

● 试验研究 Experimental Research ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4009

三元 PbBi_2S_4 凝固生长与热电性能研究刘伟^{1,3},陈彪²,肖钰¹(1. 电子科技大学材料与能源学院,四川成都611731; 2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室,陕西西安710072;
3. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,陕西西安710049)

摘要:三元 PbBi_2S_4 是一种具有本征低晶格热导率的潜力热电材料,但低的电传输性能制约了其热电性能。本工作利用 Bridgman 法制备了高质量的三元 PbBi_2S_4 晶体铸锭,由于减少晶界密度,降低晶界对载流子传输阻碍,电传输性能大幅度提升。通过优化生长条件获得不同质量的三元 PbBi_2S_4 晶体铸锭,最优加权载流子迁移率从多晶中 $15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提升到 $56 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,使三元 PbBi_2S_4 晶体铸锭的最大电导率和功率因子分别达到 1049 S/cm 和 $4.6 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$,相比多晶 PbBi_2S_4 样品分别提高了 850% 和 ~64%。最终, PbBi_2S_4 晶体铸锭的最大 ZT 值在 773 K 温度下达到 0.61。结果表明,通过凝固生长高质量晶体铸锭能显著优化三元 PbBi_2S_4 化合物全温区热电性能。

关键词: PbBi_2S_4 晶体铸锭;晶界;迁移率;功率因子;ZT值

中图分类号: TB34

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2024)04-0328-07

Research on the Solid-State Growth and Thermoelectric Properties of Ternary PbBi_2S_4 Compound

LIU Wei^{1,3}, CHEN Biao², XIAO Yu¹

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;
2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Ternary PbBi_2S_4 is a potential thermoelectric material with intrinsically low lattice thermal conductivity, but the low electrical transport properties limit its thermoelectric properties. In this work, high-quality ternary PbBi_2S_4 crystal ingots were prepared by the Bridgman method. By reducing the grain boundary density to reduce the carrier transport barrier, the electrical transport properties greatly improved. By optimizing the growth conditions, ternary PbBi_2S_4 crystal ingots of different qualities were obtained. The optimal weighted mobility increases from $15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ in the polycrystal to $56 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, and the maximum electrical conductivity and power factor of the ternary PbBi_2S_4 crystal ingot reach 1049 S/cm and $4.6 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$, respectively. Compared with those of the polycrystalline PbBi_2S_4 sample, the increases are 850% and ~64%, respectively. Finally, the maximum ZT value in the PbBi_2S_4 crystal ingot reaches 0.61 at 773 K. The results show that the solidification growth of high-quality crystal ingots can significantly optimize the full-temperature thermoelectric properties of the ternary PbBi_2S_4 compound.

Key words: PbBi_2S_4 晶体铸锭;晶界;迁移率;功率因子;ZT值

热电材料是一种能够将热能转化为电能(Seebeck效应)或者运用电能进行制冷(Peltier效应)的环保型能源材料,在能源转换和制冷领域具有广泛的应用潜力^[1-3]。然而,能源转换效率取决于热电材料本身的无量纲优值(ZT),其定义为:

$$ZT = (S^2 \sigma T) / (\kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}}) \quad (1)$$

式中, S 、 σ 、 T 、 κ_{ele} 和 κ_{lat} 分别为 Seebeck 系数、电导率、开尔文温度、电子热导率和晶格热导率^[4-7]。显然,高效的热电材料应该同时具有高功率因子(power factor, PF)和低热导率(thermal conductivity, κ_{tot}):

$$\text{PF} = S^2 \sigma \quad (2)$$

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}} \quad (3)$$

收稿日期:2024-01-09

基金项目:国家自然科学基金(52172236);凝固技术国家重点实验室基金(SKLSP202314);电子科技大学“百人”项目

作者简介:刘伟,1995年生,博士。研究方向为三元热电材料技术。Email: Weiliu@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者:陈彪,1987年生,博士,教授、博导。研究方向为轻合金及其复合材料。Email: chen@nwpu.edu.cn

肖钰,1990年生,博士,教授、博导。研究方向为热电能源材料。Email: xiaoyu@uestc.edu.cn

引用格式:刘伟,陈彪,肖钰.三元 PbBi_2S_4 凝固生长与热电性能研究[J].铸造技术,2024,45(4): 328-334.

LIU W, CHEN B, XIAO Y. Research on the solid-state growth and thermoelectric properties of ternary PbBi_2S_4 compound [J]. Foundry Technology, 2024, 45(4): 328-334.

但是从以往的研究发现,通过掺杂提高载流子浓度(carrier density, n)来优化电性能会加剧载流子间的散射^[8-9];而能带工程优化Seebeck系数的时候又会因为有效质量(effective mass, m^*)的增加降低载流子迁移率(carrier mobility, μ)^[10-11];有学者通过精心设计引入多尺度缺陷来抑制晶格热导率,但是也会不可避免地损伤其载流子迁移率^[12-13]。这些研究表明,载流子迁移率的优化受到其他参数的耦合,使得热电性能的改善复杂且困难。

三元PbBi₂S₄化合物因含有更大地壳丰度和更低价格的硫元素而受到热电领域的广泛关注^[14-15]。此外,在Ohta等^[14]和Cai等^[15]的报道中发现,由于固有的强晶格非谐性以及界面之间的有效声子散射,在三元PbBi₂S₄化合物中呈现出了较低的晶格热导率,表明三元PbBi₂S₄是一种很有潜力的热电材料。但是较低的载流子迁移率导致PbBi₂S₄不理想的功率因子,进而限制了其热电性能的进一步提升。目前,大量研究表明,晶粒越大,晶界密度越小,晶界对载流子阻碍降低,载流子迁移率越高,功率因子的优化越明显^[16-17]。Zhao等^[18]就曾制备了高质量的p型SnSe晶锭,由于缺陷密度降低,室温下的迁移率高达237 cm²/(V·s),这比同等载流子浓度下的多晶SnSe提升了18倍,最终导致PF值优化了20倍;再者,同样具有本征低晶格热导率的p型SnS晶锭载流子加权迁移率是多晶的58倍,使得最大电导率优化了45倍,全温区电传输性能大幅提升^[19]。显然,把具有本征低晶格热导率的材料制备成高质量晶锭可减少晶界对载流子的阻碍,显著优化电传输性能,进而达到提升热电性能的目的。

本工作通过Bridgman法制备了高质量的Pb-Bi₂S₄晶体铸锭,并研究了其热电传输性能。通过进一步优化生长条件获得不同质量的PbBi₂S₄晶体铸锭,最优加权载流子迁移率从多晶中15 cm²/(V·s)提升到56 cm²/(V·s),使得最高电导率从124 S/(cm·K²)提升到1 049 S/(cm·K²),提高了约8.5倍,使其最大PF值达到4.6 μW/(cm·K²),相比多晶PbBi₂S₄样品优化了~64%。结合固有的低晶格热导率,PbBi₂S₄晶体铸锭的最大ZT值在773 K温度下达到0.61,比其多晶样品提高了~30%。结果表明,通过凝固生长高质量PbBi₂S₄晶体铸锭可以显著优化热电性能,为PbBi₂S₄热电性能的进一步优化提供新的探索视角。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料和样品制备

铅块(Pb, 纯度99.999%, 阿拉丁元素)、硫粉(S, 纯

度99.99%, 阿拉丁元素)、铋块(Bi, 纯度99.999%, 阿拉丁元素)。原料装入玻璃石英管, 在低于~10⁻⁴ Torr的真空度下火焰密封, 然后放入马弗炉中, 20 h内缓慢加热到1 373 K, 并在此温度下保持12 h, 最后冷却至室温。将所得钢锭磨成粉末, 在轴向50 MPa的热压应力(7700X-RHP4)下保持1 h, 得到~φ15 mm×10 mm的高致密盘形多晶样品。将所得的~15 g钢锭磨成粉末, 放入带锥形的专用石英管中, 在真空下火焰密封, 再经过12 h加热到1 223 K, 浸泡10 h, 在温度梯度的垂直炉中以0.7 K/h的速度缓慢冷却至873 K。随后, 在炉中自然冷却后获得尺寸为~φ11 mm×40 mm的PbBi₂S₄铸锭1。采用同样的方法, 将所得钢锭磨成粉末, 经过12 h加热到1 273 K, 浸泡10 h, 然后在温度梯度的垂直炉中以0.7 K/h的速度缓慢冷却至823 K。随后, 在炉中自然冷却后获得尺寸为~φ11 mm×40 mm的PbBi₂S₄铸锭2。

1.2 结构表征

X射线衍射(XRD-Bruker D8 ADVANCE)模式是由Cu Kα($\lambda=1.5418\text{ \AA}$)辐射在反射几何上, 在40 kV和40 mA的衍射仪上工作, 并配备位置敏感探测器, 利用衍射软件包(JADE)对材料进行分析。

1.3 热电传输性能

在300~773 K的低压氦气氛下, 将多晶和晶体铸锭样品切成尺寸约为10 mm×4 mm×4 mm的棒状, 利用Cryoall CTA仪同时测量Seebeck系数和电导率。Seebeck系数和电导率测量的不确定度为5%。将多晶和铸锭样品切割并抛光成直径约6 mm, 厚度约1 mm的圆形, 用于热扩散率(D)测量。样品被涂上一层薄薄的石墨层, 以尽量减少Cryoall CLA-1000发射率法的误差。样品密度(ρ)由其尺寸和质量来确定, 用Debye模型估算比热容(C_p)。采用Cowan脉冲校正模型对热扩散系数数据进行分析, 利用声子散射的单带抛物带(single parabolic band, SPB)模型可以估计出洛伦兹数(L)。考虑到 D 、 ρ 、 C_p 和 L 的所有不确定度, 热导率的不确定度估计在8%以内。计算ZT值所涉及的所有测量的综合不确定度小于20%。

1.4 单带抛物线模型

Pisarenko关系由SPB模型根据式(4~7)计算得出^[9, 20-21]:

$$S=\frac{k_B}{e}\left[\frac{2F_1(\delta)}{F_0(\delta)}-\delta\right] \quad (4)$$

$$F_x(\delta)=\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^x}{1+\exp(\varepsilon-\delta)} d\varepsilon \quad (5)$$

$$n_H=\frac{(2m \cdot k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{F_{1/2}(\delta)}{r_H} \quad (6)$$

$$r_H = \frac{3}{4} \frac{F_{1/2}(\delta) F_{-1/2}(\delta)}{[F_0(\delta)]^2} \quad (7)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数; e 为电子电荷; δ 为约化的费米能量; $F_x(\delta)$ 为费米积分; n_H 为载流子浓度; m^* 为态密度(DOS)有效质量; T 为温度; \hbar 为约化的普朗克常数; r_H 为霍尔系数。

1.5 加权迁移率

基于SPB模型和测量的电导率(σ)和塞贝克系数(S), 根据式(5)和式(8, 9)可以得到加权迁移率(μ_W)^[20-21]:

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

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\delta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\delta)} - \delta \right] \quad (9)$$

式中, h 为普朗克常数; m_e 为自由电子的质量; r 为散射因子, 其值为-1/2。这里假设载流子散射主要是由声子引起的。

1.6 Debye模型

考虑到声子和晶格热膨胀的贡献, 总热容 $C_{p,\text{tot}}(T)$ 可以表示为^[22]:

$$C_{p,\text{tot}}(T) = C_{p,\text{ph}}(T) + C_{p,D}(T) \quad (10)$$

式中, $C_{p,\text{ph}}(T)$ 和 $C_{p,D}(T)$ 分别将声子和晶格膨胀的贡献赋予 $C_{p,\text{tot}}(T)$ 。基于弹性波近似, 并考虑热膨胀对热容的影响, $C_{p,\text{ph}}(T)$ 和 $C_{p,D}(T)$ 可以表示为:

$$C_{p,\text{ph}}(T/\theta_D) = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (11)$$

$$C_{p,\text{ph}}(T) = C_{\text{ele},D}(T) + C_{\text{ph},D}(T) = \frac{9BT\alpha^2}{10^6\rho} \quad (12)$$

$$x = \hbar\omega/k_B T \quad (13)$$

式中, θ_D 为Debye温度; R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); ω 为声子振动频率; B 为等温体模量; α 为热膨胀线性系数; ρ 为样品密度。

1.7 洛伦兹常数的计算

与严格的单带抛物线和多波段模型计算相比,

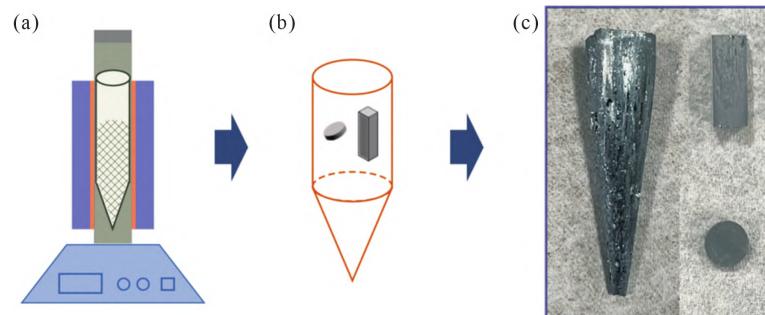


图 1 凝固生长 PbBi_2S_4 晶体铸锭:(a) Bridgman 法制备晶体铸锭示意图;(b) PbBi_2S_4 晶体铸锭沿平面外方向切割示意图;(c) PbBi_2S_4 晶体铸锭以及用于热电测试的样品

Fig.1 Solid-state growth PbBi_2S_4 crystal ingot: (a) schematic diagram of the crystal ingot preparation by the Bridgman method; (b) schematic diagram of the PbBi_2S_4 crystal ingot cut along the out-of-plane direction; (c) PbBi_2S_4 crystal ingot and samples for thermoelectric performance measurements

基于SPB模型估计洛伦兹数的误差在10%以内。 L 可以根据式(5)和(14~16)得到^[23-24]:

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\delta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\delta)} - \left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\delta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\delta)} \right]^2 \right\} \quad (14)$$

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\delta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\delta)} - \delta \right] \quad (15)$$

$$\delta = \frac{E_f}{k_B T} \quad (16)$$

式中, r 为散射因子; S 为塞贝克系数; E_f 为费米能量。

2 实验结果及讨论

众所周知, 具有高密度晶界的多晶热电材料, 能有效抑制晶格热导率, 但是其载流子的迁移率往往也会受到晶界的强烈散射, 这对于提升其热电性能极为不利^[25-27]。相比之下, 通过制备高质量的晶体铸锭减少材料内部的晶界密度, 是提升热电材料全温区性能最有效的方法之一^[28-29]。图1a为Bridgman法制备晶体铸锭的示意图, 如图所示用带锥形的专用石英管, 来实现逐渐降温而有序生长的效果。实验中, 从石英管的底部降温, 使熔体逐渐凝固。由于降温速率的控制和石英管的特定形状, 凝固过程中尽量保证只有一个晶面成长, 从而最终得到是高质量的晶体铸锭。随后, 按照图1b所示的面内方向切割获取热电测试所需的样品。值得注意的是, 已有的实验结果表明, PbBi_2S_4 并不像 SnSe ^[18] 和 SnS ^[19] 那样具有很强的各向异性, 从后面的晶体结构也可以看出这点。图1c展示了成功制备的高质量 PbBi_2S_4 晶体铸锭以及热电测试的样品。 PbBi_2S_4 铸锭表面存在少量的气孔, 这可能是由于熔体中存在一定数量的气体, 降温过程中溶解气体不易排出导致。但是, 晶体铸锭内部热电测试的样品未观察到明显的裂纹和气孔, 反映出很高的结晶度。

根据图2a中展示的 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的XRD图片, 发现无论是多晶还是晶体铸锭, XRD峰

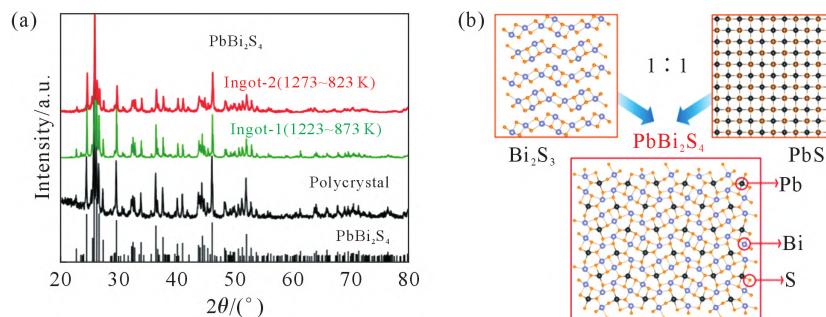


图 2 三元 PbBi_2S_4 的物相和结构分析:(a) PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的 XRD 图;(b) PbBi_2S_4 的晶体结构
Fig.2 Phase and structure analysis of the ternary PbBi_2S_4 : (a) XRD pattern of PbBi_2S_4 polycrystal and crystal ingot; (b) the crystal structure of PbBi_2S_4

都很好地指示了 PbBi_2S_4 相。为了进一步了解 PbBi_2S_4 相的结构机制,给出了 PbBi_2S_4 的晶体结构示意图(图 2b)。 Bi_2S_3 是由 Bi_4S_6 排列形成的条带状结构,层与层之间会存在强烈的声子散射,其空间群为 $Pnma^{[30]}$, PbS 则为高度对称的立方晶体结构^[31]。当二者按照 1:1 比例混合获得新的三元化合物 PbBi_2S_4 时,形成断裂的 NaCl 型和 Bi_2S_3 型条带结构,其空间群为 $Pnma^{[14-15,32]}$,此外, $\text{Bi}-\text{S}$ 八面体中具有明显的立体化学孤对效应。事实上, PbBi_2S_4 这种复杂的晶体结构更容易引起强晶格非谐性进而导致较低的晶格热导率。

为了探索凝固生长晶体铸锭在减少晶界密度后(图 3a)对 PbBi_2S_4 热电性能的改善作用,测量了三元 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的电输运性能。从图 3b 可以看出, PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭均表现出简并半导体的行为,最重要的是,制备高质量的晶体铸锭显著提高了全温区的电导率。300 K 时, PbBi_2S 的电导率

从多晶的 124 S/cm 增加到铸锭 1 的 756 S/cm;773 K 时,电导率从 53 S/cm 增加到 201 S/cm。优化生长条件后获得了更高质量的晶体铸锭 2,300 K 和 773 K 下的最优电导率达到 1 049 和 254 S/cm, 分别提升了约 8.5 倍和 4.8 倍。电导率的大幅提升主要是由于晶体铸锭明显降低了晶界对载流子的阻碍,载流子迁移率增加,如图 3a 所示。图 3b 为测量的 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭与温度依赖的 Seebeck 系数,由此发现所有样品的 Seebeck 系数均为负,说明 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭是电子为主要载流子的 n 型传导特性。此外, PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭与温度依赖的 Seebeck 系数表现出简并半导体的行为,这与电导率的温度依赖性一致。基于单带抛物线模型拟合 Seebeck 系数与电导率的关系,以便初步评估有效质量在 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭中的情况,并把结果展示在图 3d 中。晶体铸锭的载流子有效质量略微增加,表明晶体铸锭中较高的载流子浓度可能是导致 Seebeck 系数降低的原因。

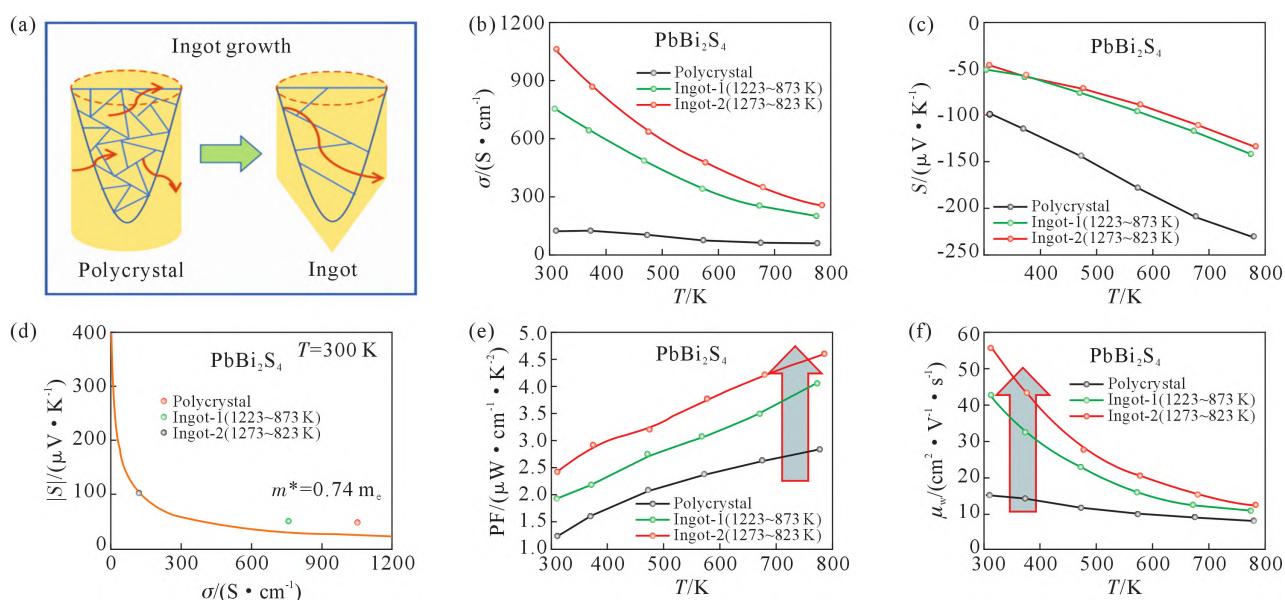


图 3 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的热电性能:(a) 多晶和晶体铸锭中载流子散射示意图;(b) 电导率;(c) Seebeck 系数;(d) Seebeck 系数和电导率的关系;(e) PF 值;(f) 加权迁移率
Fig.3 The thermoelectric properties of PbBi_2S_4 polycrystals and crystal ingots: (a) schematic diagram of carrier scattering in polycrystals and crystal ingots; (b) electrical conductivity; (c) Seebeck coefficient; (d) relationship between the Seebeck coefficient and electrical conductivity; (e) PF values; (f) weighted mobility

Fig.3 The thermoelectric properties of PbBi_2S_4 polycrystals and crystal ingots: (a) schematic diagram of carrier scattering in polycrystals and crystal ingots; (b) electrical conductivity; (c) Seebeck coefficient; (d) relationship between the Seebeck coefficient and electrical conductivity; (e) PF values; (f) weighted mobility

最终,结合输运性优化后实现的大电导率,以及相对有利的Seebeck系数,PbBi₂S₄晶体铸锭的功率因子在整个温度范围内实现了大幅度提升,如图3e所示。其中,PbBi₂S₄铸锭2在300和773 K下的PF值分别为2.4和4.6 μW/(cm·K²),这比多晶PbBi₂S₄样品的1.2和2.8 μW/(cm·K²)分别提升了~100%和~64%。另外,PbBi₂S₄铸锭2的电传输性能明显优于铸锭1,铸锭1在300和773 K下的PF值分别为1.9和4.1 μW/(cm·K²),这是因为铸锭2在更宽的生长温度下促使了晶粒长大,晶界更少,晶界对载流子阻碍较弱,同时也反映出更高的结晶度。为了更直观地评估凝固生长晶体铸锭后对PbBi₂S₄材料体系中载流子输运行为的有利作用,研究给出了PbBi₂S₄多晶和铸锭的加权迁移率的变化情况,如图3f所示。由图发现PbBi₂S₄晶体铸锭的加权迁移率得到显著改善,最优加权载流子迁移率从多晶中15 cm²/(V·s)提升到56 cm²/(V·s),提高了约3.7倍。除此之外,加权迁移率与霍尔载流子迁移率(μ_H)的关系为:

$$\mu_W \approx (m^*/m_e)^{1/2} \mu_H \quad (17)$$

式中, m_e 为电子质量^[33]。上述结果表明,PbBi₂S₄晶体铸锭的载流子有效质量变化不明显,这就意味着制备晶体铸锭后霍尔载流子迁移率也得到了优化。

PbBi₂S₄的热输运相关特性如图4所示,包括热扩散系数、比热容、洛伦兹常数、电子热导率、总热导率和晶格热导率。从图4d中可以看出,与多晶PbBi₂S₄相比,晶体铸锭表现出更高的 κ_{el} 值,这主要源于电输运性能的显著增强。如图4e所示,PbBi₂S₄多晶的 κ_{tot} 值由0.65 W/(m·K)增加到铸锭2的0.87 W/(m·K),

κ_{tot} 值的增加来源于电子导热贡献的增加。此外,通过从总热导率中减去电子热导率来估算晶格热导率与温度的相关性,如图4f所示。由于界面之间的有效声子散射和复杂晶体结构引起的强晶格非谐性导致三元PbBi₂S₄多晶和晶体铸锭都表现出了较低的晶格热导率^[14-15]。从图4f中还可观察到,PbBi₂S₄晶体铸锭的 κ_{lat} 值明显低于PbBi₂S₄多晶,其中,室温 κ_{lat} 值从多晶中0.57 W/(m·K)降低到0.14 W/(m·K)。 κ_{lat} 值的减少是由于凝固生长过程中硫元素挥发形成大量空位引起的点缺陷散射增强。

通过对PbBi₂S₄多晶和晶体铸锭的平均功率因子(PF_{ave})和最大功率因子(PF_{max})发现,如图5a所示,PbBi₂S₄多晶样品的 PF_{ave} 值和 PF_{max} 值分别为2.2和2.8 μW/(cm·K²),制备成高质量晶体铸锭后,铸锭2的 PF_{ave} 值和 PF_{max} 值增加到3.6和4.6 μW/(cm·K²)。其中,铸锭2的 PF_{ave} 值和 PF_{max} 值都提升了~64%。综上所述,将具有本征低晶格热导率的PbBi₂S₄化合物制备成高质量晶体铸锭,实现了全温区热电传输性能的显著优化。为了进一步直观表现出PbBi₂S₄中微观结构对载流子和声子散射的强弱,对比了PbBi₂S₄晶体铸锭和多晶样品的品质因子B,具体关系如下^[34-35]:

$$B = 9 \frac{\mu_W}{\kappa_{lat}} \left(\frac{T}{300} \right)^{5/2} \quad (18)$$

从图5b的结果可以看出,通过凝固生长获得的高质量三元PbBi₂S₄晶体铸锭可实现品质因子B在全温区显著提高。提高的B值表明,在PbBi₂S₄晶体铸锭中微观缺陷对载流子的散射比声子要弱,尤其是铸锭2,这更有利最终性能的优化。如图5c所示,由于

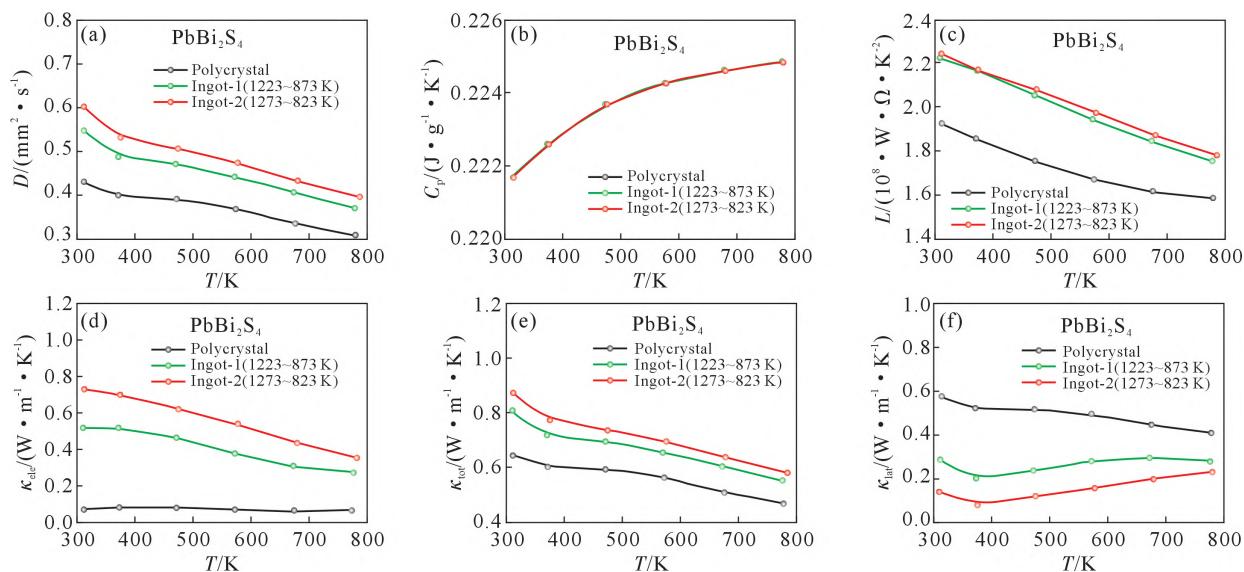


图4 PbBi₂S₄多晶和晶体铸锭的热电性能:(a)热扩散系数;(b)比热容;(c)洛伦兹常数;(d)电子热导率;(e)总热导率;(f)晶格热导率

Fig.4 Thermoelectric properties of the PbBi₂S₄ polycrystal and crystal ingot: (a) thermal diffusivity; (b) heat capacity; (c) Lorenz number; (d) electronic thermal conductivity; (e) total thermal conductivity; (f) lattice thermal conductivity

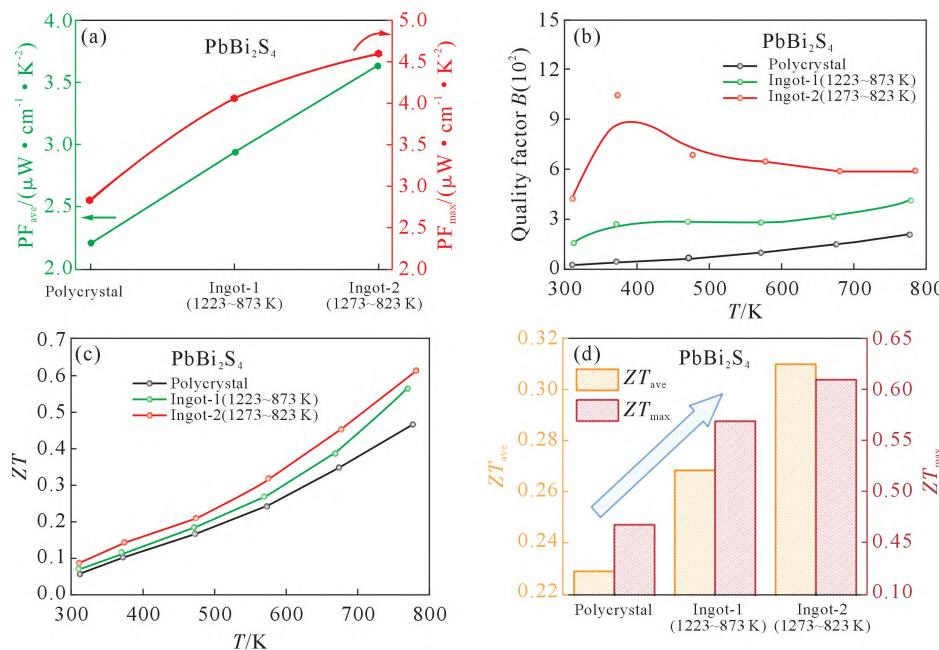


图 5 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的热电性能:(a) 平均 PF 值和最大 PF 值;(b) 品质因子 B , B 的单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$;(c) ZT 值;(d) 平均 ZT 值和最大 ZT 值

Fig.5 The thermoelectric properties in PbBi_2S_4 polycrystal and crystal ingot: (a) the average PF values and maximum PF values; (b) the quality factor B , the unit of B is $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; (c) ZT values; (d) the average ZT values and maximum ZT values

其固有的低晶格热导率以及大幅提升的功率因子,在 PbBi_2S_4 晶体铸锭中实现了ZT值的显著优化。尤其是 PbBi_2S_4 晶体铸锭2在773 K下的最大ZT值达到0.61,比其多晶样品的0.47提高了~30%。再次对比 PbBi_2S_4 多晶和晶体铸锭的平均ZT值和最大ZT值,如图5d所示,发现 ZT_{ave} 值从多晶的0.23增加到铸锭2的0.31,提高了~35%,由此可以确定,在具有本征低晶格热导率的材料中实现高载流子迁移率是获得优异热电性能的关键。根据目前的实验结果可以预测到,若进一步对 PbBi_2S_4 晶体铸锭的载流子浓度和有效质量进行调控,其PF值和ZT值将会再次提升。

3 结论

(1)通过凝固生长把具有本征低晶格热导率的三元 PbBi_2S_4 化合物制备成高质量的晶体铸锭,减少了材料内部的晶界密度,有效降低了对载流子的阻碍,可实现全温区电传输性能的明显优化。

(2)通过进一步优化生长条件获得更高质量的 PbBi_2S_4 晶体铸锭,最优加权载流子迁移率从多晶中 $15 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 提升到 $56 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,最高电导率从 $124 \text{ S} / (\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ 增加到 $1049 \text{ S} / (\text{cm} \cdot \text{K}^2)$,提升了约8.5倍,最佳PF值达到 $4.6 \mu\text{W} / (\text{cm} \cdot \text{K}^2)$,提高了~64%。

(3)凭借优化的电传输性能和本征低晶格热导率, PbBi_2S_4 晶体铸锭的最大ZT值在773 K温度下达到0.61,比其多晶样品提高了~30%。

参考文献:

- WU D, PEI Y, WANG Z, et al. Significantly enhanced thermoelectric performance in n-type heterogeneous BiAgSeS composites[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(48): 7763-7771.
- YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, et al. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8(6): 1701797.
- LIU Z, HONG T, XU L, et al. Lattice expansion enables interstitial doping to achieve a high average ZT in n-type PbS[J]. Interdisciplinary Materials, 2023, 2(1): 161-170.
- XIAO Y, LIU W, ZHANG Y, et al. Rationally optimized carrier effective mass and carrier density leads to high average ZT value in n-type PbSe[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(40): 23011-23018.
- LIU W, HONG T, DONG S Z, et al. Synergistically optimizing carrier and phonon transport properties in n-type PbTe through I doping and SnSe alloying[J]. Materials Today Energy, 2022, 26: 100983.
- XUL XIAO Y, WANG S, et al. Dense dislocations enable high-performance PbSe thermoelectric at low-medium temperatures[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6449.
- 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.
- ZHANG G, LI B. Impacts of doping on thermal and thermoelectric properties of nanomaterials[J]. Nanoscale, 2010, 2(7): 1058-1068.
- PAN L, MITRA S, ZHAO L D, et al. The role of ionized impurity scattering on the thermoelectric performances of rock salt $\text{AgPb}_{m-}\text{SnSe}_{2+m}$ [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(28): 5149-5157.

- [10] 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[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3346-3355.
- [11] JAWORSKI C M, KULBACHINSKII V, HEREMANS J P. Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(23): 233201.
- [12] QIN Y, XIAO Y, ZHAO L D. Carrier mobility does matter for enhancing thermoelectric performance [J]. *APL Materials*, 2020, 8: 010901.
- [13] LIU Y, ZHAO L D, ZHU Y, et al. Synergistically optimizing electrical and thermal transport properties of BiCuSeO via a dual-doping approach[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(9): 1502423.
- [14] OHTA M, CHUNG D Y, KUNII M, et al. Low lattice thermal conductivity in Pb₃Bi₄Se₁₄, Pb₃Bi₂S₆, and PbBi₂S₄: Promising thermoelectric materials in the cannizzarite, lillianite, and galenobismuthite homologous series[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 20048-20058.
- [15] CAI F, DONG R, SUN W, et al. Pb_mBi₂S_{3+m} homologous series with low thermal conductivity prepared by the solution-based method as promising thermoelectric materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(15): 6003-6011.
- [16] ZHUANG H L, PEI J, CAI B, et al. Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation via cyclic spark plasma sintering with liquid phase [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(15): 2009681.
- [17] CAI B, ZHUANG H L, PEI J, et al. Spark plasma sintered Bi-Sb-Te alloys derived from ingot scrap: Maximizing thermoelectric performance by tailoring their composition and optimizing sintering time[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 106040.
- [18] ZHAO L D, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141-144.
- [19] HE W, QIN B, ZHAO L D. Predicting the potential performance in P-Type SnS crystals via utilizing the weighted mobility and quality factor[J]. *Chinese Physics Letters*, 2020, 37: 087104.
- [20] ZHAN S, HONG T, QIN B, et al. Realizing high-ranged thermoelectric performance in PbSnS₂ crystals [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5937.
- [21] KANG S D, SNYDER G J. Charge-transport model for conducting polymers[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 252-257.
- [22] DELAIRE O, MAY A F, MCGUIRE M A, et al. Phonon density of states and heat capacity of La_{3-x}Te₄[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(18): 184302.
- [23] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(50): 20476-20487.
- [24] 廖义燕, 李盼盼, 王泽高, 等. 通过超快烧结法制备高性能硒化银热电材料[J]. *铸造技术*, 2023, 44(6): 576-582.
- [25] MEDLIN D L, SNYDER G J. Interfaces in bulk thermoelectric materials: A review for current opinion in colloid and interface science [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(4): 226-235.
- [26] ROWE D M, SHUKL V S, SAVVIDES N. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys[J]. *Nature*, 1981, 290(5809): 765-766.
- [27] MUN H, CHOI S M, LEE K H, et al. Boundary engineering for the thermoelectric performance of bulk alloys based on bismuth telluride[J]. *ChemSusChem*, 2015, 46(14): 2312-2326.
- [28] SAITO W, HAYASHI K, HUANG Z, et al. Enhancing the thermoelectric performance of Mg_xSn single crystals via point defect engineering and Sb doping [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 57888-57897.
- [29] ZHANG W, LIU X, TIAN Z, et al. High thermoelectric performance of large size Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} alloy ingots[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52(10): 6682-6689.
- [30] GUO J, YANG J, GE Z H, et al. Realizing high thermoelectric performance in earth-abundant Bi₂S₃ bulk materials via halogen acid modulation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(37): 2102838.
- [31] LIU W, XU L, XIAO Y, et al. Strategies to advance earth-abundant PbS thermoelectric[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142785.
- [32] SAVORY C N, GANOSE A M, SCANLON D O. Exploring the PbS-Bi₂S₃ series for next generation energy conversion materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(12): 5156-5167.
- [33] SNYDER G J, SNYDER A H, WOOD M, et al. Weighted mobility [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 2001537.
- [34] CHASMAR R P, STRATTON R. The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators? [J]. *Journal of Electronics and Control*, 1959, 7(1): 52-72.
- [35] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12123-12149.