

BaBi₂Se₄ 热电材料的电热输运性能

吴怡萱^{1,2}, 李文¹, 肖猷魏¹, 秦成¹, 俞呼雷^{3,4}, 陈粤⁴, 裴艳中¹

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学物理科学与工程学院, 上海 201804;

3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641; 4. 香港大学机械工程学院, 香港 999077)

摘 要: 热电材料是一种可实现热能和电能直接转换的功能材料。BaBi₂Se₄ 因其较低的热导率和良好的导电性成为具有潜力的热电材料。本文以 BaBi₂Se₄ 为研究对象, 系统研究了材料的物相组成及电、热输运性能。研究发现, 所有样品呈现出 n 型半导体导电特征, Te 固溶能有效减少材料中 Bi₂Se₃ 杂质, 降低材料的载流子浓度, 优化材料电学输运性能。同时, 由于复杂的晶体结构, 样品在全温区具有较低的晶格热导率。本工作表明 BaBi₂Se₄ 是具有潜力的热电材料。

关键词: 四硒化二铋钡; 热电材料; 电学输运性能; 晶格热导率

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2197-09

网络出版时间: 2023-06-26



Electronic and Thermal Transport Properties of BaBi₂Se₄ Compound

WU Yixuan^{1,2}, LI Wen¹, XIAO Youwei¹, QIN Cheng¹, YU Hulei^{3,4}, CHEN Yue⁴, PEI Yanzhong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. College of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

4. Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Thermoelectric materials can realize the direct conversion between heat energy and electric energy. BaBi₂Se₄ becomes a potential thermoelectric material because of its low thermal conductivity and good electrical conductivity. In this paper, BaBi₂Se₄ was selected as a research object, and the phase composition, thermal and electronic properties were investigated. The results show that all the samples exhibit N-type semiconductor conductivity characteristics. Te-alloying can inhibit Bi₂Se₃ impurities in the samples and decrease the carrier concentration, thus optimizing the electronic transport performance. Also, the lattice thermal conductivity is low due to the complex crystal structure. These results indicate that BaBi₂Se₄ is a potential thermoelectric material.

Keywords: barium bismuth selenide; thermoelectric materials; electronic transport properties; lattice thermal conductivity

热电能源转换技术是一种通过温差驱动材料内部电子定向运动, 实现热能和电能直接转换的技术^[1]。该技术基于 Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应, 以电子为工作介质, 与传统热机相比, 具有无传动部件、无噪音、体积小、全固态、零排放及零维护需求等突出优点^[2], 在航空航天、

军事国防、汽车工业、微电子器件等领域具有广泛应用前景^[3]。随着人们对环境和能源问题的日渐重视, 热电能源转换技术逐步受到广大科研工作者的广泛关注, 其零排放的特点有助于实现中国提出“碳达峰, 碳中和”的目标。

材料的热电性能用无量纲 zT 值来衡量, 见式(1)

收稿日期: 2023-03-31。 修订日期: 2023-05-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52201270, 52022068); 博士后面上项目(2021M702467)。

第一作者: 吴怡萱(1992—), 女, 博士, 博士后。

通信作者: 裴艳中(1982—), 男, 博士, 教授;

李文(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-31. Revised date: 2023-05-27.

First author: WU Yixuan (1992—), female, Ph.D., Postdoctor.

E-mail: 769625114@qq.com

Correspondent author: PEI Yanzhong (1982—), male, Ph.D., Professor;

LI Wen (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yanzhong@tongji.edu.cn;

liwen@tongji.edu.cn

$$zT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (1)$$

其中: S 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; $S^2 \sigma$ 简称功率因子(PF); T 为绝对温度; κ 为总热导率。主流热电材料多为固态半导体, 总热导率主要由电子热导率(κ_e)和晶格热导率(κ_l)组成。提升热电性能的本质是调控材料中电子、声子的输运行为来优化电、热输运性能, 性能优异的热电材料应具有良好的电输运性能和低的热导率。

在电输运方面, 由于 Seebeck 系数、电导率和电子热导率与载流子浓度关系密切, 三者之间相互耦合, 难以单独调控。目前提升电学性能主要包括 2 个方向: 一是通过杂质掺杂/自掺杂或本征缺陷调控来优化载流子浓度^[4-6], 获得功率因子的峰值; 二是通过能带工程等方式解耦电学参量对载流子浓度的依赖^[7-10], 提高功率因子。在热输运方面, 晶格热导率作为唯一能相对独立调控的参量发挥着至关重要的作用。在常规晶体中, 晶格热导率与材料的比热容、声速及声子平均自由程有关, 材料的比热容由晶格结构复杂度决定^[11-13], 声速由体系中化学键的强弱决定^[14-15], 声子平均自由程由声子散射强度决定。寻找具有本征低晶格热导率的新材料和降低现有材料的晶格热导率^[16-23]是提升热电性能的有效方法。随着热电材料研究和发展的不断深入, 许多具有优异热电性能的材料被不断开发, 如室温性能优异的(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃合金^[24-26], 典型的 Zintl 相合金 Mg₃(Sb, Bi)₂^[27-30], 宽温区 Half-Heuslers 合金^[31-32], IV-VI 族化合物(Ge, Sn, Pb)(S, Se, Te)^[19,33-43], 类液态化合物 Cu₂(S, Se, Te)^[44-46], 无机柔性热电材料 Ag₂(S, Se, Te)^[47-50]、InSe^[51], 本征低晶格热导率的 AgSbTe₂^[52-53]、Ag₉GaSe₆^[11,54]、MgAgSb^[55]等。

近年来, 部分三元金属硫族化合物因其较低的热导率和优良的导电性受到热电领域科研工作者的关注, 如 CsBi₄Te₆, 其 zT 在 225 K 约为 0.8^[56], 与 Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y 化合物具有可比的热电性能。BaBi₂Se₄ 是一种三元金属硫族化合物, 具有复杂的晶体结构和良好的半导体属性^[57]。硒在自然界中含量丰富、基本无毒, 作为电负性较大的 VIA 族元素, 硒可以与绝大多数常见的金属形成化合物, 且硒化物熔点较低易于制备。开发廉价无毒、便于制备的热电材料对提升热电材料的环保特性与应用价值具有重要意义。

本研究以金属硫族化合物 BaBi₂Se₄ 为研究对象, 采用高温熔炼法及高温热压烧结法制备了一系

列 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 块体材料, 系统研究了在化学计量比范围内 Te 固溶对材料的物相组成, 电、热输运性能的影响。研究发现, Te 固溶能有效抑制 Bi₂Se₃ 杂质的形成, 成功降低材料的载流子浓度, 获得较宽范围的载流子浓度, 优化电学性能; 在此基础上, 建立单抛物带模型, 获得了不同温度下材料的 Seebeck 系数随载流子浓度的依赖关系, 进一步深入了解该材料的电学输运性质。同时, 基于材料复杂的晶体结构特性, 实现了全温区范围较低的晶格热导率, 例证了 BaBi₂Se₄ 作为热电材料的良好潜力。

1 实验

1.1 样品制备

采用熔融、淬火、热压等方法合成掺杂的多晶 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 样品。起始原料为高纯单质元素, 元素含量(质量分数) $w(\text{Ba}) > 99.9\%$ 、 $w(\text{Bi}) > 99.99\%$ 、 $w(\text{Se}) > 99.99\%$ 和 $w(\text{Te}) > 99.99\%$, 试验阶段采用 Na、Cd、Te 等元素优化电学性能, 发现固溶 Te 能有效降低载流子浓度, 提高电学输运性能。按化学计量比 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x ($0 \leq x \leq 0.7$) 精准称量后置于石英玻璃管内真空封装。置于 1 223 K 的管式高温炉中熔化 2 h 后在冷水中淬火, 将淬火后的材料置于 873 K 的环境中退火 3 d。

1.2 样品表征

退火完毕后, 将铸锭从石英管中取出, 手工研磨成均匀粉末。取部分粉末样品用 X 射线衍射(丹东浩元 DX 系列)分析样品物相结构, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。剩余粉末样品使用热压烧结工艺进行烧结, 实验条件: 烧结温度 850 K, 单轴压力 66 MPa, 烧结时间 40 min, 获得高致密度的块体样品。烧结完成后得到直径约为 12 mm、厚度约为 15 mm、致密度大于 98% 的圆柱状样品。因材料具有各向异性, 将所得圆柱状样品进行切割, 获得垂直于热压方向与平行于热压方向的片状材料。用台式扫描电子显微镜(飞纳科学仪器, Phenom-SEM)及其附带的 EDS 能谱对样品的形貌和化学元素进行分析。通过奥林巴斯的超声信号发生器(Olympus-NDT)和 Keysight 示波器完成声速测试。用 Seebeck 系数/电导率综合测试装置在氦气中测试块体材料的电输运性能, 测试条件: 温度范围为 300~850 K, 升温速率为 100 K/h。用激光热导仪(NETZSCH, LFA457, Germany)在氩气气氛下测试样品的热扩散系数(λ), 升温速率为 10 K/min。

由质量/体积法得到样品密度(d)。使用 Dulong-petit 公式估算得到样品的比热(C_p), 并根据式(2)计算样品的热导率(κ)

$$\kappa = \lambda C_p d \quad (2)$$

密度泛函理论(DFT)计算通过 Vienna ab initio simulation package(VASP)^[58] 软件包实现。采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[59] 广义梯度近似和投影缀加波法(PAW)^[60] 计算了电子能带结构以及电子态密度(DOS)。平面波的截断能设置为 350 eV, 采用 Γ -centred Monkhorst-Pack 方案^[61] 对 Brillouin 带进行抽样, 网格间距约为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 。基于有限位移方法^[62], 采用 $1 \times 1 \times 3$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞, 分别包含 252 和 336 个原子, 用来研究 BaBi₂Se₄ 的声子性质。能量收敛值设定为 10^{-8} eV 。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

BaBi₂Se₄ 属于六方晶系, 空间群为 $P63/m(176)$, 晶体结构如图 1 所示。其中, $a=b=2.615 \text{ nm}$, $c=0.432 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ (T=173 \text{ K})$ 。

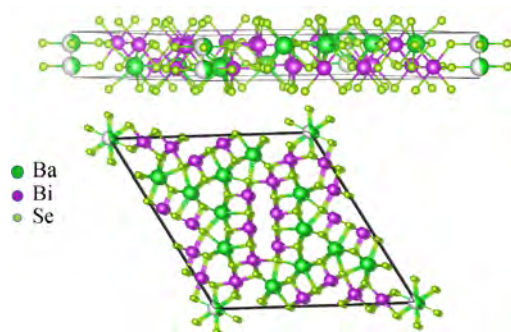


图 1 Ba_{1.15}Bi₂Se₄ 晶体结构图
Fig. 1 Crystal structure of Ba_{1.15}Bi₂Se₄

由于 Ba 元素性质活泼易氧化, 采用 Ba_{1.15}Bi₂Se₄ 的元素配比来减少制备过程中 Ba 元素损耗带来的不利影响。Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 材料室温 X 射线衍射结果如图 2 所示。由图 2 可见, 主衍射峰都能与索引得到的标准衍射图谱(ISCN#92865)对应, 说明所得组分与预期基本一致。但 Ba_{1.15}Bi₂Se₄ 中可以明显观察到 Bi₂Se₃ 杂质衍射峰, 说明该组分存在杂质析出。类似的现象也在 BaBiTe₃ 中观察到^[63]。与此同时, 随着 Te 固溶量增加, Bi₂Se₃ 杂质峰逐渐减弱, 说明固溶 Te 能有效减少杂质相 Bi₂Se₃ 的形成。当 Te 固溶量达到 17.5% 的时候, 出现新的 Bi₂Te₃ 的杂质峰。

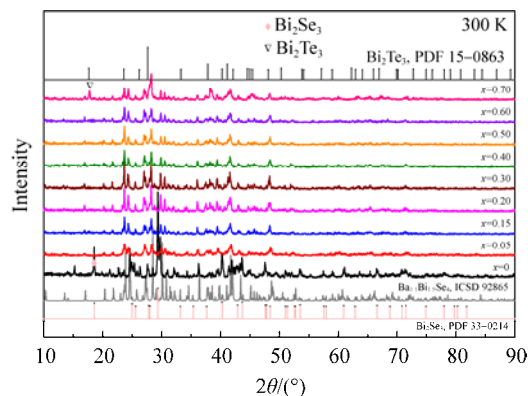


图 2 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x

为了进一步表征所得组分的成分分布, 通过能谱分析(EDS)对 Ba_{1.15}Bi₂Se₄ 样品进行元素分布分析, 结果如图 3a 所示。由图 3b 和图 3c 可见, 样品中存在大量 Ba 元素缺失和 Se 元素富集的现象, 并观察到较多的 Bi₂Se₃ 析出相, 这与 XRD 观察的结果一致。对比图 3a、图 3e 和图 3f 的扫描电子显微镜照片(SEM)发现, 固溶 Te 后, Bi₂Se₃ 析出相含量逐渐减小, 样品纯度明显提升。虽然固溶 Te 不能完全消除 Bi₂Se₃ 杂质, 但可以有效减少 Bi₂Se₃ 杂质的形成, 其具体原因可能与分子动力学和热力学方面相关。

2.2 电输运性能分析

图 4 为理论计算得到的 BaBi₂Se₄ 能带结构图。由图 4a 可见, BaBi₂Se₄ 属于间接带隙半导体材料, 带隙值约为 0.7 eV。该材料 n 型掺杂时导带底为 Γ 点, 主要由 Γ 带参与电学输运, 属于单带输运行为。

在材料中固溶 Te 元素, 样品的室温 Hall 载流子浓度从 $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 降到 $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 结果如图 5a 所示。材料载流子浓度降低的原因是 Te 固溶后增大了材料缺陷形成能, 类似结果曾在 GeTe 中出现, 在 GeTe 中固溶 PbSe, 提高了 GeTe 中 Ge 空位的形成能, 材料的载流子浓度降低^[64]。由图 5b 可见, Hall 载流子浓度随温度变化基本不变, 表明这些样品均为单带输运特征, 与能带结构计算结果相符。由图 5c 可见, 材料的 Hall 迁移率较低, 其原因是材料复杂的晶体结构和过高的载流子浓度, 以及 Bi₂Se₃ 杂质的影响。

图 6 为 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 的 Seebeck 系数、电阻率、功率因子随温度变化关系曲线以及不同温度条件下 Seebeck 系数随载流子浓度变化关系曲线。由图 6a~图 6d 可见, 样品的 Seebeck 系数均为负值, 表明所有的样品都是 n 型半导体。与 Iordanidis 等^[57]

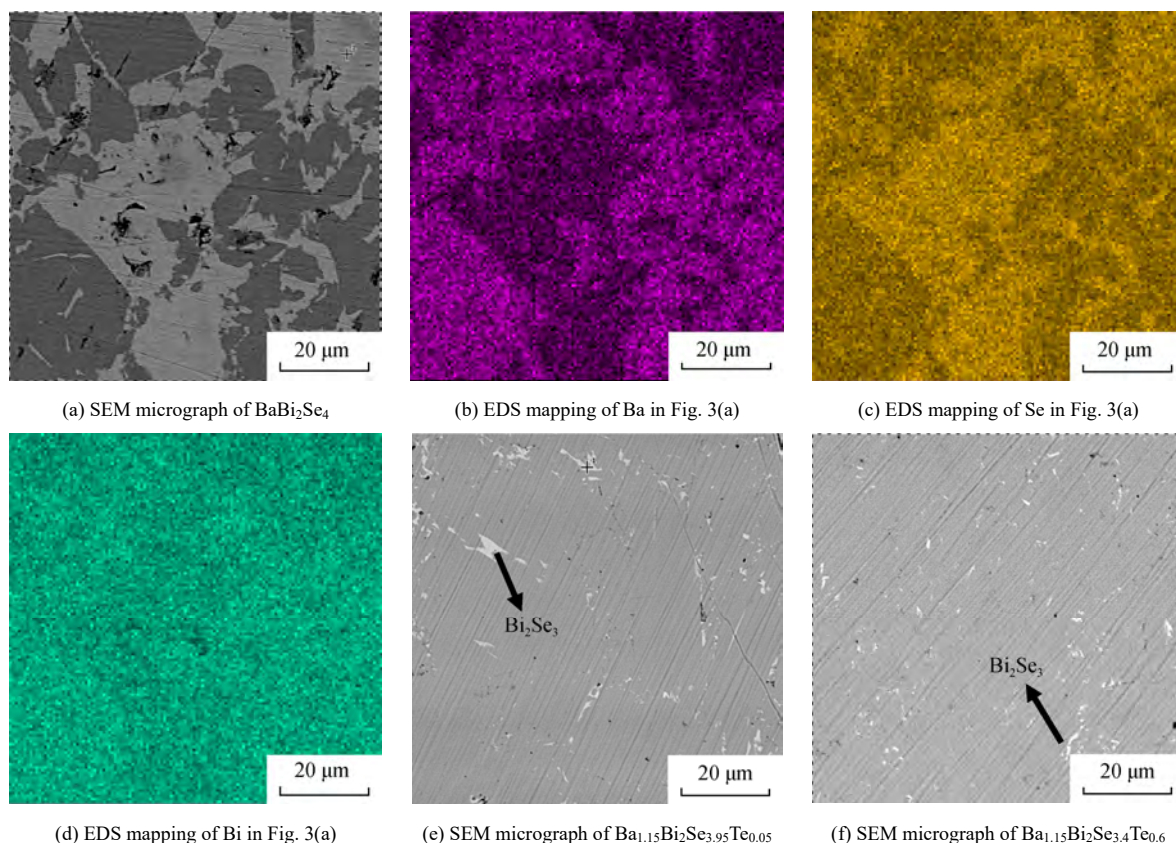


图3 BaBi₂Se₄的SEM照片、EDS能谱及Ba_{1.15}Bi₂Se_{3.95}Te_{0.05}和Ba_{1.15}Bi₂Se_{3.4}Te_{0.6}的SEM照片

Fig. 3 SEM micrograph and EDS mapping of BaBi₂Se₄, SEM micrographs of Ba_{1.15}Bi₂Se_{3.95}Te_{0.05} and Ba_{1.15}Bi₂Se_{3.4}Te_{0.6}

的实验数据相比, 本工作制备所得样品的 Seebeck 系数和电阻率较低, 且 Seebeck 系数和电阻率在测试温度范围内均随温度的升高而升高, 其原因可能是样品具有更高的载流子浓度并呈现出简并态半导体的特性。随着 Te 含量的增多, 样品的 Seebeck 系数和电阻率不断增大, 说明载流子浓度随 Te 含量的增多而减少。垂直热压方向与水平热压方向所得样品的 Seebeck 系数没有显著差异, 平行热压方向样品的 Seebeck 系数略低于垂直热压方向样品, 但平行热压方向样品的电阻率显著高于垂直热压方向样品。由图 6e 可见, 固溶 Te 后, 由于载流子浓度下降, 样品的电输运性能得到一定程度的改善。单抛物带模型(SPB)是基于单带在声学声子散射的假设前提下, 利用已有公式对材料在不同载流子浓度范围内的输运特性进行拟合和预测, 有助于理解材料的电输运特性。由于该材料表现出单抛物带的输运特征, Te 固溶可以获得较宽的载流子浓度范围($5.0 \times 10^{20} \sim 2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), 假设材料是声学声子散射, 建立单抛物带模型描述材料的 Hall 载流子浓度和 Seebeck 系数的依赖关系, 结果如图 6f 所示。由图 6f 可见, 在较宽的载流子浓度范围内,

测试所得的结果与 SPB 模型预测的结果吻合。根据 SPB 结果可知, 该材料的优化载流子浓度约为 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而 Te 的固溶度有限, 如能寻找其它合适的掺杂剂, 该材料的电学性能有望进一步的提升。除此之外, 还可通过能带简并、引入共振能级等方式调控载流子态密度, 利用掺杂获得低惯性有效质量来提高电子输运速度, 以及调控载流子的散射机制来减弱载流子的散射强度等方式提高材料功率因子。

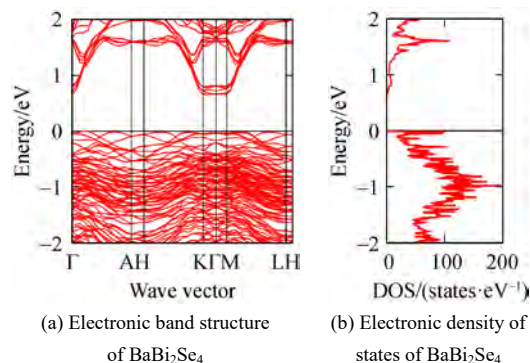
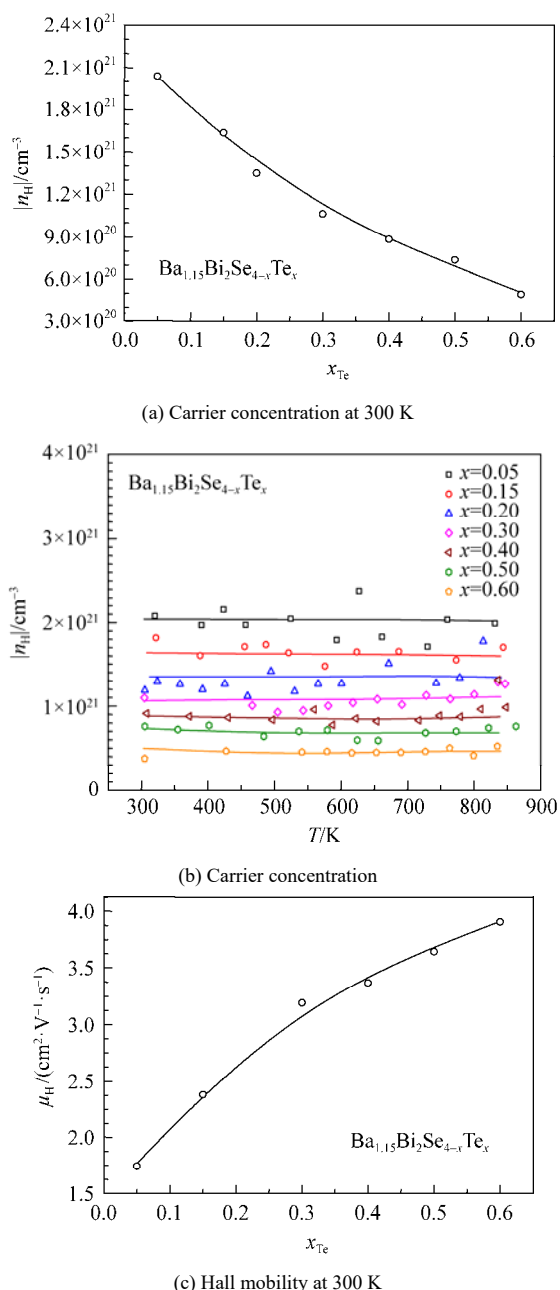


图4 BaBi₂Se₄能带结构图与电子态密度图

Fig. 4 Electronic band structure and electronic density of states of BaBi₂Se₄



n_H is carrier concentration, μ_H is Hall mobility.

图 5 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 载流子浓度和迁移率随组分及温度变化关系曲线

Fig. 5 Composition and temperature dependent Hall carrier concentration for Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x and composition dependent Hall mobility for Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x

2.3 热输运性能分析

该材料较低的晶格热导率是本工作关注的重要原因之一。从宏观上进行分析,材料由 Se、Bi 等重元素组成,这一特性使材料具备低晶格热导率的优势。此外,复杂晶体结构的材料中原胞原子数较多,第一 Brillouin 区被压缩使其具有较低的比热,这也导致材料具有较低的晶格热

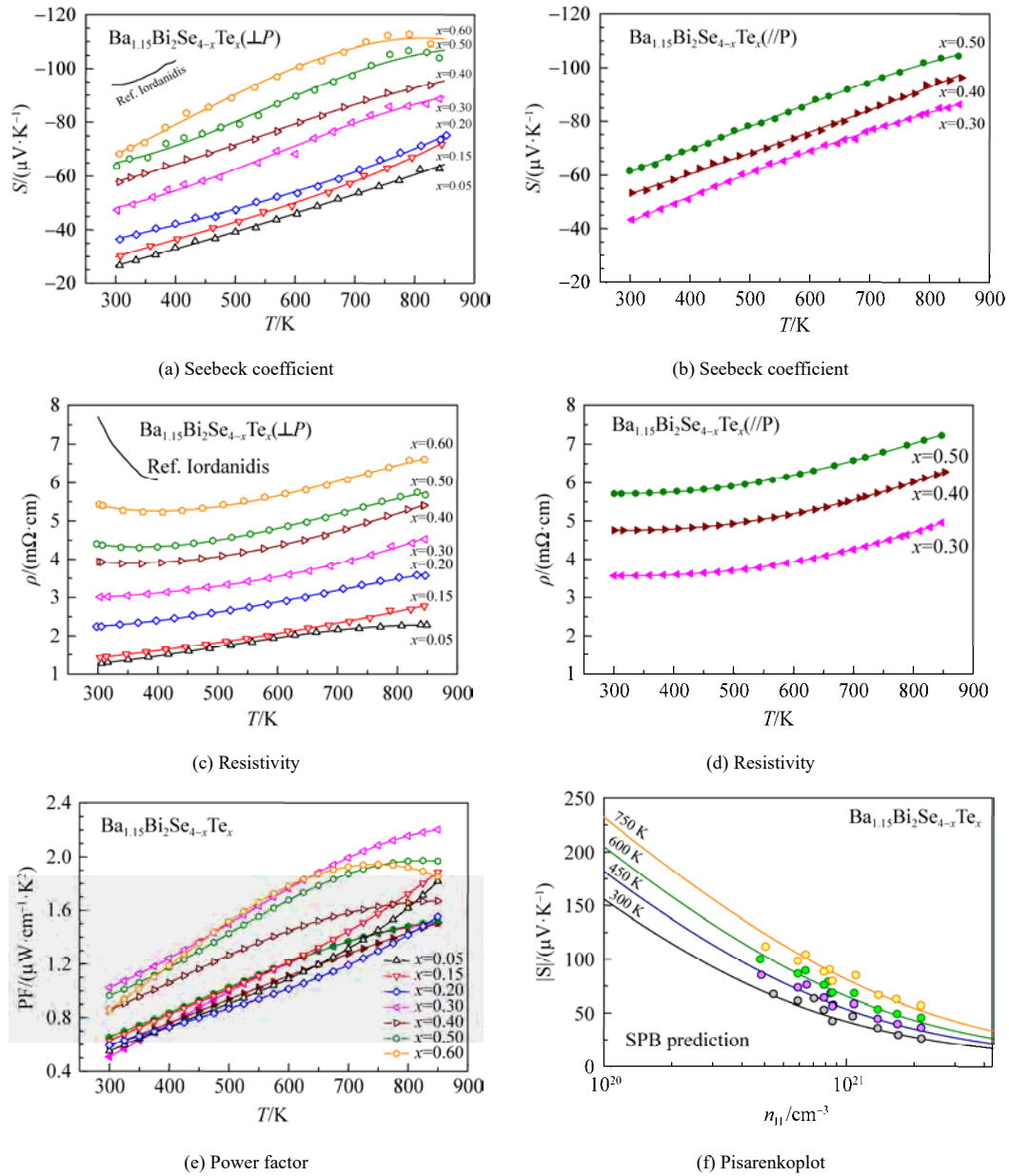
导率。

通过理论计算揭示了材料低晶格热导率的内在原因,其结果如图 7 所示。由图 7 可见,由于 BaBi₂Se₄ 沿 c 方向的晶格常数远小于沿 a 和 b 方向的晶格常数,首先使用 $1 \times 1 \times 3$ 的超胞计算声子色散,使用该超胞计算出的声子色散沿路径 $K-\Gamma-M$ 表现出较小的虚频。当使用 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞时,可以消除这些虚频,表明可能需要更大的 $2 \times 2 \times 3$ 超胞 (1 008 个原子) 才能获得沿不同方向的准确的声子色散。

由图 7 可以看出, BaBi₂Se₄ 所有的色散都比较平坦,表明声子的群速度较低。低的声子群速度和多的原胞原子数使材料具有低声学波截止频率和低的晶格热导率^[11]。此外,由于组成化合物的元素原子都较重,声子频谱集中在低频范围内,从声子的状态密度图 (Phonon DOS) 可以看出,有较多的光学声子支聚集在低频范围内,并且与声学声子支相互耦合,从而阻碍了声学声子的传播,导致了材料的本征低晶格热导率。

图 8 为 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 的总热导率、晶格热导率随温度的变化关系图以及 300 K 时声速随组分变化关系图。由图 8a 可见,与 Iordanidis 等^[57] 的实验数据相比,本工作制备的多晶样品具有更低的热导率,原因是 Iordanidis 等使用“Bridgeman”生长的多晶材料具有较强的取向性,本工作制备的多晶材料取向性较弱,同时,材料中有少量 Bi₂Se₃ 析出相,能增强声子散射降低热导率。实验测量平行于热压方向样品的声速结果如图 8b 所示,不同方向的晶格热导率结果如图 8c 和 8d 所示。 κ_L 通过总热导率减去电子热导率 ($\kappa_E = LT/\rho$) 获得^[34], 其中: ρ 为电阻率; L 为 Lorentz 常数,可由 SPB 模型得到 (约 $2.2 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$)。得益于材料复杂的晶体结构和相关特性,材料在整个温度范围内具有较低的晶格热导率,且平行热压方向样品的室温晶格热导率低至约 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 850 K 低至约 $0.36 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这与具有极低晶格热导率的新型热电材料类似。

理论计算平行热压方向样品的 Debye 温度 (Θ_D)、Greeneson's 常数 (γ)、Poisson's 比 (r)、体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 如表 1 所示。由表 1 可知, Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 合金声速没有明显的变化,材料具有较大的 Greeneson's 常数,表明晶格内较强的非谐性也是该材料具有低热导率的原因之一。



S is Seebeck coefficient; ρ is resistivity; PF is power factor.

图 6 $\text{Ba}_{1.15}\text{Bi}_2\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ 的 Seebeck 系数、电阻率、功率因子随温度变化关系曲线以及不同温度条件下 Seebeck 系数随载流子浓度变化关系曲线

Fig. 6 Temperature dependent Seebeck coefficient, resistivity and power factor for $\text{Ba}_{1.15}\text{Bi}_2\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ and Seebeck coefficient versus Hall carrier concentration for $\text{Ba}_{1.15}\text{Bi}_2\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ in different temperature

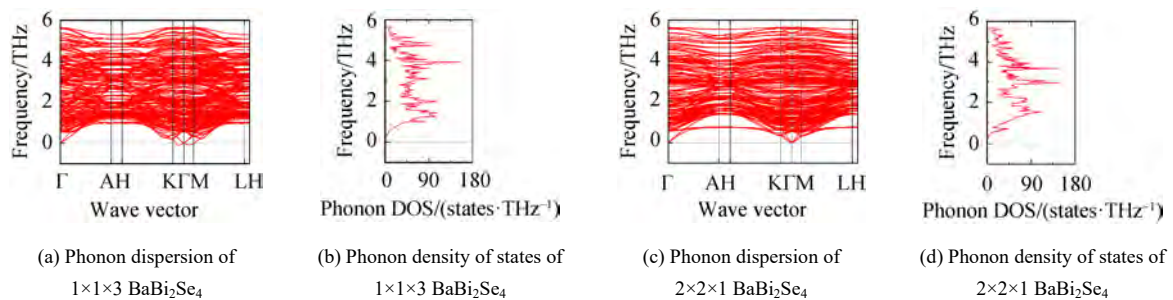
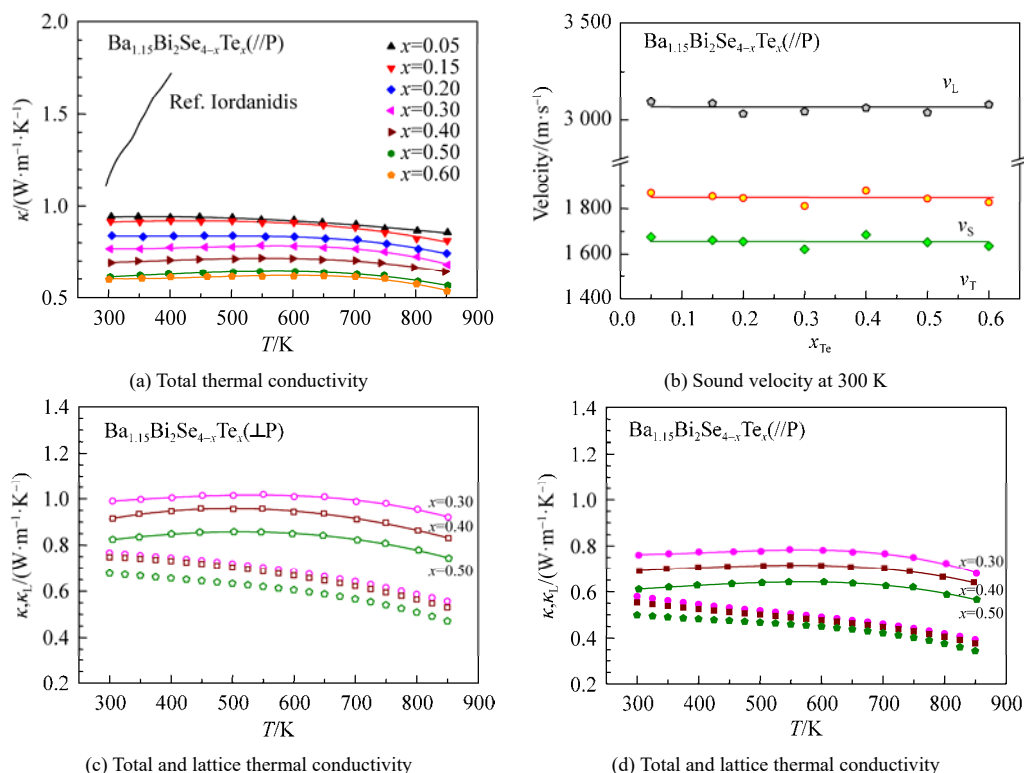


图 7 不同超胞下理论计算的 BaBi_2Se_4 声子谱与声子态密度图

Fig. 7 Phonon dispersions and density of states of BaBi_2Se_4 calculated using different supercells



κ is total thermal conductivity, κ_L is lattice thermal conductivity.

图 8 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 的总热导率、晶格热导率随温度的变化关系曲线以及 300 K 时声速随组分变化关系曲线

Fig. 8 Temperature dependent total and lattice thermal conductivity for Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x and composition dependent sound velocity for Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x

表 1 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x (//P) 的弹性特性
Table 1 Elastic properties for Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x (//P)

x value	Debye Temperature T/K	Poisson's ratio	Shear modulus /GPa	Bulk modulus/GPa	Grüneisen constants
0.05	117.00	0.29	18.90	39.30	1.71
0.15	116.00	0.30	18.60	39.30	1.72
0.20	116.00	0.29	18.70	37.70	1.69
0.30	113.00	0.30	17.60	38.50	1.78
0.40	116.00	0.28	18.90	37.30	1.66
0.50	115.00	0.29	18.50	37.90	1.71
0.60	113.00	0.30	18.00	39.80	1.79

3 结论

1) 通过 Te 固溶能有效减小半导体化合物 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 中 Bi₂Se₃ 杂质相的形成, 成功降低材料载流子浓度, 优化材料电输运性能。

2) 基于声学声子散射建立单抛物带模型, 结合实验所得的宽范围的载流子浓度和基本电学输运性能参数, 获得了不同温度下材料的 Seebeck 系数随载流子浓度的依赖关系, 明确了 Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 的电输运性能。根据 SPB 模型可知, 如能继续降低材料的载流子浓度, 该材料的电输运性能有望进一步提升。

3) 由于复杂的晶体结构, 材料在测试温区范

围具有较低的晶格热导率。平行热压方向样品的室温晶格热导率低至约 0.5 W·m⁻¹·K⁻¹, 850 K 低至约 0.36 W·m⁻¹·K⁻¹。得益于材料本征低晶格热导率和良好的导电性能, Ba_{1.15}Bi₂Se_{4-x}Te_x 是一种具有潜力的热电材料。

参考文献:

- [1] COLE T. Thermoelectric energy conversion with solid electrolytes[J]. Science, 1983, 221(4614): 915-920.
- [2] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457-1461.
- [3] SALES B C. Smaller is cooler[J]. Science, 2002, 295(5558): 1248-1249.
- [4] IOFFE A F. Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric

- Cooling[M]. [Rev. and supplemented for the English ed. London: Infosearch, 1957.
- [5] PEI Y Z, GIBBS Z M, GLOSKOVSKII A, et al. Optimum carrier concentration in n-type PbTe thermoelectrics[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(13): 1400486.
 - [6] WANG H, LALONDE A D, PEI Y Z, et al. The criteria for beneficial disorder in thermoelectric solid solutions[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(12): 1586–1596.
 - [7] PEI Y Z, SHI X Y, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics[J]. *Nature*, 2011, 473(7345): 66–69.
 - [8] FISCHETTI M V, LAUX S E. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys[J]. *J Appl Phys*, 1996, 80(4): 2234–2252.
 - [9] TANG Y L, GIBBS Z M, AGAPITO L A, et al. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb₃ skutterudites[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(12): 1223–1228.
 - [10] LIU W, TAN X J, YIN K, et al. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-Type Mg₂Si_{1-x}Sn_x Solid solutions[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(16): 166601.
 - [11] LIN S Q, LI W, LI S S, et al. High thermoelectric performance of Ag₉GaSe₆ enabled by low cutoff frequency of acoustic phonons[J]. *Joule*, 2017, 1(4): 816–830.
 - [12] KUROSAKI K, KOSUGA A, MUTA H, et al. Ag₉TiTe₅: a high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(6): 061919.
 - [13] ZHANG X Y, CHEN Z W, LIN S Q, et al. Promising thermoelectric Ag₅₋₆Te₃ with intrinsic low lattice thermal conductivity[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(10): 2470–2477.
 - [14] LI W, LIN S Q, GE B H, et al. Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag₈SnSe₆[J]. *Adv Sci*, 2016, 3(11): 1600196.
 - [15] KEIBER T, BRIDGES F. Modeling correlated motion in filled skutterudites[J]. *Phys Rev B*, 2015, 92(13): 134111.
 - [16] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Thermoelectrics. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics[J]. *Science*, 2015, 348(6230): 109–114.
 - [17] CHEN Z W, GE B H, LI W, et al. Vacancy-induced dislocations within grains for high-performance PbSe thermoelectrics[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–8.
 - [18] WU Y X, CHEN Z W, NAN P F, et al. Lattice strain advances thermoelectrics[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1276–1288.
 - [19] XIAO Y W, WU Y X, NAN P F, et al. Cu interstitials enable carriers and dislocations for thermoelectric enhancements in n-PbTe_{0.75}Se_{0.25}[J]. *Chem*, 2020, 6(2): 523–537.
 - [20] XIN J Z, WU H J, LIU X H, et al. Mg vacancy and dislocation strains as strong phonon scatterers in Mg₂Si_{1-x}Sb_x thermoelectric materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 428–436.
 - [21] MAKONGO J P A, MISRA D K, ZHOU X Y, et al. Simultaneous large enhancements in thermopower and electrical conductivity of bulk nanostructured half-heusler alloys[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(46): 18843–18852.
 - [22] POUDEL B, HAO Q, MA Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. *Science*, 2008, 320(5876): 634–638.
 - [23] HU C L, XIA K Y, FU C G, et al. Carrier grain boundary scattering in thermoelectric materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(4): 1406–1422.
 - [24] ZHU B, LIU X X, WANG Q, et al. Realizing record high performance in n-type Bi₂Te₃-based thermoelectric materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(7): 2106–2114.
 - [25] WEI J T, YANG L L, MA Z, et al. Review of current high-ZT thermoelectric materials[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(27): 12642–12704.
 - [26] VENKATASUBRAMANIAN R, SIVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. *Nature*, 2001, 413(6856): 597–602.
 - [27] Shang H, Liang Z, Xu C, et al. N-Type Mg₃Sb_{2-x}Bi_x alloys as promising thermoelectric materials[J]. *Research*, 2020, 2020.
 - [28] FENG T, WANG P S, HAN Z J, et al. Giant transverse thermoelectric effect induced by topological transition in polycrystalline Dirac semimetal Mg₃Bi₂[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(4): 1560–1568.
 - [29] SHU R, HAN Z J, ELSUKOVA A, et al. Solid-state Janus nanoprecipitation enables amorphous-like heat conduction in crystalline Mg₃Sb₂-based thermoelectric materials[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(25): 2270157.
 - [30] JIANG M, FU Y T, ZHANG Q H, et al. High-efficiency and reliable same-parent thermoelectric modules using Mg₃Sb₂-based compounds[J]. *Natl Sci Rev*, 2023, 10(6): nwad095.
 - [31] YU J J, FU C G, LIU Y T, et al. Unique role of refractory Ta alloying in enhancing the figure of merit of NbFeSb thermoelectric materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(1): 1701313.
 - [32] BUENO VILLORO R, ZAVANELLI D, JUNG C, et al. Grain boundary phases in NbFeSb half-heusler alloys: a new avenue to tune transport properties of thermoelectric materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(13): 2204321.
 - [33] XIAO Y, XU L Q, HONG T, et al. Ultrahigh carrier mobility contributes to remarkably enhanced thermoelectric performance in n-type PbSe[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(1): 346–355.
 - [34] JIANG B B, WANG W, LIU S X, et al. High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe-based thermoelectrics[J]. *Science*, 2022, 377(6602): 208–213.
 - [35] JIANG B B, YU Y, CUI J, et al. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance[J]. *Science*, 2021, 371(6531): 830–834.
 - [36] SU L Z, WANG D Y, WANG S N, et al. High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling[J]. *Science*, 2022, 375(6587): 1385–1389.
 - [37] LIU C Y, ZHANG Z W, PENG Y, et al. Charge transfer engineering to achieve extraordinary power generation in GeTe-based thermoelectric materials[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(17): eadh0713.
 - [38] YOU L, ZHANG J Y, PAN S S, et al. Realization of higher thermoelectric performance by dynamic doping of copper in n-type PbTe[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(10): 3089–3098.
 - [39] WU M, CUI H H, CAI S T, et al. Weak electron–phonon coupling and enhanced thermoelectric performance in n-type PbTe–Cu₂Se via dynamic phase conversion[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(1): 2203325.
 - [40] ZHANG X Y, BU Z L, LIN S Q, et al. GeTe thermoelectrics[J]. *Joule*, 2020, 4(5): 986–1003.
 - [41] YU Y, ZHOU C J, GHOSH T, et al. Doping by design: enhanced thermoelectric performance of GeSe alloys through metavalent bonding[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(19): 2300893.
 - [42] ZHANG C H, YAN G, WANG Y B, et al. Grain boundary complexions enable a simultaneous optimization of electron and phonon transport leading to high-performance GeTe thermoelectric devices[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(3): 2203361.
 - [43] HE W K, ANG R, ZHAO L D. Remarkable electron and phonon transports in low-cost SnS: A new promising thermoelectric material[J]. *Sci China Mater*, 2022, 65(5): 1143–1155.

- [44] WANG Y J, LONG Z, CHENG Y, et al. Chemical bonding engineering for high-symmetry Cu₂S-based materials with high thermoelectric performance[J]. *Mater Today Phys*, 2023, 32: 101028.
- [45] ZHOU Z F, HUANG Y, WEI B, et al. Compositing effects for high thermoelectric performance of Cu₂Se-based materials[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1–9.
- [46] LONG Z, WANG Y J, SUN X L, et al. Band engineering of the second phase to reach high thermoelectric performance in Cu₂Se-based composite material[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(17): e2210345.
- [47] WU H, SHI X L, DUAN J G, et al. Advances in Ag₂Se-based thermoelectrics from materials to applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(5): 1870–1906.
- [48] ZHU T, BAI H, ZHANG J, et al. Realizing high thermoelectric performance in Sb-doped Ag₂Te compounds with a low-temperature monoclinic structure[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(35): 39425–39433.
- [49] YANG Q Y, YANG S Q, QIU P F, et al. Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors[J]. *Science*, 2022, 377(6608): 854–858.
- [50] WEI T R, QIU P F, ZHAO K P, et al. Ag₂ Q-based (Q=S, Se, Te) silver chalcogenide thermoelectric materials[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(1): 2110236.
- [51] WEI T R, JIN M, WANG Y C, et al. Exceptional plasticity in the bulk single-crystalline van der Waals semiconductor InSe[J]. *Science*, 2020, 369(6503): 542–545.
- [52] YANG J Y, MA Z, LUO Y B, et al. Enhancing the solubility of Mn in AgSbSe₂ for high thermoelectric performance through entropy engineering[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(25): 13720–13728.
- [53] ROYCHOWDHURY S, GHOSH T, ARORA R, et al. Enhanced atomic ordering leads to high thermoelectric performance in AgSbTe₂[J]. *Science*, 2021, 371(6530): 722–727.
- [54] LI M, WULIJI H, ZHOU Z Y, et al. Co-alloying of Sn and Te enables high thermoelectric performance in Ag₉GaSe₆[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(20): 10901–10911.
- [55] ZHENG Y Y, LIU C Y, MIAO L, et al. Extraordinary thermoelectric performance in MgAgSb alloy with ultralow thermal conductivity[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 311–320.
- [56] CHUNG D Y, HOGAN T, BRAZIS P, et al. CsBi₄Te₆: a high-performance thermoelectric material for low-temperature applications[J]. *Science*, 2000, 287(5455): 1024–1027.
- [57] KANATZIDIS M. A₂Bi₈Se₁₃ (A: Rb, Cs), CsBi_{3.67}Se₆, and BaBi₂Se₄: New ternary semiconducting bismuth selenides[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 622–633.
- [58] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [59] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [60] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [61] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [62] TOGO A, TANAKA I. First principles phonon calculations in materials science[J]. *Scr Mater*, 2015, 108: 1–5.
- [63] ZHOU Y M, ZHAO L D. Thermoelectric transport properties of BaBiTe₃-based materials[J]. *J Solid State Chem*, 2017, 249: 131–135.
- [64] LI J, CHEN Z W, ZHANG X Y, et al. Simultaneous optimization of carrier concentration and alloy scattering for ultrahigh performance GeTe thermoelectrics[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(12): 1700341.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



裴艳中, 同济大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师。入选科睿维安高被引科学家, 国家杰出青年基金、国家优秀青年基金、霍英东青年教师基金、科技部中青年科技创新领军人才、中组部青年千人计划获得者。2008 年中科院上海硅酸盐研究所获博士学位, 随后在密西根州立大学及加州理工学院从事博士后研究。一直从事热电材料与器件研究, 共发表 SCI 学术论文 150 余篇, 总引超过 19 000 次(H index=69), 被国际热电学会授予 2013 年度 Young Investigator 和 2007 年度 Goldsmid Award (该两奖项每年 1 个名额)。



李文, 同济大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师。国家优秀青年基金获得者。2007 年本科毕业于郑州大学材料成型及控制工程专业, 2013 年在日本静岡大学获得博士学位。主要研究方向为新型热电源转换材料的开发及器件研究。



吴怡萱, 同济大学博士后, 主要从事热电源转换材料的研究。入选上海市“超级博士后”激励计划, 获得国家青年基金、博士后面基金的支持。