



Cu掺杂优化层状PbBi₄Te₇化合物的热电性能

曾宏^{1,2}, 刘伟^{1,2}, 徐莉青², 邓朝广³, 肖钰^{2*}

1. 西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 电子科技大学材料与能源学院, 成都 611731;

3. 成都职业技术学院, 四川省热电材料与器件应用工程研究中心, 成都 610041

* 联系人, E-mail: xiaoyu@uestc.edu.cn

2024-07-14 收稿, 2024-08-23 修回, 2024-08-23 接受, 2024-08-26 网络版发表

国家自然科学基金(52172236)和电子科技大学“校百人”支持计划资助

摘要 三元PbBi₄Te₇化合物因具有本征低晶格热导率而被认为是一种很有潜力的热电材料, 但低的电传输性能限制了其热电性能. 为此, 本研究采用熔融法制备PbBi₄Te₇化合物, 通过Cu掺杂提升了三元PbBi₄Te₇化合物的热电性能. 结果表明, Cu掺杂可增强层间电子传输通道, 使层间室温载流子迁移率从PbBi₄Te₇样品中100 cm² V⁻¹ s⁻¹提升至PbBi₄Te₇-0.1%Cu样品中160 cm² V⁻¹ s⁻¹, 使PbBi₄Te₇-0.1%Cu样品的最大功率因子达到11.3 μW cm⁻¹ K⁻². 同时, Cu掺杂可增强层间声子散射, 使得PbBi₄Te₇-0.1%Cu的最低晶格热导率达到0.20 W m⁻¹ K⁻¹. 最终, 在Cu对层间电输运和热输运性能的协同优化下, PbBi₄Te₇-0.1%Cu的最大 ZT ($ZT_{\max}$)值提升到0.59, 近室温区(300~573 K)的平均 ZT (ZT_{ave})值达到0.48. PbBi₄Te₇-0.1%Cu样品与其他典型的三元Pb-Bi基化合物相比具有较大优势, 表明了其作为近室温热电材料的良好潜力.

关键词 PbBi₄Te₇热电材料, 层间迁移率, 功率因子, 晶格热导率, ZT 值

随着全球能源需求的激增和环境污染的加剧, 研发更加高效、绿色清洁的能源材料成为解决全球能源和环境问题的重大战略需求. 热电材料作为一类可实现热能和电能相互转化的新型能源材料, 在废热回收、能源利用和制冷等领域具有广阔的应用前景^[1~3]. 热电材料的性能通常用无量纲热电优值(ZT)进行评价, 具体表示为: $ZT = (\sigma S^2 T) / (\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}})$, 其中 σ 、 S 、 T 、 κ_{lat} 和 κ_{ele} 分别为电导率、Seebeck系数、开尔文温度(K)、晶格热导率和电子热导率. 由此可见, 实现高功率因子($PF = \sigma S^2 T$)和低热导率($\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}}$)是开发高效热电材料的关键. 但由于电子和声子间的耦合作用, 这些参数并不能单独调控. 目前先进的优化策略主要通过平衡电声关系以提升热电性能, 如: 载流子浓度优

化^[4~6]、能带工程^[7,8]、纳米结构^[9~11]等.

在新发现的三元硫属化合物(IV-VI)_n(V₂-VI₃)_m (IV = Ge, Sn, Pb; VI = Se, Te; V = Sb, Bi)^[12~14]中, PbBi₄Te₇凭借其低晶格热导率以及独特的层状晶体结构而逐渐受到关注. 此前的研究中指出, PbBi₄Te₇的本征低晶格热导率主要源于其复杂层状堆叠结构界面处对声子的强烈散射, 然而这种结构也会导致载流子迁移率的显著降低, 从而限制了其热电性能的提高^[15,16]. 近年来, Cu掺杂已被证实是增强层间载流子传输最有效的方法之一. 例如, Chen等人^[17]通过掺杂Cu进入Bi₂Te₃范德华束缚层间, 为电子提供快速传输通道, 实现了载流子迁移率的显著优化, 大大提高了室温 ZT ; 而Zhou等人^[18]则是借助Cu的强吸引力, 促进局限在Sn-Se共价键

引用格式: 曾宏, 刘伟, 徐莉青, 等. Cu掺杂优化层状PbBi₄Te₇化合物的热电性能. 科学通报, 2025, 70: 718–728

Zeng H, Liu W, Xu L Q, et al. Optimizing thermoelectric performance of layered PbBi₄Te₇ compound through Cu doping (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 718–728, doi: 10.1360/TB-2024-0756

周围的电子脱位, 并增强层间电荷转移, 最终在多晶 $\text{SnCu}_{0.005}\text{Se}_{1.98}\text{Br}_{0.02}$ 中实现了远超原始单晶的高载流子迁移率. 基于以上有效的物理机制, 有望通过Cu掺杂增强 PbBi_4Te_7 化合物的层间载流子传输, 从而优化其热电性能.

本文首先通过熔融法成功合成了三元 PbBi_4Te_7 化合物, 其独特的层状结构表现出各向异性的载流子和声子输运行为. 其中, PbBi_4Te_7 在平行压力方向上不仅具有极低的晶格热导率 $0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 而且具有较高的电导率 (938 S cm^{-1}) 和可观的Seebeck系数 ($-76 \mu\text{V K}^{-1}$), 是一种很有潜力的热电材料. 在此基础上, 利用Cu掺杂进一步优化了层间载流子迁移率, 使其提升了60%, 最终在 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu 中获得了 $11.3 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 的最大功率因子, 相较其他典型的三元Pb-Bi基化合物全温区都具有显著的优势. 与此同时, Cu掺杂增强了层间声子的散射, 使得 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu 的室温晶格热导率降低至 $0.26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 而最低晶格热导率甚至达到极低的 $0.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 最终, 通过电输运和热输运性能的双重优化, PbBi_4Te_7 -0.1%Cu 的最大 ZT (ZT_{max}) 值从原始基底的0.41提升到了0.59, 近室温区 (300~773 K) 的平均 ZT (ZT_{ave}) 值达到0.48, 已超过其他典型的三元Pb-Bi基热电材料. 由此可见, 本文验证了Cu在优化层状三元 PbBi_4Te_7 化合物热电性能方面的可行性, 证明三元 PbBi_4Te_7 化合物是一种值得深入研究的潜力热电材料.

1 实验

(i) 合成. 样品合成选用的高纯度原料包括: 铅块 (Pb, 纯度99.999%, 阿拉丁元素)、铋块 (Bi, 纯度99.999%, 阿拉丁元素)、碲块 (Te, 纯度99.999%, 阿拉丁元素) 和铜粒 (Cu, 纯度99.99%, 阿拉丁元素). 根据 PbBi_4Te_7 - $x\%$ Cu ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 1$) 的化学计量比将原料装入石英管中, 在残余压力低于 $\sim 10^{-4}$ Torr (1 Torr = 1 mmHg) 的条件下进行密封. 密封后的石英管放入马弗炉中, 在12 h内逐渐加热至1100 K, 保温6 h后关闭马弗炉自然冷却. 随后, 在773 K下退火72 h, 反应结束后用冷水淬火. 将得到的铸锭研磨成粉末后装入直径为15 mm的圆柱模具中, 利用热压装置 (7700X-RHP4) 在轴向50 MPa的热压 (hot pressing, HP) 应力下保持60 min, 得到高致密圆柱形多晶样品, 样品尺寸为直径15 mm, 高度10 mm.

(ii) X射线衍射. 样品的相结构通过粉末X射线衍

射 (X-ray diffraction, XRD) 确定, 使用的是带有Cu K α 辐射的X射线衍射仪 (Bruker D8 ADVANCE), 工作电压为40 kV, 电流为40 mA.

(iii) 热电传输性能. 电导率和Seebeck系数通过Cryoall CTA仪器进行测试, 测试的样品为 $12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 左右的长方体切片. 在300~673 K的范围内, 同时测量电阻率和Seebeck系数, 测量过程中采用氦气保护. 为了防止样品蒸发和保护仪器, 条状样品表面涂覆了1层硼氮化物 (BN). Seebeck系数和电阻率测量的不确定性为5%. 通过Cryoall CLA-1000仪器测试热扩散率 D , 测试样品为直径约6 mm、厚度约1 mm的圆片. 为了最小化与材料发射率相关的误差, 在样品表面喷涂了1层石墨. 总热导率由公式 $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$ 计算得出, 其中 C_p 表示根据杜隆-珀蒂定律估算的比热容, $C_p = 3NR/M$, N 是原子数, R 是气体常数, M 是相对分子质量. 考虑到温度的影响, 温度每升高100 K, 样品的 C_p 将增加1%. ρ 是从其尺寸和质量得出的样品密度. 热导率的不确定性估计在10%以内, 包括热扩散率 (D) 的3%、比热 (C_p) 的5% 和样品密度 (ρ) 的2% 的不确定性. 计算 ZT 时涉及的所有测量的综合不确定性约为20%.

(iv) 热容计算. 德拜模型考虑了声子的个体贡献以及晶格热膨胀的影响. 温度依赖的总热容量 ($C_{p,\text{tot}}$) 可以通过以下关系得到^[19]:

$$C_{p,\text{tot}}(T) = C_{p,\text{ph}}(T) + C_{p,\text{D}}(T), \quad (1)$$

其中, $C_{p,\text{ph}}$ 和 $C_{p,\text{D}}$ 分别表示来自声子和晶格膨胀的热容量.

声子热容量 $C_{p,\text{ph}}$ 可以通过下式计算:

$$C_{p,\text{ph}}(T/\theta_D) = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

其中, θ_D 是德拜温度, R 是摩尔气体常数, $x = \hbar\omega/k_B T$, 其中 $\hbar$, ω 和 k_B 分别表示普朗克常数、声子振动频率和玻尔兹曼常数.

晶格膨胀对热容量 $C_{p,\text{D}}$ 的影响可以通过下式得到:

$$C_{p,\text{D}}(T) = C_{\text{ele,D}}(T) + C_{\text{ph,D}}(T) = \frac{9BT\alpha^2}{10^6\rho}, \quad (3)$$

其中, B 是等温体积模量, α 是线性热膨胀系数, ρ 是样品密度. 值得注意的是, 由于电子对晶格膨胀的影响与声子相比微不足道, 因此不考虑电子热容量.

(v) 洛伦兹常数计算. 洛伦兹数可以通过以下关

系式计算^[19]:

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \left(\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} \right)^2 \right\}, \quad (4)$$

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

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + e^{x-\eta}} dx, \quad (6)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, e 是单位电荷, S 是测得的Seebeck系数, r 是散射因子. 当声子散射是主要的散射机制时, $r = -1/2$.

(vi) 加权迁移率(μ_w). 基于单抛物线能带(single parabolic band, SPB)模型和测量的电导率(σ)及塞贝克系数(S), 加权迁移率(μ_w)可以通过下式得到^[20]:

$$\mu_w = \frac{3\sigma}{8\pi e F_0(\delta)} \left(\frac{h^2}{2m_e k_B T} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

式中, h 为普朗克常数; m_e 为自由电子的质量.

2 结果与讨论

2.1 PbBi₄Te₇的物相表征和热电性能各向异性

图1(a)展示了三元PbBi₄Te₇化合物在六方晶胞中的晶体结构, 其结构由Te-Bi-Te-Pb-Te-Bi-Te交替的PbBi₂Te₄原子层和Te-Bi-Te-Bi-Te交替的Bi₂Te₃原子层穿插而成, 层与层间由范德华力连接, 晶格常数为 $a = b =$

0.4426 nm, $c = 2.3892$ nm, 空间群为P $\bar{3}m1$ ^[16]. 制备的多晶PbBi₄Te₇ X射线衍射图如图1(b)所示, 所有主衍射峰均与PbBi₄Te₇标准卡(PDF# 01-073-4300)相匹配, 19.2°附近存在微弱第二相(PbBi₂Te₄)的峰, 在图1(b)中用星号表示, 这可能是由于熔融合成过程中有少量的Te挥发, 导致了微量PbBi₂Te₄的生成^[21].

由于其独特的层状堆叠结构, 三元PbBi₄Te₇化合物在热电输运上表现出显著的各向异性, 如图2所示. 室温下PbBi₄Te₇沿垂直压力方向($\perp$)的电导率为1710 S cm⁻¹, 明显高于平行压力方向($\parallel$)的电导率(938 S cm⁻¹), 这主要是因为垂直压力方向(即面内方向)的载流子迁移率更高. 随着温度的升高, 电导率逐渐降低, 表现为典型的简并半导体行为(图2(a)). 图2(b)中显示PbBi₄Te₇的Seebeck系数为负, 表明PbBi₄Te₇为电子传输的n型半导体. 同样, 在Seebeck系数中也观察到各向异性特性. 其中, 平行压力方向具有更大的Seebeck系数. 由于较高的电导率和可观的Seebeck系数, PbBi₄Te₇化合物表现出较好的功率因子, 如图2(c)所示, 特别是垂直压力方向上的最大功率因子高达10.6 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$. 此外, 我们注意到平行压力方向上的最大功率因子也能达到9.0 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$.

三元PbBi₄Te₇化合物在热输运上表现出与电传输相似的各向异性. 如图2(d)所示, 室温下平行压力和垂直压力方向的总热导率分别低至1.1和1.8 W m⁻¹ K⁻¹, 但是由于双极扩散效应, 总热导率随着温度的升高呈现上升趋势^[22]. 图2(e)显示了PbBi₄Te₇化合物随温度变化的晶格热导率. 由于PbBi₂Te₄层和Bi₂Te₃层堆叠形成

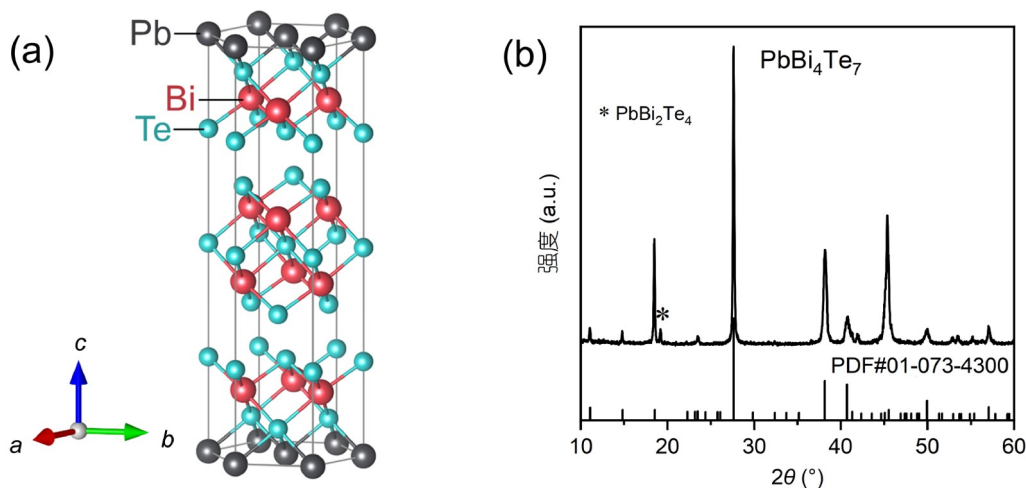


图1 (网络版彩色)PbBi₄Te₇的晶体结构示意图(a)和粉末XRD图谱(b)

Figure 1 (Color online) Crystal structure (a) and powder X-ray diffraction pattern (b) of PbBi₄Te₇

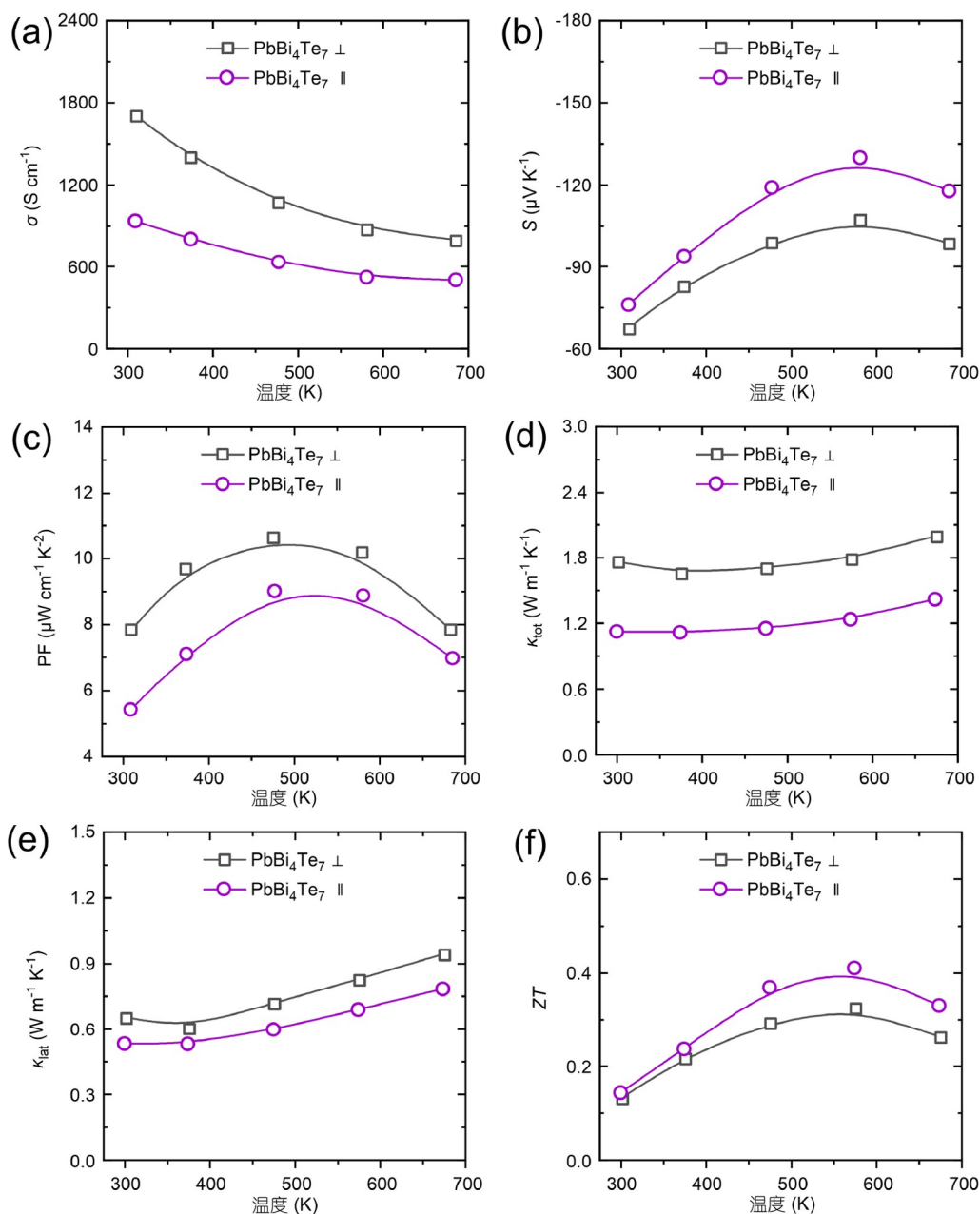


图 2 (网络版彩色) PbBi_4Te_7 沿垂直压力方向($\perp$)和平行压力方向($\parallel$)的热电性能. (a) 电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子; (d) 总热导率; (e) 晶格热导率; (f) ZT 值

Figure 2 (Color online) Thermoelectric properties of PbBi_4Te_7 in the directions of parallel ($\parallel$) and perpendicular ($\perp$) to the HP pressure. (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) total thermal conductivity; (e) lattice thermal conductivity; (f) ZT values

的复杂晶体结构, PbBi_4Te_7 化合物表现出极低的晶格热导率. 室温下垂直压力和平行压力方向的晶格热导率分别低至 0.65 和 $0.53 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 层与层之间的强声子散射是导致平行压力方向上具有更低晶格热导率的主要原因. 最终, 结合较高的功率因子和低热导率, 在平行压力方向上原始 PbBi_4Te_7 化合物实现了 0.41 的最大

ZT 值 (ZT_{max}), 明显高于垂直压力方向上的 0.33 (图 2(f)), 因此, 后续针对三元 PbBi_4Te_7 化合物的热电性能优化主要围绕平行压力方向进行.

2.2 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\%\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$) 的相分析和晶格常数

前面的结果展示出 PbBi_4Te_7 化合物低本征晶格热

导率的优势,是一种有潜力的热电材料. 为了进一步提高PbBi₄Te₇化合物的热电性能, 我们把电性能的优化作为提升热电ZT值的关键点. 此前, Cu原子掺杂改善电传输性能已经在众多热电材料中得到了验证^[23~25]. 为了实现小尺寸Cu原子在层状PbBi₄Te₇化合物中的优化效果, 我们合成了PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)一系列样品. 图3(a)为对应样品的粉末XRD图谱, 结果显示, Cu掺杂PbBi₄Te₇未引入额外相成分. 根据XRD结果计算了PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)样品的晶格常数, 计算结果如图3(b)所示. 随着Cu含量的增加, PbBi₄Te₇晶胞沿a轴的晶格常数变化较小, 但是c轴的晶格常数呈现出先减小后增大的趋势, 这可能是因为不同含量Cu在层状材料中的掺杂机制与位置不同. 当Cu含量较少时($x < 0.1\%$), 由于Cu⁺ (0.91 Å)的离子半径小于Bi³⁺ (1.17 Å)和Pb²⁺ (1.2 Å), 进入层内占据Bi、Pb位导致晶格收缩^[25]; 随着Cu含量增加($x \geq 0.1\%$), 越来越多的Cu原子进入范德华层间形成间隙位(图3(c)), 导致沿c轴方向的层间间距增大, 最终表现为c轴晶格常数的增大, 类似现象已经在Cu掺杂的Bi₂Te₃中观察到^[24,26].

2.3 PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的电输运性能

图4显示了平行压力方向上PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)随温度变化的电输运性能. 由图4(a)可知, 随着Cu掺杂量的增加, 300 K下PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的电导率呈现先升高后下降的趋势. 结合前面对晶格常数变化的分析, 这一现象可归因于Cu插层离子对层间载流子迁移率的调控作用^[27,28], 如图4(b)所示. 在微量Cu掺杂的PbBi₄Te₇中, 载流子迁移率得到了很好的优化, 室

温载流子迁移率从PbBi₄Te₇样品中 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 提升至PbBi₄Te_{7-0.1%}Cu样品中 $160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 进而使电导率显著提升. 而Cu掺杂量增大后, 显著增大的载流子浓度使得载流子迁移率开始降低, 电导率下降. 此外, PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的Seebeck系数随温度的变化如图4(c)所示, 所有掺杂样品的Seebeck系数都增大. 增加的Seebeck系数与Cu掺杂引起载流子浓度变化、电子能带结构有关. 本文仅对载流子浓度作对比分析, 载流子有效质量的变化有待通过电子能带结构计算进一步分析^[29]. 为了更直观地评估Cu掺杂对PbBi₄Te₇材料层间电输运行为的有利作用, 给出了PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)平行压力方向加权迁移率(μ_w)的变化情况, 如图4(d)所示. 由图可知, PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的加权迁移率全部得到了提升, 再次证明了Cu掺杂对PbBi₄Te₇层间电输运行为具有促进作用. 最终, 由于Cu原子对层状PbBi₄Te₇电输运性能的改善, PbBi₄Te₇功率因子实现了全温区的显著提升. 如图4(e)所示, PbBi₄Te₇的最大功率因子(PF_{max})从 $9.0 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 增加到PbBi₄Te_{7-0.1%}Cu样品的 $11.3 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 提升了26%. 与其他典型的三元Pb-Bi基化合物相比, PbBi₄Te_{7-0.1%}Cu在整个温区都具有更高的功率因子, 如图4(f)所示.

2.4 PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的热输运性能

PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的热输运相关特性如图5所示, 包括热扩散系数(D)、洛伦兹常数(L)、电子热导率(κ_{ele})、总热导率(κ_{tot})、晶格热导率(κ_{lat})以及平均声速(v_a). 如图5(c)所示, 电子热导率随掺杂Cu含量的变化与电导率变化规律一致, 也是先增大后减小. 图5(d)中,

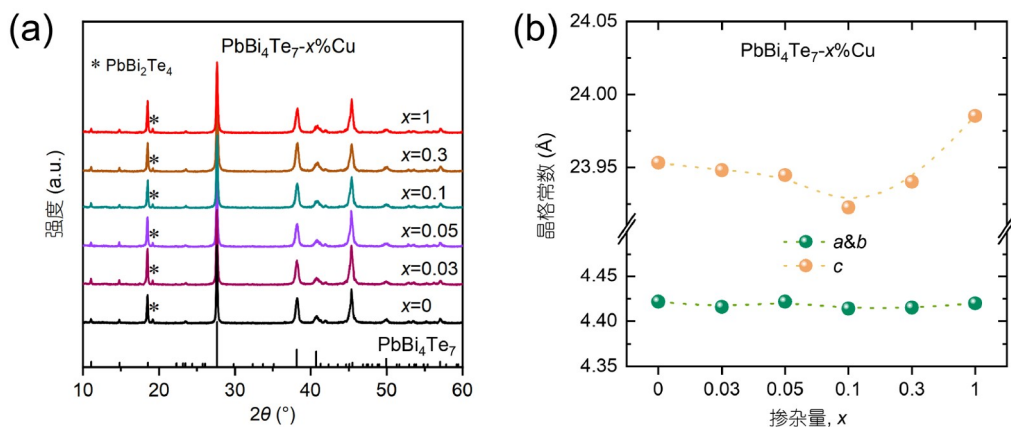


图3 (网络版彩色)PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)的粉末XRD图谱(a)和晶格常数随Cu掺杂量的变化情况(b)

Figure 3 (Color online) Powder X-ray diffraction pattern (a) and lattice parameters as a function of Cu content (b) of PbBi₄Te_{7-x%}Cu ($x = 0 \sim 1$)

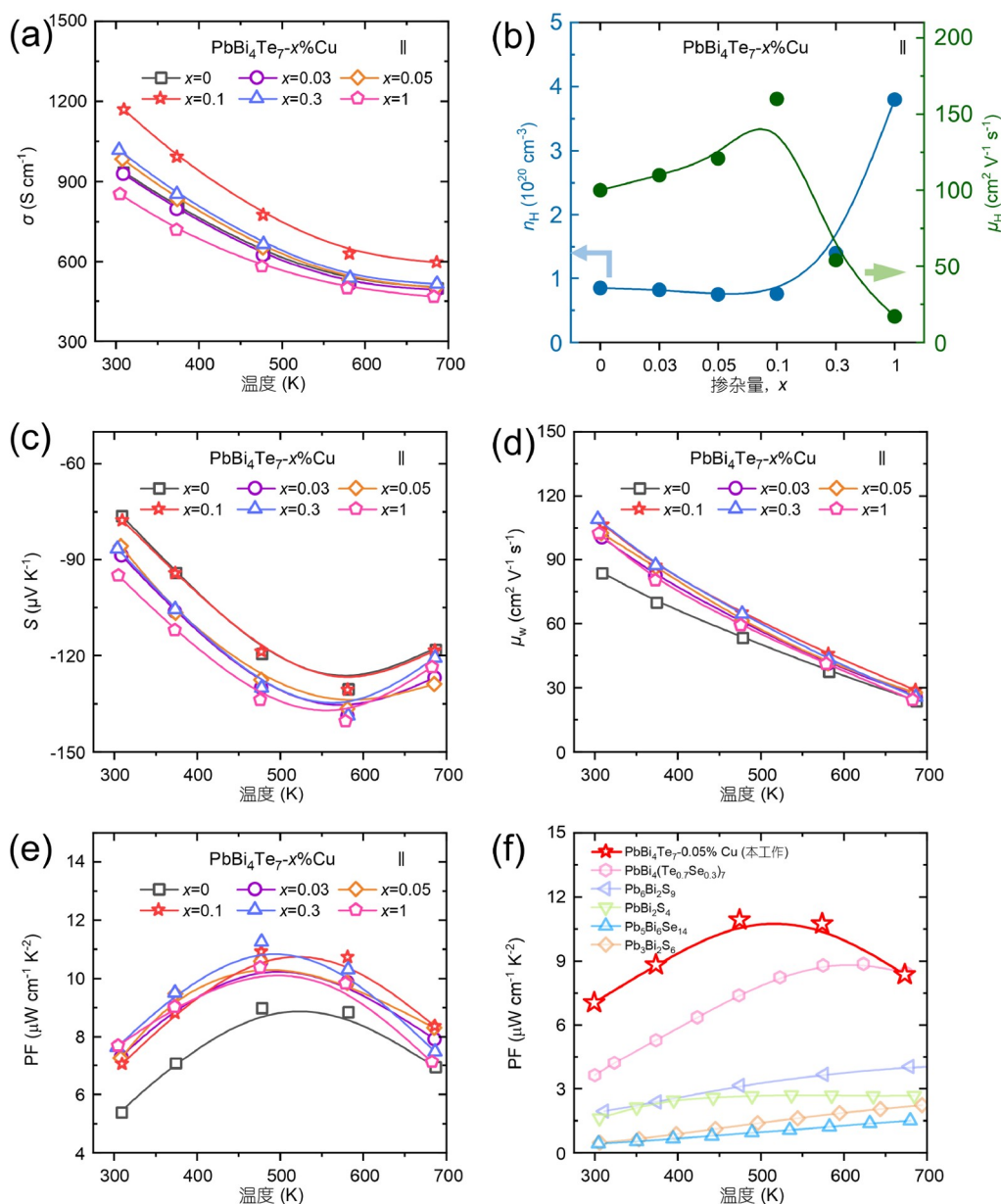


图 4 (网络版彩色) $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\%\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$) 的电输运性能. (a) 电导率; (b) 室温载流子浓度和迁移率随 Cu 含量变化; (c) Seebeck 系数; (d) 加权载流子迁移率; (e) 功率因子; (f) 功率因子与其他典型的三元 Pb-Bi 基化合物对比, 包括 $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_7$ [15]、 $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [12]、 PbBi_2S_4 [30]、 $\text{Pb}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ [31]、 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ [30]

Figure 4 (Color online) Electrical transport properties of $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\%\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$). (a) Electrical conductivity; (b) room-temperature carrier concentration and carrier mobility; (c) Seebeck coefficient; (d) weighted carrier mobility; (e) power factor; (f) the comparison of power factor between $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-0.1}\%\text{Cu}$ and other typical Pb-Bi ternary compounds, including $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_7$ [15], $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [12], PbBi_2S_4 [30], $\text{Pb}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ [31] and $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ [30]

300 K 下 Cu 掺杂后总热导率从 PbBi_4Te_7 的 $1.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 逐渐下降到 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-0.1}\%\text{Cu}$ 的 $1.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 总热导率的降低主要源于晶格热导率的降低, 见图 5(e), 室温晶格热导率从 PbBi_4Te_7 的 $0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 降低至 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-0.1}\%\text{Cu}$ 的 $0.26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-0.1}\%\text{Cu}$

的最低晶格热导率达到极低的 $0.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 晶格热导率的降低源于插层 Cu 离子沿 c 轴引起的晶格畸变, 增强了层间声子的散射 [32-34]. 为了进一步验证掺杂 Cu 对声子的散射作用, 我们测试并计算了 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\%\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$) 的平均声速 (图 5(f)), 结果表明 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-0.1}\%$

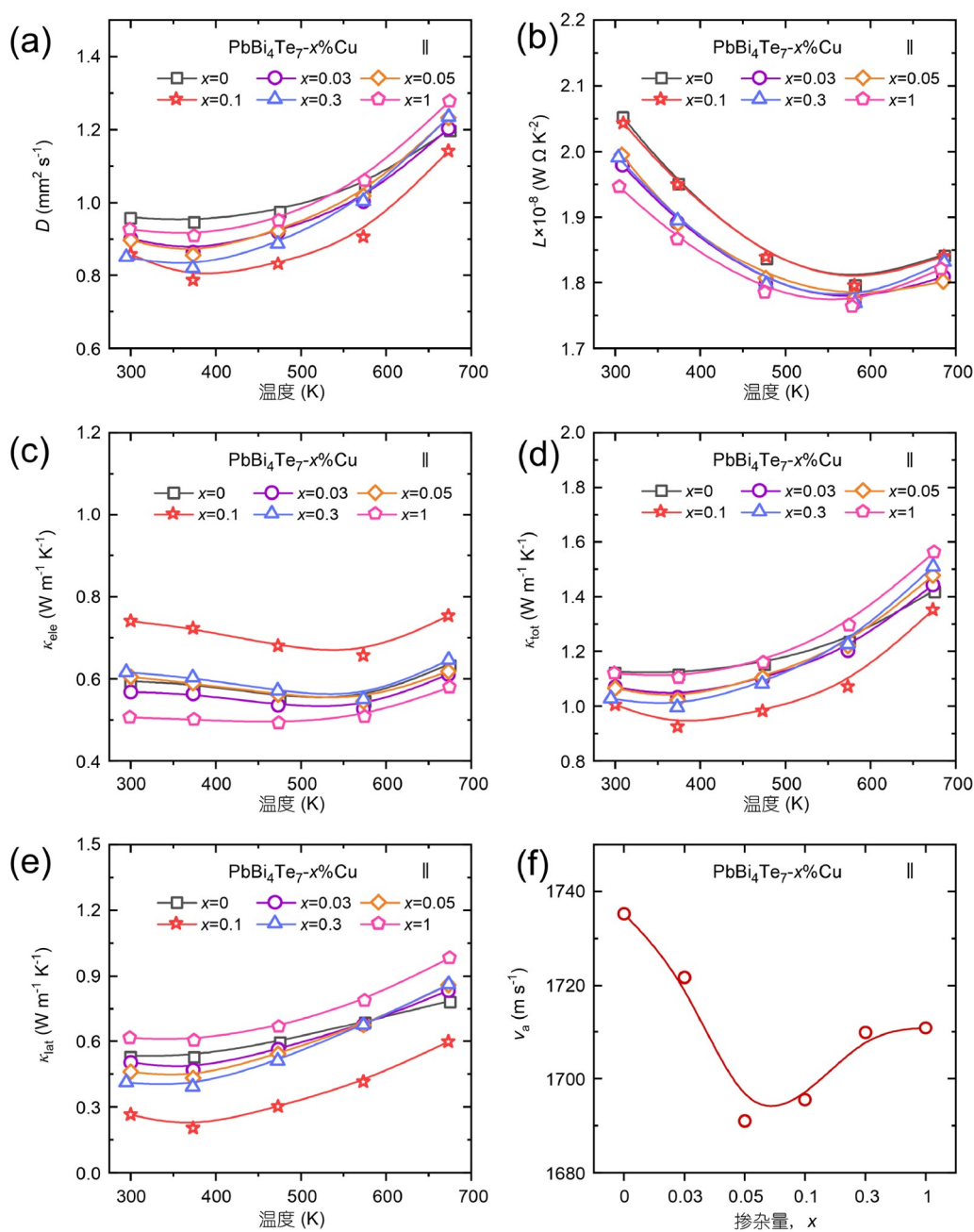


图5 (网络版彩色) $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$) 的热输运性能. (a) 热扩散系数; (b) 洛伦兹常数; (c) 电子热导率; (d) 总热导率; (e) 晶格热导率; (f) 平均声速

Figure 5 (Color online) Thermal transport properties of $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$). (a) Thermal diffusivity; (b) Lorenz number; (c) electronic thermal conductivity; (d) total thermal conductivity; (e) lattice thermal conductivity; (f) average sound velocity

Cu 的平均声速 (1695 m s^{-1}) 比 PbBi_4Te_7 更低 (1735 m s^{-1}), 且平均声速随 Cu 掺杂量的变化趋势与晶格热导率一致, 这是由于 Cu 掺杂诱导的散射作用导致平均声速降低, 最终表现为基底中的晶格热导率随之降低, 此现象在许多增强晶格非谐性以降低材料晶格热导率的研究

中都有所报道^[35~37].

2.5 $\text{PbBi}_4\text{Te}_{7-x}\text{Cu}$ ($x = 0 \sim 1$) 的 ZT 值

三元 PbBi_4Te_7 化合物作为一种本征低热导的潜力热电材料, 电传输性能的改善是提升其热电性能的关键

键。显然,前面的结果表明独特的Cu掺杂行为不仅实现了电传输性能的优化,同时诱导的缺陷散射进一步降低了晶格热导率。为了更好地评估Cu掺杂在热和电传输方面的协调优化作用,我们绘制了温度依赖的品质因子(B),如图6(a)所示,其计算方法如下:

$$B = 9 \frac{\mu_w}{\kappa_{\text{lat}}} \left(\frac{T}{300} \right)^{5/2} \quad (8)$$

结果表明所有Cu掺杂的样品 B 值都得到了优化,其中 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu样品的优化效果最为显著。因此,在573 K时, PbBi_4Te_7 -0.1%Cu的 ZT_{max} 值达到0.59,比原始 PbBi_4Te_7 提高了44%(图6(b)),展现出 PbBi_4Te_7 在三元Pb-Bi基化合物中的显著优势(图6(c))。除此之外,还实现了整个温区热电性能的优化。正如图6(d)所示,300~673 K的 ZT_{ave} 值从原始 PbBi_4Te_7 的0.31增加到 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu的0.48,提高了55%,明显优于其他典型的

三元Pb-Bi基化合物热电材料。

3 结论

综上所述,我们采用熔融法成功合成了具有明显各向异性的层状三元 PbBi_4Te_7 化合物,热电测试结果表明该化合物具有极低的晶格热导率和较高的电传输性能。通过Cu掺杂进一步实现了热电性能的显著优化,一方面原因是Cu掺杂提升了 PbBi_4Te_7 层间的载流子迁移率,使得最终 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu的功率因子在全温区大幅优于其他先进的三元Pb-Bi基化合物。此外,Cu掺杂增强的声子散射使得 PbBi_4Te_7 -0.1%Cu的最低晶格热导率达到 $0.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。最终, PbBi_4Te_7 -0.1%Cu的 ZT_{max} 值达到0.59,在近室温区(300~573 K)的 ZT_{ave} 值也能达到0.48,并且超越了其他典型的三元Pb-Bi基化合物热电材料,在近室温热电领域中展现出较大的潜力。

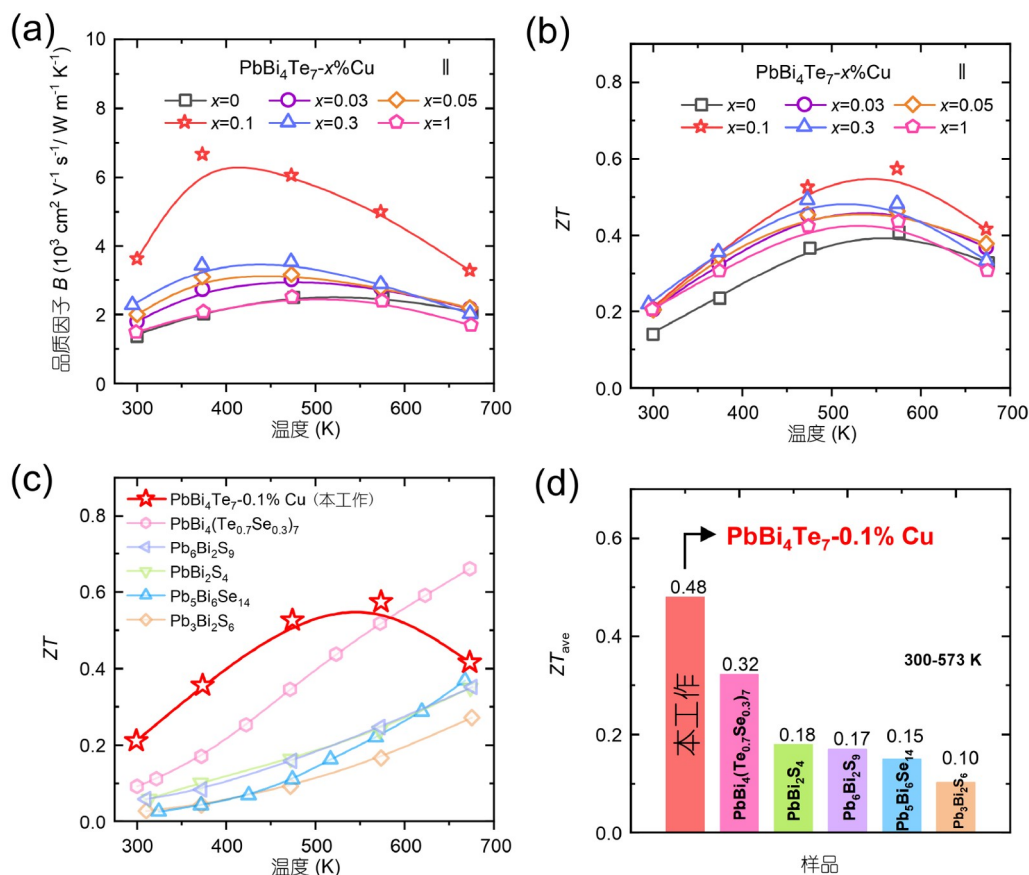


图6 (网络版彩色) PbBi_4Te_7 - $x\%$ Cu ($x=0-1$) 的热电性能。(a) 品质因子 B ; (b) ZT 值; (c) ZT 值和(d) ZT_{ave} 与其他典型的三元Pb-Bi基化合物对比, 包括 $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_7$ [15]、 $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [12]、 PbBi_2S_4 [30]、 $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ [31]、 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ [30]。Figure 6 (Color online) Thermoelectric properties of PbBi_4Te_7 - $x\%$ Cu ($x=0-1$). (a) Quality factor B ; (b) ZT values; comparisons of (c) ZT value and (d) ZT_{ave} value between PbBi_4Te_7 -0.1%Cu and other typical Pb-Bi ternary compounds, including $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_7$ [15], $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ [12], PbBi_2S_4 [30], $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ [31], and $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ [30].

参考文献

- 1 Gao J, Miao L, Zhang B, et al. Advances in flexible thermoelectric materials and devices (in Chinese). *J Funct Polym*, 2017, 30: 142–167 [高杰, 苗蕾, 张斌, 等. 柔性复合热电材料及器件的研究进展. 功能高分子学报, 2017, 30: 142–167]
- 2 Yang D, Xing Y, Wang J, et al. Multifactor roadmap for designing low-power-consumed micro thermoelectric thermostats in a closed-loop integrated 5G optical module. *Interdiscip Mater*, 2024, 3: 326–337
- 3 Wang C L. Recent progress in thermoelectric materials, devices and applications (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 2024–2032 [王春雷. 热电材料、器件设计及应用新进展. 科学通报, 2021, 66: 2024–2032]
- 4 Cheng X, Xu L, Liu W, et al. Progressive carrier density optimization contributes to enhanced thermoelectric performance in Bi(Te, Se) compound. *J Alloys Compd*, 2024, 972: 172817
- 5 Liu Z, Hong T, Xu L, et al. Lattice expansion enables interstitial doping to achieve a high average ZT in n-type PbS. *Interdiscip Mater*, 2023, 2: 161–170
- 6 Xu L, Yin Z, Xiao Y, et al. Interstitials in thermoelectrics. *Adv Mater*, 2024, 36: 2406009
- 7 Tang X, Li Z, Liu W, et al. A comprehensive review on Bi_2Te_3 -based thin films: Thermoelectrics and beyond. *Interdiscip Mater*, 2022, 1: 88–115
- 8 Xiao Y, Zhao L D. Seeking new, highly effective thermoelectrics. *Science*, 2020, 367: 1196–1197
- 9 Jiang Q, Yang J, Liu Y, et al. Microstructure tailoring in nanostructured thermoelectric materials. *J Adv Dielect*, 2016, 06: 1630002
- 10 Dong J, Suwardi A, Tan X Y, et al. Challenges and opportunities in low-dimensional thermoelectric nanomaterials. *Mater Today*, 2023, 66: 137–157
- 11 Ge Z H, Zhang Y X, Yang T Y, et al. Highly stabilized thermoelectric performance in natural minerals. *Joule*, 2024, 8: 129–140
- 12 Liu W, Chen B, Xu L, et al. Origin of low lattice thermal conductivity in promising ternary $\text{Pb}_m\text{Bi}_2\text{S}_{3+m}$ ($m = 1-10$) thermoelectric materials. *J Mater Sci Technol*, 2024, 198: 12–19
- 13 Huang Y, Yuan H, Chen H. High thermoelectric performance of two-dimensional layered AB_2Te_4 ($A = \text{Sn, Pb}$; $B = \text{Sb, Bi}$) ternary compounds. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 1808–1818
- 14 Dong J, Hu L, Liu J, et al. Off-centering of Ge atoms in GeBi_2Te_4 and Impact on thermoelectric performance. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2314499
- 15 Qian X, Li X, Chen R, et al. Suppression of bipolar diffusion effect on layered anisotropic PbBi_4Te_7 thermoelectric material via Se alloying. *Ceramics Int*, 2024, 50: 34720–34725
- 16 Shelimova L E, Svechnikova T E, Konstantinov P P, et al. Anisotropic thermoelectric properties of the layered compounds PbSb_2Te_4 and PbBi_4Te_7 . *Inorg Mater*, 2007, 43: 125–131
- 17 Chen C, Wang T, Yu Z, et al. Modulation doping enables ultrahigh power factor and thermoelectric ZT in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201353
- 18 Zhou C, Yu Y, Zhang X, et al. Cu intercalation and Br doping to thermoelectric SnSe_2 lead to ultrahigh electron mobility and temperature-independent power factor. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1908405
- 19 Zhao L D, Lo S H, He J, et al. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: Enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructures. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20476–20487
- 20 Zhan S, Hong T, Qin B, et al. Realizing high-ranged thermoelectric performance in PbSnS_2 crystals. *Nat Commun*, 2022, 13: 5937
- 21 Huang D, Xia D, Ye T, et al. New experimental studies on the phase relationship of the Bi–Pb–Te system. *Mater Des*, 2022, 224: 111384
- 22 Zhao L D, Wu H J, Hao S Q, et al. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3346–3355
- 23 Xu L, Wang X, Wang Y, et al. Enhanced average power factor and ZT value in PbSe thermoelectric material with dual interstitial doping. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 2018–2027
- 24 Liu W, Zhang Q, Lan Y, et al. Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nanocomposites. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 577–587
- 25 Kim Y H, Kim Y, Kim H, et al. Concentration-dependent excess Cu doping behavior and influence on thermoelectric properties in Bi_2Te_3 . *Intl J Energy Res*, 2022, 46: 3707–3713
- 26 Beckman O, Bergvall P. Doping properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. *Arkiv for Fysik*, 1963, 24: 113–122
- 27 Lu M P, Liao C N, Huang J Y, et al. Thermoelectric properties of Ag-doped $\text{Bi}_2(\text{Se,Te})_3$ compounds: Dual electronic nature of Ag-related lattice defects. *Inorg Chem*, 2015, 54: 7438–7444
- 28 Liu D R, Qin B C, Zhao L D. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 2716–2718 [刘东锐, 秦炳超, 赵立东, 等. 热电材料、器件设计及应用新进展. 科学通报, 2023, 68: 2716–2718]
- 29 Li L, Wei P, Yang M, et al. Strengthened interlayer interaction and improved room-temperature thermoelectric performance of Ag-doped n-type

- Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}. *Sci China Mater*, 2023, 66: 3651–3658
- 30 Ohta M, Chung D Y, Kunii M, et al. Low lattice thermal conductivity in Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₃Bi₂S₆, and PbBi₂S₄: Promising thermoelectric materials in the cannizzarite, lillianite, and galenobismuthite homologous series. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20048–20058
- 31 Sassi S, Candolfi C, Ohorodniichuk V, et al. Thermoelectric properties of polycrystalline n-type Pb₅Bi₆Se₁₄. *J Elec Materi*, 2016, 46: 2790–2796
- 32 Shi Q, Zhao X, Chen Y, et al. Cu₂Te incorporation-induced high average thermoelectric performance in p-type Bi₂Te₃ alloys. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 45582–45589
- 33 Wang Z, Yokoyama Y, Onda T, et al. Improved thermoelectric properties of hot-extruded Bi–Te–Se bulk materials with Cu doping and property predictions via machine learning. *Adv Elect Mater*, 2019, 5: 1900079
- 34 Chen J S, Li X W, Xiong B Q, et al. Quench sensitivity of novel Al–Zn–Mg–Cu alloys containing different Cu contents. *Rare Met*, 2017, 39: 1395–1401
- 35 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
- 36 Li W, Lin S, Ge B, et al. Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag₈SnSe₆. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600196
- 37 Shen J J, Fang T, Fu T Z, et al. Lattice thermal conductivity in thermoelectric materials (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2019, 34: 260–268 [沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 等. 热电材料中的晶格热导率. *无机材料学报*, 2019, 34: 260–268]

Summary for “Cu掺杂优化层状PbBi₄Te₇化合物的热电性能”

Optimizing thermoelectric performance of layered PbBi₄Te₇ compound through Cu doping

Hong Zeng^{1,2}, Wei Liu^{1,2}, Liqing Xu², Chaoguang Deng³ & Yu Xiao^{2*}¹ State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;² School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;³ Chengdu Polytechnic, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Thermoelectric Materials and Devices, Chengdu 610041, China* Corresponding author, E-mail: xiaoyu@uestc.edu.cn

Global energy and environmental challenges are an urgently required on the development of efficient, green and clean energy materials due to the consumption of fossil fuels. Thermoelectric materials, which enable the direct conversion between heat and electricity, hold great promise in applications such as waste heat recovery, energy utilization and refrigeration. In this context, more and more researchers are focusing on exploring ternary high-performance thermoelectric materials. Among the newly discovered ternary chalcogenides (IV-VI)_n(V₂-VI₃)_m (IV = Ge, Sn, Pb; VI = Se, Te; V = Sb, Bi), PbBi₄Te₇ has attracted increasing attention due to its low lattice thermal conductivity and unique layered crystal structure. Previous studies have indicated that the intrinsic low lattice thermal conductivity of PbBi₄Te₇ is primarily attributed to strong phonon scattering at the interfaces with its complex layered stacking structure. However, this structure also significantly reduces carrier mobility and limits the enhancement of its thermoelectric properties, which is also an issue commonly encountered in most layered thermoelectric materials. In recent years, Cu doping has been proven to be an effective method for enhancing interlayer carrier transport and achieving high *ZT* value in layered thermoelectric materials such as Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and SnSe₂. Understanding the effects of Cu on the thermoelectric properties of layered PbBi₄Te₇ in detail is of great importance.

In this study, Cu doping is adopted to synergistically regulate its electrical and thermal transport to improve the thermoelectric properties of PbBi₄Te₇. A series of PbBi₄Te₇-*x*%Cu (*x* = 0–1) compounds were prepared by the melting method. These compounds were comprehensively characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and Hall coefficient measurement systems, etc. The results show that PbBi₄Te₇ with unique layered structure exhibits anisotropic carrier and phonon transport behavior. Specifically, PbBi₄Te₇ demonstrates an extremely low lattice thermal conductivity of 0.53 W m⁻¹ K⁻¹ along the direction parallel to the applied pressure, as well as a high electrical conductivity of 938 S cm⁻¹ and a considerable Seebeck coefficient of -76 μV K⁻¹, indicating its potential as a promising thermoelectric material. Cu doping can strengthen the interlayer electronic transport, increasing the interlayer room-temperature carrier mobility from 100 cm² V⁻¹ s⁻¹ in PbBi₄Te₇ to 160 cm² V⁻¹ s⁻¹ in PbBi₄Te₇-0.1%Cu. This enhanced carrier mobility enables the maximum power factor of PbBi₄Te₇-0.1%Cu to reach 11.3 μW cm⁻¹ K⁻². Additionally, Cu doping can enhance interlayer phonon scattering, resulting in a minimum lattice thermal conductivity of 0.20 W m⁻¹ K⁻¹ in PbBi₄Te₇-0.1%Cu.

Ultimately, with the synergistic optimization of Cu doping on interlayer electronic and thermal transport properties, the maximum *ZT* (*ZT*_{max}) value of PbBi₄Te₇-0.1%Cu is increased to 0.59, and the near-room-temperature average *ZT* (*ZT*_{ave}) value (300–773 K) can reach 0.48. PbBi₄Te₇-0.1%Cu sample demonstrates significant advantages over other typical Pb-Bi-based ternary compounds, indicating their promising potential as thermoelectric materials near room temperature.

PbBi₄Te₇ thermoelectric materials, interlayer carrier mobility, power factor, lattice thermal conductivity, *ZT* valuedoi: [10.1360/TB-2024-0756](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0756)