05%、0.1%、0.125%、0.25%)的粉末XRD图谱; (b) 室温霍尔载流子浓度和霍尔载流子迁移率

Figure 1 (Color online) (a) Powder XRD patterns of $Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0, 0.05%, 0.1%, 0.125%, 0.25%); (b) Hall carrier density and carrier mobility at 300 K

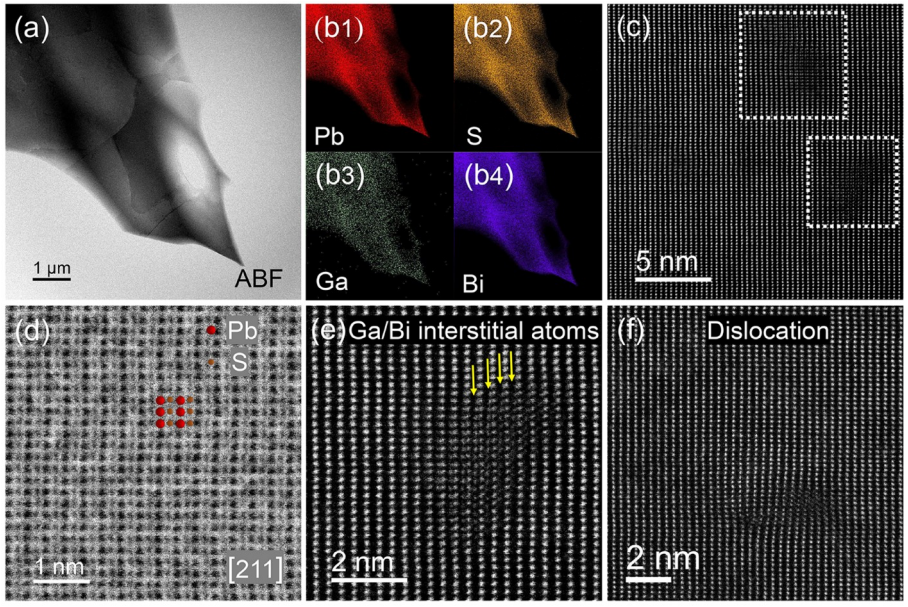


图 2 (网络版彩色)$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品的微观结构. (a) $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品的低分辨率球差校正扫描透射电子显微镜环形明场(scanning transmission electron microscope-annular bright-field, STEM-ABF)图像; (b) (a)的EDX元素分布; (c) $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品高分辨率STEM-ABF暗场像; (d) 沿[211]方向的高分辨率STEM-ABF图像; (e) 间隙原子的STEM-ABF暗场像; (f) 位错的STEM-ABF暗场像

Figure 2 (Color online) Microstructures of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$. (a) Low-resolution scanning transmission electron microscope-annular bright-field (STEM-ABF) image of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$; (b) EDX mapping of the region shown in (a); (c) high-resolution STEM-ABF dark-field image of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$; (d) high-resolution STEM-ABF images along [211] direction; (e) STEM-ABF dark-field image of a vacancy atom; (f) STEM-ABF dark-field image of dislocations

σ随着GaBi掺杂含量的增加而逐渐升高，这主要是载流子浓度增加导致的. 载流子浓度与电导率的关系如下式:

$$\sigma = n_{H^*}\mu_{H^*}e, \tag{2}$$

其中, e是元电荷, e=1.60×10^{-19} C. 由式(2)可知, 调控载流子浓度可以直接影响电导率的变化. 具体来说, 300 K时, σ从本征样品的291 S cm^{-1}升高至$Pb_{0.9975}$-$(GaBi)_{0.0025}S$样品的1220 S cm^{-1}. 图3(b)为塞贝克系数随温度变化的关系曲线. 随着GaBi含量的增加, S逐渐降低, 300 K时, S的绝对值从$Pb_{0.9995}(GaBi)_{0.0005}S$的167 μV K^{-1}降低至$Pb_{0.9975}(GaBi)_{0.0025}S$的99 μV K^{-1}, 这主要是载流子浓度增加导致的. 图3(c)为PF随温度变化的关系曲线, 通过对样品的σ和S的优化, 掺杂GaBi后样品的PF得到显著提升. 300 K时, $Pb_{0.9995}(GaBi)_{0.0005}S$样品的PF达到了21.70 μW cm^{-1} K^{-2}. 图3(d)是300~773 K范围内$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$样品的PF_{ave}变化关系. PF_{ave}的计算公式如下:

$$PF_{ave} = \frac{1}{T_H - T_C}\int_{T_C}^{T_H} PF\,dT. \tag{3}$$

$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品的$PF_{ave}$达到了15.67 μW cm^{-1} K^{-2}, 相比于纯相PbS增加了66%.

2.1.3 热输运性能分析

图4为$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0、0.05%、0.1%、0.125%、0.25%)样品的热输运性能参数随温度变化的关系曲线. 当GaBi的掺杂含量为0.05%时, κ_{tot}明显降低, 但随着GaBi掺杂含量继续增加, 对应的κ_{tot}开始逐渐升高, 这是由于掺杂GaBi后载流子浓度提升, 导致κ_{ele}大幅增加, 如图4(b)所示. 随着温度提升至773 K, κ_{tot}从PbS的1.15 W m^{-1} K^{-1}降低至$Pb_{0.9975}(GaBi)_{0.0025}S$样品的0.97 W m^{-1} K^{-1}. κ_{tot}在高温区下降的主要原因是形成了Ga/Bi间隙原子与大量位错, 其显著增强了声子散射, 从而κ_{lat}出现明显降低. 773 K时, κ_{lat}从纯PbS的1.10 W m^{-1} K^{-1}降低至$Pb_{0.9975}(GaBi)_{0.0025}S$的0.86 W m^{-1} K^{-1}. 图4(c), (d)分别为$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$样品ZT值随温度变化的关系曲线与ZT_{ave}值. 掺杂GaBi后, n型PbS样品由于其PF的有效提升和κ_{lat}的显著降低, 773 K时, $Pb_{0.9975}(GaBi)_{0.0025}S$样品的$ZT$值达到了0.92, 同时在300~773 K的温度范围内, $Pb_{0.9875}(GaBi)_{0.0125}S$样品的$ZT_{ave}$也达到了0.58, 相比纯PbS提升了100%. ZT_{ave}计算公式如下:

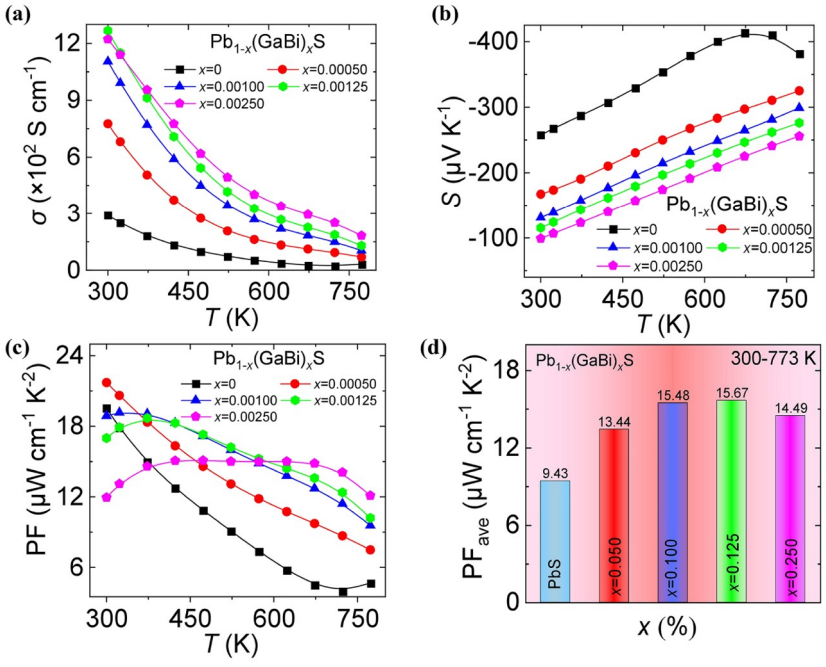


图 3 (网络版彩色)$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0、0.05%、0.1%、0.125%、0.25%)样品的电输运性能随温度变化的关系曲线. (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子; (d) 300~773 K的平均功率因子

Figure 3 (Color online) The temperature dependent electrical transport properties of $Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0, 0.05%, 0.1%, 0.125%, 0.25%). (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) average power factor at 300–773 K

$$ZT_{\mathrm{ave}}=\frac{1}{T_{\mathrm{H}}-T_{\mathrm{C}}}\int_{T_{\mathrm{C}}}^{T_{\mathrm{H}}}ZT\mathrm{d}T. \quad (4)$$

2.2 Cu动态掺杂优化$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$热电性能

2.2.1 结构表征

图5(a)为$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$($y$=0.5、1.0、1.5、2.0)样品的XRD图谱，所有样品的布拉格衍射峰都与PbS的标准PDF卡片(#05-0592)一致，没有出现其他杂峰，说明实验制备的所有样品均为纯相化合物. 图5(b)为$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$的晶格常数随着Cu掺杂含量的变化关系，由于Cu的原子半径与Pb相比较小，晶格常数随Cu含量的增加而出现下降趋势，说明室温下部分Cu原子成功进入到PbS基体的晶格中.

2.2.2 电输运性能分析

图6为$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5、1.0、1.5、2.0)样品的电输运性能随温度变化的关系曲线.

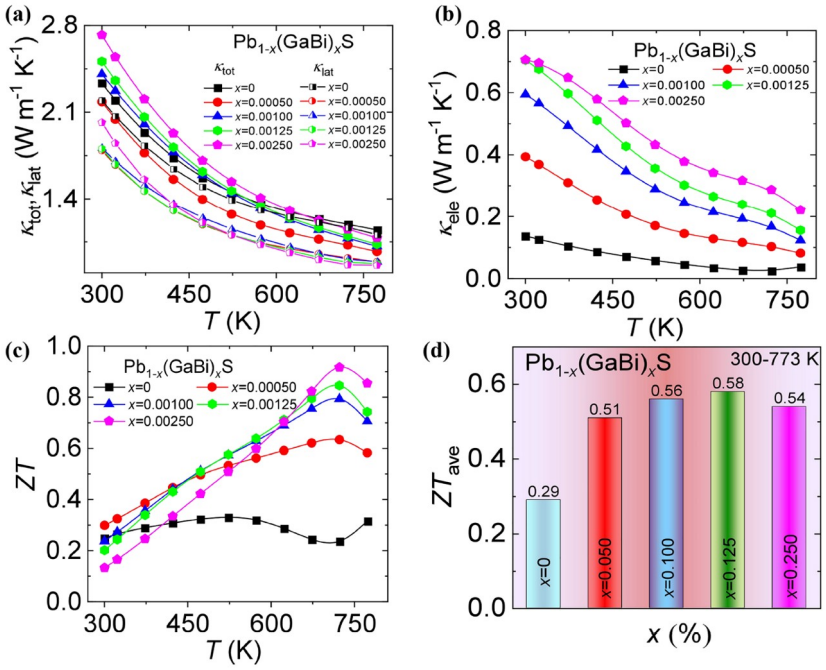


图 4 (网络版彩色)$Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0、0.05%、0.1%、0.125%、0.25%)的热输运性能随温度变化的关系曲线与热电优值. (a) 总热导率和晶格热导率; (b) 电子热导率; (c) ZT; (d) 300~773 K的ZT_{ave}

Figure 4 (Color online) The temperature dependent thermal transport properties and thermoelectric performance of $Pb_{1-x}(GaBi)_xS$ (x=0, 0.05%, 0.1%, 0.125%, 0.25%). (a) Total thermal conductivity and lattice thermal conductivity; (b) electronic thermal conductivity; (c) ZT; (d) average ZT at 300–773 K

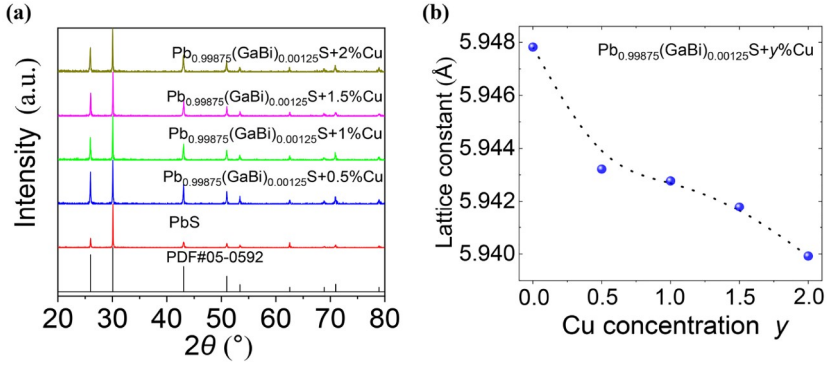


图 5 (网络版彩色)(a) 样品$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5、1.0、1.5、2.0)的粉末XRD图谱; (b) 晶格常数随Cu含量的变化关系图

Figure 5 (Color online) (a) Powder XRD patterns of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5, 1.0, 1.5, 2.0); (b) relationship between lattice parameters (a) and Cu concentration

从图6(a)可以看到，额外Cu原子的引入使σ大幅度下降，当引入Cu的含量小于1%时，样品的σ随着温度的升高而减小，表现出简并半导体的特征．当引入Cu含量大于1%时，随着温度的逐渐提升，样品的σ呈现先减小后增大的趋势，这正是由于Cu原子随温度的升高出现了动态掺杂．如图6(f)所示，在低温条件下，一部分Cu原子占据晶格间隙位，另外一小部分Cu以+1价的形式替代Pb的位置，替代Pb位的Cu有效降低了载流子浓度．随着温度的不断提升，占据间隙位的Cu原子价态升高，从而显著提高了高温载流子浓度．如图6(b)所示，引入Cu后样品的塞贝克系数相较于$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$明显增大，这是由于$n$降低的同时$m^*$增大．$m^*$的变化如图6(e)所示，各参数之间的关系如下式:

$$S=\pm\frac{k_B}{e}\left(\frac{(r+5/2)F_{r+2/3}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)}-\eta\right), \tag{5}$$

$$n=4\pi\left(\frac{2m^*k_BT}{h^2}\right)^{3/2}F_{1/2}(\eta), \tag{6}$$

$$F_n(\eta)=\int_0^\infty\frac{x^n}{1+e^{x-\eta}}dx, \tag{7}$$

式中，η是简约费米能级，k_B是玻尔兹曼常数，r是散射因子，h是普朗克常数，$F_n(\eta)$是费米积分．通过式(5)~(7)计算了300 K下$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5、1.0、1.5、2.0)样品基于单抛物带(single parabolic band, SPB)模型对应的理论Pisarenko曲线，结果发现，m^*随着Cu含量的增加而增大．室温下，S的绝对值从$Pb_{0.99875}$-

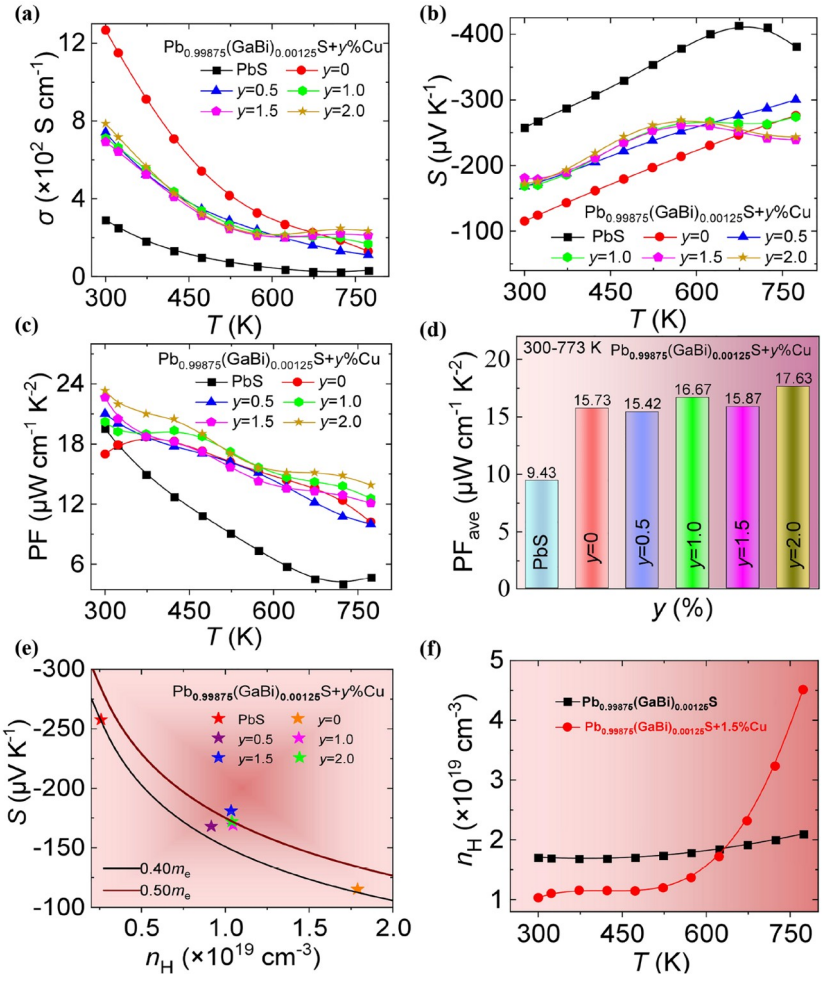


图 6 (网络版彩色)$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5、1.0、1.5、2.0)样品的电输运性能随温度变化关系曲线. (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子; (d) 300~773 K平均功率因子; (e) 300 K下样品的Pisarenko曲线; (f) 霍尔载流子浓度

Figure 6 (Color online) The temperature dependent electrical transport properties of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S+y\%Cu$ (y=0.5, 1.0, 1.5, 2.0). (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) average power factor at 300–773 K; (e) the Pisarenko plot at 300 K; (f) Hall carrier concentration

$(GaBi)_{0.00125}S$+0.5%Cu样品的115 μV K^{-1}提升至$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的181 μV K^{-1}. 而在673 K之后，Cu含量大于1%时，样品的S出现明显降低，这是由于高温时Cu原子动态掺杂引发的载流子浓度的大幅提高所致. 从图6(c), (d)可以看出，由于Cu原子动态掺杂优化了σ和S，样品PF在宽温域内得到进一步提升：300 K时，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的PF提升至23.4 μW cm^{-1} K^{-2}，同时在300~773 K范围内，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的$PF_{ave}$达到17.63 μW cm^{-1} K^{-2}.

2.2.3 热输运性能分析

图7为$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+$y$%Cu ($y$=0.5、1.0、1.5、2.0)样品的热输运性能随温度变化的关系曲线. 从图7(a)可以明显看到，随着温度的不断升高，κ_{tot}出现逐渐降低的变化趋势，并且引入Cu原子后，κ_{tot}出现轻微波动并保持相对稳定，高温区域内κ_{tot}出现一定程度的降低. 同时，如图7(b)所示，κ_{ele}降低的趋势明显，与σ的变化趋势一致，这主要归因于Cu原子的加入使载流子浓度出现明显下降. 通过引入Cu原子协同调控样品的电输运性能和热输运性能，n型PbS样品的热电性能得到有效提升，这是宽温域下PF显著提高与κ_{ele}大幅降低的结果. 如图7(c)所示，在300 K时，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的$ZT$值提升至0.3，在773 K时，其$ZT$值提升至1.0. 在300~773 K温度范围内，$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu样品的$ZT_{ave}$达到了0.65，与$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$样品相比高出12%，同时明显超出了之前文献报道的很多样品数据，如图7(d)所示. 这说明GaBi掺杂优化载流子浓度与Cu动态掺杂的协同调控是优化n型PbS热电性能的重要策略之一.

3 结论

本文结合优化载流子浓度与动态掺杂的方式，显著提高了n型PbS材料宽温域内的热电性能，有效克服了其在近室温区热电性能较低的问题，为提升其他铅硫族材料宽温域热电性能提供了新的方法与思路. 未来优化n型PbS基材料宽温域热电性能的研究重点仍集中在微量元素掺杂与能带结构优化上，通过平衡载流子迁移率和有效质量，并结合优化载流子浓度，可实现PbS基材料近室温热电性能的进一步提升，这对于推动热电制冷技术的大规模应用具有重要意义.

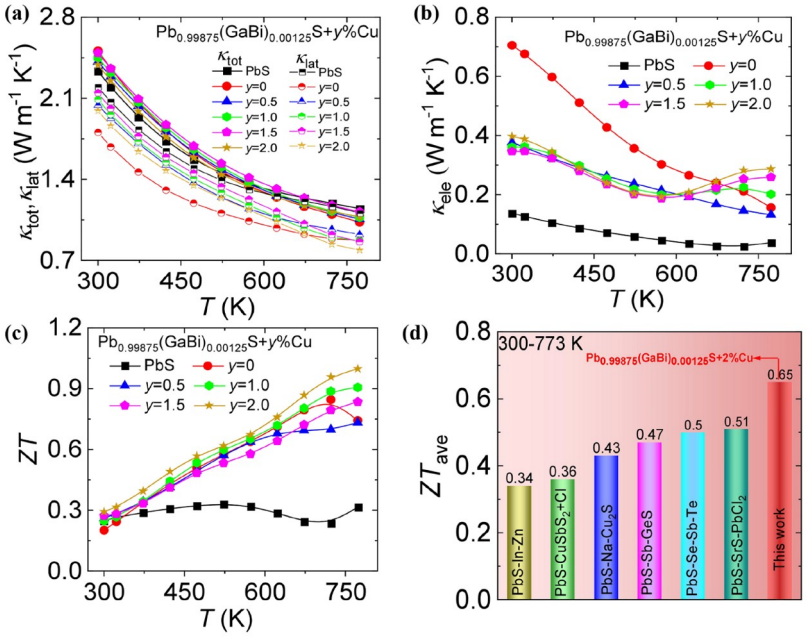


图 7 (网络版彩色)$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+$y$%Cu ($y$=0.5、1.0、1.5、2.0)的热输运性能随温度的变化关系曲线和热电优值. (a) 总热导率与晶格热导率; (b) 电子热导率; (c) ZT; (d) 300~773 K本工作$Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu的$ZT_{ave}$与PbS-In-Zn[25]、PbS-$CuSbS_2$+Cl[26]、PbS-$Na\text{-}Cu_2S$[22]、PbS-Sb-GeS[23]、PbS-Se-Sb-Te[27]、PbS-SrS-$PbCl_2$[28]的ZT_{ave}对比图

Figure 7 (Color online) The temperature dependent thermal transport properties and thermoelectric performance of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+$y$%Cu ($y$=0.5, 1.0, 1.5, 2.0). (a) Total thermal conductivity and lattice thermal conductivity; (b) electronic thermal conductivity; (c) ZT; (d) comparation of average ZT of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu in this work with that of PbS-In-Zn[25], PbS-$CuSbS_2$+Cl[26], PbS-$Na\text{-}Cu_2S$[22], PbS-Sb-GeS[23], PbS-Se-Sb-Te[27], and PbS-SrS-$PbCl_2$[28] in 300–773 K

参考文献

1 DiSalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation. Science, 1999, 285: 703–706
2 Hughes T P, Kerry J T, Álvarez-Noriega M, et al. Global warming and recurrent mass bleaching of corals. Nature, 2017, 543: 373–377
3 Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. Chem Rev, 2016, 116: 12123–12149
4 Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. Nature, 2014, 508: 373–377
5 Hong T, Qin B, Qin Y, et al. All-SnTe-based thermoelectric power generation enabled by stepwise optimization of n-type SnTe. J Am Chem Soc, 2024, 146: 8727–8736
6 Qian X, Wang D, Zhang Y, et al. Contrasting roles of small metallic elements M (M = Cu, Zn, Ni) in enhancing the thermoelectric performance of n-type $PbM_{0.01}Se$. J Mater Chem A, 2020, 8: 5699–5708
7 Tang G, Wei W, Zhang J, et al. Realizing high figure of merit in phase-separated polycrystalline $Sn_{1-x}Pb_xSe$. J Am Chem Soc, 2016, 138: 13647–13654
8 Zhao L D, He J, Hao S, et al. Raising the thermoelectric performance of p-type PbS with endotaxial nanostructuring and valence-band offset engineering using CdS and ZnS. J Am Chem Soc, 2012, 134: 16327–16336
9 Qin B, Wang D, Zhao L. Slowing down the heat in thermoelectrics. InfoMat, 2021, 3: 755–789
10 Sun J, Zhang Y, Fan Y, et al. Strategies for boosting thermoelectric performance of PbSe: A review. Chem Eng J, 2022, 431: 133699
11 Toberer E S, May A F, Snyder G J. Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials. Chem Mater, 2010, 22: 624–634
12 He J. The roles of grain boundaries in thermoelectric transports. MatLab, 2022, 1: 220012
13 Hou Z, Wang D, Hong T, et al. Boosting thermoelectric performance of n-type PbS through synergistically integrating In resonant level and Cu dynamic doping. J Phys Chem Solids, 2021, 148: 109640
14 Liu Z. Challenges for thermoelectric power generation: From a material perspective. MatLab, 2022, 1: 220003
15 Liu Z, Hong T, Xu L, et al. Lattice expansion enables interstitial doping to achieve a high average *ZT* in n-type PbS. Interdisciplinary Mater, 2023, 2: 161–170
16 Zhao L D, Zhang X, Wu H, et al. Enhanced thermoelectric properties in the counter-doped SnTe system with strained endotaxial SrTe. J Am Chem Soc, 2016, 138: 2366–2373
17 Chen Z, Cui H H, Hao S, et al. GaSb doping facilitates conduction band convergence and improves thermoelectric performance in n-type PbS. Energy Environ Sci, 2023, 16: 1676–1684
18 Hou Z H, Qian X, Cui Q J, et al. Strategies to advance thermoelectric performance of PbSe and PbS materials. Rare Met, 2024, 43: 4099–4114
19 Liu W, Xu L, Xiao Y, et al. Strategies to advance earth-abundant PbS thermoelectric. Chem Eng J, 2023, 465: 142785
20 Sun F H, Li H, Tan J, et al. Review of current ZT > 1 thermoelectric sulfides. J Materiomics, 2024, 10: 218–233
21 Pei Y L, Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. J Alloys Compd, 2012, 514: 40–44
22 Qin Y, Xiao Y, Wang D, et al. An approach of enhancing thermoelectric performance for p-type PbS: Decreasing electronic thermal conductivity. J Alloys Compd, 2020, 820: 153453
23 Luo Z Z, Cai S, Hao S, et al. Valence disproportionation of GeS in the PbS matrix forms $Pb_5Ge_5S_{12}$ inclusions with conduction band alignment leading to high n-type thermoelectric performance. J Am Chem Soc, 2022, 144: 7402–7413
24 Xiao Y, Wang D, Zhang Y, et al. Band sharpening and band alignment enable high quality factor to enhance thermoelectric performance in n-type PbS. J Am Chem Soc, 2020, 142: 4051–4060
25 Hou Z, Hong T, Wang D, et al. Contrasting thermoelectric transport properties of n-type PbS induced by adding Ni and Zn. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4: 6284–6289
26 Li N, Wang G, Li J, et al. Enhancement of thermoelectric performance for n-type PbS via synergy of $CuSbS_2$ alloying and Cl doping. J Alloys Compd, 2022, 899: 163362
27 Zhao M, Chang C, Xiao Y, et al. High performance of n-type $(PbS)_{1-x-y}(PbSe)_x(PbTe)_y$ thermoelectric materials. J Alloys Compd, 2018, 744: 769–777
28 Hou Z, Qiu Y, Ren D, et al. Enhancing thermoelectric transport properties of n-type PbS through introducing CaS/SrS. J Solid State Chem, 2019, 280: 120995

Summary for “载流子浓度优化与动态掺杂提高n型PbS宽温域的热电性能”

Carrier concentration optimization and dynamic doping enhance the thermoelectric performance of n-type PbS over a wide temperature range

Zhenghao Hou[1,2], Qiujuan Cui[1], Xin Qian[1*] & Shufang Wang[1*]

[1] *College of Physics Science and Technology, Hebei Province Optoelectronic Information Materials Laboratory, Hebei University, Baoding 071002, China;*
[2] *College of Chemical Engineering, Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China*
* Corresponding authors, E-mail: qianxin@hbu.edu.cn; sfwang@hbu.edu.cn

Thermoelectric materials are essential for converting waste thermal energy directly into usable electrical energy and *vice versa*. This capability significantly enhances the efficiency of fossil energy conversion and contributes to environmental protection. Exceptional thermoelectric materials must exhibit both a high power factor and a low total thermal conductivity. Achieving a high power factor over a wide temperature range while maintaining a relatively low lattice thermal conductivity is critical for obtaining a high average figure of merit, which is vital for improving the efficiency of thermoelectric conversion across various temperatures. Optimizing a single thermoelectric parameter alone does not significantly improve the overall properties of the material. Therefore, contemporary thermoelectric research focuses on effectively regulating these parameters to enhance the *ZT* value. Lead chalcogenides, PbQ (where Q = Te, Se, or S), are mid-temperature thermoelectric materials renowned for their stable properties and excellent performance. PbTe, in particular, is a typical thermoelectric material that maintains a stable crystal structure and avoids phase transitions within its operational temperature range. It features a highly symmetric electronic band structure and a complex phonon band structure, which facilitates versatile control over its thermoelectric performance. However, the limited availability and high cost of tellurium in conventional PbTe compounds may constrain their widespread applications. As a result, PbS-based thermoelectric materials have attracted significant attention due to their abundant elemental resources, low cost, and high thermal stability. Current research on PbS focuses primarily on enhancing its carrier concentration through heavy element doping to achieve superior thermoelectric performance at medium to high temperatures. However, this approach often results in poor thermoelectric performance near room temperature, severely limiting its applications in thermoelectric cooling technologies. In this work, the carrier concentration of n-type PbS is synergistically regulated through the inclusion of trace amounts of GaBi, resulting in a PF of 21.70 μW cm^{-1} K^{-2} at room temperature. Meanwhile, the formation of Ga/Bi interstitial atoms and dislocation defects enhances phonon scattering, thereby reducing the lattice thermal conductivity of PbS. The ZT_{ave} of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$ reaches 0.58 in 300−773 K. To further optimize the thermoelectric performance of n-type PbS over a wide temperature range, Cu atoms are introduced to realize dynamic doping of the carrier concentration. The PF_{ave} of $Pb_{0.99875}(GaBi)_{0.00125}S$+2%Cu increases to 17.6 μW cm^{-1} K^{-2}, and the ZT_{ave} is further increased to 0.65. This work provides a new method for optimizing the thermoelectric performance of PbS near room temperature, which is crucial for advancing the application of PbS-based thermoelectric materials in thermoelectric refrigeration.

thermoelectric materials, n-type PbS, carrier concentration, dynamic doping, *ZT* value

doi: 10.1360/TB-2024-0785