研究论文

碘掺杂与碳纳米管界面工程协同优化 PbTe 基材料热电输运性质研究

李镕辰[1], 陈志禹[2], 刘航天[3], 崔旭东[1], 王正上[1,*]

(1. 电子科技大学 光电科学与工程学院, 成都 611731; 2. 中国核动力研究设计院 先进核能技术全国重点实验室, 成都 610213; 3. 四川红华实业有限公司, 乐山 614200)

摘要: 碲化铅(PbTe)是典型的中温区热电材料, 可用于工业余热温差发电领域。然而, PbTe 存在本征载流子浓度偏低的固有缺陷, 且各热电输运参数间的相互制约关系限制了热电转换性能的进一步提升。本文采用碘(I)替位施主掺杂与碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)界面复合的协同改性策略, 同步调控 PbTe 基体的电子与声子输运行为。首先, 利用 I 原子置换 Te 晶格格位以优化载流子浓度, 有效提升材料的电导率与功率因子。随后, 通过高能球磨工艺引入 CNTs, 在基体内部构建异质界面。该异质界面能够发挥双重调控作用: 一方面高效散射声子, 显著降低晶格热导率; 另一方面借助界面势垒诱发载流子能量过滤效应, 提高 Seebeck 系数。结果表明, 最优组分 PbTe-0.4%I-0.4%CNTs(I 为摩尔分数, CNTs 为质量分数)在 723 K 下的峰值热电优值约为 1.22, 较纯 PbTe 提升近 6 倍。研究证实, 载流子浓度精准调控耦合异质界面工程, 是高效提升PbTe 基中温热电材料综合性能的可行技术途径。

关键词: PbTe; 热电材料; 碘掺杂; 碳纳米管; 电子-声子输运

中图分类号: TN37　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2607088　　CSTR: 32180.14.jfmd.2607088

Synergistic optimization of thermoelectric transport properties in PbTe-based materials by iodine doping and carbon nanotube interface engineering

LI Rongchen[1], CHEN Zhiyu[2], LIU Hangtian[3], CUI Xudong[1], WANG Zhengshang[1,*]

(1. School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China; 2. Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China; 3. Sichuan Honghua Industrial Co., Ltd., Leshan 614200, China)

Abstract: Lead telluride (PbTe) is a promising medium-temperature thermoelectric material for waste heat recovery. However, intrinsic PbTe suffers from low carrier concentration, and the trade-off between electrical and thermal transport parameters hinders the improvement of thermoelectric performance. In

收稿日期: 2026−07−13;　　**修订日期:** 2026−08−03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.12305315、No.12505416)

作者简介: 李镕辰(2007—), 男, 学士, 研究方向为热电材料与器件(E-mail: lirongchen2026@sina.com)

通信作者: 王正上(1991—), 男, 讲师, 研究方向为热电材料智能制造(E-mail: wangzhsh@uestc.edu.cn)

this study, a synergistic modification strategy combining iodine (I) substitutional donor doping and carbon nanotubes (CNTs) interfacial compositing was adopted to simultaneously regulate electronic and phonon transport in the PbTe matrix. Iodine atoms substituted Te lattice sites to optimize carrier concentration, thereby boosting electrical conductivity and the power factor. Furthermore, CNTs were introduced via high-energy ball milling to construct abundant heterointerfaces. These heterointerfaces achieved dual effects: they strongly scattered phonons to reduce lattice thermal conductivity, while interfacial potential barriers triggered the carrier energy filtering effect to enhance the Seebeck coefficient, thus alleviating the trade-off between electrical and thermal properties. The results demonstrated that the optimal composition, PbTe-0.4%I-0.4%CNTs (where I in molar fraction and CNTs in mass fraction), exhibited a peak thermoelectric figure of merit of approximately 1.22 at 723 K, which is nearly six times higher than that of pristine PbTe. This work verifies that the combination of carrier concentration regulation and heterointerface engineering is an effective route to improve the thermoelectric performance of PbTe-based medium-temperature materials.

Key words: PbTe; thermoelectric materials; I-doping; carbon nanotube; electron-phonon transport

0 引言

热电转换技术可实现热能与电能的直接相互转换，在工业余热回收、汽车尾气发电以及深空探测放射性同位素电源等领域具有广阔的应用前景[1-3]。衡量热电材料转换效率的核心指标是热电优值（*ZT*），$ZT= S^2\sigma T/\kappa_{tot}$（无量纲），其中 *S*、$\sigma$、*T* 和 κ_{tot} 分别为 Seebeck 系数、电导率、绝对温度和总热导率[4-6]。由功率因子（power factor, PF, 即 $S^2\sigma$）表征的电输运性质与由晶格热导率（κ_{lat}）和电子热导率（κ_{ele}）组成的热输运性质密切相关。由于核心参数 *S*、σ、κ_{ele} 之间通过载流子浓度强耦合制约，实现电、热输运参数的有效解耦是热电领域长期面临的核心科学问题[7]。

作为一种典型的中温区（500~800 K）热电材料，碲化铅（PbTe）具有良好的热稳定性[8]。然而，PbTe 的本征载流子浓度偏低（未掺杂 PbTe 的载流子浓度约 10^{18} cm^{-3}），导致电导率 σ 及 PF 受限。同时，其晶格热导率相对偏高（约 2 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$），致使本征 PbTe 材料的 *ZT* 值仅为 0.2 ~ 0.3，尚不能满足商业化器件应用的需求[9-10]。

通常采用异质元素掺杂调控载流子浓度以优化电输运性质。Pei 等[11]系统研究了 Na 掺杂 PbTe 体系，通过固相反应法制备了系列样品，发现载流子浓度可随 Na 含量优化，从而提高功率因子。然而，Na 掺杂对晶格热导率的降低幅度有限，*ZT* 值的提升主要源于电输运性能的优化。Ag 掺杂是另一重要研究方向，Pei 等[12]报道 Ag_2Te 在 PbTe 基体中的溶解度有限，过量的 Ag_2Te 会析出形成第二相，在一定程度上引入额外的声子散射；但 Ag 掺杂对 Seebeck 系数的优化空间有限，且高温下第二相的稳定性面临挑战。除掺杂外，能带结构调控也是优化电输运的重要手段。Yang 等[13]发现 Bi 掺杂可改善 PbTe 的 n 型电输运性能，显著提升功率因子，但掺杂量过高时载流子迁移率会显著降低。此外，Tan 等[14]和 Bali 等[15]分别报道了 Sb 掺杂和 In 掺杂对 n 型 PbTe 材料热电性能的调控，证实 Sb、In 可大幅提高载流子浓度和功率因子。上述工作表明，单一的格点掺杂策略主要依赖引入点缺陷来调控载流子浓度及电学性质，但点缺陷对贡献热导率主体的中低频声子的散射截面较小。因此，降低晶格热导率是提升 PbTe 材料热电性能的关键。

构筑异质界面是降低晶格热导率、实现电子与声子输运解耦的有效策略[16-18]。通过在热电基体中引入第二相，可以在材料内部形成大量晶界和异质界面，这些界面能够有效散射不同频率的声子，从而降低晶格热导率。Biswas 等[19]在 PbTe 中掺入 SrTe 纳米相，利用纳米析出相强烈散射声子，使晶格热导率降低至 0.5 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 以下，从而提升 *ZT* 值。但需指出，引入第二相通常以牺牲部分电导率为代价。当纳米相过多时，载流子也会被散射，致使功率因子降低，*ZT* 值的提升被部分抵消。Ahmad 等[20]和 Zhu 等[21]分别报道了石墨烯和 MgO 纳米

颗粒在 PbTe 基体中的异质界面研究, 在降低热导率的同时对电学性质的劣化效应较小。Kanatzidis 等[22] 曾指出, 材料中的纳米结构可以有效散射声子以降低热导率。同时, 界面势垒可使高能载流子占据输运主导地位, 在保持较高电导率的同时提升 Seebeck 系数, 即能量过滤效应。因此, 合理设计纳米复合界面有望实现热电材料功率因子与热导率的同步优化。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)因其具有极高的载流子迁移率和优异的力学性能, 近年来在热电领域受到日益广泛的关注[23]。与传统的氧化物或陶瓷纳米颗粒相比, CNTs 的管状结构和高长径比可在基体中形成导电网络, 有效提高电导率。Chen 等[24] 将 CNTs 加入 Bi_2Te_3 基体中, 发现 CNTs 形成了三维导电通道, 显著提升了电导率。此外, CNTs 与 PbTe 基体之间的界面散射了声子, 降低了热导率。Khasimsaheb 等[25] 在其他热电材料与 CNTs 的复合体系中也观察到了类似现象。然而, 目前关于 CNTs 引入 PbTe 后电声输运协同调控机制的研究仍较少。尤其是将载流子浓度优化与 CNTs 界面工程相结合以实现电热输运协同增强的策略, 尚有待深入探索。

基于上述分析, 本文采用载流子浓度调控与纳米界面工程协同策略, 首先利用 I 元素对 PbTe 进行施主掺杂, 通过调节电子浓度获得具有优异电输运性能的基体材料。随后采用高能球磨方法引入少量 CNTs, 在 PbTe 基体内部构筑均匀分布的异质界面。在此基础上, 系统研究了 I 掺杂浓度以及 CNTs 含量对材料电导率、Seebeck 系数、载流子浓度等各项热电参数的影响, 进一步分析了载流子浓度优化以及界面能量过滤对热电性能提升的作用机制。最终优化组分 PbTe-0.4%I-0.4%CNT 在 723 K 附近的 ZT 值约为 1.22, 比本征 PbTe 的 ZT 值提高了约 6 倍。研究结果表明, I 掺杂与 CNTs 界面工程的协同调控为提升 PbTe 基热电材料的综合热电性能提供了一种有效途径。

1 实验

1.1 原材料与样品制备

以铅颗粒(Pb, 纯度≥99.9%, 四川凯亚达半导体材料有限公司)、碲颗粒(Te, 纯度≥99.99%, 四川凯亚达半导体材料有限公司)、碘化铅(PbI_2, 纯度≥99.9%, 四川凯亚达半导体材料有限公司)为原料, 通过固相反应法合成 $PbTe_{1-x}I_x$ 样品, 记为 PbTe-x%I(x = 0~0.8, x% 为 I 的摩尔分数)。将所有原材料按照化学计量比称量并装入石英管中, 进行真空封管。之后将石英管置于箱式炉中, 在 1273 K 下保温 6 h 后程序降温。随后, 将石英管于 973 K 下退火 48 h, 以确保样品稳定性。

本实验通过球磨混合的方式制备 PbTe 与 CNTs 复合材料, 记为 PbTe-x%I-y%CNTs(x% 为 I 的摩尔分数, y% 为 CNTs 的质量分数, y = 0~0.5)。按照质量比称量 PbTe-x%I 和 CNTs(纯度≥99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 置于无水乙醇中高功率超声分散 30 min。之后, 在球磨机(XH-XQM-4L, 长沙米琪)中进行湿法球磨混合 3 h(球料比 20∶1, 转速 350 r·min^{-1}), 并将混合粉末置于真空干燥箱中干燥。

将上述制备的样品过筛后, 装入石墨模具中进行放电等离子烧结(SPS-3Tmin, 上海晨华)。烧结工艺参数设定为: 温度 873 K, 压强 50 MPa, 保温时间 15 min。烧结后所有样品的相对密度均高于 97%。

1.2 结构表征与热电性能测试

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, Bruker D8 Advance)对所制备的 PbTe 基样品进行物相结构分析。采用共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher Scientific Dxr2xi)和场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, Thermo Fisher Scientific Apreo 2C)观察样品微观形貌结构。

电导率 σ 及 Seebeck 系数 S 采用热电材料测试系统(CTA, 柯锐欧)测试, 热扩散系数 D 采用激光导热仪(LFA457, Netzsch)测量, 载流子浓度和迁移率采用霍尔载流子测试设备(Lake Shore 8400)测定, 块体密度 ρ 通过阿基米德排水法获取。比热数据 C_p 通过式(1)进行推算[26]。

$$C_p(k_B/\text{atom}) = 3.07 + 0.000\,47(T/K - 300) \quad (1)$$

式中, C_p 为单原子定压比热容, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度。

2 结果与讨论

2.1 I 掺杂 PbTe 样品的物相组成分析

为确认 I 掺杂对 PbTe 晶体结构的影响，首先对样品进行 XRD 物相分析。图 1(a)展示了 PbTe-*x*%I (x = 0~0.8)样品的 XRD 衍射图谱。所有样品的衍射峰均与标准 NaCl 型立方结构准确对应，未观察到杂质相的衍射峰，表明 I 掺杂未改变 PbTe 的主体晶体结构[27]。随着 I 摩尔分数的增加，衍射峰位逐渐向高角度方向轻微偏移，表明晶面间距减小。从图 1(b)可以看出，PbTe 的晶胞参数随 I 摩尔分数 x 的增加而减小，且二者呈良好的线性关系，符合 Vegard 定律。这表明 I^-的离子半径(0.220 nm)略小于 Te^{2-}(0.221 nm)，其替代 Te 位后引起晶胞参数的轻微收缩。

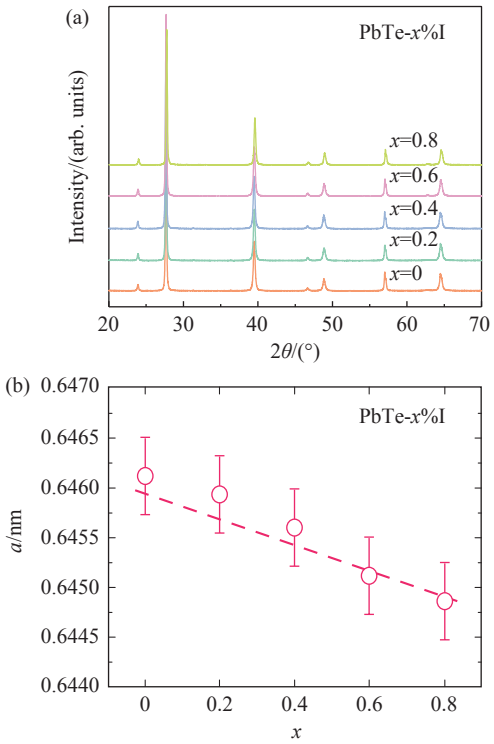

图 1 PbTe-*x*%I(x = 0~0.8)样品的(a)XRD 图谱及(b)晶胞参数

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) lattice parameters for PbTe-*x*%I (x = 0-0.8) samples

2.2 I 掺杂对电输运性质的影响

为系统研究 I 掺杂对 PbTe 电输运性质的影响，本文表征了不同 I 摩尔分数(x = 0、0.2、0.4、0.6、0.8)PbTe 样品的室温载流子参数及全温区电输运性质，以揭示 I 替位掺杂对 PbTe 电子输运行为的调控机制。如图 2(a)所示，所有 I 掺杂样品的电导率均显著高于本征 PbTe，且在同一测试温度下，电导率随 I 摩尔分数的增加而单调增大。本征 PbTe 的电导率整体处于极低水平，引入 I 元素后电导率大幅提升，其中 x = 0.8 样品在 300 K 附近的电导率约为 5400 S·cm^{-1}。此外，所有样品的电导率均随温度升高而持续下降，呈现典型的重掺杂半导体简并输运特征。室温(300 K)霍尔测试结果如图 2(b)所示，表明 I 作为 n 型施主掺杂元素，取代 Te 格位后向晶格释放自由电子，霍尔载流子浓度 n_H 随 I 摩尔分数的增加而显著提高。然而，载流子迁移率 μ_H 持续衰减，表明杂质离子散射增强，对载流子输运产生了明显的抑制作用。

图 2(c)展示了 Seebeck 系数曲线。所有 I 掺杂样品的 S 值均为负，表明体系始终保持 n 型导电机制。本征 PbTe 的 Seebeck 系数绝对值随温度升高先增大后急剧减小：在低温段，由于本征激发较弱，$|S|$随温度上升逐渐增大，并在 500 K 附近达到峰值；当温度超过 500 K 时，本征热激发导致少数载流子(空穴)浓度急剧增加，引发显著的双极扩散效应。电子与空穴的双极输运致使 Seebeck 系数在高温区出现符号异常，其绝对值急剧降低。I 掺杂大幅提高了载流子浓度，显著抑制了高温区的双极效应。随着 I 摩尔分数的增加，本底载流子浓度显著升高，有效抑制了高温本征激发产生的少数空穴对输运的干扰，使得掺杂样品的$|S|$随温度升高呈平缓上升趋势。然而，鉴于 S 与载流子浓度呈负相关，相同温度下 I 摩尔分数越高，$|S|$越小，这体现了载流子浓度与 Seebeck 系数之间的典型制约关系。

功率因子是电导率与 Seebeck 系数的综合反映，其温度依赖关系如图 2(d)所示。与母体 PbTe 相比，I 掺杂显著提升了 PF，所有掺杂样品的功率因子均随温度升高先达到峰值，随后缓慢衰减。其中，x = 0.4 为最优掺杂配比，在 650~700 K 的中温区间获得了最高的 PF。

2.3 I 掺杂对热输运性能的影响

如图 3(a)所示，所有样品的总热导率 κ_{tot} 均随温度升高持续降低，且在相同温度下随 I 摩尔分数的增加而单调增大。电子热导率 κ_{ele} 的变化趋势与总热导率相似，如图 3(b)所示。根据 Wiedemann-

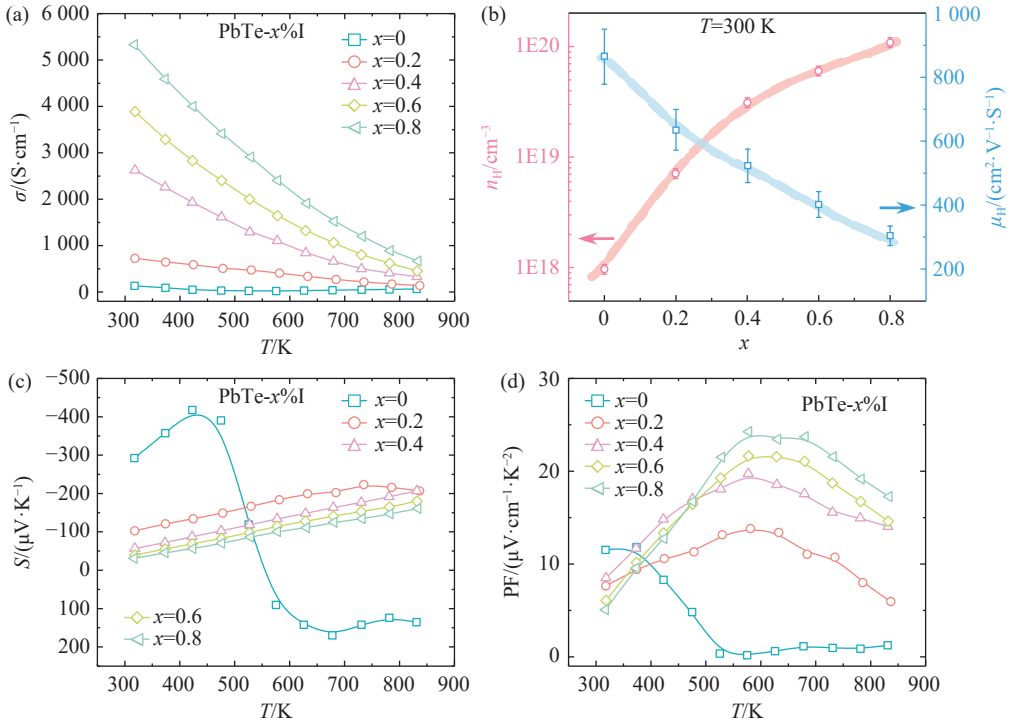

图 2　I 掺杂 PbTe 样品的(a)电导率 σ、(b)室温载流子浓度 n_H 与迁移率 μ_H、(c)Seebeck 系数 S 及(d)功率因子

Fig. 2 (a) Electrical conductivity σ, (b) room-temperature carrier concentration n_H and mobility μ_H, (c) Seebeck coefficient S, and (d) PF of I-doped PbTe samples

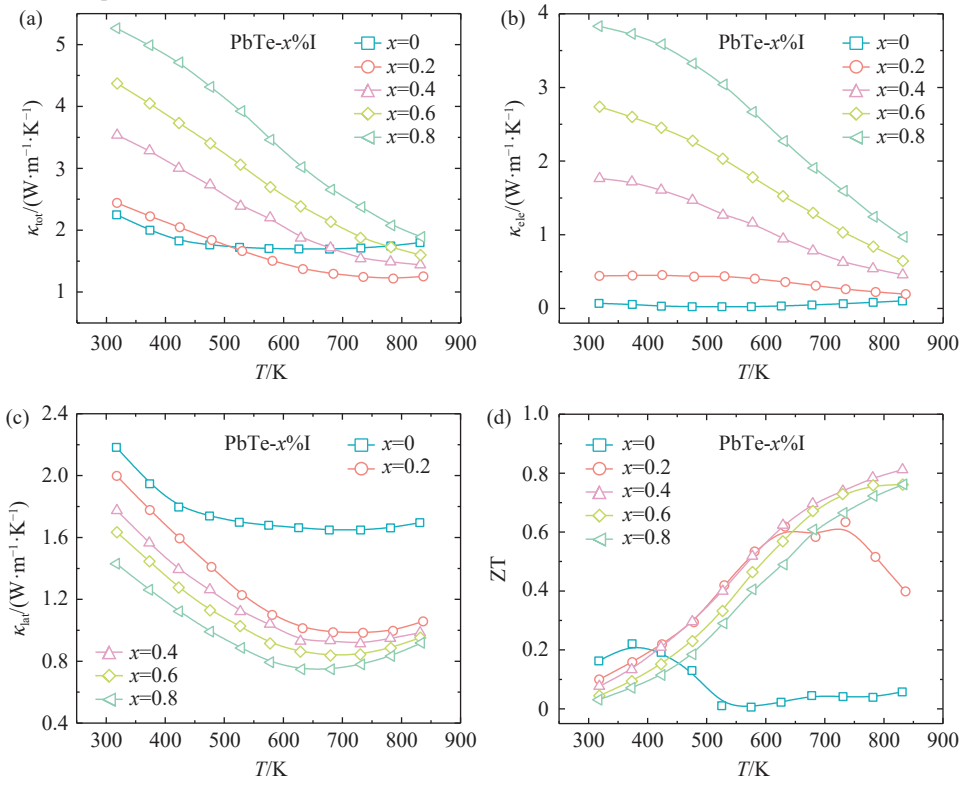

图 3　PbTe-x%I(x = 0~0.8)样品的(a)总热导率 κ_{tot}、(b)电子热导率 κ_{ele}、(c)晶格热导率 κ_{lat} 及(d)ZT 值

Fig. 3 (a) Total thermal conductivity κ_{tot}, (b) electronic thermal conductivity κ_{ele}, (c) lattice thermal conductivity κ_{lat}, and (d) ZT values of PbTe-x%I (x = 0-0.8) samples

Franz 定律[28], $\kappa_{ele}=L\sigma T$, 故其随电导率增大而增大。本征 PbTe 的载流子浓度极低, 电子热导率维持在 0.2 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 以下; 而 $x=0.8$ 样品在室温下的 κ_{ele} 接近 3.8 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, 表明电子导热已成为总热导率的主导贡献。

晶格热导率 κ_{lat} 由总热导率扣除电子热导率得到, 反映了晶格振动对导热的贡献, 是决定 PbTe 热输运性能的关键参数, 结果如图 3(c)所示。所有样品的晶格热导率均随温度升高而下降, 这是由于高温下声子-声子散射加剧, 抑制了晶格导热。此外, I 掺杂可有效降低 PbTe 的晶格热导率, 且随着摩尔分数的增加, κ_{lat} 的降低幅度增大。这是因为 I 原子取代 Te 格位后, 二者在原子质量与离子半径上的差异在晶格中引入了大量点缺陷。这些点缺陷能高效散射中短波长声子, 从而削弱晶格振动传热。

基于上述分析, I 掺杂可通过晶格点缺陷散射有效降低 PbTe 晶格热导率, 同时大幅优化电输运性能, 显著提升材料的 *ZT* 值, 如图 3(d)所示。然而, 过量掺杂会显著增大电子热导率, 部分抵消晶格热导率降低带来的性能增益。在 PbTe-*x*%I 体系中, $x=0.4$ 的样品在电输运性能、晶格热导率与电子热导率之间达到最佳平衡, 获得了最高 *ZT* 值(约 0.81)。需要注意的是, 单一 I 掺杂虽优化了载流子浓度并引入了点缺陷散射, 但总热导率仍因电子热导率过高而难以进一步降低。因此, 本文进一步引入 CNTs 构建异质界面, 利用其对声子的强烈散射以弥补点缺陷的不足, 实现多尺度声子散射协同, 旨在进一步降低总热导率并优化 *ZT* 值。

2.4 CNTs 复合样品的物相结构与微观形貌分析

XRD 是分析材料物相结构的重要手段[29-30]。图 4(a)为 PbTe-0.4%I-*y*%CNTs($y=0$、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)复合样品的 XRD 图谱。所有试样的衍射峰均与标准 PbTe 物相的特征衍射峰吻合, 未观察到明显的杂质衍射峰, 表明 CNTs 复合未改变 PbTe 基体的立方晶体结构。随着 CNTs 质量分数 *y*% 从 0 增加至 0.5%, 图谱中均未观测到 CNTs 对应的特征衍射峰。这主要归因于 CNTs 添加量较低, 其衍射信号强度远弱于 PbTe 基体, 被基体的强衍射峰所掩盖。此外, 各组样品的衍射峰峰位无明显偏移, 说明少量 CNTs 主要分布于晶界区域, 未进入 PbTe 晶格引发晶格畸变; I 元素对 Te 位的取代在复合后仍保持稳定, 晶体结构未受 CNTs 引入的干扰。

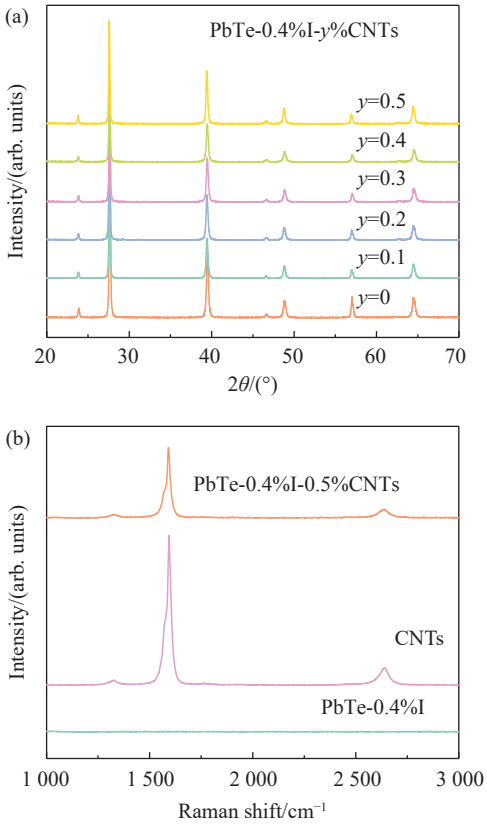

图 4 (a) PbTe-0.4%I-*y*%CNTs 复合样品的 XRD 图谱; (b)PbTe-0.4%I、纯 CNTs 及 PbTe-0.4%I-0.5%CNTs 样品的拉曼光谱

Fig. 4 (a) XRD patterns of PbTe-0.4%I-*y*%CNTs composites; (b) Raman spectra of pristine PbTe-0.4%I, pure CNTs, and the PbTe-0.4%I-0.5%CNT sample

图 4(b)对比了 PbTe-0.4%I、CNTs 与 PbTe-0.4%I-0.5%CNTs 复合样品的拉曼光谱。结果显示, PbTe-0.4%I 样品在 1 000~3 000 cm^{-1} 测试区间内无明显拉曼特征峰。相比之下, CNTs 光谱中出现了典型的 D 峰、G 峰和 2D 峰, 这是碳纳米管的特征 Raman 信号[23]。PbTe-0.4%I-0.5%CNTs 复合样品的 Raman 谱中也观察到相同的特征峰, 证实 CNTs 已成功引入 PbTe 基体。此外, Raman 图谱中未出现多余杂峰, 表明复合过程中 CNTs 的石墨化结构未发生明显退化, 能够稳定存在于 PbTe 晶界处, 从而构筑纳米异质界面。

采用 SEM 分析材料微结构是理解其深层物理机制的基础[31]。图 5(a)和(b)为低倍断面 SEM 图

像, 显示 PbTe 基体呈现微米级块状晶粒, 晶粒间存在清晰的晶界。同时, 基体内部存在少量细碎晶粒, 这源于高能球磨过程的机械破碎作用。细小晶粒增加了界面数量, 为声子散射提供了更多位点。此外, CNTs 主要富集于 PbTe 晶界处, 未出现大面积团聚或与基体脱离的现象, 表明高能球磨工艺实现了 CNTs 与 PbTe 基体的有效结合。CNTs 与 PbTe 晶粒紧密接触, 在接触位置形成了大量纳米尺度异质界面。这种连续分布的网络结构发挥两方面调控作用: 其一, 丰富的异质界面在宽频率范围内散射声子, 抑制晶格热传导, 降低晶格热导率; 其二, CNTs 与 PbTe 界面处的势垒诱发载流子能量过滤效应, 优先通过高能载流子, 从而提升 Seebeck 系数。

2.5 CNTs 复合对电输运性质的影响

为探究 CNTs 诱发的界面效应对电输运性质的影响, 系统测试了系列复合样品的电学性能。由图 6(a)可见, 所有复合样品的电导率均随温度升高而单调下降, 呈现出典型的重掺杂半导体简并输运特征。此外, 在同一测试温度下, 材料电导率随

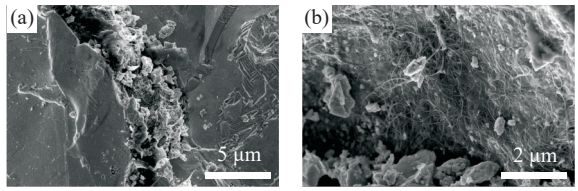

图 5 PbTe-0.4%I-0.5%CNTs 复合样品的断面 SEM 图像。(a)低倍形貌; (b)高倍形貌

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of PbTe-0.4%I-0.5%CNTs. (a) Low-magnification morphology; (b) high-magnification morphology

CNTs 质量分数的增加而持续降低。室温霍尔测试结果对此提供了解释, 如图 6(b)所示。复合 CNTs 后, 所有样品的 n_H 基本维持在 3×10^{19} cm^{-3} 附近, 表明 CNTs 复合未改变 PbTe 基体的本征载流子浓度。相比之下, 霍尔迁移率 μ_H 随 CNTs 质量分数的增加呈线性衰减趋势, 说明界面散射随 CNTs 质量分数的增加而增强。CNTs 与 PbTe 晶粒间形成的大量异质界面会对传导电子产生强烈的界面散射, 显著降低载流子迁移率。由于载流子浓度基本恒定而迁移率持续下降, 导致电导率随 CNTs 质量分数的增加而逐渐降低。

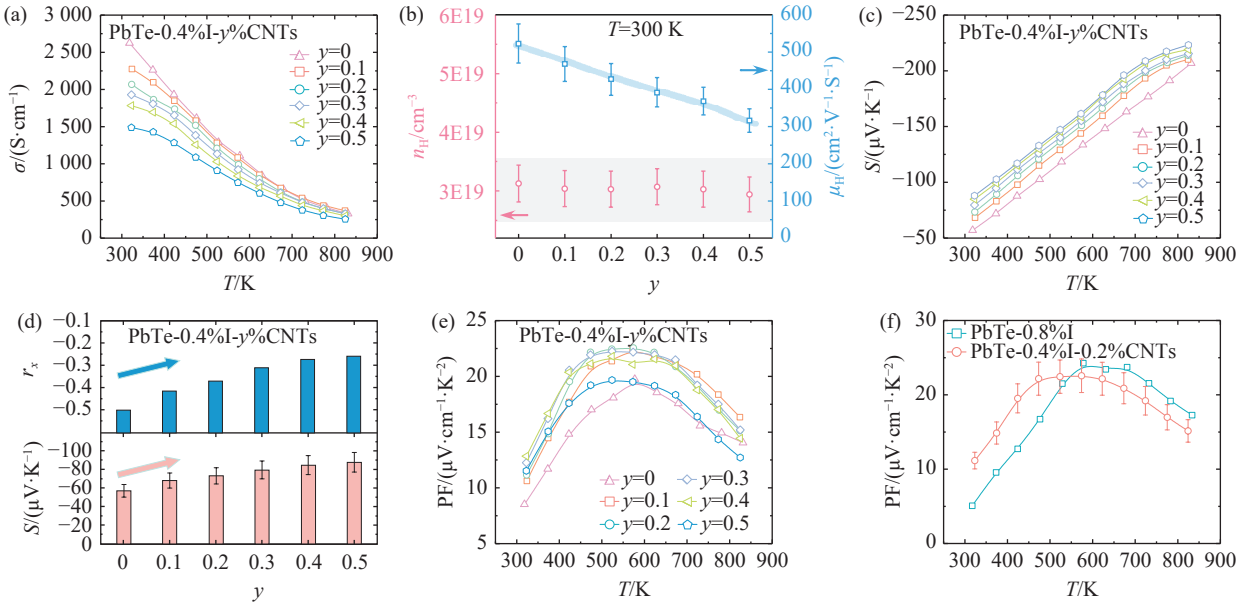

图 6 不同 CNTs 含量 PbTe-0.4%I-y%CNTs 复合样品的电学输运性能。(a)电导率 σ; (b)室温载流子浓度 n_H 与迁移率 μ_H; (c)Seebeck 系数 S; (d)室温 Seebeck 系数与能量过滤因子 r_x; (e)功率因子; (f)PbTe-0.8%I 与 PbTe-0.4%I-0.2%CNTs 样品的功率因子随温度变化曲线

Fig. 6 Electrical transport properties of PbTe-0.4%I-y%CNTs composites with varying CNT contents. (a) Electrical conductivity σ; (b) carrier concentration n_H and mobility μ_H at room temperature; (c) Seebeck coefficient S; (d) Seebeck coefficient S and energy filtering factor r_x at room temperature; (e) power factor PF; (f) temperature dependence of the power factor PF for PbTe-0.8%I and PbTe-0.4%I-0.2%CNTs samples

然而，CNTs 的引入对 PbTe-0.4%I 材料电学性能的影响并非完全负面。图 6(c)展示了 Seebeck 系数曲线，可以看出，随着 CNTs 质量分数的增加，Seebeck 系数的绝对值增大。为此，引入散射因子 r_x 以解释该现象，其表达式为[32]：

$$S=\left(\frac{8\pi^2k_B^2}{3eh^2}\right)m^*T\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}(r_x+1) \tag{2}$$

式中，k_B 为玻尔兹曼常数，e 为电子电荷，h 为普朗克常数，m^*为有效质量。对于未引入 CNTs 的 PbTe-0.4%I 基体，载流子散射以声学声子散射为主，其室温散射因子 $r_0=-0.5$。据此，式(1)可简化为[33]：

$$\frac{r_x+1}{r_0+1}=\frac{S_x}{S_0}\left(\frac{n_x}{n_0}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{3}$$

式中，S_0 和 n_0 分别为 PbTe-0.4%I 基体在室温下的 Seebeck 系数和载流子浓度；S_x 和 n_x 分别为 CNTs 复合后样品在室温下的 Seebeck 系数和载流子浓度。

图 6(d)汇总了室温下各样品的 Seebeck 系数 S 和散射因子 r_x。可以看出，随着 CNTs 含量的增加，Seebeck 系数 S 的绝对值和散射因子 r_x 均呈增大趋势。该现象归因于界面诱导的能量过滤效应：CNTs 与 PbTe 界面处形成能量势垒，低能电子被散射而无法参与导电，而高能电子能够越过势垒参与导电，从而提高了费米能级附近载流子的平均能量，最终显著提升 Seebeck 系数。这一结果不仅解释了 Seebeck 系数提升的原因，也与迁移率降低的现象相一致，二者均源于界面势垒对载流子的选择性散射。

图 6(e)展示了 PbTe-0.4%I-y% CNTs 样品的 PF 随温度的变化关系。所有样品的 PF 随温度升高均呈现先上升后下降的趋势。与不含 CNTs 的样品相比，适量 CNTs 复合可有效提升功率因子，其中 $y=0.2$ 的样品获得最优 PF。需要注意的是，过量 CNTs 会引入大量界面缺陷，增强载流子散射并降低电导率，最终导致功率因子衰减。图 6(f)进一步对比了复合体系最优组分 PbTe-0.4%I-0.2%CNTs 与单碘掺杂最优样品 PbTe-0.8%I。结果表明，引入 CNTs 后，样品在 300~550 K 低温区间的 PF 提升效果最为显著。PbTe/CNTs 异质界面产生的能量过滤效应实现了电导率与 Seebeck 系数的协同调控，突破了单一碘掺杂改性的性能瓶颈。低温段功率因子的改善有利于缓解中温温差发电器件低温端转换效率偏低的问题，证明 I 掺杂与 CNTs 复合协同策略具备良好的实际应用潜力。

2.6 CNTs 复合改性对热输运性能的调控规律

前文讨论了 CNTs 界面效应对电学性质的影响，本节进一步分析其对热学性质的调控规律。图 7 汇总了不同 CNTs 复合体系的热导率数据，并通过声子散射模型解析晶格热导率的抑制机制，阐明 CNTs 纳米异质界面对声子输运的调控机理。

图 7(a)展示了总热导率 κ_{tot} 的变化曲线。所有样品的总热导率均随温度升高而持续下降，并随 CNTs 质量分数的增加而单调降低，表明 CNTs 的引入显著抑制了热传导。电子热导率 κ_{ele} 的变化趋势如图 7(b)所示，其与 2.5 节中电导率的变化规律高度一致，即电导率的降低导致 κ_{ele} 相应减小。晶格热导率 κ_{lat} 的变化曲线见图 7(c)。所有样品的晶格热导率随温度升高而降低，高温区 κ_{lat} 的轻微上升归因于双极性扩散效应。此外，CNTs 复合显著降低了晶格热导率，且抑制效果随 CNTs 添加量的增加而增强。其中，$y=0.5$ 样品在 700 K 附近的晶格热导率低至 0.59 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，较 PbTe-0.4%I 基体降幅接近 40%。

为深入解析晶格热导率降低的本质原因，利用修正的 Callaway 模型对 κ_{lat} 进行拟合分析。晶格热导率的理论值可通过式(3)[34]计算。

$$\kappa_{lat}=\frac{k_B}{2\pi^2v}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\tau_c(x)\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\mathrm{d}x \tag{4}$$

式中：k_B 为玻尔兹曼常数；$\hbar$为约化普朗克常数；v 为平均声速；θ_D 为德拜温度；τ_c 为总弛豫时间；x 为无量纲变量，$x=\hbar\omega/k_BT$。

首先讨论倒逆过程(Umklapp process, U)和正规过程(normal process, N)，据此计算的 κ_{lat} 如图 7(d)中 UN 曲线所示。可以看出，计算值远大于 PbTe-0.4%I 基体和 $y=0.5$ 样品的实验结果。考虑到球磨过程可能导致晶粒细化，进一步引入晶界散射过程(grain boundary scattering, GB)，如图 7(d)中 UN + GB 曲线所示。κ_{lat} 的计算结果虽显著降低，但仍高于 PbTe-0.4%I 基体的实验数据。鉴于 I 掺杂可能诱发的点缺陷散射，再引入点缺陷散射过程(point defects scattering, PD)，如图 7(d)中 UN + GB + PD 曲线所示。该模拟结果与 PbTe-0.4%I 基体的实验 κ_{lat} 高度吻合，证实了该模型的可行性。然而，UN + GB + PD 的理论数据仍然高于 $y=0.5$ 样品的实验

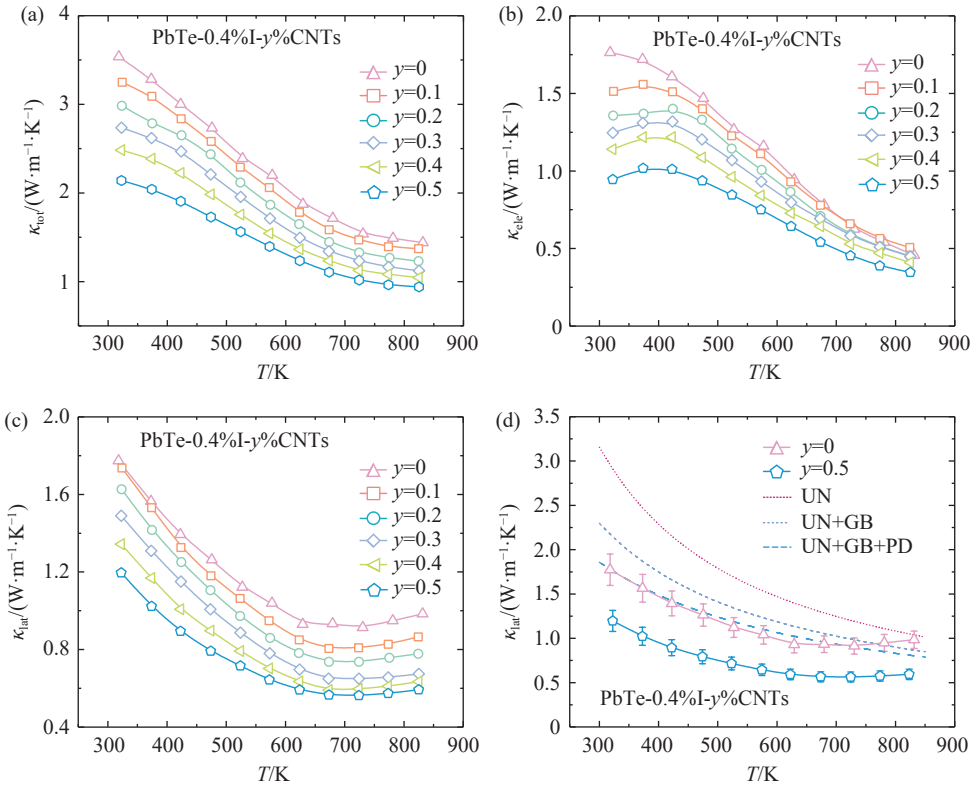

图 7　不同 CNTs 含量 PbTe-0.4%I-*y*%CNTs 复合样品的热输运性能。(a)总热导率 κ_{tot}; (b)电子热导率 κ_{ele}; (c)晶格热导率 κ_{lat}; (d)PbTe-0.4%I 与 0.5%CNTs 复合样品晶格热导率 κ_{lat} 的声子散射模型拟合(UN 代表倒逆过程+正规过程, UN + GB 代表倒逆过程+正规过程+晶界散射, UN + GB + PD 代表倒逆过程+正规过程+晶界散射+点缺陷散射)

Fig. 7 Thermal transport properties of PbTe-0.4%I-*y*%CNTs composites. (a) Total thermal conductivity, κ_{tot}; (b) electronic thermal conductivity, κ_{ele}; (c) lattice thermal conductivity, κ_{lat}; (d) fitting of lattice thermal conductivity using phonon scattering models for PbTe-0.4%I and 0.5%CNTs composite (UN: Umklapp + normal processes; UN + GB: Umklapp + normal processes + grain boundary scattering; UN + GB + PD: Umklapp + normal processes + grain boundary scattering + point defect scattering)

结果, 表明 CNTs 复合诱发的界面效应强烈散射声子, 使 κ_{lat} 显著降低。类似的界面散射对晶格热导率的抑制效应在 GeTe[16, 33] 等其他热电体系中也有报道。

CNTs 复合改性一方面对载流子产生界面散射, 降低迁移率与电子热导率; 另一方面构筑了多尺度声子散射中心, 显著抑制晶格热传导。其中, 多尺度异质界面对晶格热导率的降低作用占据主导地位, 弥补了单一 I 掺杂仅依靠点缺陷散射声子的局限性, 为 *ZT* 值提升奠定热输运基础。

2.7　复合体系热电优值 *ZT* 及性能分析

CNTs 的引入不仅调控了载流子输运、优化了电学性能, 还增强了声子散射, 降低了热导率。这种电子-声子的协同优化显著提升了 PbTe 基材料的热电性能。由图 8(a)可知, 本征 PbTe 热电性能较低, 在 300~850 K 全温区间内 *ZT* 值整体低于 0.2。经 0.4%I 单掺杂改性后, PbTe-0.4%I 基体的最大 *ZT* 值提升至约 0.81。与之相比, 引入 CNTs 纳米复合后, 所有 PbTe-0.4%I-*y*%CNTs 试样的 *ZT* 值均得到显著提升。当 $y = 0.4\%$ 时, 体系获得最优热电性能, 在 723 K 附近最大 *ZT* 值约为 1.22, 相比本征 PbTe 性能提升了近 6 倍。

图 8(b)将本工作中 $y = 0.4\%$ 样品与近年多种主流改性体系的 n 型 PbTe 基材料进行性能对比, 包括 Ge-In 共掺杂[27]、Cr-Ag_2Te 复合[35]、Bi_2Te_3 合金化[36]、Cu/Ge 复合[37]、Ge-Cu-Se 共掺杂[26] 等改性方案。可以看出, 部分多元素共掺杂及复杂合金化体系凭借多重缺陷散射和能带调控等措施获得了更高的峰值 *ZT*。尽管本工作样品的性能未达到文献报道的最优水平, 但仍具备独特优势。现有高性能体系大多依赖多种稀有金属元素共掺杂及复

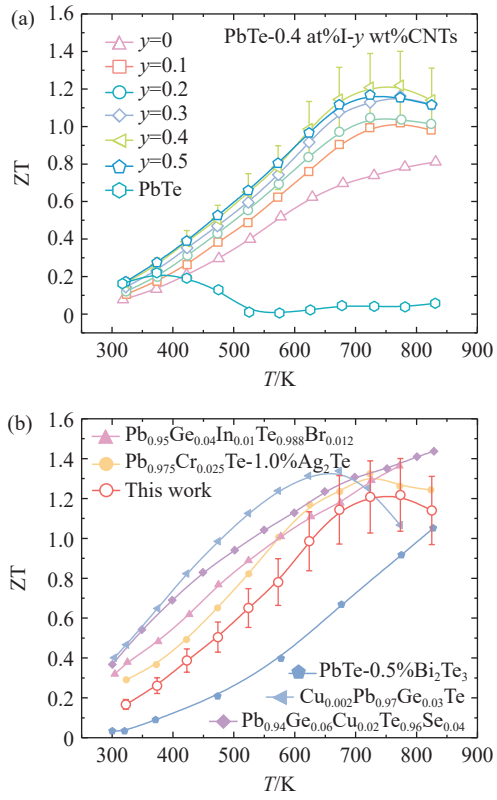

图 8　PbTe 基样品 *ZT* 值随温度的变化曲线及性能对比。(a)PbTe、PbTe-0.4%I 及 PbTe-0.4%I-*y*% CNTs 样品的 *ZT* 值; (b)本工作与近年报道的典型 n 型 PbTe 基热电材料 *ZT* 值对比

Fig. 8 Temperature dependence of *ZT* and performance comparison. (a) *ZT* values of PbTe, PbTe-0.4%I, and PbTe-0.4%I-*y*%CNT composites; (b) comparison of *ZT* values from this work with those of typical n-type PbTe-based thermoelectric materials reported in recent studies

杂的前驱体合成工艺，导致成本较高且工艺繁琐。本研究仅采用 I 掺杂与碳纳米管复合，具有原料成本低廉、制备工艺简便且易于放大的特点。上述结果表明，单元素施主掺杂结合碳纳米管界面工程是一种成本低、工艺简便可行的 n 型 PbTe 改性策略，对规模化制备中温热电材料具备参考价值。

3　结论

本文通过 I 掺杂与 CNTs 界面工程协同策略，实现了 PbTe 基热电材料电子输运和声子输运的协同优化。首先，通过 I 元素替代 Te 位进行施主掺杂，有效优化了 PbTe 的载流子浓度，从而显著增强了电输运性能。其中，PbTe-0.4%I 样品获得最佳功率因子，并在约 823 K 时实现了最高 *ZT* 值约 0.81。在此基础上，通过高能球磨引入 CNTs，在 PbTe 基体中构筑了大量异质界面。CNTs 的引入一方面形成界面势垒，通过能量过滤效应提升了 Seebeck 系数；另一方面增强了界面声子散射，显著降低了晶格热导率，从而实现了电、热输运的协同优化。最终，优化组分 PbTe-0.4%I-0.4%CNTs 样品在约 723 K 获得最高 *ZT* 值约 1.22，相较于本征 PbTe 性能提升约 6 倍。该研究表明，将载流子浓度调控与纳米界面工程相结合是突破 PbTe 热电性能限制的有效策略。本工作提出的低成本碘掺杂耦合碳纳米管复合改性策略，工艺简单、易于规模化制备，有望为中高温区工业余热回收及温差发电器件用 PbTe 基热电材料提供简便高效的改性思路，同时可为其他热电体系电子-声子协同调控提供可借鉴的结构设计方案。

参考文献：

[1] Chen Zhiyu, Li Mancang, Chen Zhang, et al. Enhancing n-type PbTe thermoelectric performance through Cd alloying and strategic defects management[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1002: 175183.

[2] 杨锋, 曹自平, 王岩, 等. 一种热电式变压器的制作及其特性研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2015, 21(6): 214-219.
Yang Feng, Cao Ziping, Wang Yan, et al. Fabrication and performance investigation of thermoelectric transformers[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2015, 21(6): 214-219.

[3] 郑亮, 张忻, 刘洪亮, 等. $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}Sb_x$ 固溶体的快速制备及其热电性能优化 [J]. 功能材料与器件学报, 2016, 22(4): 56-62.
Zheng Liang, Zhang Xin, Liu Hongliang, et al. Fast preparation and optimized thermoelectric properties of Mg2 Si0.5 Sn0.5 Sb_x solid solutions[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2016, 22(4): 56-62.

[4] Zhong Yan, He Xin, Zhang Caihong, et al. Enhancing n-type PbTe thermoelectrics *via* valley shape modulation and core–shell precipitates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(8): 12169-12176.

[5] Wang Zhengshang, Cui Wen, Yuan Hao, et al. Direct ink writing of high-performance Bi_2Te_3-based thermoelectric materials using quasi-inorganic inks and interface engineering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(24): 12921-12927.

[6] Wang Zhengshang, Cui Wen, Yuan Hao, et al. Direct ink

writing of Bi_2Te_3-based thermoelectric materials induced by rheological design[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101206.

[7] Ryu B, Chung J, Park S. Thermoelectric algebra made simple for thermoelectric generator module performance prediction under constant Seebeck coefficient approximation[J]. Journal of Applied Physics, 2025, 137(5): 055001.

[8] Zhu Chen, Ming Hongwei, Jia Haiyang, et al. Decoupling thermoelectric parameters by the energy-dependent carrier and phonon scattering based on the nano-structuring interface design[J]. Scripta Materialia, 2024, 242: 115933.

[9] Yuan Wei, Deng Qian, Pan Dong, et al. Synergistic carrier and phonon transport advance Ag dynamically-doped n-type PbTe thermoelectrics *via* Mn alloying[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(2): 1300-1308.

[10] Xu Liqing, Wang Xiaoying, Wang Yang, et al. Enhanced average power factor and ZT value in PbSe thermoelectric material with dual interstitial doping[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(5): 2018-2027.

[11] Pei Yanzhong, LaLonde A, Iwanaga S, et al. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2085.

[12] Pei Yanzhong, May A F, Snyder G J. Self-tuning the carrier concentration of PbTe/Ag_2Te composites with excess Ag for high thermoelectric performance[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(2): 291-296.

[13] Yang Lei, Chen Zhigang, Hong Min, et al. N-type bi-doped PbTe nanocubes with enhanced thermoelectric performance[J]. Nano Energy, 2017, 31: 105-112.

[14] Tan Gangjian, Stoumpos C C, Wang Si, et al. Subtle roles of Sb and S in regulating the thermoelectric properties of n-type PbTe to high performance[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(18): 1700099.

[15] Bali A, Chetty R, Sharma A, et al. Thermoelectric properties of in and I doped PbTe[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(17): 175101.

[16] Si Ruifan, Zhang Zhongwei, Liu Chengyan, et al. Decoupled electron and phonon transport in thermoelectric GeTe compounded with multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials Today Physics, 2023, 34: 101081.

[17] He Huan, Qiu Wenbin, Wang Zhengshang, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type PbTe through the introduction of low-dimensional C60 nanodots[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153863.

[18] Qiu Wenbin, He Huan, Wang Zhengshang, et al. Enhancing the figure of merit of n-type PbTe materials through multi-scale graphene induced interfacial engineering[J]. Nano Today, 2021, 39: 101176.

[19] Biswas K, He Jiaqing, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature, 2012, 489(7416): 414-418.

[20] Ahmad K, Almutairi Z, Wan Chunlei. Thermoelectric properties of PbTe-based graphene nanocomposite[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(23): 20996-21004.

[21] Zhu Chen, Zhang Jian, Ming Hongwei, et al. Enhanced thermoelectric performance of PbTe based materials by Bi doping and introducing MgO nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(4): 042105.

[22] Kanatzidis M G. Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 648-659.

[23] Zhou Shanshan, Shi Xiaolei, Li Lan, et al. Advances and outlooks for carbon nanotube-based thermoelectric materials and devices[J]. Advanced Materials, 2025, 37(13): 2500947.

[24] Chen Xiaona, Feng Linan, Yu Penglu, et al. Flexible thermoelectric films based on Bi_2Te_3 nanosheets and carbon nanotube network with high n-type performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5451-5459.

[25] Khasimsaheb B, Singh N K, Bathula S, et al. The effect of carbon nanotubes (CNT) on thermoelectric properties of lead telluride (PbTe) nanocubes[J]. Current Applied Physics, 2017, 17(2): 306-313.

[26] Chen Lulu, Cai Jianfeng, Zhang Zongwei, et al. Stable high-performance n-type PbTe enabled by lattice engineering for robust thermoelectric modules[J]. Journal of Materiomics, 2026, 12(3): 101204.

[27] Feng Jinqu, Luo Yao, Cai Jianfeng, et al. Synergistic optimization of n-type PbTe via resonant level and strain-induced phonon scattering for high-efficiency thermoelectric modules[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, 18(11): 16683-16691.

[28] Liu Yao, Zeng Yujia, Zhou Wuxing. Asymmetric phonon-drag effect and thermoelectric performance in PbTe under strain modulation[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2026, 14(29): 13215-13224.

[29] 韩伟伟, 黄东, 李廷松, 等. 固相反应烧结法制备 Nd: LuAG 透明陶瓷 [J]. 功能材料与器件学报, 2026, 32(2): 021205.

Han Weiwei, Huang Dong, Li Tingsong, et al. Nd: LuAG transparent ceramics fabricated by solid-state reactive sintering[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2026, 32(2): 021205.

[30] 方裕强, 涂雪洋, 刘以鑫, 等. 大尺寸 2M-WS_2 柔性超导材料制备与物性研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2025, 31(1): 42-47.
Fang Yuqiang, Tu Xueyang, Liu Yixin, et al. Preparation and physical properties of large-sized 2M-WS_2 flexible superconducting material[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2025, 31(1): 42-47.

[31] 王小妮, 刘晓宇, 李明晨, 等. 电子束曝光剂量对 NbN 超导纳米线物性的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2025, 31(6): 477-485.
Wang Xiaoni, Liu Xiaoyu, Li Mingchen, et al. Influence of electron beam exposure dose on the properties of NbN superconducting nanowires[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2025, 31(6): 477-485.

[32] Wu Zhenhua, Zhang Shuai, Liu Zekun, et al. Thermoelectric converter: strategies from materials to device application[J]. Nano Energy, 2022, 91: 106692.

[33] Bai Hongjie, Bai Yangchun, Gong Yexin, et al. Enhancing thermoelectric performance of GeTe via C60-induced interface engineering: synergistic optimization of electrical and thermal transport[J]. Chemical Physics Letters, 2025, 878: 142227.

[34] Zhang Shuwei, Xu Liqing, Cheng Xinxiu, et al. Atomic-scale structure and thermoelectric properties in medium-entropy PbSnTeSe alloy[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(48): 33991-34000.

[35] Liu Hangtian, Sun Qiang, Zhong Yan, et al. High-performance in n-type PbTe-based thermoelectric materials achieved by synergistically dynamic doping and energy filtering[J]. Nano Energy, 2022, 91: 106706.

[36] Zhou Yin, Zhang Xiangzhao, Wang Sixuan, et al. Enhanced thermoelectric performance of Ge-doped n-type PbTe–0.5%Bi_2Te_3 alloys with optimized iodine doping[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2026, 37(10): 742.

[37] Luo Jiaxing, Tan Xiaobo, Deng Qian, et al. Multiple synergistic effects induced by Ge doping enhance the thermoelectric performance of n-type PbTe[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14(35): 23085-23092.